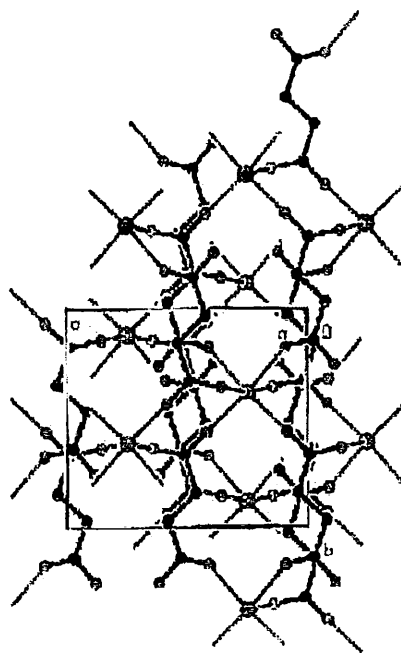


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
Τμήμα Χημείας
Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Βιοανόργανης Χημείας



**ΜΙΑ ΒΙΟΑΝΟΡΓΑΝΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΣΤΗ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ
ΤΡΙΣΘΕΝΩΝ ΛΑΝΘΑΝΙΔΙΩΝ ΩΣ ΔΙΕΡΕΥΝΗΤΩΝ (PROBES) ΓΙΑ
ΤΗ ΜΕΛΕΤΗ ΒΙΟΜΟΡΙΩΝ ΤΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ.
ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ ΚΑΙ
ΤΩΝ ΛΑΝΘΑΝΙΔΙΩΝ ΜΕ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ ΠΟΥ ΕΧΟΥΝ
ΟΜΑΔΕΣ-ΔΟΤΕΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟΥ ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝΤΟΣ.**

Διατριβή Μεταπτυχιακής Ειδίκευσης



Σταύρος Κ. Δημητρίου
Χημικός

Ιωάννινα 2002

στους γονείς μου

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	III
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΣΥΜΒΟΛΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ.....	IV
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	VI
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	VII
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	XII
ABSTRACT.....	XIV
I. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	1
A. Η ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ.....	2
A1. Εισαγωγή.....	2
A2. Το Στοιχείο.....	2
A3. Σύντομες Πληροφορίες για το Βιοχημικό Ρόλο του Ασβεστίου.....	2
A4. Ενώσεις του Ασβεστίου με Υδρογόνο.....	3
A5. Ενώσεις του Ασβεστίου με Άνθρακα.....	3
A6. Ενώσεις του Ασβεστίου με Άζωτο.....	3
A7. Ενώσεις του Ασβεστίου με Οξυγόνο.....	4
A8. Αλογονίδια του Ασβεστίου.....	4
A9. Σύμπλοκες Ενώσεις του Ασβεστίου.....	4
B. ΠΡΩΤΕΪΝΕΣ ΤΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ.....	5
B1. Εισαγωγή.....	5
B2. Γενικά Δομικά Χαρακτηριστικά των Θέσεων Δέσμευσης του Ca^{2+} στις Πρωτεΐνες.....	7
B3. Ενδοκυτταρικές Πρωτεΐνες του Ca^{2+}	11
B4. Εξωκυτταρικές Πρωτεΐνες του Ca^{2+}	16
Γ. Η ΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΤΡΙΣΘΕΝΩΝ ΛΑΝΘΑΝΙΔΙΩΝ.....	16
Γ1. Εισαγωγή.....	16
Γ2. Ηλεκτρονικές Διαμορφώσεις.....	17
Γ3. Μαγνητικές και Οπτικές Ιδιότητες.....	20
Γ4. Συνθετικές Μεθοδολογίες στη Χημεία Ένταξης των Τρισθενών Λανθανιδίων.....	21
Γ5. Σύμπλοκες Ενώσεις.....	23
Δ. ΤΑ ΤΡΙΣΘΕΝΗ ΛΑΝΘΑΝΙΔΙΑ ΩΣ «ΔΙΕΡΕΥΝΗΤΕΣ» (PROBES) ΣΤΗ ΜΕΛΕΤΗ ΒΙΟΜΟΡΙΩΝ ΤΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ.....	26
Δ1. Αντικατάσταση του Ασβεστίου από Λανθανίδια σε Βιολογικά	

Συστήματα.....	26
Δ2. Η Σημασία της Συγκριτικής Μελέτης Συμπλόκων του Ασβεστίου και των Λανθανιδίων με Υποκαταστάτες που έχουν Ομάδες-Δότες που Απαντώνται σε Βιολογικά Συστήματα.....	29
Ε. Η ΧΗΜΕΙΑ ΕΝΤΑΞΗΣ ΤΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ $H_2NCO(CH_2)_xCOOH$ ($x=0,1,2$).....	41
II. ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	46
III. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	49
ΣΤ. ΑΡΧΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ.....	50
Ζ. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΥ ΜΗΛΟΝΑΜΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ($H_2malonam$) ΚΑΙ ΤΟΥ ΜΕΤΑ Na^+ ΑΛΑΤΟΣ ΤΟΥ ($NaHmalonam$).....	50
Ζ1. $H_2malonam$	50
Ζ2. $NaHmalonam$	50
Η. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΜΗΛΟΝΑΜΑΤΟ(-1) ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ(II) ΚΑΙ ΝΕΟΔΥΜΙΟΥ(III).....	51
Η1. $[Ca(Hmalonam)_2]_n(1)$	51
Η2. $[Nd(Hmalonam)_2(H_2O)_2]_n(NO_3)_n(2)$	51
Η3. $[Nd(Hmalonam)_2(H_2O)_2]_n(Cl \cdot H_2O)_n(3)$	51
Θ. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΜΕΤΑ Li^+ ΑΛΑΤΟΣ ΤΟΥ ΣΟΥΚΙΝΑΜΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ...	52
Ι. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΣΟΥΚΙΝΑΜΑΤΟ(-1) ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ.....	52
Ι1. $[Ca(Hsuccinam)(NO_3)(H_2O)]_n(4)$	52
Ι2. $[Ca(Hsuccinam)_2]_n(5)$	52
Κ. ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ.....	53
Λ. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ.....	53
Μ. ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ.....	54
IV. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	59
Ν. Η ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ.....	60
Ξ. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΔΟΜΩΝ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ 1-5.....	63
Ο. Η ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ 2-5.....	94
Π. Η ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΔΟΝΗΣΗΣ (IR, FAR-IR, RAMAN) ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ 1-5.....	104
Ρ. ΤΑ 1H NMR ΦΑΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ 4 ΚΑΙ 5.....	124
Υ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	129
VI. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	133

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος ΕΠΕΑΕΚ στη Βιοανόργανη Χημεία, υπεύθυνος του οποίου είναι ο Καθηγητής Νικόλαος Χατζηλιάδης τον οποίο και ευχαριστώ θερμά για την ευκαιρία που μου δόθηκε για τη συμμετοχή μου στο πρόγραμμα αυτό.

Η πειραματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο του Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Πατρών κ. Σπύρου Π. Περλεπέ, τον οποίο και ευχαριστώ θερμά για την ανάθεση του θέματος, την επιστημονική επίβλεψη και την πολύτιμη βοήθειά του στη συγγραφή της εργασίας. Επίσης τον ευχαριστώ για την εξασφάλιση ορισμένων φυσικών (TG, DTG, DSC) και φασματοσκοπικών (far-IR, Raman) μετρήσεων.

Οι κρυσταλλικές δομές της παρούσας εργασίας επιλύθηκαν στο Εργαστήριο Ακτίνων Χ του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του Ε.ΚΕ.Φ.Ε. «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ» από τον ερευνητή Α΄ κ. Άρη Τερζή και την Δρα Αικατερίνη Ραπτοπούλου τους οποίους και ευχαριστώ θερμά. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον Επικ. Καθηγητή κ. Ιωάννη Χ. Πλακατούρα.

Τέλος, ευχαριστώ ιδιαίτερω τους γονείς μου για την συμπαράστασή τους, τον αδερφό μου Χρήστο και τους φίλους μεταπτυχιακούς φοιτητές στην Πάτρα και τα Ιωάννινα. Η εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε κυρίως με την οικονομική υποστήριξη των γονέων μου αλλά και του προγράμματος.

Σταύρος Κ. Δημητρίου
Πάτρα 2002

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΤΩΝ ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΣΥΜΒΟΛΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ

A	Αποδέκτης (acceptor)
Å	Μονάδα μήκους (Angström)
Aco	1-αμινοκυκλοεξάνιο-1-καρβοξυλικό οξύ
AE	Αριθμός ένταξης
Ala	Αλανίνη
Arg	Αργινίνη
Asn	Ασπαραγίνη
Asp	Ασπαραγινικό οξύ
ATP	Τριφωσφορική αδενοσίνη
CaM	Καλμοδουλίνη
Cys	Κυστεΐνη
δ	Δόνηση Κάμψης
DTG	Διαφορική θερμοσταθμική ανάλυση
DSC	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης
EDTA	Αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ
EPR	Φασματοσκοπία ηλεκτρονιακού παραμαγνητικού συντονισμού
far-IR	Άπω υπέρυθρη περιοχή (φασματοσκοπία)
FT	Μετασχηματισμός Fourier
Gln	Γλουταμίνη
Glu	Γλουταμινικό οξύ
Gly	Γλυκίνη
η, η^1, η^2	Τύποι ένταξης υποκαταστατών
Hhipa	2-υδροξυ-ιμινο-πρωπιονικό οξύ
His	Ιστιδίνη
HLH	Έλικά-θηλιά-έλικά
H ₂ malonam	Μαλοναμικό οξύ
H ₂ oxam	Οξαμικό οξύ
H ₂ suocinam	Σουκιναμικό οξύ
Ile	Ισολευκίνη
Leu	Λευκίνη
LH ₂	Μηλονικό οξύ

Lys	Λυσίνη
m	Μέτριας έντασης ταινία (IR)
μ	Γέφυρα
mb	Μέτριας έντασης και ευρεία ταινία (IR)
Me	Θμάδα μεθυλίου
Met	Μεθειονίνη
NMR	Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού
ν	Δόνηση τάσης
ν_{as}	Αντισυμμετρική δόνηση τάσης
ν_s	Συμμετρική δόνηση τάσης
Ph	Ομάδα φαινυλίου
Phe	Φαινυλαλανίνη
Pro	Προλίνη
s	Ισχυρή κορυφή (IR)
sb	Ισχυρής έντασης και ευρεία ταινία (IR)
sh	Ωμος (IR)
Ser	Σερίνη
ρ	Δόνηση αιώρησης
TG	Θερμοσταθμική ανάλυση
Thr	Θρεονίνη
TnC	Τροπονίνη-C
Trp	Θρυπτοφάνη
Tyr	Τυροσίνη
Val	Βαλίνη
w	Ασθενής κορυφή (IR)
Z	Ατομικός αριθμός

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

	ΤΙΤΛΟΣ	Σελ.
I.	Οι υποκαταστάτες που εντάσσονται στις θέσεις δέσμευσης του Ca^{2+} για τα συνήθη αμινοξέα που περιλαμβάνονται στις πρωτεΐνες του ασβεστίου (δεν περιλαμβάνονται οι θέσεις EF-χεριού).....	10
II.	Τα λανθανίδια και μερικές ιδιότητές τους.....	18
III.	Ηλεκτρονικές θεμελιώδεις καταστάσεις και χρώματα των Ln^{3+}	21
IV.	Φυσικοχημικές ιδιότητες του Ca^{2+} και των Ln^{3+}	28
V.	Αριθμοί ένταξης (AE) συμπλόκων Ca^{2+} ή Ln^{3+} μικρού μοριακού βάρους.....	32
VI.	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες από τη συλλογή των δεδομένων και την επίλυση της δομής για τα σύμπλοκα $[\text{Ca}(\text{Hmalonam})_2]_n$, $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{NO}_3)_n$ και $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O})$	55
VII.	Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες από τη συλλογή των δεδομένων και την επίλυση της δομής για τα σύμπλοκα $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n$ και $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})_2]_n$	57
VIII.	Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών ($^\circ$) για το σύμπλοκο $[\text{Ca}(\text{Hmalonam})_2]_n$	64
IX.	Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών ($^\circ$) για το σύμπλοκο $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{NO}_3)_n$	66
X.	Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών ($^\circ$) για το σύμπλοκο $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O})_n$	71
XI.	Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών ($^\circ$) για το σύμπλοκο $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n$	76
XII.	Οι δεσμοί H στο σύμπλοκο $[\text{Ca}(\text{succinam})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n$	82
XIII.	Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών ($^\circ$) για το σύμπλοκο $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})_2]_n$	83
XIV.	Οι δεσμοί H στο σύμπλοκο $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})_2]_n$	92
XV.	Αποδόσεις (assignments) των χαρακτηριστικών IR ταινιών των NaHmalonam , $[\text{Ca}(\text{Hmalonam})_2]_n$, $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{NO}_3)_n$ και $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O})_n$	105
XVI.	Δεδομένα από τα φάσματα FT Raman (cm^{-1}) του NaHmalonam και των συμπλόκων $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{NO}_3)_n$ και $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O})_n$	112
XVII.	Αποδόσεις (assignments) των χαρακτηριστικών IR ταινιών των $\text{H}_2\text{succinam}$, LiHsuocinam , $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n$ και $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})_2]_n$	116

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΤΙΤΛΟΣ

	Σελ.
1. Η μοναδιαία κυψελίδα της δομής του CaO.....	4
2. Η δομή του CaF ₂	4
3. Ο υποκαταστάτης Hhira και ένα τμήμα της δομής του συμπλόκου [Ca(hira) ₂ (H ₂ O)] _∞	5
4. Στερεοχημική απεικόνιση της σφαίρας ένταξης του Ca στις πρωτεΐνες δέσμευσης ασβεστίου της θρυψίνης μοσχαριού, της τροπονίνης-C και της α-αμυλάσης.....	6
5. Πολύεδρα ένταξης των υποκαταστατών σε ένα ιόν Ca ²⁺	8
6. Η δομή έλικα-θηλιά-έλικα (HLH) που χαρακτηρίζει τις πρωτεΐνες με διάταξη χέρι EF.....	8
7. Στατιστικά στοιχεία που προέκυψαν από μελέτη 42 πρωτεϊνών που έχουν δεσμεύσει ιόντα Ca ²⁺ (288 θέσεις ένταξης - τύποι υποκαταστατών, αριθμοί ένταξης του ασβεστίου και μήκη δεσμού Ca-O).....	9
8. Διάγραμμα κατανομής του συνόλου των αμινοξέων, του συνόλου των υποκαταστατών των πρωτεϊνών που εντάσσονται στο Ca ²⁺ και του συνόλου των καρβοξυλάτο υποκαταστατών στο Ca ²⁺ σε σχέση με την περιοχή προέλευσής τους (έλικα, φύλλο, στροφή/βρόγχος).....	10
9. Η κατανομή των καρβοξυλάτο υποκαταστατών στο Ca ²⁺ ανάλογα με τον τύπο του καταλοίπου και την ηλικιότητα του υποκαταστάτη... ..	11
10. Η δομή των δύο μοτίβων HLH (έλικα-θηλιά-έλικα) στην C-τελική περιοχή της TnC (τροπονίνη-C).....	12
11. Asx στροφές όπου σταθεροποιούν την γεωμετρία ένταξης του υποκαταστάτη (A) στην TnC και (B) στην θερμολυσίνη.....	14
12. Οι πολυπεπτιδικές αλυσίδες της τροπονίνης-C και της καλμοδουλίνης.....	15
13. Η αφθονία των στοιχείων της ομάδας των λανθανιδίων.....	17
14. Ενέργειες ιονισμού για τα διαδοχικά στάδια ιοντισμού της σειράς των λανθανιδίων στην αέρια κατάσταση.....	19
15. Πειραματικές τιμές των μαγνητικών ροπών των τρισθενών ιόντων των λανθανιδίων.....	20
16. Αποτελεσματική ιονική ακτίνα των ιόντων Ln ³⁺ και Ca ²⁺ για διαφόρους αριθμούς ένταξης.....	27
17. Σχηματική αναπαράσταση της δέσμευσης του ασβεστίου στις τέσσερις περιοχές (I, II, III, IV) καλμοδουλίνης από 6 έως 8 άτομα οξυγόνου.....	29

18.	Κατανομή, ενταγμένων σε Ln^{3+} , καρβοξυλάτο υποκαταστατών σε διάφορους τύπους δευτεροταγούς δομής ενός συνόλου πρωτεϊνών με βάση τον τύπο του καταλοίπου και τη δοντικότητα.....	30
19.	Το δωδεκάεδρο που σχηματίζουν τα άτομα του υποκαταστάτη $egta^{4-}$ γύρω από το Ca^{II} και τα πολυέδρα ένταξης γύρω από τα Er^{III} και Nd^{III} στα σύμπλοκα με τον ίδιο υποκαταστάτη.....	33
20.	Σύμπλοκο αναφοράς με το σύστημα αρίθμησης και οι δομές των συμπλόκων ανιόντων $[Ca(egta)]^{2-}$, $[Er(egta)(H_2O)]^-$ και $[Nd(egta)(H_2O)]^-$	34
21.	Η ένταξη γύρω από το ζεύγος των τρισθενών κατιόντων του $Nd(III)$ στο σύμπλοκο $[Nd(Gly-Gly)_2(H_2O)_2](ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$	35
22.	Το πολυέδρο ένταξης γύρω από το $Eu(III)$ στο σύμπλοκο $[Eu(Gly-Gly-Gly)(H_2O)_4](ClO_4)_3 \cdot H_2O$	36
23.	Μέρος της πολυμερούς δομής του συμπλόκου $[Pr_2L_3(H_2O)_6]_n$	38
24.	Οι τρόποι συμπλοκοποίησης των δύο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητων ιόντων L^{2-} στο σύμπλοκο $[Pr_2L_3(H_2O)_6]_n$	38
25.	Μέρος της πολυμερούς δομής του συμπλόκου $[Pr_2L_3(H_2O)_6]_n \cdot 2nH_2O$	39
26.	Μέρος της πολυμερούς δομής του συμπλόκου $[PrClL(H_2O)_3]_n \cdot nH_2O$	39
27.	Ο τρόπος συμπλοκοποίησης του μηλοναμάτο(-2) ιόντος στο σύμπλοκο $[PrClL(H_2O)_3]_n \cdot nH_2O$	40
28.	Οι συντακτικοί τύποι των H_2oxam , $Hoxam^-$ και $oxam^{2-}$	41
29.	Οι κρυσταλλογραφικά διαπιστωμένοι τρόποι ένταξης των υποκαταστατών $Hoxam^-$ και $oxam^{2-}$	42
30.	Οι συντακτικοί τύποι του μηλοναμικού οξέος ($H_2malonam$) και του σουκιναμικού οξέος ($H_2sucolnam$).....	42
31.	Ο κρυσταλλογραφικά διαπιστωμένος τρόπος ένταξης του μονοανιόντος ($Hmalonam^-$) του μηλοναμικού οξέος.....	43
32.	Διάγραμμα ORTEP του συμπλόκου $trans-[Cu(Hmalonam)_2(H_2O)_2]$	43
33.	Το φάσμα EPR του συμπλόκου $trans-[Cu(Hmalonam)_2(H_2O)_2]$ στις συχνότητες της περιοχής X.....	44
34.	Μέρος της πολυμερούς δομής του συμπλόκου $[Er(Hsuccinam)_3(H_2O)]_n$ στο οποίο διακρίνονται τρία(3) ιόντα Er^{III}	44
35.	Οι τρεις διαφορετικοί τρόποι ένταξης των ιόντων $Hsucolnam^-$ στο πολυμερές σύμπλοκο $[Er(Hsuccinam)_3(H_2O)]_n$	45
36.	Διάγραμμα ORTEP ενός μέρους του πολυμερούς συμπλόκου $[Ca(Hmalonam)_2]_n$, στο οποίο φαίνονται 11 ιόντα Ca^{II}	65
37.	Ένα τμήμα της κατιονικής αλυσίδας $[Nd(Hmalonam)_2(H_2O)_2]^+_n$ στο σύμπλοκο	

	$[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{NO}_3)_n$	68
38.	Το πολύεδρο ένταξης του μεταλλοϊόντος στο σύμπλοκο $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{NO}_3)_n$	69
39.	Διάγραμμα κρυσταλλικής πλήρωσης (crystal packing diagram) που δείχνει τους δεσμούς H στο πλέγμα του $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{NO}_3)_n$	70
40.	Ένα τμήμα της κατιονικής αλυσίδας $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n^+$ στο σύμπλοκο $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O})_n$	72
41.	Το πολύεδρο ένταξης του μεταλλοϊόντος στο σύμπλοκο $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O})_n$	74
42.	Διάγραμμα κρυσταλλικής πλήρωσης (crystal packing diagram) που δείχνει τους δεσμούς H στο πλέγμα του $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O})_n$	75
43.	Ο τρόπος ένταξης του Hmalonam^- στο $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2]_n$ και στα σύμπλοκα $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{NO}_3)_n$ και $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O})_n$	75
44.	Μέρος της δομής του συμπλόκου $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n$ στο οποίο φαίνονται 5 ιόντα Ca^{II}	78
45.	Άποψη της διευρυμένης σφαίρας ένταξης του μεταλλοϊόντος στο σύμπλοκο $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n$	79
46.	Άποψη της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n$ με την οποία δίνεται έμφαση στις αλυσίδες κατά μήκος του άξονα b.....	80
47.	Το πολύεδρο ένταξης του Ca^{II} στο σύμπλοκο $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n$	81
48.	Μέρος της πολυμερούς δομής του συμπλόκου $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})_2]_n$ στο οποίο φαίνονται επτά(7) ιόντα Ca^{II}	85
49.	Μια άποψη του συμπλόκου $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})_2]_n$ στην οποία δίδεται έμφαση στο 2D χαρακτήρα της δομής.....	86
50.	Άποψη της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})_2]_n$ όπως παρατηρούμε κατά μήκος του άξονα α (δεν φαίνονται οι δεσμοί H).....	87
51.	Άποψη της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})_2]_n$ όπως παρατηρούμε κατά μήκος του άξονα b (δεν φαίνονται οι δεσμοί H).....	88
52.	Άποψη της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})_2]_n$ όπως παρατηρούμε κατά μήκος του άξονα α (έχουν σχεδιαστεί οι δεσμοί H).....	89
53.	Άποψη της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})_2]_n$ όπως παρατηρούμε κατά μήκος του άξονα b (έχουν σχεδιαστεί οι δεσμοί H).....	90
54.	Άποψη της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})_2]_n$ όπως παρατηρούμε κατά μήκος του άξονα c (έχουν σχεδιαστεί οι δεσμοί H).....	91
55.	Η συμμετοχή του καρβοξυλάτο οξυγόνου O(1) σε δύο δεσμούς H και σε δεσμό	

ένταξης με το ασβέστιο(II) στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου [Ca(Hsuccinam) ₂] _n	93
56. Οι δεσμοί H που σχηματίζει η αμιδική ομάδα στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου [Ca(Hsuccinam) ₂] _n (δεν έχουν σχεδιαστεί δεσμοί ένταξης).....	93
57. Οι τρόποι ένταξης του Hsuoclnam ⁻ στο σύμπλοκο [Ca(Hsuccinam)(NO ₃)(H ₂ O)] _n και στο σύμπλοκο [Ca(Hsuccinam) ₂] _n	93
58. Οι πειραματικές καμπύλες TG/DTA και TG/DTG για το σύμπλοκο [Nd(Hmalonam) ₂ (H ₂ O) ₂] _n (NO ₃) _n στην περιοχή 45-450 °C.....	95
59. Οι πειραματικές καμπύλες TG/DTA και TG/DTG για το σύμπλοκο [Nd(Hmalonam) ₂ (H ₂ O) ₂] _n (Cl·H ₂ O) _n στην περιοχή 450-600 °C.....	96
60. Οι πειραματικές καμπύλες TG και DTG για το σύμπλοκο [Ca(Hsuccinam)(NO ₃)(H ₂ O)] _n στην περιοχή 25-820 °C.....	97
61. Οι πειραματικές καμπύλες TG και DSC για το σύμπλοκο [Ca(Hsuccinam)(NO ₃)(H ₂ O)] _n στην περιοχή 25-820 °C.....	98
62. Οι πειραματικές καμπύλες TG , DTG και DSC για το σύμπλοκο [Ca(Hsuccinam)(NO ₃)(H ₂ O)] _n στην περιοχή 200-410 °C.....	99
63. Οι πειραματικές καμπύλες TG και DTG για το σύμπλοκο [Ca(Hsuoclnam) ₂] _n στην περιοχή 25-810 °C.....	101
64. Οι πειραματικές καμπύλες TG και DSC για το σύμπλοκο [Ca(Hsucoinam) ₂] _n στην περιοχή 25-810 °C.....	102
65. Οι πειραματικές καμπύλες TG, DTG και DSC για το σύμπλοκο [Ca(Hsuccinam) ₂] _n στην περιοχή 175-350 °C.....	103
66. Το FT IR φάσμα του συμπλόκου [Ca(Hmalonam) ₂] _n στην περιοχή 4000-500 cm ⁻¹	107
67. Το FT IR φάσμα του συμπλόκου [Nd(Hmalonam) ₂ (H ₂ O) ₂] _n (NO ₃) _n στην περιοχή 4000-450 cm ⁻¹	108
68. Το FT far-IR φάσμα του συμπλόκου [Nd(Hmalonam) ₂ (H ₂ O) ₂] _n (NO ₃) _n	110
69. Το FT far-IR φάσμα του συμπλόκου [Nd(Hmalonam) ₂ (H ₂ O) ₂] _n (Cl·H ₂ O) _n	111
70. Το FT-Raman φάσμα του συμπλόκου [Nd(Hmalonam) ₂ (H ₂ O) ₂] _n (NO ₃) _n	113
71. Το FT-Raman φάσμα του συμπλόκου [Nd(Hmalonam) ₂ (H ₂ O) ₂] _n (Cl·H ₂ O) _n	114
72. Το FT IR φάσμα του άλατος LiHsuccinam στην περιοχή 4000-450 cm ⁻¹	118
73. Το FT IR φάσμα του συμπλόκου [Ca(Hsuccinam)(NO ₃)(H ₂ O)] _n στην περιοχή 4000-450 cm ⁻¹	119
74. Το FT IR φάσμα του συμπλόκου [Ca(Hsuccinam) ₂] _n στην περιοχή 4000-500 cm ⁻¹	120
75. Η δόνηση ν ₃ (E') [ν _d (NO)] του επίπεδου νιτρικού ιόντος (NO ₃ ⁻).....	121

76.	Το FT far-IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n$	122
77.	Το FT far-IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})_2]_n$	123
78.	Το ^1H NMR (σε D_2O) φάσμα του συμπλόκου $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ στην περιοχή δ 1.00-3.70 ppm.....	126
79.	Το ^1H NMR (σε D_2O) φάσμα του συμπλόκου $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})_2]_n$ στην περιοχή δ 1.00-3.70 ppm.....	127
80.	Το ^1H NMR (σε D_2O) φάσμα του συμπλόκου $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n$ στην περιοχή δ 1.00-5.00 ppm.....	128

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το ασβέστιο συμμετέχει σε πολλές ενδοκυτταρικές και εξωκυτταρικές βιοχημικές πορείες και δομές. Λόγω της «φασματοσκοπικής σιωπής» του ασβεστίου είναι δύσκολο να ληφθούν πληροφορίες για τις περιοχές δέσμευσής του στις πρωτεΐνες χρησιμοποιώντας κάποια άλλη τεχνική εκτός της κρυσταλλογραφίας. Τα τρισθενή λανθανίδια, Ln(III), αλληλεπιδρούν με τα βιολογικά υλικά με συγκεκριμένους τρόπους οι οποίοι σε συνδυασμό με τις μοναδικές τους μαγνητικές και φασματοσκοπικές ιδιότητες τα καθιστούν πολύ καλούς «διερευνητές» για τη συλλογή πληροφοριών που αφορούν τις θέσεις δέσμευσης του Ca^{2+} στα βιομόρια. Επειδή, προϋπόθεση για την επιτυχία των βιολογικών μελετών στα βιομόρια που δεσμεύουν Ca^{2+} είναι η ισόμορφη αντικατάσταση του Ca^{2+} από τα Ln^{3+} , είναι σημαντικό να εξεταστούν ενδεχόμενες δομικές αλλαγές που συμβαίνουν κατά την αντικατάσταση του μεταλλοϊόντος.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται μια βιοανόργανη προσέγγιση του προβλήματος της εγκυρότητας της ισόμορφης αντικατάστασης του Ca(II) από τα Ln(III) στα βιολογικά συστήματα. Αυτή περιλαμβάνει τη συγκριτική μελέτη της χημείας ένταξης του Ca(II) και των Ln(III) με μικρούς υποκαταστάτες που περιέχουν ομάδες-δότες βιολογικής σημασίας. Ως υποκαταστάτες επιλέξαμε το μηλοναμικό οξύ, $\text{H}_2\text{malonam}$, και το σουκιναμικό οξύ, $\text{H}_2\text{succinam}$. Οι μονοανιονικοί υποκαταστάτες Hmalonam^- και Hsuccinam^- μοντελοποιούν τα κατάλοιπα Asp και Glu των πρωτεϊνών του Ca^{2+} και συνήθως αποτελούν θέσεις δέσμευσης του μεταλλοϊόντος.

Απομονώθηκαν τα σύμπλοκα $[\text{Ca}(\text{Hmalonam})_2]_n$, $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{NO}_3)_n$, $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O})_n$, $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n$ και $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})_2]_n$. Οι δομές των συμπλόκων προσδιορίστηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ. Το μηλοναμάτο(-1) σύμπλοκο του Ca(II) είναι εξαενταγμένο, ενώ τα μέταλλα στα 1D (μιας διάστασης) μηλοναμάτο(-1) σύμπλοκα του Nd(III) είναι δεκαενταγμένα. Η διαφορά στον αριθμό ένταξης οφείλεται μερικώς στο διαφορετικό τρόπο ένταξης της καρβοξυλομάδας. Η ομάδα αυτή υιοθετεί τον *syn,anti-η¹:η¹:μ₂* τρόπο ένταξης στο $[\text{Ca}(\text{Hmalonam})_2]_n$, ενώ αντιθέτως στα σύμπλοκα του Nd(III) η καρβοξυλάτο ομάδα έχει τον ασυνήθιστο *η¹:η¹:μ₂* τρόπο ένταξης. Το σύμπλοκο $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n$ αποτελεί πολυμερές ένταξης 1D. Το ιόν Ca^{II} είναι οκταενταγμένο. Το ιόν Hsuccinam^- σχηματίζει έναν 7μελή χηλικό δακτύλιο με δότες το αμιδικό οξυγόνο και ένα από τα καρβοξυλάτο οξυγόνα, έναν δεύτερο 4μελή χηλικό δακτύλιο με τη συμμετοχή και των δύο καρβοξυλάτο οξυγόνων, ενώ

εντάσσεται σε ένα τρίτο ιόν Ca^{II} μέσω ενός καρβοξυλάτο οξυγόνου. Το σύμπλοκο $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})_2]_n$ αποτελεί πολυμερές ένταξης 2D (δύο διαστάσεων). Το ιόν Ca^{II} είναι εξαενταγμένο. Το ανιόν του υποκαταστάτη συμπεριφέρεται ως $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_3$ υποκαταστάτης με τη συμμετοχή και των τριών ατόμων Ο στην ένταξη.

Τα σύμπλοκα χαρακτηρίσθηκαν με φασματοσκοπικές μεθόδους IR, far-IR, Raman και ^1H NMR, καθώς και με θερμικές τεχνικές (TG, DTG, DTA ή DSC). Όλα τα δεδομένα συζητήθηκαν με βάση τη φύση του δεσμού και τις γνωστές δομές.

Η λεπτομερής σύγκριση μεταξύ των $[\text{Ca}(\text{Hmalonam})_2]_n$ και $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{NO}_3)_n/[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O})_n$, και μεταξύ των $[\text{Ca}(\text{Hsuocinam})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n/[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})_2]_n$ και του γνωστού σουκινάμω(-1) συμπλόκου του $\text{Er}(\text{III})$ τα οποία αντίστοιχα παρασκευάστηκαν κάτω από παρόμοιες συνθήκες, αντίστοιχα αποκαλύπτει διαφορές στους τρόπους ένταξης των οργανικών υποκαταστατών και στους αριθμούς ένταξης. Αυτές οι διαφοροποιήσεις –εάν ισχύουν και στα βιολογικά συστήματα- θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη όταν χρησιμοποιούνται ιόντα Ln^{III} για τη διερεύνηση της δομής των θέσεων δέσμευσης Ca^{II} στα βιομόρια. Ωστόσο, θα πρέπει επίσης να τονιστεί ότι η δυνατότητα συμπλοκοποίησης και η διαμορφωτική ευκαμψία μικρών υποκαταστατών, όπως οι Hmalonam^- και Hsuocinam^- , είναι ενδεχομένως μεγαλύτερες από εκείνες μιας περιοχής δέσμευσης μεταλλοϊόντος σε μια πρωτεΐνη.

ABSTRACT

Calcium is become involved In a vast array of intracellular and extracellular biochemical processes and structures. Information regarding the structures of the binding sites in Ca-binding proteins is difficult to obtain using technique other than X-ray crystallography, due to the calcium ion's lack of diagnostic spectroscopic properties. Trivalent lanthanides, Ln(III), interact with biological materials in specific ways, which, along with their unique magnetic and spectroscopic properties make them very informative probes for Ca²⁺-containing biomolecules. As the key point to the success of many biological investigations on Ca²⁺-binding biomolecules is the assumption that Ln³⁺ ions replace Ca²⁺ isomorphously, it is important to establish what changes, if any, occur upon metal ion substitution.

A bioinorganic approach, involving the comparative study of the coordination chemistry of Ca(II) and Ln(III) with small ligands containing donor groups of biological relevance, into the problem of the isomorphous substitution of Ca(II) by Ln(III) in biological systems, is presented in the present Thesis. The ligands of our choice have been malonic acid, H₂malnam, and succinic acid, H₂succinam. The monoanionic ligands Hmalonam⁻ and Hsuccinam⁻ model the Asp and Glu residues in proteins, which are often the binding sites of Ca²⁺.

Complexes [Ca(Hmalonam)₂]_n, [Nd(Hmalonam)₂(H₂O)₂]_n(NO₃)_n, [Nd(Hmalonam)₂(H₂O)₂](Cl·H₂O)_n, [Ca(Hsuccinam)(NO₃)(H₂O)]_n and [Ca(Hsuccinam)₂]_n have been isolated. The structures of the complexes have been determined by single-crystal, X-ray crystallography. The Ca(II) malonamato(-1) complex is six-coordinate, while the metal ions in the 1D Nd(III) malonamato(-1) complexes are ten-coordinate. The difference in coordination number is partly due to the different coordination mode of the carboxylate group. This adopts the *syn,anti-η¹:η¹:μ₂* mode in [Ca(Hmalonam)₂]_n, whereas in the Nd(III) complexes the carboxylate group has the less common *η¹:η²:μ₂* mode. Complex [Ca(Hsuccinam)(NO₃)(H₂O)]_n is a 1D polymer. The Ca^{II} ion is eight-coordinate. Hsuccinam⁻ form one 7-membered chelating ring with the amide oxygen and one of the carboxylate oxygens as donors, a second 4-membered chelating ring with the participation of both carboxylate oxygens, while it is coordinated to a third Ca^{II} ion through a carboxylate oxygen. Complex [Ca(Hsuccinam)₂]_n is a 2D coordination polymer. The Ca^{II} ion is six-coordinated. The anion behaves as a *η¹:η¹:η¹:μ₃* ligand with the participation of all three O atoms in coordination.

The complexes have been characterized by IR, far-IR, Raman and ^1H NMR spectroscopic methods as well as by thermal techniques (TG, DTG, DTA or DSC). All the data are discussed in terms of the nature of bonding and the known structures.

A detailed comparison between $[\text{Ca}(\text{Hmalonam})_2]_n$ and $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{NO}_3)_n$ / $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O})_n$, and between $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n$ / $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})_2]_n$ and the known Er(III) succinamato(-1) complex. Which were prepared under identical conditions, respectively, reveals differences in the coordination modes of the organic ligands and in coordination numbers. These effects –if present in the biological systems- should be taken into account when employing Ln^{III} ions to probe the structure at Ca^{II} binding sites in biomolecules. However, it should be also noted that the coordination and conformational flexibility of small ligands, such as the Hmalonam^- and Hsuccinam^- , are presumably greater than those of a metal ion binding site in a protein.

I. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

A. Η ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ¹

A1. Εισαγωγή

Το ασβέστιο αποτελεί το τρίτο στοιχείο της Ομάδας 2 του Περιοδικού Πίνακα και ως ισχυρό αναγωγικό μέσο δεν παρατηρείται ελεύθερο στη φύση. Παρέχει εύκολα τα δύο ηλεκτρόνια σθένους της s υποστοιβάδας και εμφανίζεται, όπως και όλα τα υπόλοιπα μέταλλα των αλκαλικών γαιών, ως δικατιόν. Θεωρητικά, η +1 οξειδωτική κατάσταση είναι εφικτή, υπολογισμοί, όμως, με χρησιμοποίηση των κύκλων Born-Haber δείχνουν ότι, λόγω της πολύ υψηλότερης ενέργειας κρυσταλλικού πλέγματος των ενώσεων MX_2 , οι ενώσεις MX είναι ασταθείς. Στην καθαρή του μορφή αντιδρά με το ατμοσφαιρικό O_2 και/ή το H_2O σχηματίζοντας ένα περίβλημα οξειδίου του μετάλλου το οποίο προστατεύει το μέταλλο από την επιφανειακή οξειδωση, όπως άλλωστε και το νιτρίδιο.

A2. Το Στοιχείο

Το ασβέστιο ανακαλύφθηκε και απομονώθηκε το 1808 από τον Davy. Εμφανίζει τα ισότοπα $^{40}Ca(97\%)$, $^{44}Ca(2.1\%)$, $^{42}Ca(0.64\%)$ και $^{43}Ca(0.145\%)$. Αποτελεί το 3% του βάρους του γήινου φλοιού, κυρίως υπό τη μορφή ιζηματογενών πετρωμάτων βιολογικής προέλευσης. Υπάρχει σε μεγάλα στερεά αποθέματα υπό τη μορφή του δολομίτη ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$). Σε μικρή κλίμακα λαμβάνεται από την αντίδραση οξειδίου του ασβεστίου με αργίλιο σε θερμοκρασία $1200^\circ C$ ($6CaO + 2Al \longrightarrow 3Ca + Ca_3Al_2O_3$). Βιομηχανικά παράγεται με αναγωγή αλογονιδίων ($CaCl_2/CaF_2$) με νάτριο (ηλεκτρόλυση). Χρησιμοποιείται ως αναγωγικό στην παρασκευή Zr, Th, U και λανθανιδίων και ως γύψος υπό μορφή οξειδίου του ασβεστίου (CaO).

Η χημική του δραστηριότητα είναι παρόμοια με του νατρίου, αν και είναι λιγότερο δραστικό. Διαλύεται στην υγρή αμμωνία, λιγότερο εύκολα και σε μικρότερο βαθμό από το νάτριο, δίνοντας διαλύματα χρώματος μπλε, παρόμοια με τα αντίστοιχα χρώματα των αλκαλίων καθώς και των υπόλοιπων αλκαλικών γαιών. Τα διαλύματα αυτά διασπώνται εύκολα προς σχηματισμό αμιδίων. Ωστόσο, διαφέρουν από τα στοιχεία της Ομάδας 1 ως προς ο γεγονός ότι μέτρια σταθερές μεταλλοαμίνες, όπως η $Ca(NH_3)_6$, απομονώνονται με απομάκρυνση του διαλύτη στο σημείο βρασμού.

A3. Σύντομες Πληροφορίες για το Βιοχημικό Ρόλο του Ασβεστίου

Είναι γνωστό ότι η $[Na^+]$ έχει υψηλότερη τιμή έξω από τα κύτταρα και η $[K^+]$ μέσα στα κύτταρα. Κατά αναλογία, η $[Mg^{2+}]$ είναι υψηλότερη μέσα στα ζωικά κύτταρα και η $[Ca^{2+}]$ είναι υψηλότερη στα σωματικά υγρά έξω από τα κύτταρα. Ο ρόλος, επίσης, του Ca^{2+} έγκειται στο δομικό σχηματισμό βιολογικών συστημάτων όπως του φθοροαπατίτη των

δοντιών $[3\{Ca_3(PO_4)_2\} \cdot CaF_2]$ και τον απατίτη $[Ca_3(PO_4)_2]$ των οστών. Επιπλέον το Ca^{2+} συμμετέχει στη θρόμβωση του αίματος και στο μηχανισμό συστολής των μυών όπου και διατηρεί έναν συνεχή ρυθμό της καρδιάς. Σε έναν άνθρωπο βάρους 70 Kg περιέχεται 1 Kg Ca, ενώ δεν θεωρείται τοξικό και η καθημερινή λήψη είναι 600-1400 mg. Το ασβέστιο, όπως και το μαγνήσιο, θεωρούνται απαραίτητα στοιχεία.

A4. Ενώσεις του Ασβεστίου με Υδρογόνο

Το ασβέστιο, όπως και τα υπόλοιπα μέταλλα της Ομάδας 2, αντιδρούν με $H_2(g)$ προς σχηματισμού του υδριδίου CaH_2 $[Ca(s) + H_2(g) \longrightarrow CaH_2(s)]$, το οποίο, με ταυτόχρονη έκλυση H_2 , διαλύεται στο νερό $[CaH_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2(g)]$, σε διαλύματα οξέων, σε αλκοόλες, θειόλες, πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες. Το υδρίδιο του Ca (CaH_2) είναι ιονικό (περιέχει το ανιόν H^-).

A5. Ενώσεις του Ασβεστίου με Άνθρακα

Το γνωστότερο όλων των καρβιδίων της Ομάδας 2, το καρβίδιο του ασβεστίου, σχηματίζεται είτε με θέρμανση του Ca με άνθρακα $[Ca + 2C \xrightarrow{1100^\circ C} CaC_2]$, είτε με θέρμανση του οξειδίου του Ca με άνθρακα $[CaO + 3C \xrightarrow{\text{περίσσεια } CO_2} CaC_2 + CO]$. Τα καρβίδια έχουν δομή τύπου παραμορφωμένου χλωριούχου νατρίου, όπου το Ca^{2+} αντικαθιστά το Na^+ και το Cl^- αντικαθίσταται από $C=C^{2-}$. Παλιότερα η αντίδραση του CaC_2 με νερό αποτελούσε την κύρια μέθοδο παρασκευής ακυτελενίου $[CaC_2(s) + 2H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g)]$.

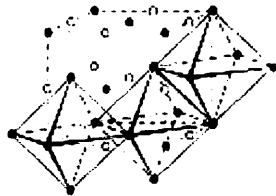
A6. Ενώσεις του Ασβεστίου με Άζωτο

Το ασβέστιο, όπως και τα υπόλοιπα στοιχεία της ομάδας, διαλύονται σε υγρή αμμωνία σχηματίζοντας έντονα μπλε διαλύματα, τα οποία αποσυντίθενται σχηματίζοντας αμίδια και εκλύοντας υδρογόνο. Με εξάτμιση της αμμωνίας, σχηματίζεται η ένωση $Ca(NH_3)_6$ η οποία αποσυντίθεται και προκύπτει $Ca(NH_2)_2$ $[Ca(NH_3)_6 \longrightarrow Ca(NH_2)_2 + 4NH_3 + H_2(g)]$. Όταν ο υποκαταστάτης NH_2^- αντικατασταθεί από την ογκώδη δις(τριμεθυλοσιλιλο)άμιδο ομάδα σχηματίζεται η ένωση $[Ca\{N(SiMe_3)_2\}_2]$.

Επίσης, το Ca "καίγεται" με άζωτο σχηματίζοντας το ιονικό νιτρίδιο Ca_3N_2 $[3Ca(s) + N_2(g) \longrightarrow Ca_3N_2(s)]$ το οποίο με νερό σχηματίζει CaO ή $Ca(OH)_2$ $[Ca_3N_2 + 6H_2O \longrightarrow 3Ca(OH)_2 + 2NH_3]$.

A7. Ενώσεις του Ασβεστίου με Οξυγόνο

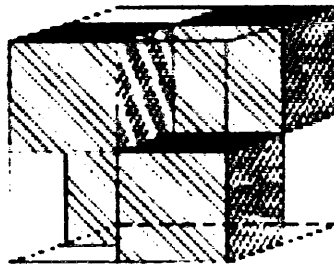
Το Ca, με έκλυση υδρογόνου, αντιδρά εύκολα με κρύο νερό σχηματίζοντας το υδροξείδιο του μετάλλου $[Ca + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + H_2(g)]$. Το $Ca(OH)_2$ είναι βασικό, ενώ τα διαλύματα του $Ca(OH)_2$ χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση $CO_2(g)$ γιατί καθώς διέρχονται οι ατμοί από το διάλυμα του $Ca(OH)_2$ θολώνουν λόγω του σχηματισμού αιωρήματος $CaCO_3$. Με επιπρόσθετο CO_2 σχηματίζεται διαλυτό $Ca(HCO_3)_2$, $[Ca(OH)_2(aq) + CO_2(g) \longrightarrow CaCO_3(\downarrow) + H_2O(l) \xrightarrow{\text{περίσσεια } CO_2} Ca(HCO_3)_2(aq)]$. Το Ca καίγεται σχηματίζοντας το CaO (με ταυτόχρονο σχηματισμό νιτριδίου-βλ. παραπάνω). Το οξείδιο σχηματίζεται και με θερμική αποσύνθεση του $CaCO_3$, ενώ αντιδρά εξώθερμα με το H_2O σχηματίζοντας $Ca(OH)_2$ $[CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2]$. Το οξείδιο είναι ιοντική ένωση και η δομή του φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 1. Το υπεροξείδιο του ασβεστίου είναι λευκό ιονικό στερεό και σχηματίζεται ως υδρίδιο κατά την κατεργασία του $Ca(OH)_2$ με H_2O_2 και αφυδάτωση του προϊόντος.



Σχήμα 1. Η μοναδιαία κυψελίδα της δομής του CaO.

A8. Αλογονίδια του Ασβεστίου

Τα αλογονίδια παρασκευάζονται με θέρμανση του Ca με αλογόνο ή με επίδραση υδραλογόνου στο μέταλλο. Το CaF_2 (Σχήμα 2) είναι η κύρια πηγή F_2 και HF στη βιομηχανία $[CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2HF + CaSO_4$ και $HF + KF \longrightarrow KHF_2 \xrightarrow{\text{ηλεκτρόλυση}} F_2]$. Τα $CaCl_2$, $CaBr_2$ και CaI_2 , έχουν χαμηλότερα σημεία ζέσεως από τα φθορίδια και διαλύονται εύκολα στο νερό.

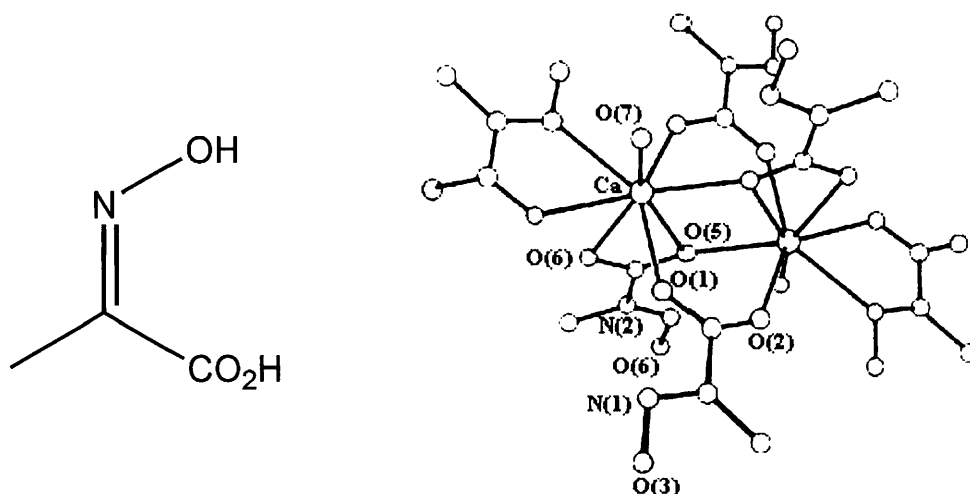


Σχήμα 2. Η δομή του CaF_2 .

A9. Σύμπλοκες Ενώσεις του Ασβεστίου

Χηλικές οξυγονούχες ενώσεις, όπως το αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό ανιόν (EDTA), σχηματίζουν εύκολα σύμπλοκα σε αλκαλικά υδατικά διαλύματα $[Ca^{2+} + EDTA^{4-} \longrightarrow$

[Ca(EDTA)]²⁻. Στο σύμπλοκο Ca[Ca(EDTA)]·7H₂O ο αριθμός ένταξης του Ca²⁺ είναι 8. Τελευταίως, μελετήθηκε η σύνθεση σε χαμηλή θερμοκρασία νέων μεταλλο-οργανικών πρόδρομων ενώσεων των BaO, Y₂O₃ και CuO. Αισθητή βελτίωση στην πυρόλυση σε σχέση με τα απλά καρβοξυλικά άλατα έγινε με το σχεδιασμό μοριακών προδρόμων ενώσεων ώστε οι υποκαταστάτες να αποσυντίθενται εύκολα σε μικρά, πτητικά τμήματα. Ένας τέτοιος υποκαταστάτης είναι ο Hhira, του οποίου τα σύμπλοκα παρασκευάζονται εύκολα με αντίδραση των μεταλλοχλωριδίων με το μετά νατρίου άλας του καρβοξυλικού υποκαταστάτη. Ο υποκαταστάτης και η δομή του συμπλόκου [Ca(hira)₂(H₂O)][∞] φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 3.



Σχήμα 3. Ο υποκαταστάτης Hhira και ένα τμήμα της δομής του συμπλόκου [Ca(hira)₂(H₂O)][∞].

B. ΠΡΩΤΕΪΝΕΣ ΤΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ ^{2,3}

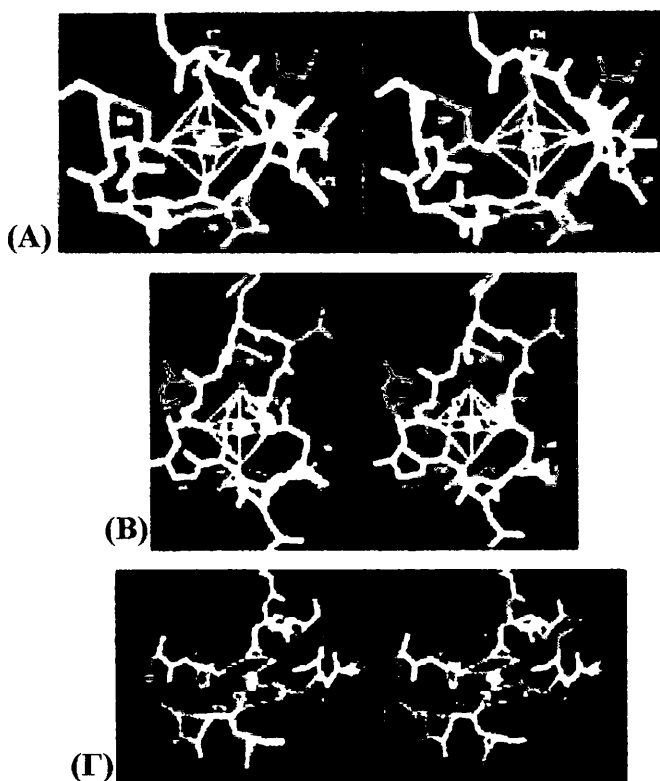
B1. Εισαγωγή

Κύριο χαρακτηριστικό των βιοχημικών διεργασιών στις οποίες συμμετέχει το ασβέστιο είναι η απ' ευθείας δέσμευση του Ca²⁺ σε ειδικές και εκλεκτικές θέσεις στην επιφάνεια ενδο- και εξωκυτταρικών πρωτεϊνικών μορίων. Τα ασβέστιο δεσμεύεται από τις πρωτεΐνες αυτές πολύ αποτελεσματικά και κατά πολλούς τρόπους.

Το 40% των πρωτεϊνών δεσμεύουν μεταλλικά ιόντα ως μέρος της κανονικής τους φυσιολογικής λειτουργίας και για το λόγο αυτό είναι πολύ σημαντική η κατανόηση μεταξύ των σχέσεων των δομών των πρωτεϊνών και της ικανότητάς τους να δεσμεύουν μεταλλικά ιόντα. Ο ρόλος της δέσμευσης του ιόντος Ca²⁺ στις πρωτεΐνες συνοψίζεται στον έλεγχο του σχηματισμού της δομής, στη βελτίωση της σταθερότητας των πρωτεϊνών και στον ηλεκτροστατικό έλεγχο του δυναμικού οξειδοαναγωγής των ελευθέρων ριζών στις αιμοπρωτεΐνες (όπως οι υπεροξειδάσες).

Οι νεότερες έρευνες επικεντρώθηκαν τόσο στη μελέτη των δομικών πρωτεϊνικών χαρακτηριστικών κατά τη δέσμευση του Ca^{2+} , όσο και στη γεωμετρία της θέσης ένταξης του ιόντος. Η σύγκριση της δέσμευσης μεταλλικών ιόντων στις πρωτεΐνες και σε μικρά μόρια, έδειξε ότι ο μέσος αριθμός ένταξης των ιόντων Ca^{2+} στις πρωτεΐνες ήταν 7, ενώ των ιόντων Mg^{2+} 6. Αν και υπήρχαν λιγότερα μόρια νερού δεσμευμένα στο Ca^{2+} σε σχέση με το Mg^{2+} , το φαινόμενο αυτό αποδόθηκε στην τάση του Ca^{2+} να δεσμεύεται σε θέσεις όχι τόσο εκτεθειμένες στο διαλύτη σε σχέση με τις αντίστοιχες του Mg^{2+} . Οι τελευταίες μελέτες έχουν επικεντρωθεί τόσο στον προσδιορισμό της ικανότητας συγκεκριμένων αμινοξέων να δεσμεύονται στο ασβέστιο, όσο και στην εξακρίβωση της προτίμησης των καρβοξυλάτο ομάδων για μονοδοντική ή διδοντική ένταξη με το μεταλλοϊόν.

Σε πολλές θέσεις δέσμευσης Ca^{2+} , οι πρωτεϊνικοί υποκαταστάτες αποτελούν όλοι μέρος της ίδιας τοπικής αλληλουχίας της πολυπεπτιδικής αλυσίδας και η θέση δέσμευσης ονομάζεται "συνεχής", ενώ όταν η πλειοψηφία των υποκαταστατών προέρχεται από το ίδιο τμήμα του πολυπεπτιδίου, η θέση δέσμευσης αποδίδεται ως "ημισυνεχής". "Άσυνεχείς" θέσεις δέσμευσης φαίνονται στο Σχήμα 4Γ.



Σχήμα 4. Στερεοχημική απεικόνιση της σφαίρας ένταξης του Ca στις πρωτεΐνες δέσμευσης ασβεστίου (Α) θρυψίνη μοσχαριού, (Β) τροπονίνη-С (TnC) γαλοπούλας και (Γ) α-αμυλάση. Η κύρια πολυπεπτιδική αλυσίδα απεικονίζεται με χρώμα λευκό και οι πλευρικές αλυσίδες των αμινοξέων με διάφορα χρώματα: κόκκινο για Asp και Glu, μπλε για His, Lys και Arg, ροζ για Asn και Gln, πορτοκαλί για Ser και Thr, πράσινο για Ala, Val, Leu και Ile, καφέ για Phe, Tyr και Trp, κίτρινο για Met και Cys, και γκρι για την Pro. Το πολυέδρο που σχηματίζει το μεταλλοϊόν απεικονίζεται από τις κίτρινες γραμμές, τα ιόντα Oe^{2+} από τις μωβ σφαίρες και τα μόρια H_2O από τις μικρότερες γαλάζιες σφαίρες.

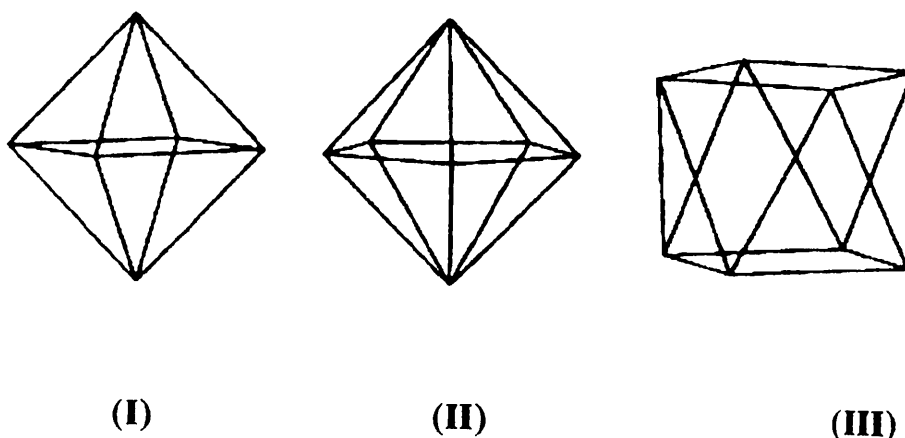
B2. Γενικά Δομικά Χαρακτηριστικά των Θέσεων Δέσμευσης του Ca^{2+} στις Πρωτεΐνες

Χαρακτηριστική είναι, επίσης, η ομοιότητα που παρουσιάζεται στα ενδο και εξωκυτταρικά συστήματα μεταξύ των αλληλεπιδράσεων πρωτεΐνης/ Ca^{2+} και μικρών μορίων/ Ca^{2+} . Υπάρχουν τουλάχιστον 18 διαφορετικοί τρόποι να αναδιπλωθεί μια πολυπεπτιδική αλυσίδα γύρω από ένα ιόν Ca^{2+} , και συνήθως επτά άτομα οξυγόνου σχηματίζουν πενταγωνική διπυραμίδα [Σχήμα 5(II)] με μέση απόσταση 2.4 Å. Τα ιόντα Ca^{2+} στις δομές των μικρών μορίων μπορούν να ενωθούν με 4 ως 12 υποκαταστάτες οξυγόνου στην πρωτοταγή τους σφαίρα ένταξης, συχνότερα όμως συναντούμε αριθμούς ένταξης 6, 7 ή 8. Οι αποστάσεις Ca^{2+} -υποκαταστατών κυμαίνονται από 2.1 έως 2.8 Å, ενώ η μέση απόσταση Ca^{2+} -υποκαταστάτη ποικίλει ελαφρά με τον αριθμό ένταξης, κυμαινόμενη γύρω από την τιμή των 2.4 Å.

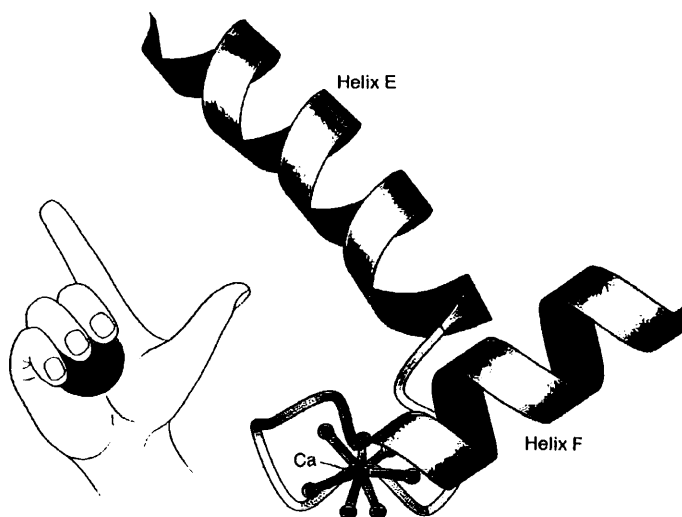
Η ένταξη των υποκαταστατών γύρω από το ιόν Ca^{2+} γίνεται κατά έναν πολύ ειδικό γεωμετρικό τρόπο. Έξι υποκαταστάτες βρίσκονται στις κορυφές ενός ιδανικού οκτάεδρου [Σχήμα 5(I)], ενώ επτά υποκαταστάτες μπορούν να σχηματίσουν μια πενταγωνική διπυραμίδα με 5 άτομα να βρίσκονται στο ισημερινό επίπεδο. Σε θέσεις ένταξης με πέντε ή έξι υποκαταστάτες και γεωμετρικά χαρακτηριστικά πενταγωνικής διπυραμίδας [Σχήμα 5(II)], οι “απόντες” υποκαταστάτες θεωρούνται μόρια νερού σε κρυσταλλογραφική αταξία. Εξαίρεση αποτελεί η θρυψίνη, μια σχεδόν ταυτόσημη θέση στην ελασάση και η site II της θερμολυσίνης, όπου οι έξι υποκαταστάτες σε καθεμιά από τις θέσεις αυτές ταιριάζουν καλύτερα με ένα τέλειο οκτάεδρο (Σχήμα 4A,B,Γ).

Στα ίδια σχήματα φαίνεται ο σχηματισμός Ω θηλιών. Ω θηλιά είναι κάθε τμήμα της πολυπεπτιδικής αλυσίδας μεταξύ 6 και 16 καταλοίπων σε μήκος, χωρίς κανονική δευτεροταγή δομή (α-έλικες ή β-κλώνοι). Συνήθως οι Ω θηλιές είναι συμπαγείς δομές με τις πλευρικές αλυσίδες των καταλοίπων της θηλιάς πακτωμένες στο κέντρο της θηλιάς. Ως Ω θηλιές θεωρούνται η πλειοψηφία των συνεχών και ημισυνεχών πεπτιδίων που δεσμεύουν το Ca^{2+} .

Οι θέσεις δέσμευσης του ασβεστίου βρίσκονται μέσα σε θηλιές, πάνω ή κοντά στην επιφάνεια της πρωτεΐνης. Ο κύριος όγκος των υποκαταστατών στο ασβέστιο φαίνεται ότι παρέχεται από στροφές ή βρόγχους, όμως οι α-έλικες και τα φύλλα είναι σχετικά καλύτεροι παροχείς διδοντικής καρβοξυλάτο ένταξης σε σχέση με τις στροφές ή τους βρόγχους. Σε πολλές από εκείνες τις θέσεις οι πρωτεϊνικοί υποκαταστάτες αποτελούν μέρος του αυτού τοπικού τμήματος της πολυπεπτιδικής αλυσίδας. Χαρακτηριστική είναι η έλλειψη κανονικής επαναλαμβανόμενης δευτεροταγούς δομής (α-έλικας ή β-πτυχωτού φύλλου). Όλες οι θέσεις HLH (έλικα-θηλιά-έλικα) ή EF-χειριού (Σχήμα 5) περιέχουν έναν β-κλώνο τριών καταλοίπων και τελειώνουν με τα τρία άμινο τελικά κατάλοιπα μιας α-έλικας.



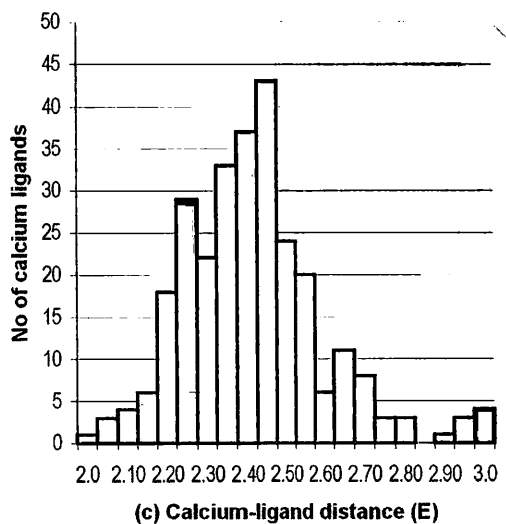
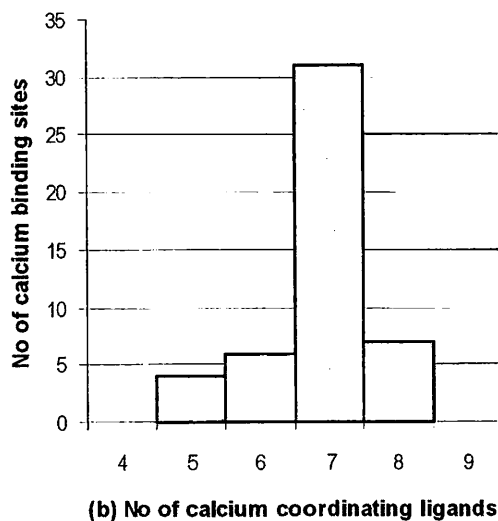
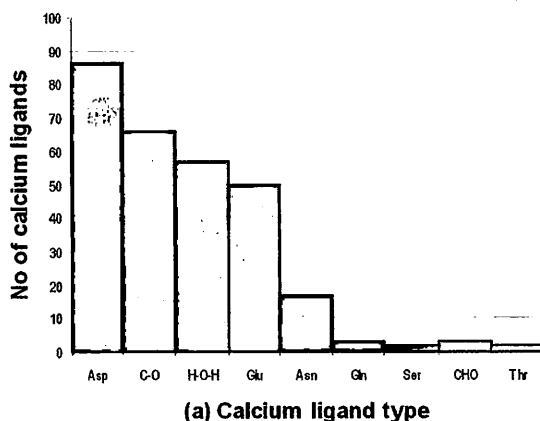
Σχήμα 5. Πολύεδρα ένταξης των υποκαταστατών σε ένα ιόν Ca^{2+} . Τα εξαενταγμένα σύμπλοκα του ασβεστίου σχηματίζουν κανονικά οκτάεδρα (I) και τα επταενταγμένα πενταγωνικές διπυραμίδες (II) με επτά οξυγόνα στις κορυφές. Οκτώ υποκαταστάτες διευθετούνται στις οκτώ κορυφές ενός τετραγωνικού αντιπρίσματος.



Σχήμα 6. Η δομή έλικα-θηλιά-έλικα (HLL) που χαρακτηρίζει τις πρωτεΐνες με διάταξη χέρι EF. Το ασβέστιο δεσμεύεται στην περιοχή της θηλιάς και έχει επτά O ως άτομα-δότες. Έτσι, πέντε από τα δώδεκα αμινοξέα της θηλιάς προσφέρουν τα οξυγόνα τους ως υποκαταστάτες για το ασβέστιο, και τα υπόλοιπα σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου μέσω των ομάδων NH της κύριας αλυσίδας και μέσω ατόμων των πλευρικών αλυσίδων προκειμένου να σταθεροποιηθεί η γεωμετρία της θηλιάς και να γίνει η συμπλοκοποίηση. Τα υπόλοιπα δύο άτομα O προέρχονται από μόρια νερού.

Γενικά, το Ca^{2+} δεν παρουσιάζει περιορισμούς ως προς τη δέσμευση του σε σχέση με άλλα δισθενή κατιόντα όπως το Mg^{2+} . Σε σύγκριση, πάντως, με το ιόν αυτό το ασβέστιο φαίνεται να παρουσιάζει μέσο αριθμό ένταξης στις πρωτεΐνες κατά μια τιμή μεγαλύτερο, αν και γενικά υπάρχουν λιγότερα μόρια νερού δεσμευμένα στο Ca^{2+} παρά στο Mg^{2+} .

Στις κρυσταλλικές δομές μικρών μορίων οι υποκαταστάτες είναι κυρίως άτομα οξυγόνου (και πολύ σπάνια N) ενώ στις πρωτεΐνες οι υποκαταστάτες είναι αποκλειστικά άτομα οξυγόνου. Ο αριθμός των υποκαταστατών του ασβεστίου σε σχέση με τον τύπο του υποκαταστάτη φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 7a από το οποίο απουσιάζει η ρ-OH ομάδα των καταλοίπων Tyr καθώς δεν εμφανίζονται ως υποκαταστάτες του Ca^{2+} . Η κατανομή αφορούσε ένα σύνολο 288 υποκαταστατών και η μέση απόσταση είναι 2.4(2) Å, βλέπε Σχήμα 7c. Σε αυτήν περιλαμβάνονται οι θέσεις τύπου EF-χειριού.

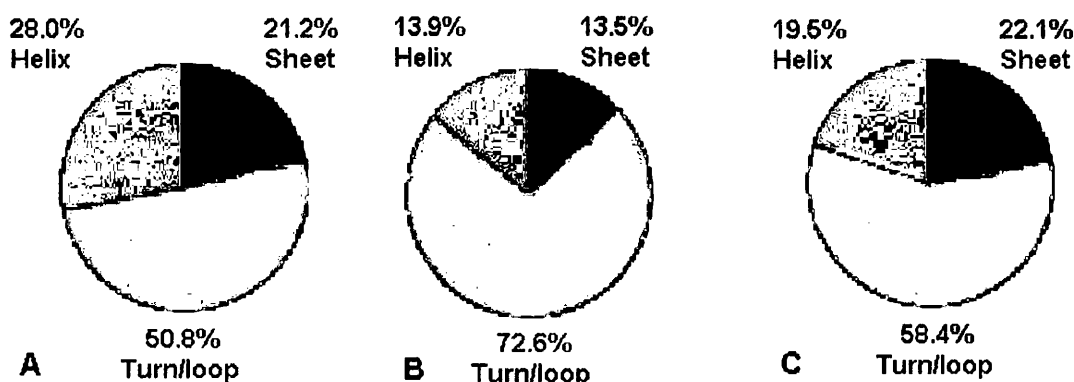


Σχήμα 7. Στατιστικά στοιχεία που προέκυψαν από μελέτη 42 πρωτεϊνών που έχουν δεσμεύσει ιόντα Ca^{2+} (288 θέσεις ένταξης). (a) τύποι υποκαταστατών, (b) αριθμοί ένταξης του ασβεστίου, (c) μήκη δεσμού Ca-O.

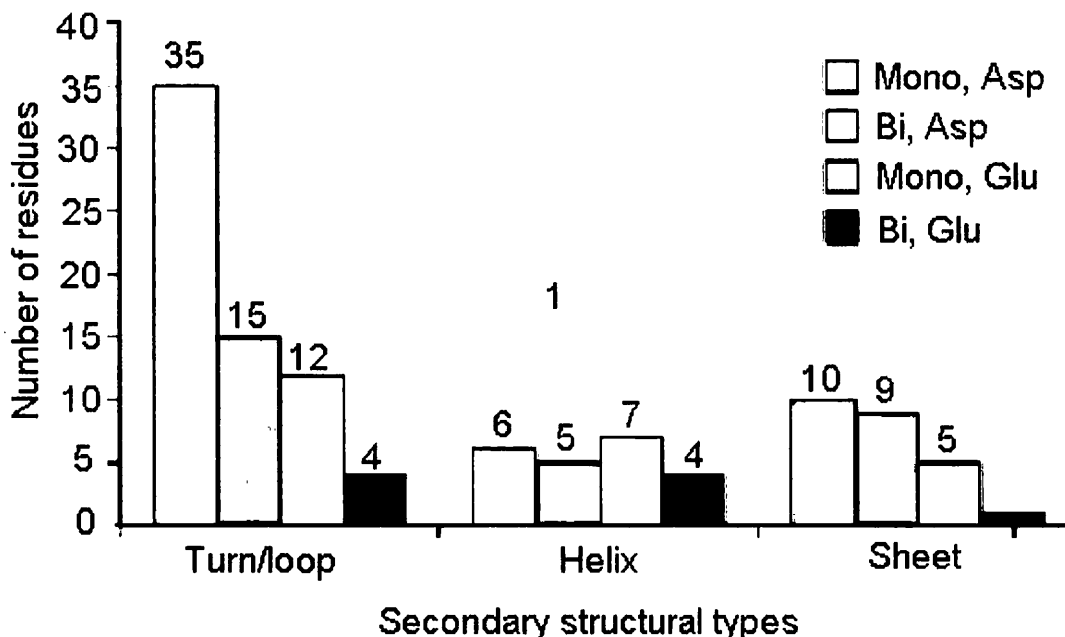
Σε νεότερες μελέτες, οι τύπου EF-χειριού θέσεις ένταξης αποκλείστηκαν από την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων. Σε αυτές συμπεριλαμβάνονται τα συνήθη και μόνο αμινοξέα που περιλαμβάνονται στις πρωτεΐνες του ασβεστίου. Στις 29 από τις 60 θέσεις δέσμευσης το θετικό φορτίο του Ca^{2+} εξισορροπείται από τα αρνητικά φορτία των καρβοξυλάτο υποκαταστατών του, ενώ στον παραπάνω ΠΙΝΑΚΑ Ι φαίνεται ο τύπος των υποκαταστατών που εντάσσονται στο Ca^{2+} από ένα σύνολο 323. Στα Σχήματα 8 και 9 φαίνεται η κατάταξη των υποκαταστατών που εντάσσονται, καρβοξυλάτο ή όχι, σε σχέση με την περιοχή προέλευσής τους.

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι. Οι υποκαταστάτες που εντάσσονται στις θέσεις δέσμευσης του Ca^{2+} .

Ολικός αριθμός υποκαταστατών	Νερό	Καρβοξυλάτο ομάδα των πλευρικών αλυσίδων	Αμιδικό Ο των πλευρικών αλυσίδων	Καρβονύλιο πεπτιδικών δεσμών του πρωτεϊνικού σκελετού	Υδροξύλιο των πλευρικών αλυσίδων
323	86	113 Asp/Glu 80/33	21 Asn/Gln 19/2	99 Gly/άλλα 22/77	4 Ser/Thr 1/3



Σχήμα 8. Διάγραμμα κατανομής: Α. του συνόλου των αμινοξέων, Β. του συνόλου των υποκαταστατών των πρωτεϊνών που εντάσσονται στο Ca^{2+} και C. του συνόλου των καρβοξυλάτο υποκαταστατών στο Ca^{2+} .



Σχήμα 9. Η κατανομή των καρβοξυλάτο υποκαταστατών στο Ca^{2+} ανάλογα με τον τύπο του καταλοίπου και την χηλικότητα του υποκαταστάτη. Μονο=μονοδοντικό, Bi=διδοντικό.

B3. Ενδοκυτταρικές Πρωτεΐνες του Ca^{2+}

Στην κατηγορία των ενδοκυτταρικών πρωτεϊνών του ασβεστίου ανήκουν οι πρωτεΐνες EF-χεριού, οι πρωτεΐνες που συμμετέχουν στη μεμβρανική δέσμευση και εκείνες που συμμετέχουν στον πολυμερισμό των πρωτεϊνών. Στη δεύτερη ομάδα ανήκουν οι ανεξίνες, πρωτεΐνες οι οποίες ενώνονται ασθενώς στα ενδοκυτταρικά συστήματα των μεμβρανών μέσω τριών περιοχών δέσμευσης ασβεστίου (από τις πέντε συνολικά) που σχηματίζονται από προεξέχουσες πολυπεπτιδικές κοιλότητες. Το ασβέστιο δεσμεύεται στην ανεξίνη σχηματίζοντας πενταγωνική διπυραμίδα με υποκαταστάτες όπως τα καρβονυλικά οξυγόνα των Met28, Gly30, Gly32, δύο μόρια νερού και ένα διδοντικό Glu. Στην τρίτη ομάδα περιλαμβάνεται η ακτομουσίνη, ένα πρωτεϊνικό σύμπλοκο σχηματιζόμενο από ακτίνη και μουσίνη, το οποίο παίζει σημαντικό ρόλο στην κίνηση των μυών. Η G-ακτίνη είναι ένα απλό μονομερές της ακτίνης της οποίας το πολυπεπτίδιο αποτελείται από 375 αμινοξέα, και ενώνεται με ένα μόριο ATP και ένα ιόν Ca^{2+} . Ο ρόλος του ιόντος Ca^{2+} πιστεύεται ότι έγκειται στην εξουδετέρωση των αρνητικών φορτίων στην επιφάνεια της G-ακτίνης, ώστε κατά τον πολυμερισμό της να μην προκαλούν αλληλεπιδράσεις με άλλα μονομερή. Μέσα στο μόριο της ακτίνης το ασβέστιο βρίσκεται σε μια υδρόφιλη κοιλότητα η οποία σχηματίζεται από τις φωσφορικές ομάδες της τριφωσφορικής αδενοσίνης και από τα αμινοξέα Asp11, Gln37 και Asp154 της ακτίνης. Το ασβέστιο δεσμεύεται με το β- και γ-φωσφορικό οξυγόνο της ATP σε αποστάσεις 2.5 και 2.4 Å, αντίστοιχα, ενώ οι υπόλοιποι υποκαταστάτες πιθανότατα είναι μόρια νερού.

Στην οικογένεια πρωτεϊνών με διάταξη χέρι EF ανήκει μεγάλος αριθμός ενδοκυτταρικών πρωτεϊνών δέσμευσης Ca^{2+} , χαρακτηριστική των οποίων είναι η τροπονίνη-C. Στην ομάδα αυτή ανήκουν επίσης η καλμοδουλίνη, η παρβαλβουμίνη, η καλμπιντίνη_{9k}, η ονκομοδουλίνη και η σαρκοπλασματική πρωτεΐνη δέσμευσης ασβεστίου. Στις πρωτεΐνες αυτές η περιοχή δέσμευσης του Ca^{2+} αποτελείται από μία α-έλικα δέκα περίπου αμινοξέων, μία θηλιά δώδεκα αμινοξέων και μία δεύτερη α-έλικα. Η δομή έλικα-θηλιά-έλικα (HLH), όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6, παρομοιάζεται με το δείκτη του δεξιού χεριού (E-έλικα), το κυρτωμένο δεύτερο δάκτυλο (θηλιά) και τον τεντωμένο αντίχειρα (F-έλικα). Με σύγκριση των δομών των πρωτεϊνών EF-χειριού φαίνεται ότι η δομική διευθέτηση της περιοχής δέσμευσης Ca^{2+} διατηρείται. Η δομή αυτή αποτελείται από δύο μοτίβα HLH (έλικας-θηλιάς-έλικας) τα οποία συνδέονται με ένα πεπτιδίο πέντε-δέκα αμινοξέων. Η μία τέτοια περιοχή φαίνεται στο Σχήμα 10.



Σχήμα 10. Η δομή των δύο μοτίβων HLH στην C-τελική περιοχή της TnC. Οι τέσσερις ελικοειδείς περιοχές δηλώνονται ως A-D.

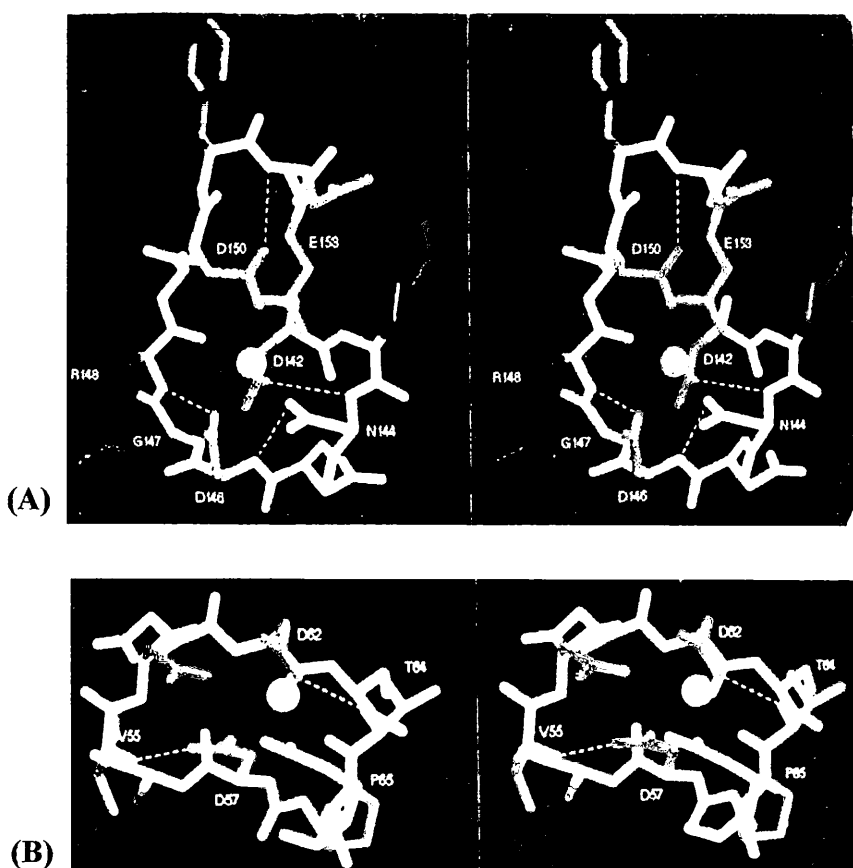
Μονή μονάδα με ικανότητα δέσμευσης ασβεστίου δεν έχει παρατηρηθεί, ενώ μπορούμε να φανταστούμε την ύπαρξη ενός άξονα περιστροφής δευτέρας τάξης να εντοπίζεται κεντρικά μεταξύ των δύο βρόγχων δέσμευσης ασβεστίου.

Η ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο HLH μονάδων πραγματοποιείται μέσω των βρόγχων και των ελίκων. Οι δύο βρόγχοι δέσμευσης Ca^{2+} των γειτονικών μονάδων HLH αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μέσω δύο αντιπαράλληλων δεσμών υδρογόνου β-φύλλου. Οι τέσσερις έλικες είναι όλες αμφιπαθείς και διατάσσονται με την υδρόφοβη πλευρά τους προς το εσωτερικό, μακριά από το διαλύτη, σχηματίζοντας έναν κεντρικό πυρήνα αποτελούμενο από έναν αριθμό ενδο- και δια-ελικοειδών αλληλεπιδράσεων.

Συγκριτικές κρυσταλλογραφικές μελέτες υποδεικνύουν συγκεκριμένο τρόπο συμπλοκοποίησης του Ca^{2+} στις πρωτεΐνες με διάταξη χέρι EF. Πέντε από τα δώδεκα αμινοξέα της θηλιάς (στις θέσεις 1, 3, 5, 7, 12) προσφέρουν τα οξυγόνα τους ως υποκαταστάτες για το ασβέστιο. Τα υπόλοιπα σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου μέσω των ομάδων NH της κύριας αλυσίδας και μέσω ατόμων των πλευρικών αλυσίδων προκειμένου να σταθεροποιηθεί η γεωμετρία της θηλιάς και να γίνει η συμπλοκοποίηση (βλ. Σχήμα 4B). Το συμπλοκοποιημένο ασβέστιο είναι επταενταγμένο και σχηματίζει πενταγωνική διπυραμίδα (Σχήμα 4B). Ξεκινώντας από την τερματική αμινομάδα του βρόγχου το πρώτο ενταγμένο, στο Ca^{2+} , κατάλοιπο είναι η Asp142. Η καρβοξυλάτο ομάδα της πλευρικής του αλυσίδας παίζει καθοριστικό ρόλο στη δέσμευση του Ca^{2+} παρέχοντας ταυτόχρονα μια εστία γύρω από την οποία αναδιπλώνονται τα έξι πρώτα κατάλοιπα του βρόγχου. Ένα από τα καρβοξυλάτο άτομα οξυγόνου του Asp142 αποτελεί άτομο-δότη του ιόντος Ca^{2+} , ενώ ταυτόχρονα συμμετέχει σε δεσμούς υδρογόνου από τις ομάδες NH της κύριας αλυσίδας των θέσεων 4 (Asn145) και 5 (Asp146) του βρόγχου των 12 καταλοίπων. Το δεύτερο καρβοξυλάτο άτομο οξυγόνου αποτελεί δέκτη ισχυρών δεσμών υδρογόνου από την NH της γλυκίνης της κύριας αλυσίδας στη θέση 6 και από ένα εξωτερικό μόριο νερού.

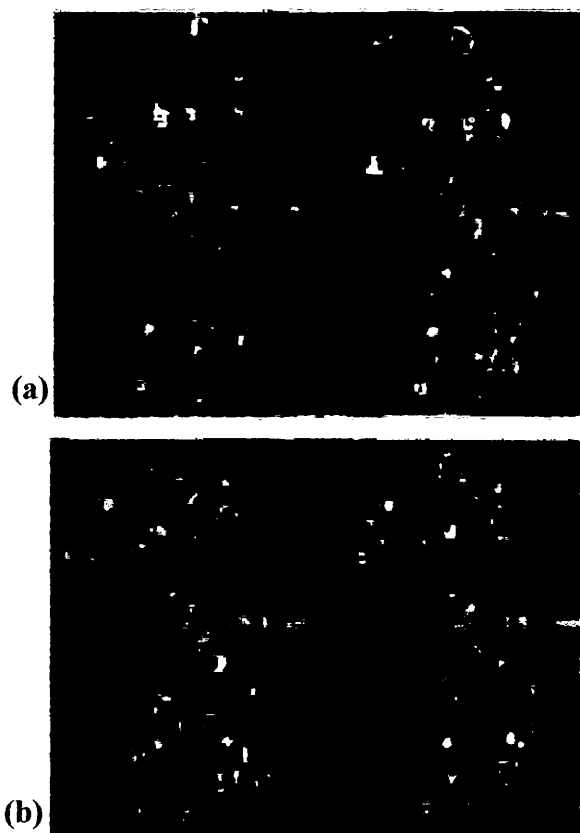
Ο δεύτερος, στη σειρά, υποκαταστάτης που εντάσσεται είναι η Asp144. Το οξυγόνο της πλευρικής αλυσίδας του καταλοίπου εντάσσεται στο ασβέστιο αποτελώντας τον πρώτο ισημερινό υποκαταστάτη, σχηματίζοντας, ταυτόχρονα, μια Asx στροφή με το άζωτο της κύριας αλυσίδας του καταλοίπου Asp146 ευρισκόμενου σε θέση n+2. Το άτομο αζώτου της πλευρικής αλυσίδας της Asn144 σχηματίζει δεσμό υδρογόνου με το μη-ενταγμένο άτομο οξυγόνου της πλευρικής αλυσίδας του Asp146, του επόμενου ενταγμένου στο βρόγχο καταλοίπου. Το άτομο αυτό σχηματίζει δεσμό υδρογόνου με το αμέσως επόμενο ενταγμένο μόριο νερού O174. Το δεύτερο ισημερινό υποκαταστάτη αποτελεί το άλλο καρβοξυλάτο άτομο οξυγόνου το οποίο και σχηματίζει μια Asx στροφή με την ομάδα NH του καταλοίπου, σε θέση n+2, της Arg148. Ο δεσμός υδρογόνου της Asx-στροφής του Asp146 είναι σημαντικός για τη σταθεροποίηση της διαμόρφωσης της Arg148, της οποίας το καρβονυλικό άτομο της κύριας αλυσίδας αποτελεί τον τρίτο ισημερινό υποκαταστάτη. Συνήθως στις EF-χεριού θέσεις δέσμευσης, ο τελευταίος υποκαταστάτης του βρόγχου είναι το Glu αν και κάποιες φορές μπορεί να είναι το Asp. Τα δύο καρβοξυλάτο άτομα οξυγόνου δεσμεύονται διδοντικά, αποτελώντας τον τέταρτο και πέμπτο ισημερινό υποκαταστάτη, σχηματίζοντας ταυτόχρονα δεσμούς υδρογόνου με τα άτομα αζώτου της κύριας αλυσίδας των Lys143, Asn147 και Asp150. Ο έβδομος υποκαταστάτης της πενταγωνικής διπυραμίδας είναι ένα μόριο νερού του οποίου το ενταγμένο άτομο οξυγόνου παρέχει δύο δεσμούς υδρογόνου στις πλευρικές καρβοξυλάτο αλυσίδες των θέσεων 5 και 9 του βρόγχου (Asp146 και Asp150, αντίστοιχα).

Ο ρόλος του ασβεστίου στη λειτουργικότητα των πρωτεϊνών EF-χεριού ποικίλει και εξαρτάται από την τοποθέτηση της διατηρημένης περιοχής δέσμευσης ασβεστίου



Σχήμα 11. Ασx στροφές όπου σταθεροποιούν την γεωμετρία ένταξης του υποκαταστάτη (A) στην TnC και (B) στην θερμολυσίνη. Οι αλληλεπιδράσεις δεσμού υδρογόνου παριστάνονται με διακεκομμένες κίτρινες γραμμές.

(**Σχήμα 11**) σε καθεμιά πρωτεΐνη. Η τροπονίνη C (TnC) και η καλμοδουλίνη (CaM) αποτελούν κατηγορία πρωτεϊνών στις οποίες το Ca^{2+} επιφέρει διαμορφωτικές μεταβολές οι οποίες προσαρμόζουν την αλληλεπίδρασή τους με πρωτεΐνες στόχους. *Θεωρούνται Πρωτεΐνες Ρύθμισης του Ca^{2+} .* Η δέσμευση ασβεστίου στις θηλίες των μονάδων HLH επιφέρει διαμορφωτικές μεταβολές στις TnC και CaM με αποτέλεσμα τη μετατροπή τους από την ανενεργό στην ενεργό μορφή. Με τον τρόπο αυτό, είτε αλλάζει η αλληλεπίδρασή τους με άλλα μόρια-στόχους είτε τροποποιείται η δραστηρότητά τους. Η τροπονίνη-C παίζει σημαντικό ρόλο στη σύσπασση των μυών, ενώ η καλμοδουλίνη στην ενεργοποίηση ενδοκυτταρικών ενζύμων. Όταν η συγκέντρωση του ασβεστίου στο κύτταρο λάβει μια συγκεκριμένη υψηλή τιμή οι πρωτεΐνες αυτές αλληλεπιδρούν με μόρια στόχους, προσαρμόζοντας τη δραστηρότητά τους. Κάθε πρωτεΐνη έχει τέσσερα ομόλογα δομικά μοτίβα HLH.



Σχήμα 12. Οι πολυπεπτιδικές αλυσίδες (a) της τροπονίνης-C και (b) της καλμοδουλίνης. Με μπλε συμβολίζονται οι μονάδες “χέρι-EF” (HLH) και με κόκκινο τα συνδετικά πεπτιδία.

Οι δύο τελικές θέσεις δέσμευσης του Ca^{2+} της TnC του σκελετού καλούνται θέσεις Ca^{2+} - Mg^{2+} καθώς μπορούν ανταγωνιστικά να δεσμεύσουν Mg^{2+} . Στις υπόλοιπες δύο θέσεις δεσμεύεται αποκλειστικά το Ca^{2+} . Στις αντίστοιχες τέσσερις θέσεις της CaM δεσμεύονται αποκλειστικά ιόντα Ca^{2+} , στις δύο ισχυρότερα σε σχέση με τις υπόλοιπες δύο.

Η συγγένεια τέτοιου τύπου υποδοχέων με το Ca^{2+} είναι τέτοια ώστε οι θέσεις δέσμευσης του Ca^{2+} να είναι κενές σε επίπεδα ηρεμίας ελεύθερου Ca^{2+} (10^{-7} M) και να είναι κατειλημμένες στα επίπεδα που υπάρχουν κατά το ερέθισμα (10^{-5} M έως 10^{-6} M). Η αλληλεπίδραση με το Ca^{2+} συμβαίνει ταχύτατα (σε msec) και τα ιόντα Ca^{2+} μπορούν να αποχωρούν από τον υποδοχέα επίσης ταχύτατα. Στο **Σχήμα 12** παρουσιάζονται οι πολυπεπτιδικές αλυσίδες της τροπονίνης και της καλμοδουλίνης.

B4. Εξωκυτταρικές Πρωτεΐνες του Ca^{2+}

Ο ρόλος του ιόντος Ca^{2+} στις εξωκυτταρικές πρωτεΐνες του ασβεστίου έγκειται τόσο στην πρωτεϊνική σταθερότητα, όσο και στην ενζυμική κατάλυση, και στη δέσμευση των πρωτεϊνών στους υδατάνθρακες και στην επιφάνεια των κυττάρων.

Ορισμένα πρωτεολυτικά ένζυμα απαιτούν συγκεκριμένες συγκεντρώσεις Ca^{2+} για τη διατήρηση της δομής τους και/ή την αποφυγή της πρωτεολυτικής διάσπασης. Το Ca^{2+} δεν συμμετέχει απευθείας στην κατάλυση ενώ οι θέσεις δέσμευσης του Ca^{2+} βρίσκονται μακριά (τουλάχιστον κατά 10 Å) από την ενεργή περιοχή του ενζύμου. Συγκεκριμένα, το Ca^{2+} βρίσκεται σε μια εύκαμπτη κοιλότητα, τύπου Ω, στην επιφάνεια της δομής του ενζύμου και ο ρόλος του είναι να καθορίζει τη διαμόρφωση των αμινοξέων μέσα στη θηλιά ώστε να διατηρηθεί η δευτεροταγής δομή και να μειωθεί η πιθανότητα να συμβεί πρωτεολυτική διάσπαση σε αυτές τις εκτεθειμένες περιοχές του ενζύμου.

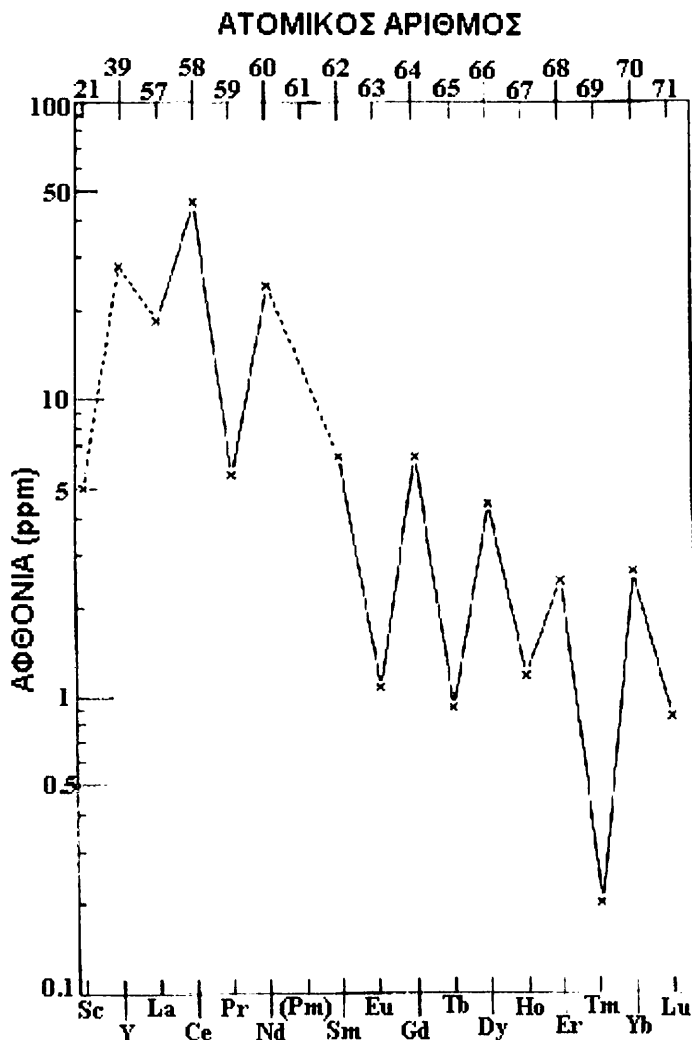
Αντίθετα, η περιοχή δέσμευσης του ασβεστίου στα εξωκυτταρικά ενζυμικά συστήματα είναι κοντά στο ενεργό κέντρο. Στη δομή της νουκλεάσης *Staphylococcus aureus* το ασβέστιο είναι επταενταγμένο σχηματίζοντας πενταγωνική διπυραμίδα. Ο ρόλος του ασβεστίου είναι να πολώνει τον δεσμό φωσφόρου-οξυγόνου ώστε να διασπασθεί ο φωσφοδιεστερικός δεσμός του υποστρώματος.

Οι λεκτίνες είναι εξωκυτταρίες πρωτεΐνες και απαιτούν δεσμευμένο Ca^{2+} για τη δέσμευσή τους με υδατάνθρακες στις κυτταρικές επιφάνειες. Αξιοσημείωτη είναι η διαδοχική δέσμευση τόσο του Mn^{2+} όσο και του Ca^{2+} πριν την αλληλεπίδραση με τα σάκχαρα. Το Ca^{2+} είναι επταενταγμένο και οι δυο του υποκαταστάτες, το Asp121 και το Asp129, αποτελούν επίσης υποκαταστάτες του εξαενταγμένου Mn^{2+} .

Γ. Η ΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΤΡΙΣΘΕΝΩΝ ΛΑΝΘΑΝΙΔΙΩΝ^{4,5}

Γ1. Εισαγωγή

Ο όρος λανθανίδια (Ln) αναφέρεται στα 14 στοιχεία που ακολουθούν το λανθάνιο (La) στον Περιοδικό Πίνακα και περιλαμβάνει και το La. Από το La ($Z=57$) μέχρι και το Lu ($Z=71$) μεταβαίνουμε από ηλεκτρονική απεικόνιση $[\text{Xe}]4f^0$ σε $[\text{Xe}]4f^{14}$. Εμφανίζουν ως κύρια οξειδωτική βαθμίδα την +3 και έχουν παρόμοιες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Χαρακτηριστικά, το La και το Lu εμφανίζουν μεγαλύτερη ομοιότητα στη χημική συμπεριφορά από ό,τι γειτονικά αλκάλια όπως το Na ή το K. Γενικά, σε αντιδράσεις στις οποίες τα 4f ηλεκτρόνια προστατεύονται, τα Ln συμπεριφέρονται όμοια, ενώ στις σπάνιες περιπτώσεις που δεν υφίσταται αυτή η προστασία συμπεριφέρονται πολύ διαφορετικά και έχουμε μεγάλη απόκλιση στις ιδιότητές τους. Τα Ln βρίσκονται σε μεγάλη αφθονία στη φύση, με χαρακτηριστικό φαινόμενο τη μικρότερη αφθονία των στοιχείων με περιττό ατομικό αριθμό σε σχέση με τα στοιχεία άρτιου ατομικού αριθμού όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 13**.



Σχήμα 13. Η αφθονία των στοιχείων της ομάδας των λανθανιδίων.

Γ2. Ηλεκτρονικές Διαμορφώσεις

Η ύπαρξη των Ln στην οξειδωτική βαθμίδα +3 οφείλεται στις σχετικές ενέργειες των 4f, 5d, 6p και 6s τροχιακών στην περιοχή $Z = 57-71$ και οι ενέργειες ιονισμού μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη της αλληλουχίας των ενεργειών των τροχιακών καθώς αυξάνεται ο ατομικός αριθμός. Στο Σχήμα 14 φαίνεται ότι ο ιονισμός των στοιχειακών ατόμων (Ln^0) για το σχηματισμό των μονοσθενών και δισθενών ιόντων στην αέρια κατάσταση (Ln^+ και Ln^{2+} , αντίστοιχα) έχει μια σχετικά σταθερή ενεργειακή απαίτηση για όλα τα λανθανίδια. Αντίθετα, οι ενέργειες ιονισμού έδειξαν ισχυρότερες αποκλίσεις για τις πορείες $Ln^{2+} \rightarrow Ln^{3+}$, $Ln^{3+} \rightarrow Ln^{4+}$. Αυτές οι αποκλίσεις μπορούν να κατανοηθούν από τη μελέτη των ηλεκτρονικών απεικονίσεων των λανθανιδίων (ΠΙΝΑΚΑΣ II). Τα Ln^+ και

ΠΙΝΑΚΑΣ II. Τα λανθανίδια και μερικές ιδιότητές τους.

Z	Όνομασία	Σύμβολο	Ηλεκτρονιακή απεικόνιση ^α Ln	Ηλεκτρονιακή απεικόνιση ^α Ln ³⁺	E ⁰ (V) ^β	Ακτίνα ^γ Ln ³⁺ (Å)
57	Λανθάνιο	La	5d ¹ 6s ²	4f ⁰	-2.37	1.17
58	Δημήτριο	Ce	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ¹	-2.34	1.15
59	Πρασεοδύμιο	Pr	4f ³ 6s ²	4f ²	-2.35	1.13
60	Νεοδύμιο	Nd	4f ⁴ 6s ²	4f ³	-2.32	1.12
61	Προμήθειο	Pm	4f ⁵ 6s ²	4f ⁴	-2.29	1.11
62	Σαμάριο	Sm	4f ⁶ 6s ²	4f ⁵	-2.30	1.10
63	Ευρώπιο	Eu	4f ⁷ 6s ²	4f ⁶	-1.99	1.09
64	Γαδολίνιο	Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷	-2.29	1.08
65	Τέρβιο	Tb	4f ⁹ 6s ²	4f ⁸	-2.30	1.06
66	Δυσπρόσιο	Dy	4f ¹⁰ 6s ²	4f ⁹	-2.29	1.05
67	Όλμιο	Ho	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹⁰	-2.33	1.04
68	Έρβιο	Er	4f ¹² 6s ²	4f ¹¹	-2.31	1.03
69	Θούλιο	Tm	4f ¹³ 6s ²	4f ¹²	-2.31	1.02
70	Υπέρβιο	Yb	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹³	-2.22	1.01
71	Λουτέτιο	Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴	-2.30	1.00

^α Μόνο για τα ηλεκτρόνια σθένους, δηλαδή αυτά που είναι έξω από την απεικόνιση [Xe].

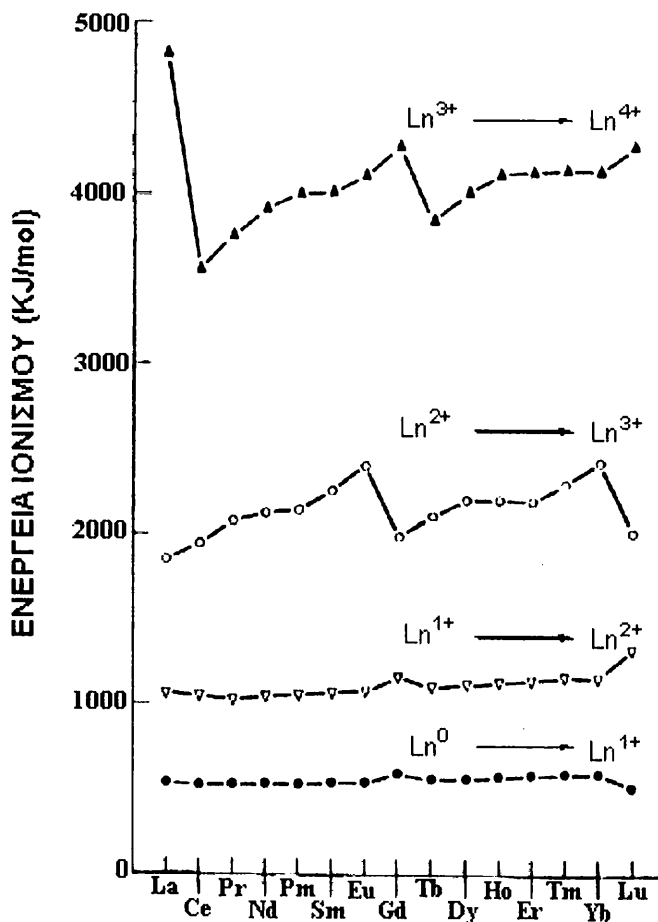
^β Για Ln³⁺ + 3e⁻ ⇌ Ln (άλλες τιμές: Sc = -1.88, Y = -2.37 V).

^γ Sc³⁺ = 0.89, Y³⁺ = 1.04 Å.

Ln²⁺ σχηματίζονται από ιονισμό των ηλεκτρονίων στα 6s τροχιακά. Ο ιονισμός του τρίτου ηλεκτρονίου για το σχηματισμό Ln³⁺ έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από τα 5d τροχιακά σε ορισμένες περιπτώσεις, γεγονός που δείχνει ότι τα 4f τροχιακά έχουν χαμηλότερη ενέργεια από τα 6s και 5d τροχιακά. Έτσι, τα διαδοχικά τρισθενή ιόντα διαφέρουν με έναν κανονικό τρόπο στη διαδοχική κατάληψη από ηλεκτρόνια στα 4f τροχιακά καθώς αυξάνεται ο ατομικός αριθμός. Τα f τροχιακά έχουν μικρότερη ακτινική έκταση και δεν συμμετέχουν σε ομοιοπολικούς δεσμούς στο βαθμό που συμμετέχουν τα d τροχιακά.

Η επίδραση του κανόνα του Hund είναι προφανής στη σχετικά μεγάλη ενέργεια ιονισμού για τις πορείες La³⁺ → La⁴⁺, Gd³⁺ → Gd⁴⁺ και Lu³⁺ → Lu⁴⁺. Για την αντίδραση La³⁺ → La⁴⁺, η ενέργεια που απαιτείται είναι αρκετά μεγάλη επειδή απομακρύνεται ένα ηλεκτρόνιο από την f⁰ απεικόνιση του Xe. Για την πορεία Gd³⁺ → Gd⁴⁺ απομακρύνεται ένα ηλεκτρόνιο από την ημισυμπληρωμένη f⁷ απεικόνιση, ενώ ο ιονισμός ενός ηλεκτρονίου από το Lu³⁺ απαιτεί διαφοροποίηση από την συμπληρωμένη f¹⁴ απεικόνιση. Η συνέπεια της σταθερότητας των απεικονίσεων f⁰, f⁷ και f¹⁴ φαίνεται στο **Σχήμα 14** στο οποίο οι μεγαλύτερες ενέργειες ιονισμού παρατηρούνται για το Gd και το Lu (Ln³⁺ → Ln⁴⁺) και για το Eu και το Yb (Ln²⁺ → Ln³⁺). Το Eu²⁺ και το Yb²⁺ έχουν f⁷ και f¹⁴ απεικονίσεις, αντίστοιχα.

Αν και σε υδατικά διαλύματα η +3 οξειδωτική κατάσταση είναι η πιο σταθερή, σημαντική είναι και η οξειδωτική κατάσταση +2 (π.χ. σε αλογονίδια). Το Eu²⁺(4f⁷) παράγεται ποσοτικά σε υδατικό μέσο με αναγωγή (π.χ. με κατεργασία με amalgam Zn) και οξειδώνεται αργά,



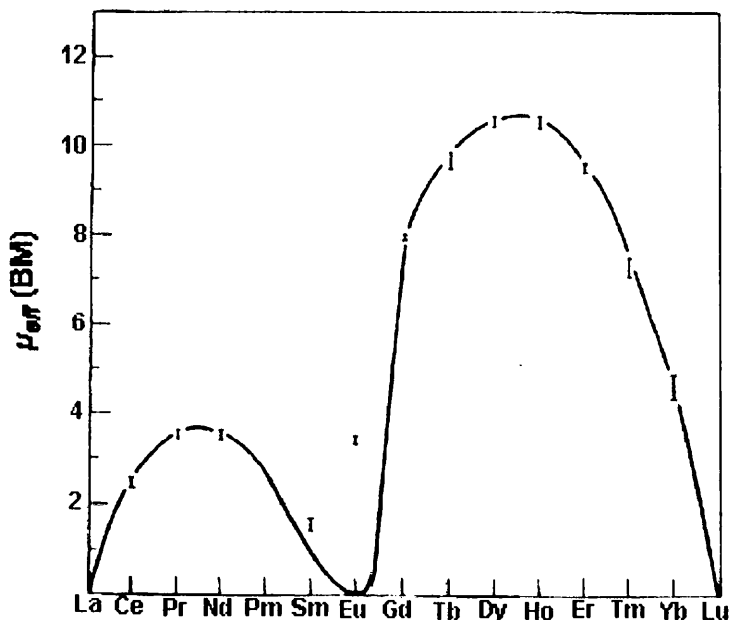
Σχήμα 14. Ενέργειες ιονισμού για τα διαδοχικά στάδια ιοντισμού της σειράς των λανθανιδίων στην αέρια κατάσταση.

σε αντίθεση με τα $Sm^{2+}(4f^6)$ και $Yb^{2+}(4f^{14})$ τα οποία οξειδώνονται ταχύτερα. Η σχετική ικανότητα αναγωγής ακολουθεί τη σειρά $Eu^{2+} \ll Yb^{2+} \ll Sm^{2+}$ όπως δηλώνουν και οι τιμές E^0 των -0.35 , -1.05 και -1.55 V, αντίστοιχα. Οι υψηλότερες οξειδωτικές βαθμίδες είναι ασυνήθιστες. Σε όξινο διάλυμα το $Ce^{4+}(4f^0)$ είναι ισχυρότερο οξειδωτικό σε σχέση με το Cl_2 . Υπάρχουν, επίσης τα $Pr^{4+}(4f^1)$ και $Nd^{4+}(4f^2)$.

Σήμερα η ύπαρξη διαφορετικών οξειδωτικών βαθμίδων εξηγείται καλύτερα χρησιμοποιώντας τις ενθαλπίες ιονισμού, τις ενθαλπίες εξάχνωσης των μετάλλων, τις ενέργειες πλέγματος κλπ. στους κύκλους Born-Haber. Η πιο σταθερή οξειδωτική βαθμίδα είναι αναμφίβολα η +3 και φυσικά αυτή συναντάται στις διάφορες ενώσεις των Ln, όπως π.χ. στα οξειδία Ln_2O_3 , στα υδροξειδία $Ln(OH)_3$, στα αλογονίδια $LnX_3 \cdot xH_2O$ και LnX_3 , στα οξοαλογονίδια $LnOX_2$, στα σουλφίδια Ln_2S_3 , στις ενώσεις με τα στοιχεία της Ομάδας 15, LnX ($X = N, P, As, Sb, Bi$), στα διπλά άλατα (νιτρικά και θειικά) $2Ln(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$, $Ln(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$ και $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 3Na_2SO_4 \cdot 12H_2O$, στα φωσφορικά και ανθρακικά άλατα, στα νιτρικά άλατα $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ και στα άλατα οργανικών οξέων.

Γ3. Μαγνητικές και Οπτικές Ιδιότητες

Χαρακτηριστική ιδιότητα των Ln(III) είναι ο παραμαγνητισμός τους· μόνο τα $\text{La}^{3+}(f^0)$ και $\text{Lu}^{3+}(f^{14})$ είναι διαμαγνητικά. Τα 4f ηλεκτρόνια προστατεύονται σε μεγάλο βαθμό από εξωτερικά πεδία από τις εξωτερικές στοιβάδες $5s^2$ και $5p^6$. Οι $4f^n$ διαμορφώσεις δίνονται από σύζευξη Russell-Saunders και οι καταστάσεις των διαμορφώσεων παραμένουν σταθερές για ένα συγκεκριμένο ιόν. Η ολική στροφορμή, J, των θεμελιωδών καταστάσεων απέχει πολύ από την αμέσως επόμενη κατάσταση, στην οποία δεν υπάρχει στην ουσία πληθυσμός. Από αυτή και μόνο την J κατάσταση παρέχονται οι τιμές των μαγνητικών ροπών (Σχήμα 15) οι οποίες συμφωνούν με τις πειραματικές, εκτός των περιπτώσεων των Sm^{3+} και Eu^{3+} όπου η πρώτη διεγερμένη J κατάσταση βρίσκεται αρκετά κοντά στη θεμελιώδη και είναι κατειλημμένη. Στην περίπτωση των καταστάσεων f^0 , f^7 και f^{14} δεν υπάρχει τροχιακή στροφορμή ($J = S$) και η μαγνητική συμπεριφορά εξαρτάται μόνο από την συμπεριφορά spin. Τα f τροχιακά των ιόντων των Ln προστατεύονται αποτελεσματικά από τις επιδράσεις του πεδίου των περιβαλλόντων ανιόντων και οι καταστάσεις των f^n διαμορφώσεων διαχωρίζονται από τα εξωτερικά πεδία μόνο σε μια έκταση $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$, οι δε f-f μεταπτώσεις είναι εξαιρετικά οξείες.



Σχήμα 15. Πειραματικές τιμές των μαγνητικών ροπών των τρισθενών ιόντων των λανθανιδίων.

Στον ΠΙΝΑΚΑ III παρουσιάζονται οι ηλεκτρονικές θεμελιώδεις καταστάσεις και τα χρώματα των Ln^{3+} , τα οποία οφείλονται στις f-f μεταπτώσεις και είναι ανεξάρτητα από το περιβάλλον των ιόντων. Ο αριθμός των πιθανών μεταπτώσεων αυξάνεται με τον αριθμό των ασύζευκτων ηλεκτρονίων.

ΠΙΝΑΚΑΣ III. Ηλεκτρονικές θεμελιώδεις καταστάσεις και χρώματα των Ln^{3+} .

Ln	Θεμελιώδης κατάσταση	Χρώμα	Ln	Θεμελιώδης κατάσταση
La	$1S_0$	Λευκό	Lu	$1S_0$
Ce	$2F_{5/2}$	Λευκό	Yb	$2F_{5/2}$
Pr	$3H_4$	Πράσινο	Tm	$3H_6$
Nd	$4I_{9/2}$	Λιλιά	Er	$4I_{15/2}$
Pm	$5I_4$	Ροζ-κίτρινο	Ho	$5I_8$
Sm	$6H_{5/2}$	Κίτρινο	Dy	$6H_{15/2}$
Eu	$7F_0$	Απαλό ροζ	Tb	$7F_6$
Gd	$8S_{7/2}$	Λευκό		

Σημαντικό χαρακτηριστικό στην οπτική συμπεριφορά των Ln^{3+} είναι ο φθορισμός ορισμένων από αυτά, κυρίως των Eu^{3+} , Tb^{3+} και Ho^{3+} . Ο φθορισμός του Eu^{3+} μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης για το περιβάλλον του, δίνοντας πληροφορίες για τα φορτία των υποκαταστατών, για σταθερές σχηματισμού, για τη συμμετρία, για τον αριθμό των δεσμών στη σφαίρα ένταξης και για τις ταχύτητες ανταλλαγής υποκαταστατών.

Γ4. Συνθετικές Μεθοδολογίες στη Χημεία Ένταξης των Τρισθενών Λανθανιδίων

Ο αριθμός των συμπλόκων των Ln^{3+} είναι σχετικά μικρός. Οι αιτίες γι' αυτό είναι οι ακόλουθες:

i) Στη θεμελιώδη κατάσταση, κάθε Ln^{3+} παρουσιάζεται στους εισερχόμενους υποκαταστάτες με εξωτερική απεικόνιση ευγενούς αερίου, έχοντας τόσο τα 4f τροχιακά όσο και τα ηλεκτρόνια που τα καταλαμβάνουν επαρκώς προφυλαγμένα. Έτσι, η συμμετοχή των τροχιακών του Ln^{3+} στο χημικό δεσμό περιορίζεται στα τροχιακά μεγαλύτερων ενεργειών. Η ενέργεια σταθεροποίησης κρυσταλλικού πεδίου είναι πάρα πολύ μικρή ($\approx 1 \text{ kcal mol}^{-1}$).

ii) Τα Ln^{3+} έχουν μεγάλο μέγεθος με συνέπεια να υπάρχει σημαντική διασπορά του θετικού φορτίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ηλεκτροστατικής έλξης του Ln^{3+} για τους διάφορους υποκαταστάτες και επομένως τη μείωση της ισχύος των δεσμών ένταξης.

iii) Οι αντιδράσεις ανταλλαγής υποκαταστατών είναι σχεδόν πάντα πολύ ταχείες όταν γίνονται σε διάλυμα. Αυτή η κατάσταση περιορίζει τον αριθμό των συμπλόκων των Ln^{3+} που μπορούν να απομονωθούν, αλλά και ελαχιστοποιεί τον αριθμό των δυνατών γεωμετρικών και/ή οπτικών ισομερών.

iv) Σε υδατικό περιβάλλον, τα μόρια του H_2O που βρίσκονται σε περίσσεια είναι ισχυροί υποκαταστάτες για τα Ln^{3+} και, έτσι, συναγωνίζονται άλλους υποκαταστάτες για ένταξη. Σε ουδέτερο και όξινο περιβάλλον αυτός ο συναγωνισμός εμποδίζει την ένταξη άλλων υποκαταστατών. Επιπλέον, είναι συχνά πολύ δύσκολη η εκτόπιση ενταγμένων μορίων H_2O από άλλον υποκαταστάτη. Γι' αυτό το λόγο μόνο οι ισχυροί υποκαταστάτες, κυρίως

οι χηλικοί, μπορούν να σχηματίσουν θερμοδυναμικώς σταθερά σύμπλοκα. Σε αλκαλικές συνθήκες το OH^- είναι ακόμα πιο ισχυρός υποκαταστάτης από ότι το H_2O . Οι διαλυτότητες των υδροξειδίων και των οξειδίων των Ln^{3+} είναι πολύ μικρές και, έτσι, η καταβύθιση αυτών των ενώσεων εμποδίζει συχνά τη συμπλοκοποίηση. Πράγματι ισχυρά βασικοί υποκαταστάτες, όπως είναι οι αμίνες, που αναμένεται να είναι ισχυροί δότες, σχηματίζουν υδροξειδία.

v) Τα Ln^{3+} είναι κατιόντα "a" τύπου κατά Ahrlund-Chatt-Davies ή "σκληρά οξέα" κατά Pearson. Τα περισσότερα σύμπλοκα που μπορούν να απομονωθούν από υδατικά διαλύματα είναι με υποκαταστάτες που έχουν άτομα-δότες το άτομο του οξυγόνου. Αυτοί οι υποκαταστάτες μπορεί να είναι "καθαροί" O-δότες, π.χ. οξαλικό ιόν και ιόντα β-δικετονών, ή να περιέχουν και άτομα αζώτου ως άτομα δότες, π.χ. πολυαμινοπολυκαρβοξυλατοανιόντα. Λιγότερα είναι τα σύμπλοκα με υποκαταστάτες που έχουν μόνο άτομα αζώτου ως άτομα δότες, π.χ. 1,10-φαινανθρολίνη, 2-2'-διπυριδίνη κλπ.

Οι βασικοί κανόνες που πρέπει να ληφθούν υπόψη για τη σύνθεση των συμπλόκων των Ln^{3+} είναι οι παρακάτω:

i) Οι διαλύτες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι υδατικοί ή οργανικοί. Οι *υδατικοί διαλύτες* χρησιμοποιούνται στη σύνθεση συμπλόκων των Ln^{3+} με οργανικούς υποκαταστάτες που έχουν μικρή βασικότητα, π.χ. β-δικετόνες, πυραζολόνες και παράγωγά τους, οξίμες και παράγωγά τους, ουρία κλπ. Τα σύμπλοκα αυτά έχουν, γενικά, ενταγμένα μόρια H_2O . Το H_2O , όμως, δημιουργεί προβλήματα στη σύνθεση των συμπλόκων και γι' αυτό χρησιμοποιούνται συνήθως μη-υδατικοί οργανικοί διαλύτες. Οι *μη υδατικοί διαλύτες* παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα. Δεν προκαλούν υδρόλυση των Ln^{3+} και των συμπλόκων τους, που είναι ένα ιδιαίτερα χαρακτηριστικό φαινόμενο στις περιπτώσεις υποκαταστατών με μεγάλη βασικότητα ($\text{p}K_a > 7$). Επίσης, είναι δυνατή η εργασία σε σημαντικό εύρος θερμοκρασιών, ενώ θα πρέπει να αναφερθεί ότι τις περισσότερες φορές παράγονται σύμπλοκα σταθερής σύστασης που δεν περιέχουν ενταγμένα μόρια H_2O . Οι μη υδατικοί διαλύτες πρέπει να έχουν μεγάλη διαλυτική ικανότητα για τα άλατα των Ln^{3+} και για τους υποκαταστάτες. Συνήθως, χρησιμοποιούνται διαλύτες με μεγάλη διηλεκτρική σταθερά. Επίσης, πρέπει να έχουν μικρή ικανότητα ένταξης. Τελευταία χρησιμοποιήθηκαν, για συνθετικούς σκοπούς, οργανικοί διαλύτες με μικρή αγωγιμότητα, όπως βενζόλιο, ακετονιτρίλιο, ακετόνη και μίγμα αιθέρα-υδρογονανθράκων. Με αυτούς επιτεύχθηκε η παρασκευή άνυδρων συμπλόκων που δεν μπορούν να παρασκευαστούν εύκολα σε άλλους διαλύτες. Η μικρή διαλυτότητα των αλάτων των Ln^{3+} σε αυτούς τους διαλύτες αντιμετωπίζεται χρησιμοποιώντας οργανικά παράγωγα των Ln, π.χ. αλκοξειδία.

ii) Η σωστή επιλογή-ρύθμιση του pH είναι βασικός παράγοντας για τη σύνθεση των συμπλόκων των Ln^{3+} , γιατί από αυτήν εξαρτάται η καταβύθιση, ή όχι, υδροξειδίων ή υδροξο-προϊόντων. Εάν η σύνθεση γίνεται σε υδατικό περιβάλλον πρέπει το pH να μην

ξεπερνά την τιμή στην οποία σχηματίζονται υδροξειδία των Ln^{3+} . Πρέπει, δηλαδή, να γνωρίζουμε τις τιμές ρK_a των υποκαταστατών. Τέτοιοι, είναι αυτοί που έχουν ως άτομα δότες P, As, S, Se, Te, τα πενταμελή ετεροκυκλικά συστήματα με ένα ετεροάτομο (πυρρόλιο, φουράνιο, θειοφαίνιο), μερικές N-βάσεις π.χ. ακετονιπρίλιο και διάφοροι π-δότες, π.χ. ακόρεστοι και αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Εάν χρησιμοποιούνται υποκαταστάτες που είναι N-δότες των οποίων η βασικότητα ποικίλει, π.χ. αλειφατικές και αρωματικές αμίνες που έχουν μεγάλη βασικότητα, τότε η αντίδραση γίνεται είτε σε μη υδατικούς διαλύτες, όπου η επίδραση του pH είναι μικρότερη, είτε ελαττώνοντας το pH με την προσθήκη οξέος. Έτσι, παρασκευάστηκαν σύμπλοκα με ουροτροπίνη και άλλες αλκυλαμίνες από πολύ όξινα διαλύματα, ενώ από ασθενώς όξινα διαλύματα παρασκευάστηκαν σύμπλοκα με υδραζίνη και αλειφατικές αμίνες. Η ρύθμιση του pH χρειάζεται όχι μόνο για να μην καταβυθιστούν υδροξειδία, αλλά, επίσης, για να συνθέσουμε ορισμένα σύμπλοκα στα οποία ο υποκαταστάτης περιέχει ιόνισμο υδρογόνου που πρέπει να απομακρυνθεί.

iii) Η σωστή εκλογή της θερμοκρασίας παίζει σημαντικό ρόλο. Η αύξησή της μπορεί να έχει δυσάρεστες συνέπειες όπως είναι η θερμόλυση των συμπλόκων, η παρασκευή συμπλόκων με ανεπιθύμητη σύσταση και η διευκόλυνση δευτερογενών διαδικασιών, ιδίως η καταβύθιση υδροξειδίων από το μίγμα της αντίδρασης.

iv) Σημαντικός παράγοντας, κυρίως όταν η σύνθεση γίνεται σε διαλύτες που μπορούν να ενταχθούν, είναι η γραμμομοριακή αναλογία. Για δεδομένο Ln^{3+} και υποκαταστάτη θα πρέπει να επιχειρούνται αντιδράσεις που πιθανά μπορούν να οδηγήσουν σε διαφορετικά προϊόντα.

Γ5. Σύμπλοκες Ενώσεις

Λόγω της ισχυρής ιονικής φύσης του δεσμού ένταξης, η αντίδραση συμπλοκοποίησης των Ln^{3+} με απλούς υποκαταστάτες είναι ταχεία και πραγματοποιείται σύμφωνα με τον μηχανισμό: $\text{Ln}_{(aq)} + \text{L}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Ln}_{(aq)}\text{L}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n\text{L} \rightleftharpoons \text{LnL}_{(aq)}$, κατά τον οποίο σχηματίζεται ταχύτατα το ελεγχόμενο από διάχυση στάδιο σχηματισμού του $\text{Ln}_{(aq)}\text{L}_{(aq)}$, και στη συνέχεια το σύμπλοκο εξωτερικής σφαίρας. Αντιδράσεις με ισχυρά βασικούς υποκαταστάτες σταματούν στο στάδιο αυτό. Ο σχηματισμός του συμπλόκου εσωτερικής σφαίρας πραγματοποιείται με ταχύτητα συγκρίσιμη ή μικρότερη της ταχύτητας σχηματισμού του $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n\text{L}$, ενώ για μερικούς υποκαταστάτες μπορούν να υφίστανται και οι δύο τύποι συμπλόκων ταυτόχρονα.

Λόγω του μεγάλου μεγέθους των Ln^{3+} πολύ συχνά εμφανίζονται ενώσεις μεγάλου αριθμού ένταξης. Ο αριθμός ένταξης που υιοθετείται είναι αποτέλεσμα κορεσμού στη σφαίρα ένταξης. Οι αριθμοί 8 και 9 εμφανίζονται το ίδιο συχνά σε ποσοστό πάνω από το 60% των γνωστών δομών, ενώ σε περιπτώσεις χρησιμοποίησης ογκωδών υποκαταστατών, όπως αλκοξειδία (και παρόμοια συστήματα), δις(τριμεθυλοσιλυλο)αμίδια

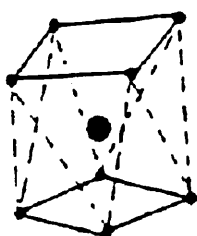
και το ισολοβικό αλκύλιο $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, έχουν αναφερθεί αριθμοί ένταξης 3, 4 και 5. Τα τριενταγμένα συστήματα LnX_3 που σχηματίζονται από αυτούς τους υποκαταστάτες συνήθως δεν έχουν την αναμενόμενη επίπεδη τριγωνική γεωμετρία. Στα τετραενταγμένα σύμπλοκα $[\text{Lu}(2,6\text{-διμεθυλφαινυλο})_4]^+$ και $\{\text{Ln}[\text{N-SiMe}_3]_3(\text{Ph}_3\text{PO})\}$ παρατηρείται, όπως είναι αναμενόμενο, η τετραεδρική γεωμετρία. Στο τελευταίο σύμπλοκο οι τέσσερις υποκαταστάτες προκαλούν δευτεροταγείς στερεοχημικές παρεμποδίσεις. Αντίθετα, η υιοθέτηση του αριθμού ένταξης 6 στο ιόν $[\text{LnCl}_6]^{3-}$ είναι το αποτέλεσμα μιας πρωτοταγούς συσσώρευσης των έξι ιόντων Cl^- γύρω από το μεταλλοϊόν. Η γεωμετρία ένταξης 6 είναι συνήθως οκταεδρική, αν και η χρησιμοποίηση διδοντικών χηλικών S-υποκαταστατών προκαλεί παραμόρφωση προς την τριγωνική πρισματική γεωμετρία, ως συνέπεια στερεοχημικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των υποκαταστατών.

Στα κρυσταλλογραφικώς χαρακτηρισμένα επταενταγμένα σύμπλοκα περιλαμβάνονται πολλά σύμπλοκα με ανιόντα δικετονών, π.χ. $[\text{Ln}(\text{diket})_3\text{L}]$, τα οποία έχουν επιστεγασμένη οκταεδρική ή επιστεγασμένη τριγωνική πρισματική γεωμετρία. Πολλά σύμπλοκα με ουδέτερους δότες, π.χ. THF, του τύπου $[\text{LnX}_3\text{L}_4]$ (όπου $\text{X}=\text{Cl}, \text{NCS}$) έχουν δομές πολύ κοντά στην πενταγωνική διπυραμιδική γεωμετρία, παρόμοια με αυτήν που παρατηρήθηκε στο σύμπλοκο του $\text{Er}(\text{III})$ με την 2,6-διμεθυλο-4-πυρόνη. Τα σύμπλοκα των Ln^{3+} με αριθμό ένταξης 8 έχουν συνήθως δωδεκαεδρική ή τετραγωνική αντιπρισματική γεωμετρία με μικρή διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο αυτών γεωμετριών. Εξαιρεση αποτελεί το κατιόν $[\text{La}(\text{bipyO}_2)_4]^{3+}$ το οποίο είναι κυβικό, πιθανά λόγω επιδράσεων κρυσταλλικής συσσώρευσης στη στερεά κατάσταση. Για σύμπλοκα με αριθμό ένταξης 9, η τριεπιστεγασμένη τριγωνική πρισματική γεωμετρία είναι η πιο συνηθισμένη και υιοθετείται για τα 9-ύδατο ιόντα όλων των λανθανιδίων σε πολλά κρυσταλλικά άλατα. Επίσης, εμφανίζεται συχνά όταν υπάρχουν πολυδοντικοί υποκαταστάτες, όπως στο τρις σύμπλοκο με την terpy και στο σύμπλοκο με το διπικολινάτο ανιόν, ακόμα και στο σύμπλοκο $[\text{Eu}(\text{dpm})_3(\text{terpy})]$, όπου dpm^- είναι το μονοανιόν του διπιβαλολυομεθανίου.

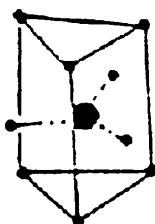
Ενώσεις των $\text{Ln}(\text{III})$ με αριθμούς ένταξης ≥ 10 δύσκολα υφίστανται λόγω του παράγοντα της στερεοχημικής παρεμπόδισης, ενώ για τον αριθμό ένταξης 10 τα περισσότερα παραδείγματα συμπλόκων περιέχουν NO_3^- , είτε μόνα τους είτε σε συνδυασμό με άλλους υποκαταστάτες, όπως οι αιθέρες στέμματος (crown ethers). Για μη παραμορφωμένα σύμπλοκα με αριθμό ένταξης 12 παρατηρούνται περίπου εικοσαεδρικές γεωμετρίες, όπως στα σύμπλοκα ιόντα $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$.

Όσον αφορά τα καρβοξυλάτο σύμπλοκα των $\text{Ln}(\text{III})$, η μονοδοντική ένταξη παρατηρείται σπάνια σε αντίθεση με τα σύμπλοκα των 3d μεταλλοϊόντων, ενώ επικρατούν η χηλική ένταξη και οι γεφυρωτικοί τρόποι ένταξης. Οι πιο συνηθισμένοι αριθμοί ένταξης στα σύμπλοκα αυτά είναι 8 και 9, συνυπολογιζομένων των καρβοξυλάτο ατόμων O για τα οποία οι αποστάσεις $\text{Ln-O}_{\text{καρβοξυλάτο}}$ βρίσκονται λίγο μεγαλύτερες από τις κανονικές (με συνέπεια να υπάρχει αμφιβολία για το αν αυτές παριστάνουν κανονικό χημικό δεσμό). Στην πρώτη περίπτωση συνηθέστερη γεωμετρία είναι η τετραγωνική αντιπρισματική (I)

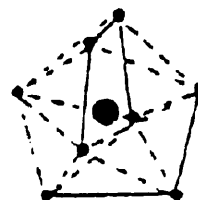
και συναντάται στις περιπτώσεις όπου ο καρβοξυλάτο υποκαταστάτης έχει ένα σχετικά μεγάλο υδρόφοβο τμήμα, π.χ. βενζολικό δακτύλιο. Στη δεύτερη περίπτωση συνηθέστερη γεωμετρία είναι η τριεπιστεγασμένη τριγωνική πρισματική (II) και παρατηρείται σε σύμπλοκα με μικρούς καρβοξυλάτο υποκαταστάτες. Έχουν, επίσης, αναφερθεί η δωδεκαεδρική γεωμετρία για αριθμό ένταξης 8 (III) και η μονοεπιστεγασμένη τετραγωνική αντιπρισματική για αριθμό ένταξης 9 (IV).



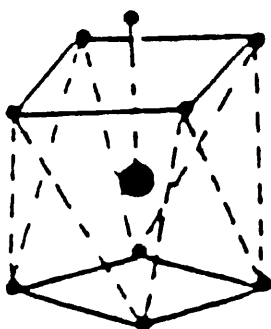
(I)



(II)

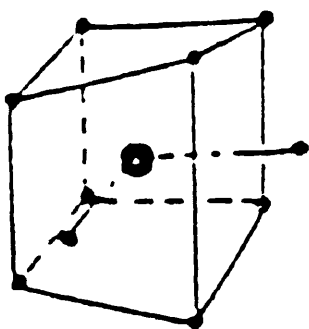


(III)

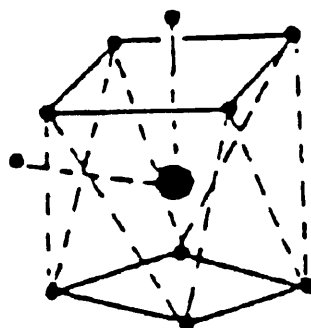


(IV)

Στα ελάχιστα καρβοξυλάτο σύμπλοκα των Ln(III) με αριθμό ένταξης 10 παρατηρείται η cis-διεπιστεγασμένη κυβική (V) και η cis-διεπιστεγασμένη τετραγωνική αντιπρισματική (VI).



(V)



(VI)

Τα καρβοξυλάτο σύμπλοκα των Ln(III) είναι στην πλειοψηφία τους πολυμερή και εμφανίζονται αρκετοί τύποι μ_2 γεφυρών, πολλές φορές περισσότεροι από δύο στην πολυμερή αλυσίδα του ίδιου συμπλόκου. Ο απλούστερος τύπος γέφυρας είναι αυτός στον οποίο κάθε ζεύγος Ln(III) γεφυρώνεται από ένα διδοντικό RCO_2^- . Στις περισσότερες περιπτώσεις, όμως, τα ζεύγη των μεταλλοϊόντων γεφυρώνονται από δύο, τρία ή τέσσερα RCO_2^- που συμπλοκοποιούνται με $\eta^1:\eta^1:\mu_2$ ή $\eta^2:\eta^1:\mu_2$ τρόπους ή με συνδυασμό τους. Η απόσταση Ln $\cdot\cdot\cdot$ Ln στα πολυμερή σύμπλοκα μειώνεται όσο αυξάνεται ο αριθμός των γεφυρωτικών υποκαταστατών. Ο $\eta^2:\eta^1:\mu_2$ τρόπος συμπλοκοποίησης επιφέρει μικρότερες αποστάσεις Ln $\cdot\cdot\cdot$ Ln σε σύγκριση με τον *syn,syn* $\eta^1:\eta^1:\mu_2$ τρόπο.

Δ. ΤΑ ΤΡΙΣΘΕΝΗ ΛΑΝΘΑΝΙΔΙΑ ΩΣ “ΔΙΕΡΕΥΝΗΤΕΣ” (PROBES) ΣΤΗ ΜΕΛΕΤΗ ΒΙΟΜΟΡΙΩΝ ΤΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ

Δ1. Αντικατάσταση του Ασβεστίου από Λανθανίδια σε Βιολογικά Συστήματα³⁻⁶

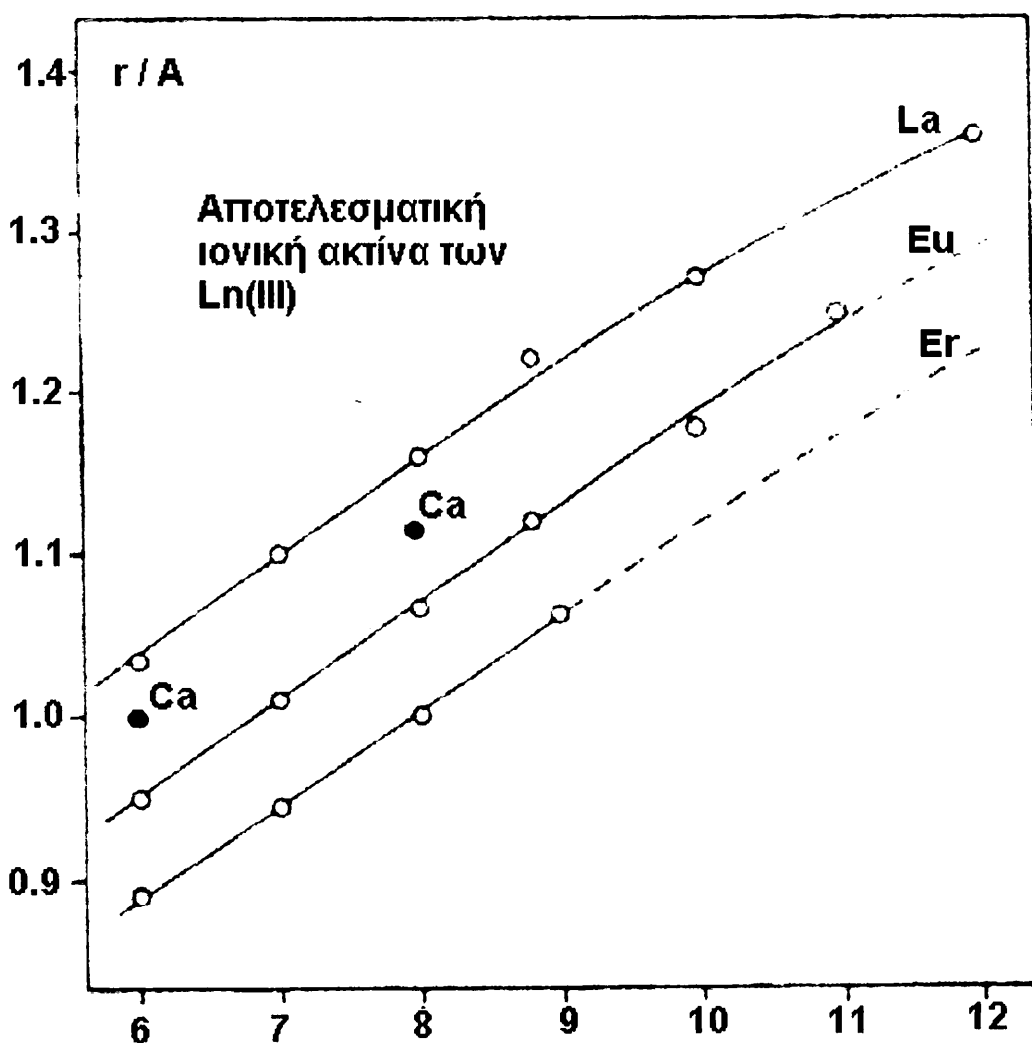
Τα ιόντα των Ln υπάρχουν μόνο σε ίχνη στους οργανισμούς και δεν φαίνεται να παίζουν κάποιο βιολογικό ρόλο. Για παράδειγμα, η μέση συγκέντρωση των Ln στα ανθρώπινα οστά και το ήπαρ έχει τιμή 0.5 και 10.3 mg/g, αντίστοιχα. Οι σπάνιες γαίες θεωρούνται ελάχιστα μόνο τοξικές. Τα ιόντα των Ln αλληλεπιδρούν, πάντως, με βιολογικές ενώσεις με συγκεκριμένους τρόπους οι οποίοι, σε συνδυασμό με τις μοναδικές τους μαγνητικές και φασματοσκοπικές ιδιότητες, τα καθιστούν πολύ διαγνωστικούς διερευνητές για τα βιολογικά συστήματα που περιέχουν Ca. Το γεγονός αυτό έχει ήδη αναγνωριστεί από το 1970.

Το κύριο πρόβλημα που αντιμετωπίζουν οι ερευνητές που πραγματοποιούν λεπτομερείς βιοχημικές μελέτες για το Ca^{2+} σχετίζεται με τη “φασματοσκοπική σιωπή” του. Το Ca^{2+} δεν παρουσιάζει ταινίες στο UV/VIS ηλεκτρονικό φάσμα και σήματα στο EPR φάσμα, και δεν έχει μαγνητικές ιδιότητες. Δίνει μόνο ένα ευρύ σήμα NMR εξαιτίας του ^{43}Ca (φυσική αναλογία 0.1%). Οι ιδιότητες NMR του Ca^{2+} μπορούν να μας δώσουν χρήσιμα κινητικά και θερμοδυναμικά δεδομένα σε θέματα σύνδεσης (ή ανταλλαγής) του μεταλλοϊόντος με βιομόρια, αλλά αυτές οι μελέτες δεν περιέχουν σχεδόν καμία δομική πληροφορία.

Τα πρόβλημα αντιμετωπίζεται από τους ερευνητές με τη χρήση των Ln³⁺ ως φασματοσκοπικά ενεργούς probes για τη συλλογή δομικών πληροφοριών που αφορούν τις θέσεις του Ca^{2+} στα βιομόρια, τη φύση των υποκαταστατών με τους οποίους συνδέεται, τη γεωμετρία των συμπλόκων που σχηματίζονται κ.τ.λ. Πολλά από τα Ln(III) διαθέτουν χαρακτηριστικές οπτικές (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+}), μαγνητικές (τα περισσότερα Ln³⁺) και EPR (Gd^{3+}) ιδιότητες, που είναι πολύ διαγνωστικές του περιβάλλοντός τους. Με εξαίρεση τα La^{3+} και Lu^{3+} τα τρισθενή ιόντα των λανθανιδίων παρέχουν φάσματα

απορρόφησης που αποδίδονται σε f-f μεταπτώσεις οι οποίες μελετώνται με συμβατικές οπτικές τεχνικές απορρόφησης. Η ισόμορφη αντικατάσταση των μεταλλικών ιόντων στις βιολογικές ενώσεις φαίνεται να εξαρτάται περισσότερο από το μέγεθος παρά από το φορτίο, ενώ τα ιόντα των Ln(III) παρουσιάζουν ιδιότητες που διευκολύνουν την αντικατάσταση του ασβεστίου όπως:

1. έχουν παρόμοιες ιονικές ακτίνες με εκείνες του Ca(II) (Σχήμα 16). Από το Lu στο La οι ιονικές ακτίνες αυξάνονται περίπου κατά 0.2 Å και κατά 0.4 Å όταν ο αριθμός ένταξης αυξάνεται από 6 σε 12. Τα ιόντα των Ln έχουν παρόμοιες χημικές ιδιότητες και επιδέχονται διαφόρους αριθμούς ένταξης ώστε να είναι πολύ πιθανό κάποιο Ln(III) να αντικαθιστά ισοδομικά το Ca(II).



Σχήμα 16. Αποτελεσματική ιονική ακτίνα των ιόντων Ln³⁺ και Ca²⁺ για διαφόρους αριθμούς ένταξης.

2. τα ιόντα των λανθανιδίων, όπως και το Ca(II) δεσμεύονται ηλεκτροστατικά,
3. προτιμούν υποκαταστάτες με O-δότες όπως το Ca²⁺,
4. και τα Ln(III) και το Ca(II) σχηματίζουν σύμπλοκα με μεγάλους αριθμούς ένταξης (7-10) και ευμετάβλητες γεωμετρίες,

5. οι θερμοδυναμικές και κινητικές ιδιότητες των εφυδατωμένων ιόντων των Ln^{3+} και του Ca^{2+} παρουσιάζουν εκπληκτική ομοιότητα, και
6. τα Ln(III) θεωρούνται ελαφρώς μόνο τοξικά.

Στον ΠΙΝΑΚΑ IV που ακολουθεί συγκρίνονται οι διάφορες φυσικοχημικές ιδιότητες των ιόντων Ln^{3+} και του Ca^{2+} . Όπως διαπιστώνεται, η κύρια διαφορά μεταξύ των ιόντων των Ln(III) και του Ca(II) έγκειται στο μεγαλύτερο φορτίο των Ln(III) και θεωρητικά η σταθερά σύνδεσης με τις βιολογικές ενώσεις είναι μεγαλύτερη για τα Ln(III) κατά έναν παράγοντα 10^2 ως 10^4 . Αυτό θα μπορούσε να επιφέρει μεταβολές στη διαμόρφωση των βιολογικών μορίων και/ή στη δραστηρότητά τους. Προηγούμενες, πάντως, μελέτες έδειξαν ότι η ισόμορφη αντικατάσταση μεταλλοϊόντων σε βιολογικά υλικά εξαρτάται λιγότερο από το φορτίο σε σύγκριση με το μέγεθος.

ΠΙΝΑΚΑΣ IV. Φυσικοχημικές ιδιότητες του Ca^{2+} και των Ln^{3+}

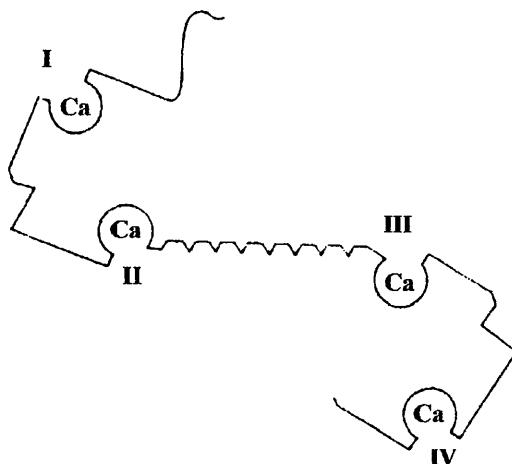
Ιόν	Ιονική ακτίνα ^α (Å)	(q/r) ^β	K_{ex} (s ⁻¹)	Αριθμοί ένταξης	Γεωμετρία	Προτίμηση για υποκαταστάτες με άτομα δότες
Ca^{2+}	1.14	1.75	$8 \cdot 10^8$	6-8	ευμετάβλητη	0
Ln^{3+}	1.0-1.2	2.73	$2 \cdot 10^8$	6-9	ευμετάβλητη	0

^α Σχετική με τους αναγραφόμενους αριθμούς ένταξης.

^β Αναλογία φορτίου-ακτίνας.

Η παραπάνω μεθοδολογία έχει διαγνωστική αξία μόνο όταν η, συνήθως μερική, αντικατάσταση του Ca^{2+} από τα Ln^{3+} είναι τελείως ισοδομική. Αυτό δεν συμβαίνει στο παράδειγμα της καλμοδουλίνης, πρωτεΐνης που διαδραματίζει σημαντικό ρυθμιστικό ρόλο στα ευκαρυωτικά κύτταρα. Κατά τη δέσμευσή της με το ασβέστιο και άλλα μεταλλικά ιόντα η πρωτεΐνη υπόκειται σε αλλαγή στη διαμόρφωση. Με τον τρόπο αυτό εκτίθεται μια υδρόφοβη περιοχή της πρωτεΐνης και διευκολύνεται η δέσμευσή της σε διάφορες πρωτεΐνες στόχους. Το Tb(III) , πάντως, φαίνεται ότι δεν επιφέρει τις ίδιες διαμορφωτικές αλλαγές σε σχέση με το Ca(II) καθώς έχει μεγαλύτερη τάση να εντάσσεται στις θέσεις I και II, ενώ το Ca(II) στις θέσεις III και IV (Σχήμα 17).

Τελείως ισοδομική έχει αποδεικτεί (με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ) η αντικατάσταση του Ca^{2+} από Ln^{3+} στην περίπτωση της θερμολυσίνης, όπου τα Ln(III) αντικαθιστούν εύκολα το Ca(II) σε τρεις θέσεις δέσμευσης και το εκτοπίζουν από μια τέταρτη θέση. Γενικά, για τα ένζυμα η διατήρηση ενός σημαντικού βαθμού βιολογικής δραστηρότητας θεωρείται μια ισχυρή ένδειξη ότι η διαμόρφωση του ενεργού κέντρου δεν έχει μεταβληθεί δραστικά. Ισχυρή ένδειξη της καταλληλότητας του probe θεωρείται και η συναγωνιστική



Σχήμα 17. Σχηματική αναπαράσταση των τεσσάρων θέσεων δέσμησης μετάλλων στην καλμοδουλίνη. Η δέσμηση του ασβεστίου πραγματοποιείται στις τέσσερις περιοχές της πρωτεΐνης (I, II, III, IV) από 6 έως 8 άτομα οξυγόνου.

παρεμπόδιση της δράσης του Ca^{2+} από κάποιο Ln^{3+} . Για την αντικατάσταση του Ca^{2+} από Ln^{3+} έχουν αναγνωριστεί τρία είδη συμπεριφοράς: α) τα Ln^{3+} χρησιμεύουν στη θέση του ασβεστίου στην ενεργοποίηση της βιολογικής λειτουργίας της πρωτεΐνης ή του ενζύμου (κονκαναβαλίνη A, α-αμυλάση, φωσφολιπάση A_2 , μετατροπή του θρυψινογόνου σε θρυψίνη, ενεργοποίηση της προθρομβίνης με ενεργοποίηση του παράγοντα X), β) τα Ln^{3+} δρουν ως συναγωνιστικοί αναστολείς στη λειτουργία του Ca^{2+} (νουκλεάση του σταφυλόκοκκου, ATPάση του ασβεστίου) και γ) τα Ln^{3+} δεν έχουν επίδραση στη βιολογική δραστηριότητα (θερμολυσίνη, ελαστάση, α-χυμοθρυψίνη). Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα της ενεργοποίησης της α-αμυλάσης από ιόντα λανθανιδίων, όπου όταν το ασβέστιο απομακρύνεται η δραστηριότητα χάνεται και ανακτάται με την προσθήκη ιόντων $\text{Ca}(\text{II})$ ή $\text{Ln}(\text{III})$. Τα μικρότερα $\text{Ln}(\text{III})$ αποδεικνύονται περισσότερο αποτελεσματικά και με το $\text{Lu}(\text{III})$ η δραστηριότητα ανακτάται στο 100%.

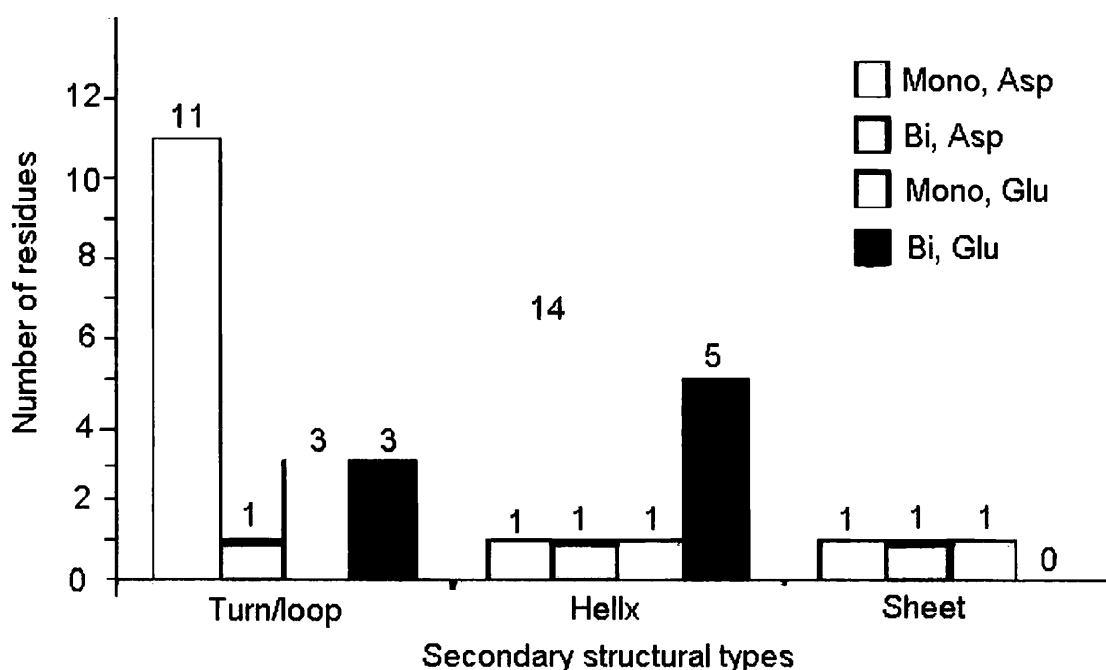
Η χρήση των Ln^{3+} επεκτείνεται και σε μελέτες με νουκλεϊνικά οξέα στις οποίες τα Ln^{3+} καταλαμβάνουν τις θέσεις που κανονικά κατέχει το Mg^{2+} σε μεμβράνες, ιονοφόρα και αντιβιοτικά, καθώς επίσης και αντίστοιχες μελέτες με νουκλεοτίδια.

Δ2. Η Σημασία της Συγκριτικής Μελέτης Συμπλόκων του Ασβεστίου και των Λανθανιδίων με Υποκαταστάτες που έχουν Ομάδες-Δότες που Απαντώνται σε Βιολογικά Συστήματα

Το 40% των πρωτεϊνών για την κανονική φυσιολογική τους λειτουργία δεσμεύουν

μεταλλικά ιόντα και για τη μελέτη τους είναι σημαντική η κατανόηση της ικανότητάς τους να δεσμεύουν τα ιόντα αυτά. Ένας από τους λόγους για τον οποίο πρέπει να προσδιορισθούν τα χημικά χαρακτηριστικά των θέσεων δέσμευσης Ca^{2+} είναι ότι σε αυτές μπορούν να δεσμεύονται ιόντα των λανθανιδίων, και τώρα υπάρχει αυξημένο ενδιαφέρον για την αλληλεπίδραση μεταξύ των πρωτεϊνών και των ιόντων των λανθανιδίων λόγω και της δυνατότητας για την κατασκευή θέσεων δέσμευσης των ιόντων αυτών στις πρωτεΐνες.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η εξέταση 8 πρωτεϊνικών δομών οι οποίες περιέχουν Ln^{3+} σε συνολικά 11 θέσεις δέσμευσης 4, εκ των οποίων αποτελούν θέσεις EF-χειριού³. Όπου οι υποκαταστάτες είναι πρωτεϊνικοί, το 69% αυτών είναι καρβοξυλάτο υποκαταστάτες και η κατανομή τους φαίνεται στο Σχήμα 18.



Σχήμα 18. Κατανομή καρβοξυλάτο υποκαταστατών, ενταγμένων σε Ln^{3+} , σε διάφορους τύπους δευτεροταγούς δομής σε ένα σύνολο πρωτεϊνών. Ο διαχωρισμός γίνεται με βάση τον τύπο του κατάλοιπου και τη δοντικότητα. Mono=μονοδοντικό, Bi=διδοντικό.

Στα σύμπλοκα μικρού μοριακού βάρους η δοντικότητα ενός υποκαταστάτη αποτελεί σημαντικό παράγοντα για τον προσδιορισμό των τάσεων για δέσμευση μεταλλοϊόντων και των γεωμετριών ένταξης. Το ίδιο ισχύει και για τις πρωτεΐνες όπου, για να διαπιστώσουμε εάν ένα συγκεκριμένο κατάλοιπο ή ένας δευτεροταγής δομικός τύπος ευνοεί διδοντική ένταξη, πρέπει να προσδιορισθεί η αναμενόμενη αναλογία μονοδοντικών/διδοντικών υποκαταστατών και οι επιτρεπτοί συνδυασμοί μονοδοντικών και διδοντικών καρβοξυλάτο υποκαταστατών για έναν δεδομένο ΑΕ. Για παράδειγμα, μια θέση δέσμευσης Ca^{2+} μπορεί να περιλαμβάνει 3 καρβοξυλάτο άτομα οξυγόνου προερχόμενα είτε από τρεις μονοδοντικές καρβοξυλάτο ομάδες είτε από μια μονοδοντική και μια

διδοντική. Η αναμενόμενη αναλογία μονοδοντικών/διδοντικών υποκαταστατών για ένα δείγμα τέτοιων θέσεων ένταξης Ca^{2+} είναι 4:1 ενώ για 4 καρβοξυλάτο οξυγόνα η αναλογία είναι 2:1. Σε ένα σύνολο πρωτεϊνών του Ca βρέθηκε ότι η αναλογία μονοδοντικών ασπαραγινικών και γλουταμινικών υποκαταστατών ήταν η αναμενόμενη και αυτό σημαίνει ότι δεν υπάρχει ιδιαίτερη προτίμηση για μονοδοντική ή διδοντική ένταξη από τους υποκαταστάτες αυτούς. Φαίνεται ότι ο τύπος της δευτεροταγούς δομής έχει μεγαλύτερη επίδραση στη δοντικότητα σε σχέση με κάποιο συγκεκριμένο αμινοξύ και οι δομές έλικας και φύλλων ευνοούν τη διδοντική ένταξη σε σχέση με τις δομές στροφών και βρόγχων. Αυτό ακριβώς το φαινόμενο παρατηρείται στις θέσεις ένταξης EF-χειριού.

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι περιπτώσεις όπου είναι διαθέσιμες οι κρυσταλλικές δομές των πρωτεϊνών Ca^{2+} και των ιδίων πρωτεϊνών των Ln^{3+} . Οι ΑΕ των Ln^{3+} είναι μεγαλύτεροι σε σχέση με το Ca^{2+} , όμως η δοντικότητα των καρβοξυλάτο υποκαταστατών δεν μεταβάλλεται και δεν περιέχονται επιπλέον μόρια H_2O ενταγμένα στα Ln^{3+} . Έχει, πάντως, επανειλημμένα προταθεί ότι στις καλώς σχηματισμένες θέσεις των πρωτεϊνών, τα Ln^{3+} έχουν ΑΕ μεγαλύτερους κατά μία μονάδα σε σχέση το Ca^{2+} λόγω της ένταξης ενός επιπλέον μορίου H_2O . Στις πρωτεΐνες των Ln^{3+} παρατηρείται, επιπλέον, εξασθένιση των δεσμών Η σε σχέση με τις πρωτεΐνες του Ca^{2+} . Οι δεσμοί Η μειώνουν το αρνητικό φορτίο που παρέχεται από τις όξινες πλευρικές αλυσίδες των θέσεων δέσμευσης και στις θέσεις των Ln^{3+} μια τέτοια εξασθένιση των δεσμών Η εξηγεί το επιπρόσθετο θετικό τους φορτίο.

Μέχρι σήμερα η συγκριτική δομική ανάλυση της δέσμευσης του Ca^{2+} στις πρωτεΐνες επικεντρώθηκε κυρίως στα δομικά χαρακτηριστικά της ίδιας της πρωτεΐνης παρά στην εσωτερική σφαίρα ένταξης του Ca^{2+} . Μερικοί ερευνητές συσχέτισαν τα δομικά χαρακτηριστικά των πρωτεϊνών με εκείνα της γεωμετρίας της θέσης του ιόντος Ca^{2+} . Μεταξύ αυτών ο Katz⁷, ο οποίος σύγκρινε τη δέσμευση των δισθενών μεταλλικών ιόντων σε πρωτεΐνες και σε μικρά μόρια. Τέτοιες συγκρίσεις έχουν γίνει επανειλημμένα από διάφορες ερευνητικές ομάδες και θα αποτελέσουν στόχο της εργασίας αυτής, βλέπε παρακάτω.

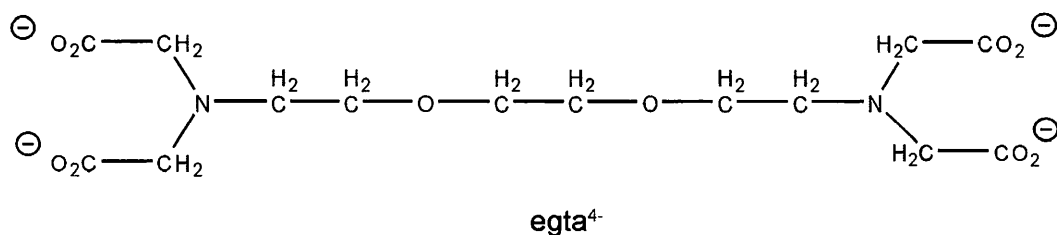
Σε μια από τις τελευταίες εργασίες πάνω στο θέμα αυτό³ έγινε μεταξύ άλλων σύγκριση των δομικών χαρακτηριστικών συμπλόκων Ca^{2+} και Ln^{3+} (Pr^{3+} , Tb^{3+} , Yb^{3+}), μικρού μοριακού βάρους (με συνολικά 394 θέσεις ένταξης), και στον ΠΙΝΑΚΑ V φαίνονται οι αριθμοί ένταξης των παραπάνω μετάλλων με υποκαταστάτες ικανούς να παρέχουν άτομα οξυγόνου. Στα σύμπλοκα του Ca^{2+} με τους μεγαλύτερους αριθμούς ένταξης συνήθως υπάρχουν ενταγμένοι πολυδοντικοί υποκαταστάτες με 3 έως 6 άτομα οξυγόνου παρεχόμενα από ένα απλό μακροκυκλικό υποκαταστάτη. Αντίθετα, στα σύμπλοκα των Ln^{3+} υψηλού ΑΕ, οι υποκαταστάτες δεν είναι πολυδοντικοί, αλλά συνδυασμοί διδοντικών και τριδοντικών. Μια άλλη διαφορά αφορά τα σύμπλοκα μικρού ΑΕ και συγκεκριμένα τα σύμπλοκα των Ln^{3+} φαίνεται να έχουν μεγαλύτερη τάση να σχηματίζουν ΑΕ 3 ή 4 σε σχέση με τα σύμπλοκα του Ca^{2+} . Οι μέσοι αριθμοί ένταξης (ΑΕ) των συμπλόκων Ca^{2+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} και Yb^{3+} είναι

6.9, 8.3, 8.0 και 6.9, αντίστοιχα. Η τάση για μείωση του ΑΕ των παραπάνω Ln³⁺ αποδίδεται στη λανθανιδική συστολή.

ΠΙΝΑΚΑΣ V. Αριθμοί ένταξης (ΑΕ) συμπλόκων Ca²⁺ ή Ln³⁺ μικρού μοριακού βάρους.

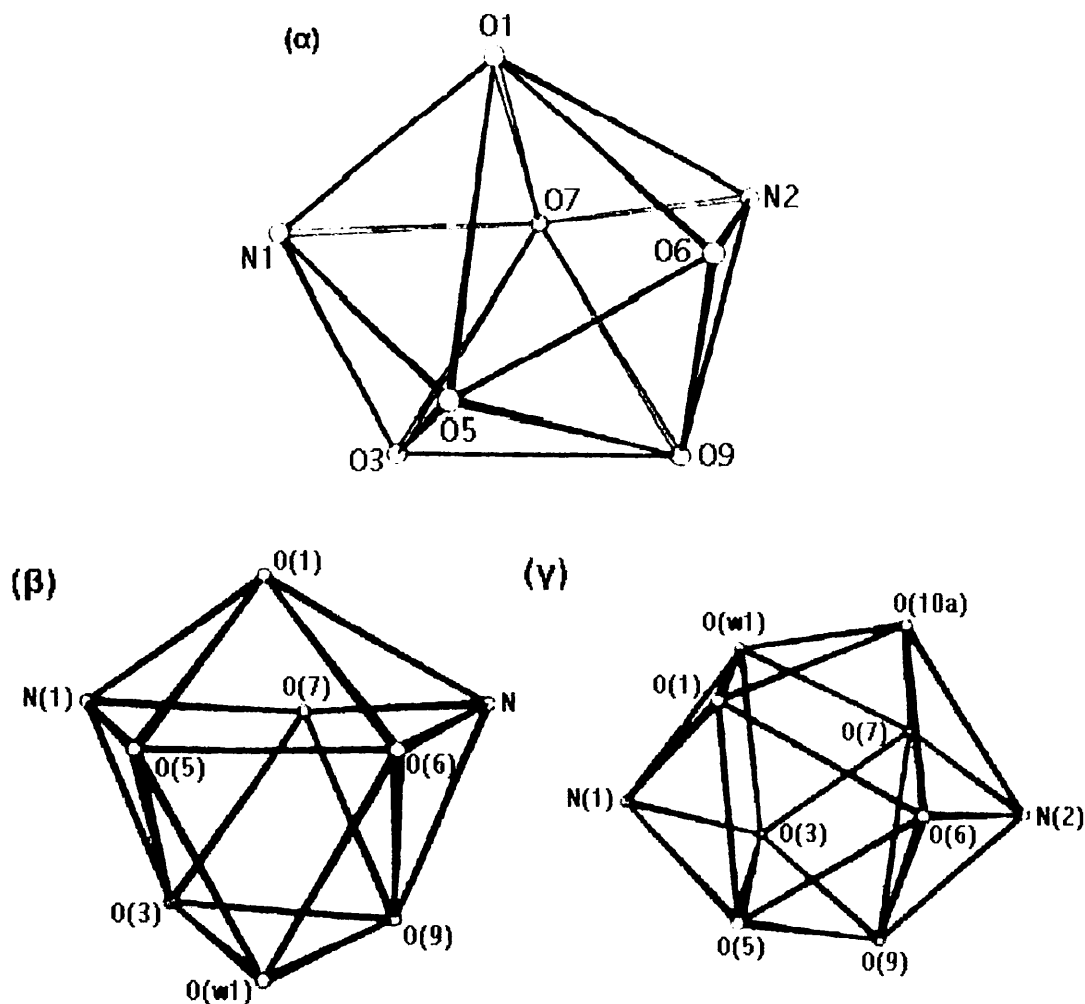
	Αριθμός θέσεων ένταξης	ΑΕ 10	ΑΕ 9	ΑΕ 8	ΑΕ 7	ΑΕ 6	ΑΕ 5,4,3
Ca ²⁺	162	6	5	36	48	62	5
Pr ³⁺	91	18	28	26	9	5	5
Tb ³⁺	46	0	20	19	0	4	3
Yb ³⁺	95	4	12	31	8	17	23

Από τις γνωστότερες ερευνητικές ομάδες που ασχολήθηκαν με τη μελέτη των Ln(III) ως probes του Ca(II) συνθέτοντας και μελετώντας σύμπλοκα μικρού μοριακού βάρους είναι η ομάδα του Anderson^{8,9} όπου προσδιόρισε τις κρυσταλλικές δομές των συμπλόκων ανιόντων [Er(egta)(H₂O)]⁻ και [Nd(egta)(H₂O)]⁻ και τις συνέκρινε με τη δομή του αντιστοίχου συμπλόκου του Ca(II), [Ca(egta)]²⁻. Ο οκταδοντικός υποκαταστάτης egta⁴⁻ είναι πολύ εκλεκτικός ως προς την ένταξή του στο Ca²⁺ σε σχέση με τα αντίστοιχα ιόντα των αλκαλικών γαιών. Δεσμεύει τα ιόντα Ca²⁺ 10⁶ φορές ισχυρότερα σε σχέση με τα ιόντα Mg²⁺ και για τον λόγο αυτό μειώνει δραστικά τη συγκέντρωση των ιόντων Ca²⁺ χωρίς να επηρεαστεί η συγκέντρωση των ιόντων Mg²⁺, μια χρήσιμη ιδιότητα στις βιολογικές μελέτες της λειτουργίας του ασβεστίου. Ταυτόχρονα, η σταθερά σταθερότητας του συμπλόκου [Ca(egta)]²⁻ είναι 10³ φορές μεγαλύτερη από εκείνη των συμπλόκων του Ba²⁺. Στις πρωτεΐνες του Ca²⁺ έχει δειχθεί ότι τα ιόντα Ca²⁺ εντάσσονται πολύ ισχυρότερα σε σχέση με τα ιόντα Ba²⁺ (όπως και τα ιόντα Sr²⁺), ενώ το περιβάλλον ένταξης στις πρωτεΐνες του Ca²⁺ παρουσιάζει ομοιότητες με εκείνον που παρέχεται από τον υποκαταστάτη egta⁴⁻.



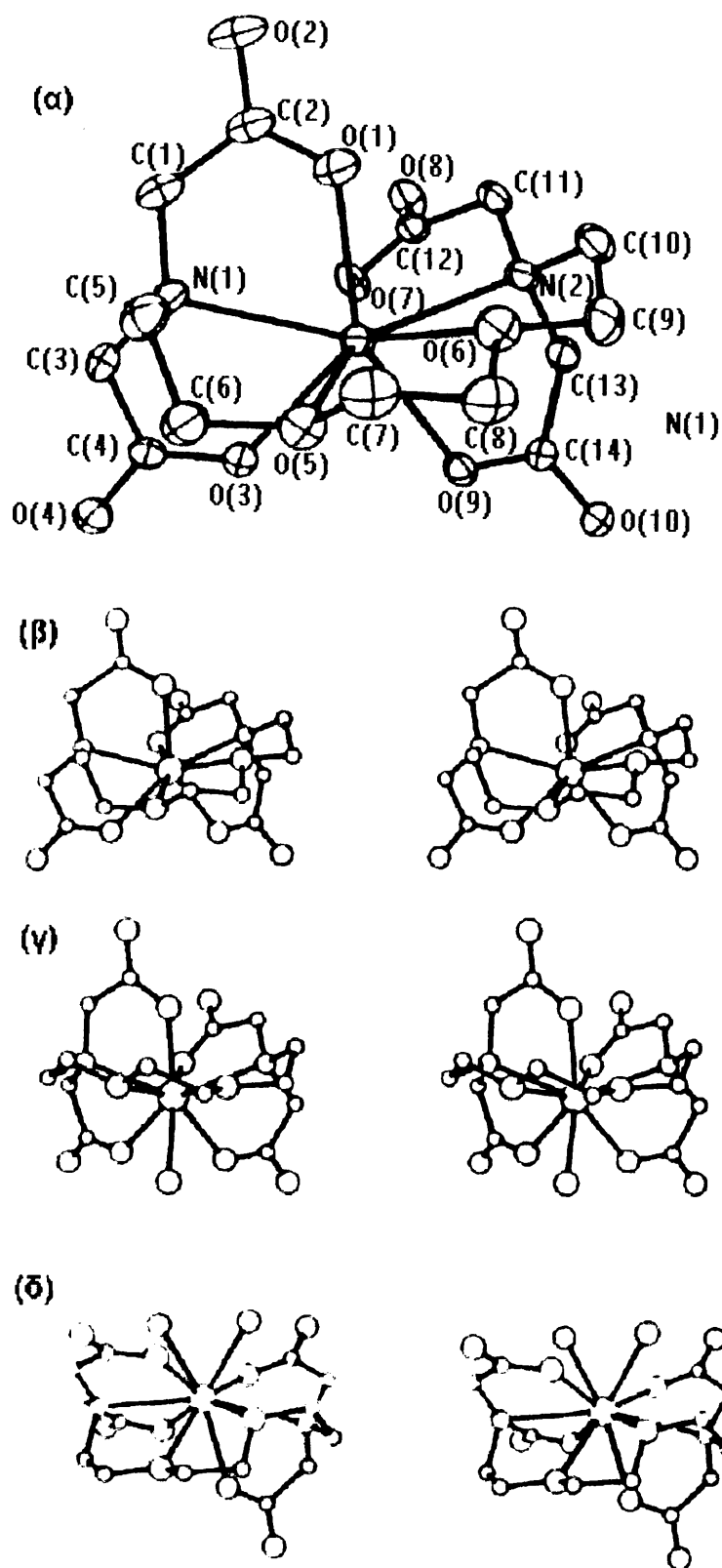
Στα **Σχήματα 19** και **20** φαίνονται, αντίστοιχα, τα πολυέδρα ένταξης γύρω από τα Ca(II), Ln(III), και το αποτέλεσμα της σύγκρισης των τριών συμπλόκων με τον

υποκαταστάτη eg_{t^4} . Κύρια διαφορά αποτελεί η αύξηση του ΑΕ για τα σύμπλοκα των Ln. Ο ΑΕ του συμπλόκου του Ca(II) είναι 8, του Er(III) 9 και του Nd(III) 10. Στο σύμπλοκο του Er(III), σε σύγκριση με εκείνο του Ca(II), ο αριθμός ένταξης συμπληρώνεται από ένα μόριο H_2O , ενώ στο σύμπλοκο του Nd(III) από ένα μόριο H_2O και από ένα καρβοξυλάτο Ο γειτονικού συμπλόκου ανιόντος.



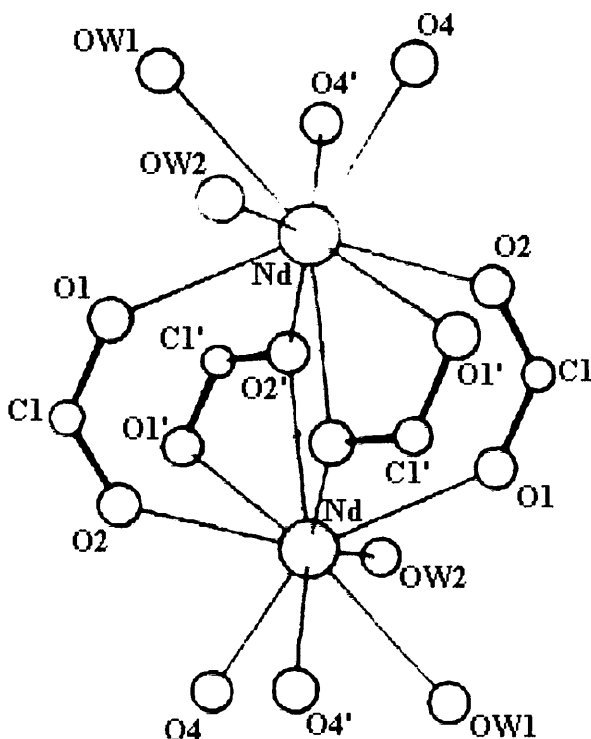
Σχήμα 19. (α) Το δωδεκάεδρο που σχηματίζουν τα άτομα του υποκαταστάτη γύρω από το Ca^{II} , (β) και (γ) τα πολυέδρα ένταξης γύρω από τα Er^{III} και Nd^{III} , αντίστοιχα στα σύμπλοκα με τον υποκαταστάτη eg_{t^4} .

Αρκετή, επίσης, ερευνητική εργασία έχει πραγματοποιηθεί σε ανάλογα συστήματα που αφορούν υποκαταστάτες μικρών πεπτιδίων ή αμινοξέων από την Legendziewicz^{10,11}. Η αντίδραση του υπερχλωρικού άλατος του Nd^{3+} με τη διγλυκίνη έδωσε το σύμπλοκο κατιονικό πολυμερές μιας διάστασης $[Nd(Gly-Gly)_2(H_2O)_2](ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$. Τα κατιόντα βρίσκονται σε ζεύγη και γεφυρώνονται από



Σχήμα 20. (α) Σύμπλοκο αναφοράς με το σύστημα αρίθμησης και οι δομές των συμπλόκων ανιόντων (β) $[Ca(egta)]^{2-}$, (γ) $[Er(egta)(H_2O)]^-$ και (δ) $[Nd(egta)(H_2O)]^-$.

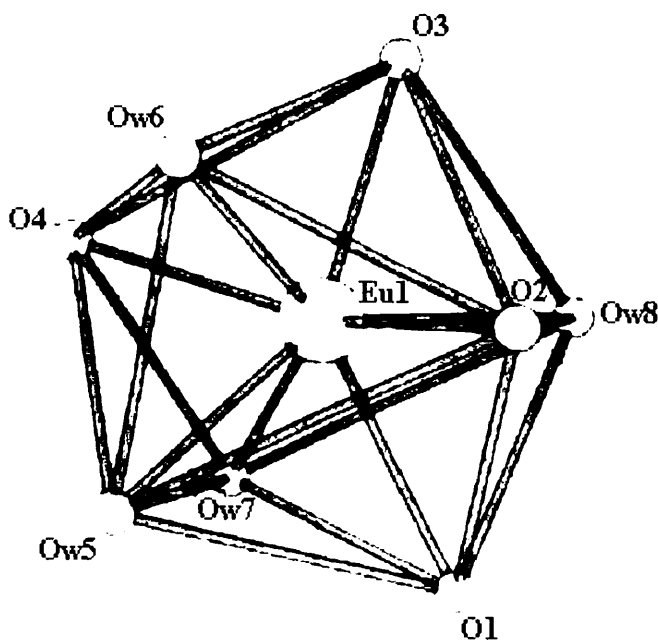
δύο διδοντικές και δύο τριδοντικές καρβοξυλομάδες, ενώ η σφαίρα ένταξης σε κάθε ιόν Nd^{3+} αποτελείται από πέντε καρβοξυλάτο O και ο $\text{AE}=9$ συμπληρώνεται από δύο καρβονυλικά πεπτιδικά άτομα O και δύο άτομα O από μόρια H_2O (Σχήμα 21). Ο AE στο αντίστοιχο σύμπλοκο του Ca(II) είναι 6.



Σχήμα 21. Η ένταξη γύρω από το ζεύγος των τρισθενών κατιόντων του Nd(III) στο σύμπλοκο $[\text{Nd}(\text{Gly-Gly})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ο Αρανα¹² μελέτησε την αλληλεπίδραση του μικρότερου, σε σχέση με το Nd , λανθανιδίου, Eu , με την τριγλυκίνη. Η κρυσταλλική δομή του σχηματιζόμενου συμπλόκου $[\text{Eu}(\text{Gly-Gly-Gly})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ έδειξε ότι ο AE του συμπλόκου είναι 8 και στο Eu^{3+} εντάσσονται τέσσερα O από τρεις διαφορετικές πεπτιδικές μονάδες και τέσσερα O από μόρια H_2O (Σχήμα 22). Η καρβοξυλάτο ομάδα του τριπεπτιδίου γεφυρώνει δύο μεταλλικά ιόντα και τα δύο πεπτιδικά οξυγόνα εντάσσονται σε ένα τρίτο μεταλλικό ιόν σχηματίζοντας πολυμερές. Η δομή του συμπλόκου διαφέρει από κάθε άλλη δομή της τριγλυκίνης με μεταλλικά ιόντα. Στο αντίστοιχο σύμπλοκο του ασβεστίου, $[\text{Ca}(\text{Gly-Gly-Gly})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ο AE του Ca(II) είναι 9 και στο ιόν Ca^{2+} εντάσσονται επτά άτομα O από τέσσερα διαφορετικά πεπτιδικά μόρια και δύο μόρια H_2O . Κύρια δομική διαφορά μεταξύ των δύο συμπλόκων είναι ότι η καρβοξυλάτο ομάδα του τριπεπτιδίου εντάσσεται χηλικά στο Ca(II) και τα “καρβονύλια” γεφυρώνουν δύο ιόντα Ca , ενώ στο σύμπλοκο του Eu(III) η καρβοξυλάτο

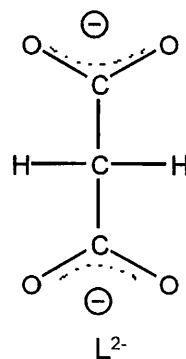
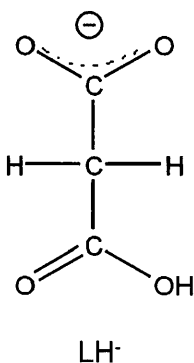
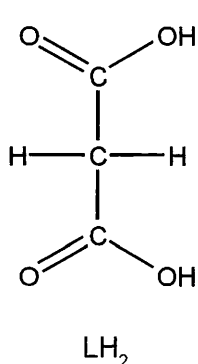
ομάδα γεφυρώνει δύο διαφορετικά ιόντα ευρωπίου και οι “καρβονυλομάδες” εντάσσονται χηλικά σε ένα άλλο ιόν ευρωπίου. Η όλη εικόνα των δύο δομών δημιουργεί αμφισβητήσεις για την υπόθεση του ισομορφισμού μεταξύ των συμπλόκων του Ca(II) και των Ln(III).

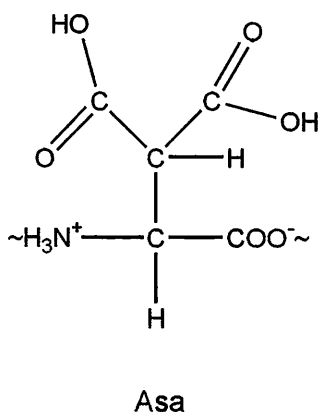
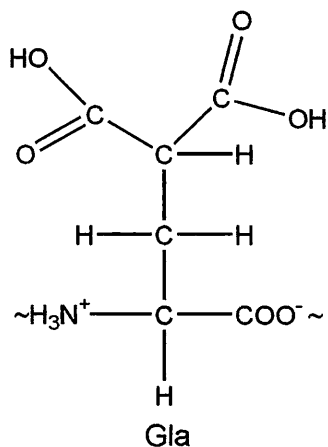


Σχήμα 22. Το πολύεδρο ένταξης γύρω από το Eu(III) στο σύμπλοκο [Eu(Gly-Gly-Gly)(H₂O)₄](ClO₄)₃·H₂O.

Τον τελευταίο καιρό, στο Εργαστήριό μας, έχουν πραγματοποιηθεί προσπάθειες όσον αφορά την συγκριτική μελέτη της χημείας ένταξης των Ln(III) και του Ca(II) με υποκαταστάτες που περιέχουν αμιδική και καρβοξυλάτο ομάδες. Η αμιδική ομάδα μοντελοποιεί τον πεπτιδικό δεσμό στον πρωτεϊνικό σκελετό και η καρβοξυλάτο ομάδα μοντελοποιεί τις πλευρικές γλουταμινικές και ασπαραγινικές αλυσίδες. Οι δύο παραπάνω ομάδες συμμετέχουν ταυτόχρονα στη σφαίρα ένταξης αρκετών κρυσταλλογραφικώς χαρακτηρισμένων βιομορίων του Ca(II). Ένα τέτοιο βιομόριο είναι η α-αμυλάση.

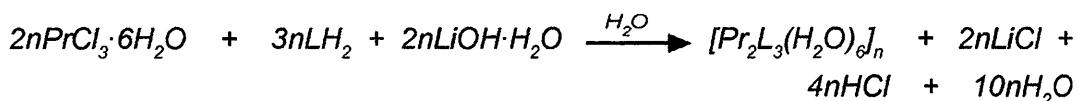
Ως υποκαταστάτες έχουν μέχρι στιγμής χρησιμοποιηθεί το μηλονάτο(-2) διανιόν καθώς και διάφορα διπεπτίδια. Το μηλονικό οξύ (LH₂) είναι δικαρβοξυλικό και η μελέτη των αλληλεπιδράσεων του Ca²⁺ με δικαρβοξυλάτο ομάδες παρουσιάζει



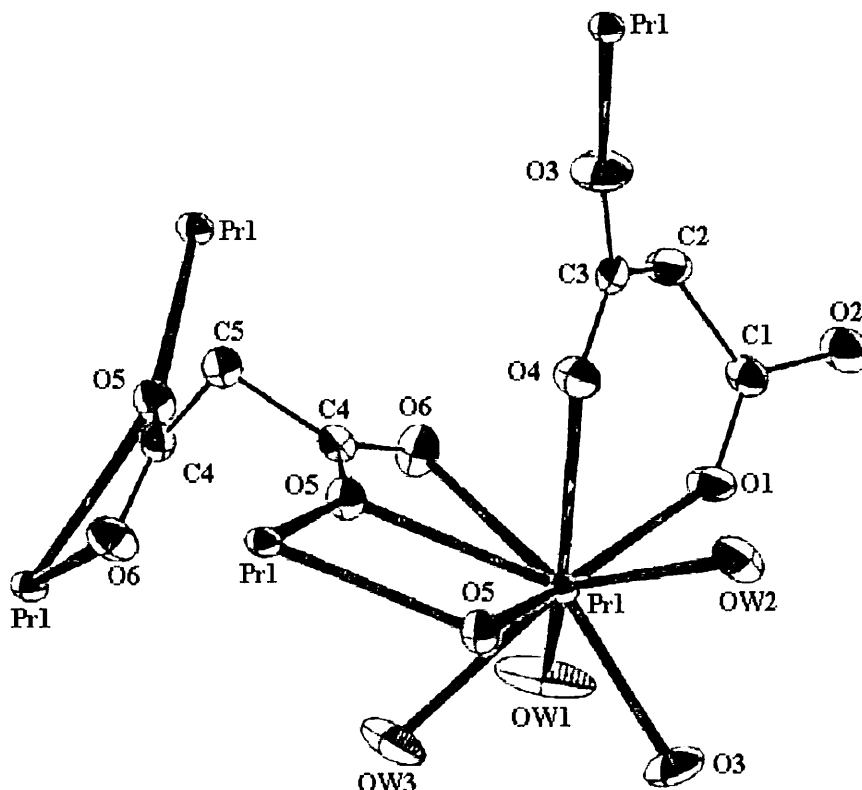


μεγάλη βιολογική σημασία επειδή τέτοιες αλληλεπιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε εξωκυτταρικές πρωτεΐνες του Ca^{2+} που σχετίζονται με την πήξη του αίματος, και την ανάπτυξη και διατήρηση του σκελετικού ιστού. Οι πρωτεΐνες αυτές έχουν πλευρικές αλυσίδες των τροποποιημένων αμινοξέων γ-καρβοξυγλουταμινικό (Gla) και β-καρβοξυασπαραγινικό (Asa) που περιέχουν δύο καρβοξυλάτο ομάδες ανά πλευρική αλυσίδα. Τα τροποποιημένα αυτά αμινοξέα έχουν σχεδιαστεί από τη Φύση και παίζουν το ρόλο “ειδικών” βιολογικών υποκαταστατών για το Ca^{2+} . Πιστεύεται ότι ο ρόλος τους είναι να συμπλοκοποιούν εκλεκτικά το Ca^{2+} παρουσία του Mg^{2+} . Συχνά συναντώνται περισσότερα από 10 κατάλοιπα Gla στα πρώτα 40 αμινοξέα των πρωτεϊνών που σχετίζονται με την πήξη του αίματος και τη δομή των οστών, δεσμεύοντας ιόντα Ca^{2+} . Σε μια πρωτεΐνη που περιέχει Gla ή Asa, η παρουσία των δύο καρβοξυλάτο ομάδων δίνει τη δυνατότητα για την ύπαρξη πολλών τρόπων συμπλοκοποίησης. Κάθε μια από τις δύο καρβοξυλάτο ομάδες του καταλοίπου Gla είναι σε θέση να παρέχει ένα άτομο O σε ένα ιόν Ca^{2+} , ενώ τα υπόλοιπα καρβοξυλάτο άτομα O μπορούν να αλληλεπιδρούν με γειτονικά ιόντα Ca^{2+} . Έτσι, το Gla μπορεί να αποτελεί περιοχή μιας θέσης δέσμευσης αρκετών μεταλλικών ιόντων στη μορφή ενός “cluster Ca^{2+} ” παρά να δρα ως τριδοντικός ή τετραδοντικός υποκαταστάτης σε μια απλή θέση δέσμευσης μετάλλου. Το μηλονικό οξύ μοντελοποιεί τις πλευρικές αλυσίδες των τροποποιημένων αυτών αμινοξέων. Επειδή οι τρόποι συμπλοκοποίησης των τροποποιημένων αμινοξέων με το Ca^{2+} είναι μεγάλης σημασίας για τη μηχανιστική διεκρίνιση του ρόλου τους στις αντίστοιχες πρωτεΐνες, η μελέτη των αλληλεπιδράσεών τους με Ln(III) είναι καθοριστικής σημασίας.

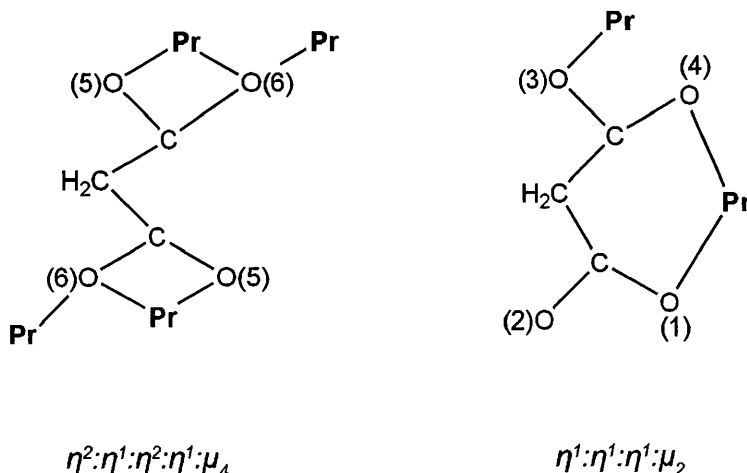
Με αντιδράσεις του μηλονικού οξέος με τα άλατα (και οξείδια) του Pr(III) σχηματίστηκαν τα σύμπλοκα $[\text{Pr}_2\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})_{6n}]$, $[\text{PrL}_3(\text{H}_2\text{O})_{6n}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ και $[\text{PrClL}(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. Το $[\text{Pr}_2\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})_{6n}]$ παρασκευάζεται σε pH~5 σύμφωνα με την χημική εξίσωση:



Είναι πολυμερές τριών διαστάσεων (3D) με ΑΕ 9 (Σχήμα 23). Το πολυέδρο ένταξης γύρω από το Pr^{III} περιγράφεται ως παραμορφωμένο επιστεγασμένο τετραγωνικό αντίπρισμα με το άτομο O(5) να αποτελεί το "capping" άτομο. Υπάρχουν δύο ανεξάρτητοι μηλονάτο(-2) υποκαταστάτες, οι τρόποι συμπλοκοποίησης των οποίων φαίνονται στο Σχήμα 24. Το ένα μηλονάτο(-2) ιόν συμπεριφέρεται ως η²:η¹:η²:η¹:μ₄ υποκαταστάτης, ενώ το άλλο [εκείνο που περιλαμβάνει το οξυγόνα O(1), O(2), O(3) και O(4)] ως η¹:η¹:η¹:μ₂ υποκαταστάτης.

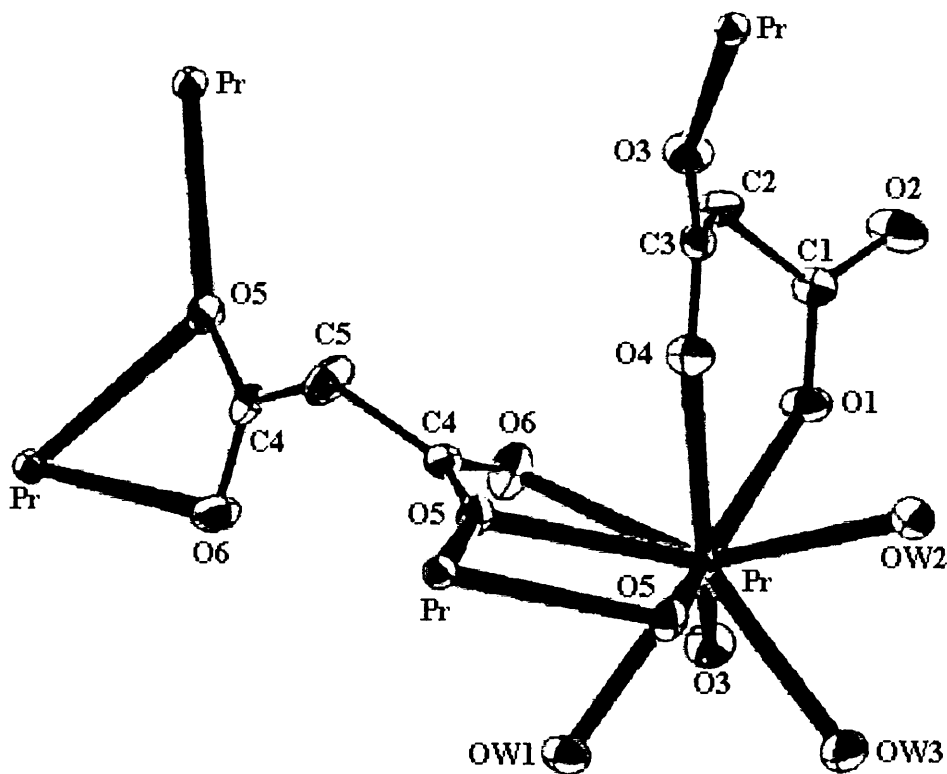


Σχήμα 23. Μέρος της πολυμερούς δομής του συμπλόκου [Pr₂L₃(H₂O)₆]_n.

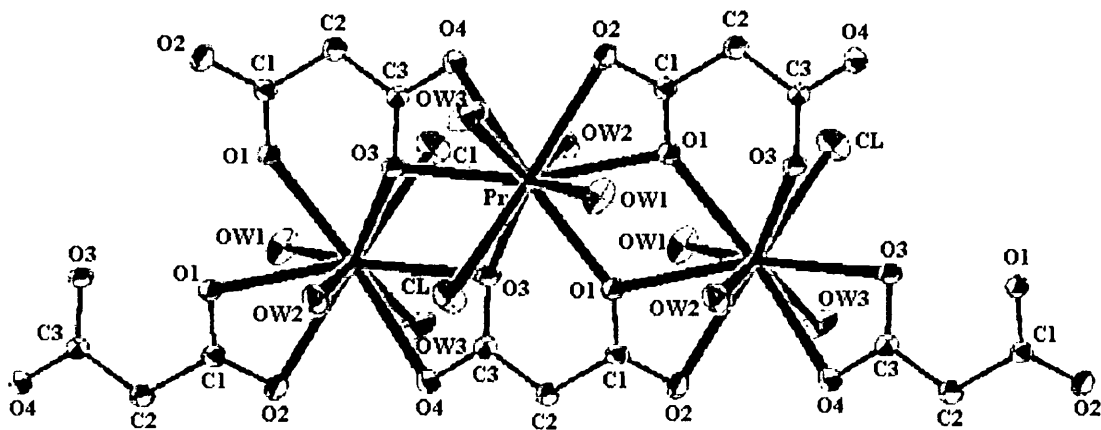


Σχήμα 24. Οι τρόποι συμπλοκοποίησης των δύο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητων ιόντων L²⁻ στο σύμπλοκο [Pr₂L₃(H₂O)₆]_n.

Παρόμοια είναι η μοριακή δομή του 3D συμπλόκου $[Pr_2L_3(H_2O)_6]_n \cdot 2nH_2O$ (Σχήμα 25) με τους ίδιους τρόπους συμπλοκοποίησης των δύο κρυσταλλογραφικά ανεξάρτητων μηλονάτο(-2) υποκαταστατών (το σύμπλοκο παρασκευάστηκε με ανακρυστάλλωση σε χαμηλό pH~4).

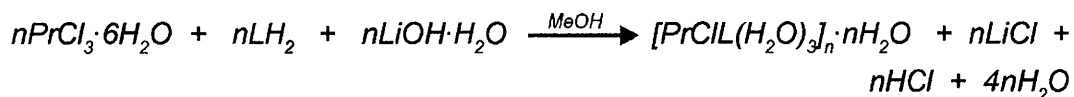


Σχήμα 25. Μέρος της πολυμερούς δομής του συμπλόκου $[Pr_2L_3(H_2O)_6]_n \cdot 2nH_2O$.

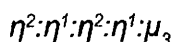
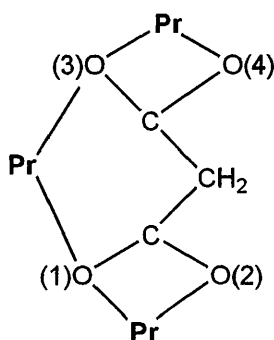


Σχήμα 26. Μέρος της πολυμερούς δομής του συμπλόκου $[PrCIL(H_2O)_3]_n \cdot nH_2O$.

Το σύμπλοκο $[PrClL(H_2O)_3]_n \cdot nH_2O$ παρασκευάστηκε σύμφωνα με την αντίδραση:



Είναι πολυμερές 1D και το ιόν Pr^{III} είναι δεκαενταγμένο (**Σχήμα 26**). Τα άτομα δότες είναι τρία O από τα τρία τερματικά μόρια H_2O , ένα τερματικό Cl^- και έξι καρβοξυλάτο O. Το μηλονάτο(-2) ιόν συμπεριφέρεται ως $\eta^2:\eta^1:\eta^2:\eta^1:\mu_3$ υποκαταστάτης (**Σχήμα 27**).



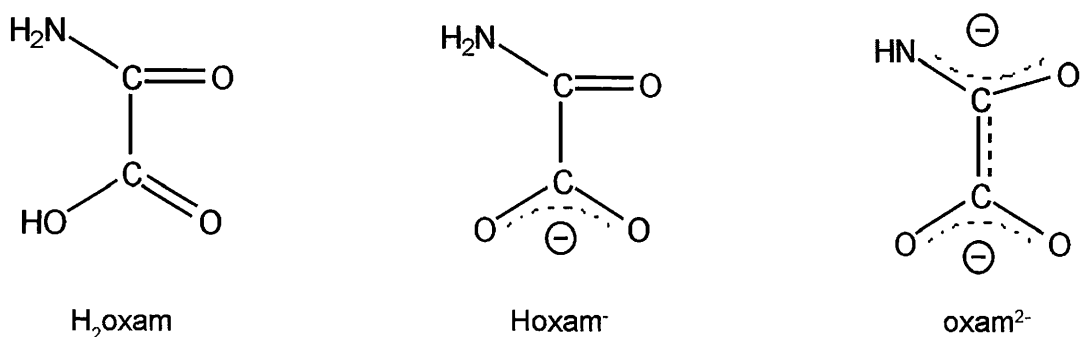
Σχήμα 27. Ο τρόπος συμπλοκοποίησης του μηλοναμάτο(-2) ιόντος στο σύμπλοκο $[PrClL(H_2O)_3]_n \cdot nH_2O$.

Από τη σύγκριση των δομών των παραπάνω κρυσταλλογραφικώς χαρακτηρισμένων συμπλόκων του $Pr(III)$ με τις δομές των αντιστοίχων κρυσταλλογραφικά χαρακτηρισμένων συμπλόκων του ασβεστίου (από την ανασκόπηση της βιβλιογραφίας) διαπιστώθηκε ότι τα $Ln(III)$ στα σύμπλοκά τους με τον υποκαταστάτη L^{2-} έχουν, γενικά, μεγαλύτερους ΑΕ (8-10) απ’ ό,τι το ασβέστιο (7 και 8). Οι τρόποι συμπλοκοποίησης του L^{2-} με τα $Ln(III)$ είναι τελείως διαφορετικοί από αυτούς στα σύμπλοκα του $Ca(II)$. Όπως διαπιστώθηκε και από τις ήδη αναφερθείσες ερευνητικές ομάδες, η χημεία ένταξης μικρών υποκαταστατών με ομάδες-δότες βιολογικής σημασίας με το $Ca(II)$ είναι τελείως διαφορετική από αυτή με τα $Ln(III)$.

E. Η ΧΗΜΕΙΑ ΕΝΤΑΞΗΣ ΤΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ $H_2NCO(CH_2)_xCOOH$ ($x=0,1,2$)

Επειδή η παρούσα Διατριβή πραγματεύεται σύμπλοκα του Ca(II) και των Ln(III) με τον μηλοναμάτο(-1) και τον σουκιναμάτο(-1) υποκαταστάτη, θεωρούμε σκόπιμο να κάνουμε σε αυτό το κεφάλαιο μια βιβλιογραφική επισκόπηση για τη χημεία ένταξης αυτών των υποκαταστατών, καθώς και για τις σύμπλοκες ενώσεις του συγγενούς οξαμάτο ιόντος.

Τα τελευταία 15 χρόνια υπάρχει έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον για τη χημεία ένταξης του μονοανιόντος($Hoxam^-$) και του διανιόντος($oxam^{2-}$) του οξαμικού οξέος(H_2oxam). Οι συντακτικοί τύποι του οξαμικού οξέος και των ανιόντων του φαίνονται στο **Σχήμα 28**. Εξίσου μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει και η χημεία



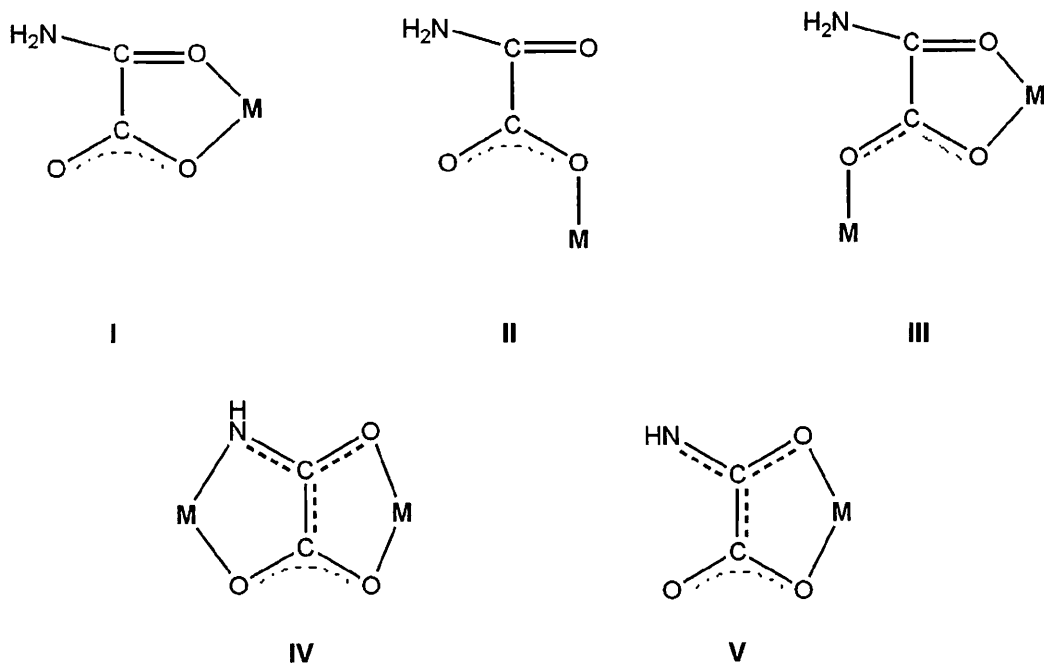
Σχήμα 28. Οι συντακτικοί τύποι των H_2oxam , $Hoxam^-$ και $oxam^{2-}$.

ένταξης των ανιόντων των υποκατεστημένων (με ομάδες-δότες ζευγών ηλεκτρονίων) παραγώγων του οξαμικού οξέος.

Η έρευνα στον τομέα αυτό ποικίλει από την επίλυση καθαρά χημικών¹³⁻¹⁷ και φασματοσκοπικών¹⁸⁻¹⁹ προβλημάτων, έως την πρόσφατη ανάπτυξη των πεδίων της ετερομεταλλικής χημείας²⁰⁻²¹, του μοριακού μαγνητισμού²²⁻²³ και της χημείας των νέων υλικών²⁴. Επίσης, το ιόν $Hoxam^-$ είναι ένα εξαιρετικό "οικοδομικό υλικό" (building block) για τη δημιουργία υπερμοριακών δομών στο διεπιστημονικό πεδίο της Κρυσταλλικής Μηχανικής (Crystal Engineering).

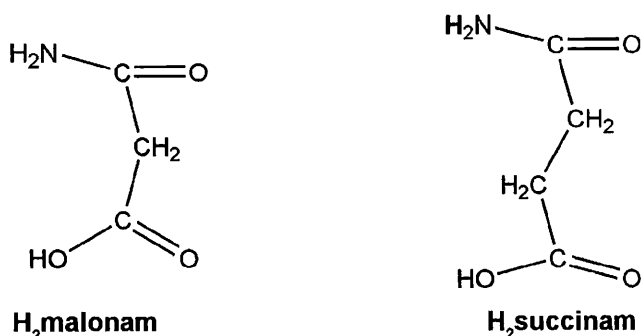
Με τη βοήθεια της κρυσταλλογραφίας ακτίνων Χ έχει διαπιστωθεί ότι το ιόν $Hoxam^-$ εντάσσεται κυρίως ως διδοντικός χηλικός υποκαταστάτης με άτομα-δότες ένα από τα καρβοξυλάτο οξυγόνα και το αμιδικό οξυγόνο^{13,26-29}. Αυτός ο τρόπος ένταξης του $Hoxam^-$ έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό πενταμελούς χηλικού δακτυλίου (I, **Σχήμα 29**). Επίσης, το $Hoxam^-$ συμπεριφέρεται ως μονοδοντικός O-καρβοξυλάτο υποκαταστάτης¹³ (**Σχήμα 29, II**) και ως μ_2 τριδοντικός γεφυρωτικός υποκαταστάτης³⁰ χρησιμοποιώντας και τα τρία άτομα O (**Σχήμα 29, III**). Υπάρχουν μόνο δύο κρυσταλλογραφικά χαρακτηρισμένα σύμπλοκα του $oxam^{2-}$. Στο σύμπλοκο $[Pr(oxam)_{1,5}(H_2O)_3]_n \cdot 2.75nH_2O$, το διανιόν $oxam^{2-}$ συμπεριφέρεται ως O(καρβοξυλάτο),O(αμιδικό)/N,O(καρβοξυλάτο) δις-διδοντικός

γεφυρωτικός υποκαταστάτης (Σχήμα 29, IV)³¹. Στο σύμπλοκο $[Cu(oxam)(phen)(H_2O)] \cdot H_2O$, ο οξαμάτο(-2) υποκαταστάτης εντάσσεται διδοντικά χηλικά με άτομα-δότες το αμιδικό οξυγόνο και ένα καρβοξυλάτο οξυγόνο (Σχήμα 29, V)³². Άλλοι τρόποι ένταξης των $Hoxam^-$ και $oxam^{2-}$ έχουν προταθεί με βάση δονητικά (IR, Raman) φάσματα³³⁻⁴¹.



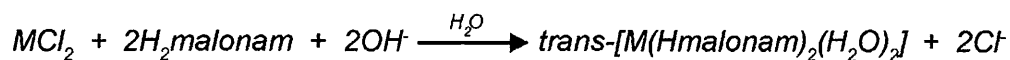
Σχήμα 29. Οι κρυσταλλογραφικά διαπιστωμένοι τρόποι ένταξης των υποκαταστατών $Hoxam^-$ και $oxam^{2-}$.

Σε αντίθεση με τη χημεία ένταξης του H_2oxam , η χημεία ένταξης του μηλοναμικού οξέος (Σχήμα 30) έχει μελετηθεί ελάχιστα, παρόλο που η παρουσία της $-CH_2-$ τροποποιεί το μέγεθος των χηλικών δακτυλίων των ανιονικών μορφών του και δίνει μεγαλύτερη “ευλυγισία” (flexibility) στον υποκαταστάτη, με συνέπεια να αναμένεται διαφορετική συμπεριφορά σε σχέση με τους οξαμάτο υποκαταστάτες.

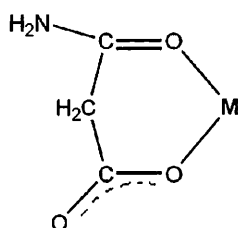


Σχήμα 30. Οι συντακτικοί τύποι του μηλοναμικού οξέος ($H_2malonam$) και του σουκιναμικού οξέος ($H_2succinam$).

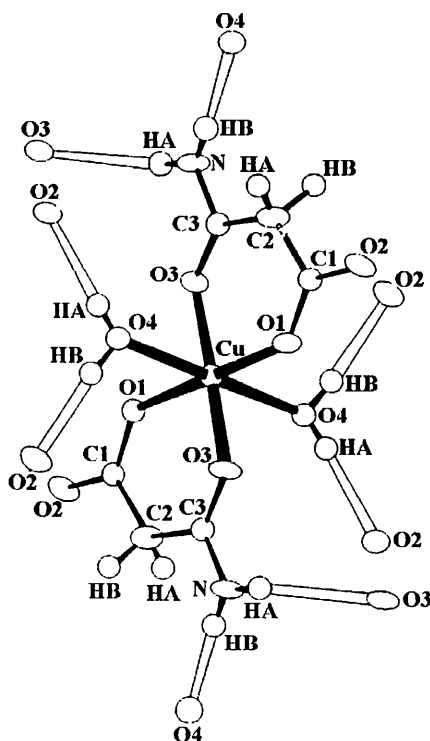
Οι αντιδράσεις αλάτων των 3d δισθενών μεταλλοϊόντων με $H_2malonam$ σε $pH \sim 6$ έδωσαν τα σύμπλοκα $trans-[M(Hmalonam)_2(H_2O)_2]$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$):



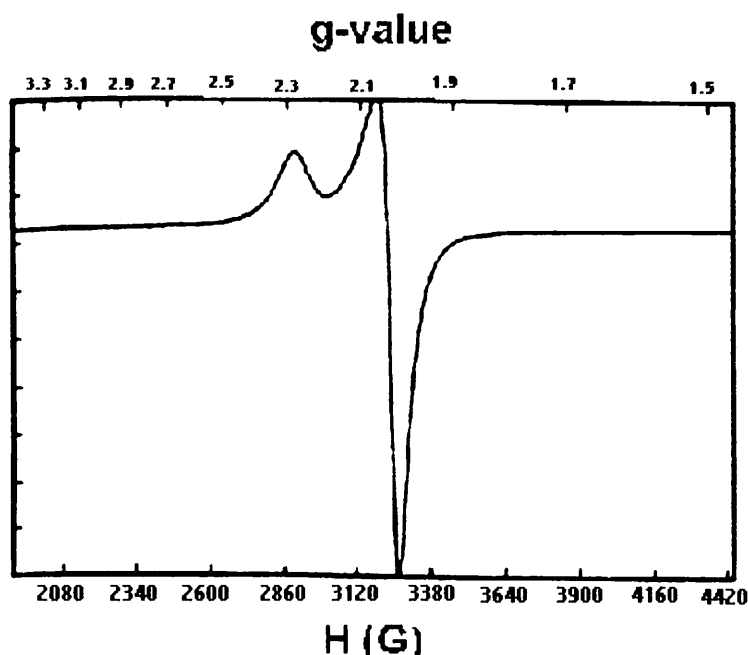
Οι δομές των συμπλόκων του $Cu(II)$ και του $Zn(II)$ προσδιορίστηκαν με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ μονοκρυστάλλου η οποία αποκάλυψε⁴² ότι τα σύμπλοκα είναι οκταεδρικά κεντροσυμμετρικά μονομερή και ότι το ιόν $Hmalonam^-$ συμπεριφέρεται ως διδοντικός χηλικός υποκαταστάτης με άτομα-δότες το αμιδικό οξυγόνο και ένα καρβοξυλάτο οξυγόνο (Σχήμα 31). Η δομή του συμπλόκου $trans-[Cu(Hmalonam)_2(H_2O)_2]$ φαίνεται στο Σχήμα 32. Το φάσμα EPR του συμπλόκου στους 17.5 K (Σχήμα 33) υποδεικνύει ότι η θεμελιώδης κατάσταση του μορίου είναι η $d_{x^2-y^2}$.



Σχήμα 31. Ο κρυσταλλογραφικά διαπιστωμένος τρόπος ένταξης του μονοανιόντος ($Hmalonam^-$) του μηλοναμικού οξέος.

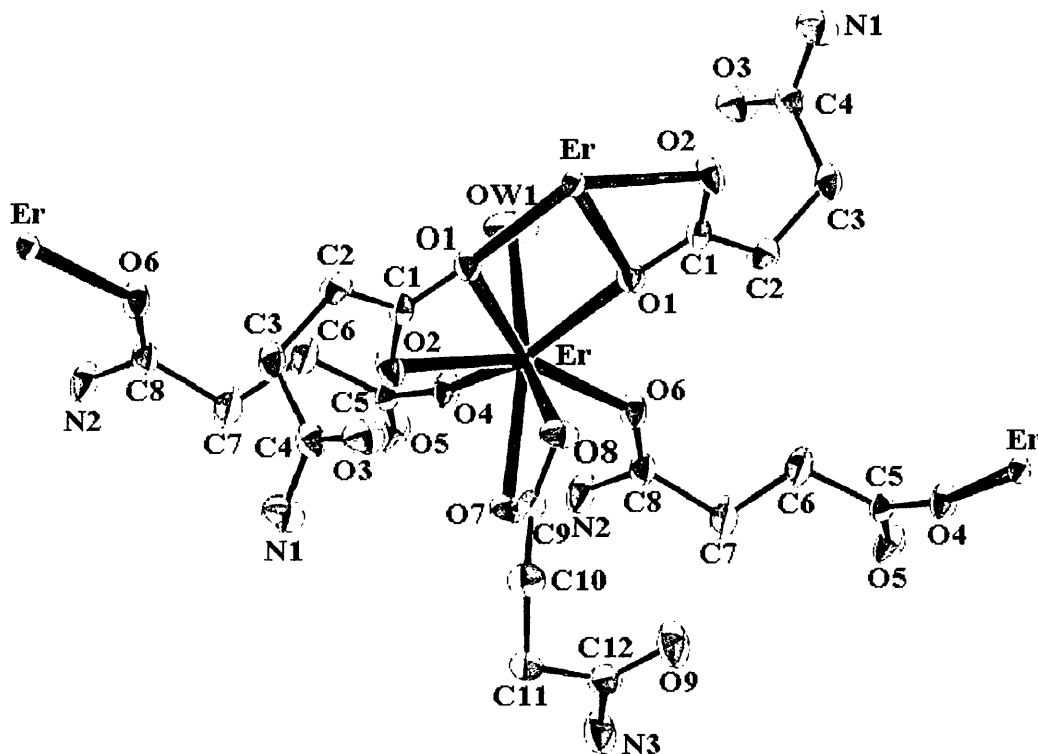


Σχήμα 32. Διάγραμμα ORTEP του συμπλόκου $trans-[Cu(Hmalonam)_2(H_2O)_2]$. Η ίδια αρίθμηση χρησιμοποιείται για τα άτομα που προκύπτουν από τη διεργασία συμμετρίας. Οι ανοικτοί δεσμοί υποδηλώνουν δεσμούς H.



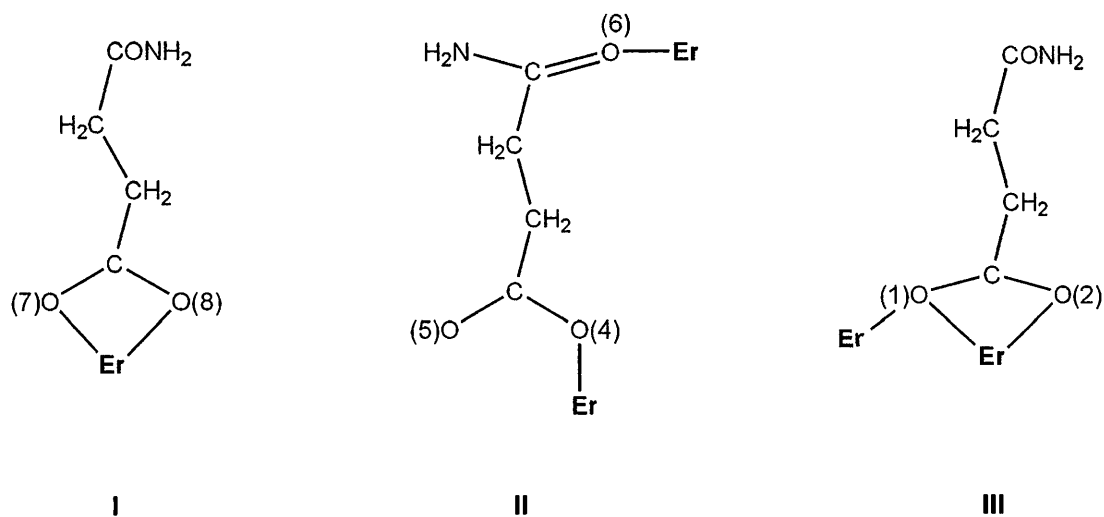
Σχήμα 33. Το φάσμα EPR του συμπλόκου $trans-[Cu(malonam)_2(H_2O)_2]$ στις συχνότητες της περιοχής X.

Η χημεία ένταξης του σουκιναμικού οξέος ($H_2succinam$, Σχήμα 30), που είναι το $n=2$ μέλος της οικογένειας των μονοαμιδίων $H_2NCO(CH_2)_nCOOH$, δεν έχει



Σχήμα 34. Μέρος της πολυμερούς δομής του συμπλόκου $[Er(Hsuccinam)_3(H_2O)]_n$ στο οποίο διακρίνονται τρία(3) ιόντα Er^{III} .

προσελκύσει σχεδόν καθόλου το ενδιαφέρον των ερευνητών. Εξαιρέση αποτελεί το σύμπλοκο $[\text{Er}(\text{Hsuccinam})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$ που είναι πολυμερές ένταξης μιας διάστασης (1D)⁴³. Μέρος της πολυμερούς δομής φαίνεται στο Σχήμα 34. Ο αριθμός ένταξης του ερβίου(III) είναι οκτώ(8). Οι τρεις σουκιναμάτο(-1) υποκαταστάτες υιοθετούν τρεις διαφορετικούς τρόπους ένταξης (I, II, III, βλέπε Σχήμα 35).



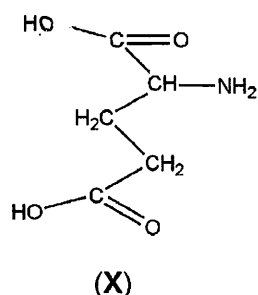
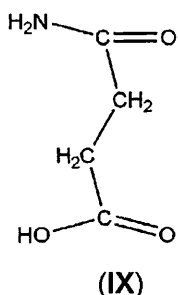
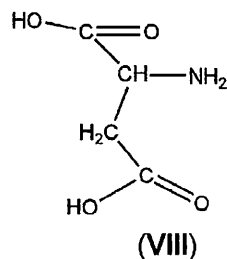
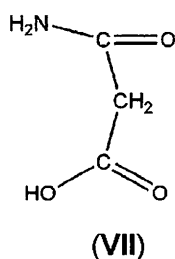
Σχήμα 35. Οι τρεις διαφορετικοί τρόποι ένταξης των ιόντων Hsuccinam^- στο πολυμερές σύμπλοκο $[\text{Er}(\text{Hsuccinam})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$.

II. ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Όπως αναφέρθηκε λεπτομερώς στο υποκεφάλαιο Δ1, ένα σημαντικό πρόβλημα που αντιμετωπίζουν οι ερευνητές που πραγματοποιούν λεπτομερείς βιοχημικές μελέτες για το Ca^{2+} σχετίζεται με τη “φασματοσκοπική σιωπή” του. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος οι ερευνητές χρησιμοποιούν τα τρισθενή λανθανίδια, Ln(III) , ως φασματοσκοπικά ενεργούς “διερευνητές” (probes) για τη συλλογή δομικών και μηχανιστικών πληροφοριών που αφορούν τα βιομόρια του Ca^{2+} . Για να έχει διαγνωστικά αξία αυτή η μεθοδολογία, η αντικατάσταση αυτή πρέπει να είναι ισοδομική. Τελευταία, όμως, έχουν πληθύνει τα παραδείγματα μη διατήρησης της ισοδομικότητας.

Ο βασικός στόχος της εργασίας μας είναι η συμβολή στην απάντηση του ερωτήματος της διατήρησης ή μη της ισοδομικότητας κατά την αντικατάσταση του Ca(II) από τα Ln(III) για τη δομική και μηχανιστική μελέτη βιομορίων που περιέχουν ασβέστιο. Η απόλυτα σωστή απάντηση σε αυτό το ερώτημα μπορεί να δοθεί μόνο με την κρυσταλλογραφική επίλυση των δομών του βιομορίου του Ca(II) και αυτού που προκύπτει από την αντικατάστασή του με κάποιο Ln(III) . Αυτή η διαδικασία είναι, όμως, εφικτή σε ελάχιστες περιπτώσεις. Η δική μας *βιοανόργανη προσέγγιση* στο θέμα αυτό (βλέπε υποκεφάλαιο Δ2) τη συγκριτική μελέτη της χημείας ένταξης (coordination chemistry) των Ln(III) και του Ca(II) με μικρούς υποκαταστάτες που έχουν ομάδες-δότες, π.χ. καρβοξυλάτο ομάδες, πεπτιδικούς δεσμούς κ.τ.λ., που απαντώνται στην περιοχή δέσμησης του Ca^{2+} στα βιομόρια (πρωτεΐνες).

Στα πλαίσια του παραπάνω στόχου επιλέξαμε να χρησιμοποιήσουμε τα μονοανιόντα του μηλοναμικού οξέος ($\text{H}_2\text{malonam}$, Σχήμα 30) και του σουκιναμικού οξέος ($\text{H}_2\text{succinam}$) ως υποκαταστάτες στη μελέτη της συγκριτικής χημείας ένταξης των Ca(II) και Ln(III) . Το Hmalonam^- μοντελοποιεί ικανοποιητικά το ασπαραγινικό κατάλοιπο (Asp) στις πρωτεΐνες και το Hsuccinam^- μοντελοποιεί ικανοποιητικά το γλουταμινικό κατάλοιπο (Glu). Παρακάτω φαίνεται η δομική ομοιότητα των $\text{Hmalonam}^-/\text{Asp}$ (VII, VIII) και $\text{Hsuccinam}^-/\text{Glu}$ (IX, X).



Οι πλευρικές αλυσίδες $-\text{CH}_2\text{COO}^-$ και $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ των Asp και Glu υπάρχουν στους υποκαταστάτες Hmalonam⁻ και Hsuccinam⁻, αντίστοιχα, ενώ οι πεπτιδικοί δεσμοί που σχηματίζουν τα Asp και Glu κατά μήκος του πρωτεϊνικού σκελετού μπορεί να θεωρηθεί ότι μοντελοποιούνται από την πρωτοταγή αμιδική ομάδα των Hmalonam⁻ και Hsuccinam⁻. Όπως έχει ήδη αναφερθεί (υποκεφάλαια Β2 και Δ2), οι πλευρικές αλυσίδες των Asp και Glu καθώς και οι πεπτιδικοί δεσμοί του πρωτεϊνικού σκελετού αποτελούν θέσεις δέσμησης του Oa^{2+} στις πρωτεΐνες.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο κεφάλαιο Ε, δεν έχουν παρασκευαστεί σύμπλοκα του Hmalonam⁻ με το Ca(II) και τα Ln(III). Στις προθέσεις μας ήταν να επιχειρηθεί η σύνθεση και η μελέτη αυτών των συμπλόκων. Στην περίπτωση του Hsuccinam⁻, είχε ήδη παρασκευαστεί και χαρακτηριστεί δομικά⁴³ το σύμπλοκο $[\text{Er}(\text{Hsuccinam})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$ (βλέπε **Σχήμα 34**). Εμείς επιθυμούσαμε να συγκρίνουμε τις δομικές ιδιότητες αυτού του συμπλόκου με τις αντίστοιχες των συμπλόκων $\text{Ca}^{II}/\text{Hsuccinam}^-$ που θα παρασκευάζαμε. Η δομική σύγκριση μεταξύ των συμπλόκων $\text{Ca}^{II}/\text{Hmalonam}^-$ και $\text{Ln}^{III}/\text{Hmalonam}^-$, καθώς και των συμπλόκων $\text{Ca}^{II}/\text{Hmalonam}^-$ και $[\text{Er}(\text{Hsuccinam})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$, περιλαμβάνει κυρίως τη θεώρηση του αριθμού ένταξης του μεταλλοϊόντος και του τρόπου συμπλοκοποίησης του υποκαταστάτη.

Ένας δευτερεύων, μη-βιοανόργανος στόχος της εργασίας μας ήταν η σε βάθος διερεύνηση της χημείας ένταξης των υποκαταστατών $\text{H}_2\text{malonam}$ και $\text{H}_2\text{succinam}$ που παρουσιάζει ενδιαφέρον (κεφάλαιο Ε). Για παράδειγμα, περιμέναμε σημαντική διαφοροποίηση της χημείας ένταξης των Hmalonam⁻ και Hsuccinam⁻ επειδή το πρώτο μπορεί να σχηματίσει σταθερούς εξαμελείς χηλικούς δακτυλίους με άτομα-δότες το αμιδικό O και ένα καρβοξυλάτο O, ενώ στο δεύτερο ένας ανάλογος χηλικός δακτύλιος είναι επταμελής (και επομένως ασταθής).

III. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΣΤ. ΑΡΧΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Τα ανόργανα στερεά αντιδραστήρια $LiOH \cdot H_2O$, KOH , $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (καθαρότητας 98.5%) και $H_2\text{succinam}$ (97%) ελήφθησαν από την εταιρία Aldrich. Η προμήθεια των αλάτων $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ και $NdCl_3 \cdot 6H_2O$ έγινε από την Alfa και η καθαρότητά τους ήταν υψηλή (99.9%). Ο αιθυλεστέρας του μηλοναμικού οξέος, $CONH_2CH_2COOEt$ (καθαρότητας 95%), αγοράστηκε από την εταιρία Fluka. Το H_2O που χρησιμοποιήθηκε ήταν απιονισμένο. Οι οργανικοί διαλύτες χρησιμοποιήθηκαν χωρίς προηγούμενο καθαρισμό και ελήφθησαν από τις εταιρίες Merck και Carlo-Erba.

Z. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΥ ΜΗΛΟΝΑΜΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ($H_2\text{malonam}$) ΚΑΙ ΤΟΥ ΜΕΤΑ Na^+ ΑΛΑΤΟΣ ΤΟΥ ($NaH\text{malonam}$)

Z1. $H_2\text{malonam}$ ⁴²

Η σύνθεση του $H_2\text{malonam}$ έγινε ως εξής: 10.00 g (76.2 mmol) στερεού $CONH_2CH_2COOEt$ διαλύθηκαν σε 80 ml υδατικού διαλύματος KOH 1N (80.0 mmol KOH). Προέκυψε ένα μπεζ διάλυμα, το οποίο κατά την προσθήκη 80 ml διαλύματος HCl 1N (80.0 mmol HCl), υπό ανάδευση, έδωσε ένα απαλό κίτρινο διάλυμα. Μετά από ελάττωση του όγκου του διαλύματος (εξάτμιση υπό κενό στους 65 °C) και ψύξη, προστέθηκε μεγάλη περίσσεια $EtOH$ (300 ml), υπό ανάδευση, οπότε σχηματίστηκε ένα λευκό ίζημα (KCl). Μετά το σχηματισμό του ιζήματος, το μίγμα της αντίδρασης διηθήθηκε και το διήθημα εξατμίστηκε μέχρι ξηρού στους 55 °C υπό κενό. Ελήφθη ένα στερεό χρώματος κρεμ το οποίο εκχυλίστηκε σε ελάχιστο όγκο $CHCl_3$ με συσκευή Soxhlet, διηθήθηκε και το διήθημα συμπυκνώθηκε με αργή εξάτμιση δίνοντας ένα λευκό κρυσταλλικό προϊόν. Αυτό ανακρυσταλλώθηκε τρεις φορές με υγρή διάχυση από διάλυμα CH_2Cl_2 χρησιμοποιώντας ως διαλύτη καταβύθισης n-εξάνιο, σχηματίζοντας λευκούς κρυστάλλους υψηλής καθαρότητας. Η απόδοση για πολλές τέτοιες παρασκευές ήταν της τάξης του 40-50%. Σημείο Τήξεως: 112-113 °C. Αναλυτικά δεδομένα: C 34.7, H 5.0, N 13.7. Θεωρητικές τιμές για τον τύπο $C_3H_5NO_3$: C 34.9, H 4.9, N 13.6%.

Z2. $NaH\text{malonam}$

Για την παρασκευή του άλατος $NaH\text{malonam}$, στερεό $CONH_2CH_2COOEt$ (1.05 g, 8.0 mmol) διαλύθηκε υπό ανάδευση σε υδατικό διάλυμα $NaOH$ 1N (4 ml, 4.0 mmol $NaOH$). Ελήφθη διάλυμα χρώματος κίτρινου με $pH=10$. Στο διάλυμα αυτό προστέθηκαν αργά 14 ml Me_2CO οπότε προέκυψε στερεό και μια ποσότητα λαδιού. Το σύστημα αναδεύτηκε μία φορά με το χέρι και παρέμεινε επί 12 h σε θερμοκρασία δωματίου (θ.δ.) αφού μετατράπηκε με τη βοήθεια μιας ράβδου όλη η ποσότητα του λαδιού σε στερεό.

**ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΜΗΛΟΝΑΜΑΤΟ(-1) ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ
ΤΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ(II) ΚΑΙ ΝΕΟΔΥΜΙΟΥ(III)**

Ακολούθησε διήθηση υπό κενό, το στερεό προϊόν εκπλύθηκε με Et₂O (2 x 5 ml) και ξηράνθηκε στον αέρα. Απόδοση: 40%. Αναλυτικά δεδομένα: C 28.5, H 3.3, N 11.4. Θεωρητικές τιμές για τον τύπο C₃H₄NO₃Na: C 28.8, H 3.2, N 11.2%.

**Η. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΜΗΛΟΝΑΜΑΤΟ(-1) ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ(II)
ΚΑΙ ΝΕΟΔΥΜΙΟΥ(III)**

H1. [Ca(Hmalonam)₂]_n (1)

Σε υδατικό διάλυμα (10 ml) H₂malonam (0.21 g, 2.0 mmol) προστέθηκαν στάγδην και υπό ανάδευση 20 ml προτύπου υδατικού διαλύματος NaOH 0.1N (20 mmol NaOH). Ελήφθη άχρωμο διάλυμα στο οποίο προστέθηκε υπό ανάδευση υδατικό διάλυμα (6 ml) Ca(NO₃)₂·4H₂O (0.24 g, 1.0 mmol). Δεν προέκυψε χρωματική αλλαγή ή καταβύθιση ιζήματος. Προστέθηκαν, στη συνέχεια, 85 ml Me₂CO και το σύστημα αναδεύτηκε δύο φορές με το χέρι για να γίνει ομογενές. Παρατηρήθηκε ελαφρό λευκό θόλωμα. Το μίγμα της αντίδρασης αφέθηκε σε κλειστή φιάλη σε θ.δ. επί 72 h οπότε καταβυθίστηκαν λευκοί κρύσταλλοι κατάλληλοι για κρυσταλλογραφική μελέτη. Οι κρύσταλλοι διηθήθηκαν υπό κενό, εκπλύθηκαν με H₂O (2 x 5 ml), Me₂CO (2 x 5 ml) και ξηράνθηκαν υπό κενό πάνω από CaCl₂ για 24 h. Απόδοση: 57%. Αναλυτικά δεδομένα: C 29.8, H 3.4, N 11.6. Θεωρητικές τιμές για τον τύπο C₆H₈N₂O₆Ca: C 29.5, H 3.3, N 11.5%.

H2. [Nd(Hmalonam)₂(H₂O)₂]_n(NO₃)_n (2)

Σε υδατικό διάλυμα (15 ml) H₂malonam (0.26 g, 2.5 mmol) προστέθηκε στάγδην και υπό ανάδευση πρότυπο υδατικό διάλυμα (25.0 ml) NaOH 0.1N (2.5 mmol NaOH). Ελήφθη άχρωμο διάλυμα στο οποίο προστέθηκε, υπό ανάδευση, ένα χρώματος λιλά υδατικό διάλυμα (15 ml) Nd(NO₃)₃·6H₂O (0.37 g, 0.8 mmol). Προέκυψε διάλυμα στο οποίο προστέθηκαν 140 ml Me₂CO και η φιάλη αναδεύτηκε δύο φορές με το χέρι. Εμφανίστηκε ελαφρό θόλωμα χρώματος λιλά. Σε θ.δ. και ύστερα από 96 h παραμονής της κλειστής φιάλης ελήφθησαν κρύσταλλοι του προϊόντος, χρώματος λιλά, κατάλληλοι για κρυσταλλογραφική μελέτη. Οι κρύσταλλοι διηθήθηκαν υπό κενό, εκπλύθηκαν με ψυχρό H₂O (2 x 5 ml), Me₂CO (2 x 5 ml) και ξηράνθηκαν υπό κενό πάνω από CaCl₂ για 24 h. Απόδοση: ~50%. Αναλυτικά δεδομένα: C 16.3, H 2.6, N 9.6. Θεωρητικές τιμές για τον τύπο C₆H₁₂N₃O₁₁Nd: C 16.1, H 2.7, N 9.4%.

H3. [Nd(Hmalonam)₂(H₂O)₂]_n(Cl·H₂O)_n (3)

Σε υδατικό διάλυμα (18 ml) H₂malonam (0.28 g, 2.7 mmol) προστέθηκε στάγδην και υπό ανάδευση πρότυπο υδατικό διάλυμα (27.0 ml) NaOH 0.1N (2.7 mmol NaOH). Ελήφθη

άχρωμο διάλυμα στο οποίο προστέθηκε, υπό ανάδευση, το χρώματος λιλά υδατικό διάλυμα (18 ml) $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.32 g, 0.9 mmol). Στο τελικό διάλυμα προστέθηκαν 190 ml Me_2CO και η φιάλη αναδεύτηκε δύο φορές με το χέρι. Καταβυθίστηκαν ύστερα από 24 h κρύσταλλοι του προϊόντος κατάλληλοι για κρυσταλλογραφική μελέτη. Ύστερα από 96 h παραμονής της κλειστής φιάλης σε θ.δ. οι κρύσταλλοι διηθήθηκαν υπό κενό, εκπλύθηκαν με ψυχρό H_2O (2 x 5 ml), Me_2CO (2 x 5 ml) και ξηράθηκαν υπό κενό πάνω από CaCl_2 για 24 h. Απόδοση: 41%. Αναλυτικά δεδομένα: C 16.6, H 3.3, N 6.2. Θεωρητικές τιμές για τον τύπο $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_9\text{ClNd}$: C 16.4, H 3.2, N 6.4%.

Θ. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΜΕΤΑ Li⁺ ΑΛΑΤΟΣ ΤΟΥ ΣΟΥΚΙΝΑΜΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (LiHsuccinam)

Σε διάλυμα $\text{H}_2\text{succinam}$ (0.012 g, 0.10 mmol) σε EtOH (10 ml) προστέθηκε αργά και υπό ανάδευση υδατικό διάλυμα (1 ml) $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.004 g, 0.10 mmol). Ελήφθη διάλυμα στο οποίο προστέθηκε αρκετός όγκος Et_2O μέχρι εμφάνισης θολώματος. Η φιάλη παρέμεινε κλειστή στους 4 °C επί 24 h. Το στερεό προϊόν διηθήθηκε υπό κενό και ξηράθηκε στον αέρα. Απόδοση: 35%. Αναλυτικά δεδομένα: C 39.3, H 4.8, N 11.6. Θεωρητικές τιμές για τον τύπο $\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_3\text{Li}$: C 39.0, H 4.9, N 11.4%.

I. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΣΟΥΚΙΝΑΜΑΤΟ(-1) ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ

11. $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n$ (4)

Στερεό $\text{H}_2\text{succinam}$ (0.12 g, 1.0 mmol) προστέθηκε υπό ισχυρή ανάδευση σε διάλυμα $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.12 g, 0.5 mmol) σε μίγμα διαλυτών EtOH(20 ml)/MeCN(10 ml). Ελήφθη διαυγές διάλυμα με "pH" περίπου 5. Το διάλυμα αυτό αραιώθηκε με ίσο όγκο του διαλυτικού μέσου (EtOH:20 ml / MeCN:10 ml) και στη συνέχεια υποβλήθηκε σε υγρή διάχυση με 120 ml μίγματος $\text{Et}_2\text{O}/n$ -εξανίου (50:50 v/v). Ελήφθησαν κρύσταλλοι του προϊόντος κατάλληλοι για κρυσταλλογραφική μελέτη. Οι κρύσταλλοι διηθήθηκαν υπό κενό, εκπλύθηκαν με Et_2O (2 x 5 ml) και ξηράθηκαν στον αέρα. Απόδοση (βασισμένη στο μέταλλο): 30%. Αναλυτικά δεδομένα: C 20.6, H 3.5, N 11.7%. Θεωρητικές τιμές για τον τύπο $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_7\text{Ca}$: C 20.3, H 3.4, N 11.9%.

12. $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})_2]_n$ (5)

Μέθοδος Α: Σε διάλυμα $\text{H}_2\text{succinam}$ (0.023 g, 0.20 mmol) σε EtOH (10 ml) προστέθηκε αργά και υπό ανάδευση υδατικό διάλυμα (1 ml) $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.008 g, 0.19 mmol). Στο διάλυμα που ελήφθη προστέθηκε υπό ανάδευση στερεό $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.024 g, 0.10

mmol). Εμφανίστηκε θόλωμα το οποίο εξαφανίστηκε με την προσθήκη 2 ml H₂O στάγδην. Το διάλυμα που ελήφθη ("ρΗ" ~ 6) υποβλήθηκε σε υγρή διάχυση με 26 ml Et₂O. Ελήφθησαν κρύσταλλοι του προϊόντος κατάλληλοι για κρυσταλλογραφική μελέτη. Οι κρύσταλλοι διηθήθηκαν υπό κενό, εκπλύθηκαν με EtOH (2 x 5 ml) και ξηράθηκαν στον αέρα. Απόδοση (βασισμένη στο μέταλλο): 40%. Αναλυτικά δεδομένα: C 35.6, H 4.5, N 10.1. Θεωρητικές τιμές για τον τύπο C₈H₁₂N₂O₆Ca: C 35.3, H 4.4, N 10.3%.

Μέθοδος Β: Σε διάλυμα H₂succinam (0.012 g, 0.10 mmol) σε EtOH (6 ml) προστέθηκε αργά και υπό ανάδευση υδατικό διάλυμα (1 ml) LiOH·H₂O (0.004 g, 0.10 mmol). Ελήφθη διάλυμα το οποίο προστέθηκε σε αιώρημα [Ca(Hsuccinam)(NO₃)(H₂O)]_n (0.024 g, 0.10 mmol) σε EtOH (6 ml), υπό συνεχή ανάδευση, η οποία διατηρήθηκε επί 30 min. Η φιάλη παρέμεινε κλειστή σε θ.δ. επί 24 h. Το στερεό προϊόν διηθήθηκε, εκπλύθηκε με EtOH (2 x 5 ml) και ξηράθηκε στον αέρα. Η ταυτοποίηση βασίστηκε σε στοιχειακές αναλύσεις και IR φασματοσκοπία.

Κ. ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

Πραγματοποιήθηκε ποσοτική ανάλυση των συμπλόκων που παρασκευάστηκαν για να βρεθεί ο εμπειρικός τους τύπος. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν μικροαναλύσεις C, H και N στα Μικροαναλυτικά Εργαστήρια του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου της Antwerpen, Belgium.

Λ. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ

Οι καμπύλες TG, DTG και DSC ελήφθησαν με όργανο TA SDT 2960. Χρησιμοποιήθηκε ροή ξηρού N₂ (50 ml min⁻¹). Τα βάρη των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν της τάξης των 5 mg. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου της Antwerpen, Belgium.

Τα IR φάσματα των ενώσεων στη στερεά κατάσταση κατεγράφησαν με φασματόμετρα FT Perkin-Elmer 16 PC και VECTOR 22 στην περιοχή 4000-450 cm⁻¹. Για τη λήψη των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική των διαφανών δισκίων με φασματοσκοπικό KBr.

Τα Far-IR φάσματα ορισμένων συμπλόκων ελήφθησαν με FT φασματόμετρα Bruker IFS 113v και Perkin-Elmer GX. Χρησιμοποιήθηκε η τεχνική των διαφανών δισκίων με φασματοσκοπικό πολυαιθυλένιο. Τα Far-IR φάσματα κατεγράφησαν στα Εργαστήρια Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου της Antwerpen, Belgium.

Τα φάσματα Raman ορισμένων συμπλόκων καταγράφηκαν με φασματόμετρο FT Raman Bruker FRA 106 που ήταν εφοδιασμένο με laser Nd-YAG και ανιχνευτή Ge. Η

ισχύς που χρησιμοποιήθηκε για την καταγραφή των φασμάτων κυμαινόταν από 100 έως 280 mV. Τα φάσματα καταγράφηκαν στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου της Antwerpen, Belgium.

Τα φάσματα ^1H NMR καταγράφηκαν με φασματομετρο Avance DPX του οίκου Bruker που λειτουργούσε σε συχνότητα 400.1 MHz. Η θερμοκρασία καταγραφής των φασμάτων ήταν 25 °C. Ως ουσία αναφοράς για τη βαθμονόμηση του οργάνου χρησιμοποιήθηκε TMS ως εξωτερικό πρότυπο. Τα φάσματα ελήφθησαν σε D_2O .

M. ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ

Οι κρυσταλλικές δομές των συμπλόκων που παρασκευάστηκαν στην παρούσα εργασία επιλύθηκαν στο Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών του Ε.ΚΕ.Φ.Ε. “ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ”. Τα περιθλασίμετρα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν Crystal Logic Dual Goniometer και Nicolet P2₁. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και πληροφορίες για τη συλλογή των δεδομένων και την επίλυση των δομών για τα σύμπλοκα **1**, **2**, **3**, **4** και **5** υπάρχουν στους ΠΙΝΑΚΕΣ VI και VII.

Ο χειρισμός των κρυστάλλων πραγματοποιήθηκε στην ατμόσφαιρα. Οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας προσδιορίστηκαν και βελτιστοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τις γωνιακές τοποθετήσεις 25 αυτόματα κεντραρισμένων ανακλάσεων στην περιοχή $11^\circ < 2\theta < 23^\circ$ για τα σύμπλοκα **1-3** και **5** και στην περιοχή $22^\circ < 2\theta < 54^\circ$ για το **4**. Τρεις πρότυπες ανακλάσεις, που συλλέγονταν κάθε 97 ανακλάσεις, έδειξαν μεταβολή μικρότερη από 3% και καθόλου διάσπαση. Πραγματοποιήθηκαν διορθώσεις λόγω πόλωσης Lorentz και Ψ -scan απορρόφησης με προγράμματα της Crystal Logic.

Οι δομές επιλύθηκαν με άμεσες μεθόδους χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα SHELXS-86⁴⁴ και βελτιστοποιήθηκαν με τεχνικές ελαχίστων τετραγώνων πλήρους μήτρας πάνω στα F^2 χρησιμοποιώντας τα προγράμματα SHELX-76⁴⁵ (σύμπλοκα **1,2,3**) και SHELXL-93⁴⁶ (σύμπλοκα **4,5**). Όλα τα άτομα H εντοπίστηκαν στους χάρτες ηλεκτρονικής πυκνότητας σύνθεσης διαφορών Fourier και οι θέσεις τους βελτιστοποιήθηκαν ιστροπικά. Όλα τα μη-υδρογονικά άτομα βελτιστοποιήθηκαν με τη χρησιμοποίηση ανισοτροπικών θερμικών παραμέτρων.

ΠΙΝΑΚΑΣ VI. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα^a και πληροφορίες από τη συλλογή των δεδομένων και την επίλυση της δομής για τα σύμπλοκα [Ca(Hmalonam)₂]_n(**1**), [Nd(Hmalonam)₂(H₂O)₂]_n(NO₃)_n(**2**) και [Nd(Hmalonam)₂(H₂O)₂]_n(Cl·H₂O)_n(**3**).

Ένωση	1	2	3
Τύπος	C ₆ H ₈ N ₂ O ₆ Ca	C ₆ H ₁₂ N ₃ O ₁₁ Nd	C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₉ ClNd
Τυπικό βάρος	244.22	446.42	437.88
Χρώμα κρυστάλλου	άχρρο	λιλά	λιλά
Κρυσταλλικό σύστημα	μονοκλινές	μονοκλινές	μονοκλινές
Ομάδα συμμετρίας χώρου	<i>P2₁/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> (Å)	5.111(1)	13.256(2)	13.942(1)
<i>b</i> (Å)	12.735(3)	11.865(1)	12.708(1)
<i>c</i> (Å)	7.201(2)	8.552(1)	8.5845(7)
<i>α</i> (°)	90.0	90.0	90.0
<i>β</i> (°)	107.396(7)	104.839(4)	99.110(3)
<i>γ</i> (°)	90.0	90.0	90.0
<i>V</i> (Å ³)	448.00	1300.23	1501.73
<i>Z</i>	2	4	4
<i>D</i> _{υπολ./D} _{πειραμ.} (g cm ⁻³)	1.810/1.78	2.280/2.27	1.937/1.90
Ακτινοβολία (λ, Å)	Mo Ka (0.7107)	Mo Ka (0.7107)	Mo Ka (0.7107)
<i>F</i> (000)	124	868	852
<i>μ</i> (cm ⁻¹)	6.80	38.60	35.00

ΠΙΝΑΚΑΣ VI (συνέχεια)

Τεχνική σάρωσης	Θ-2θ	θ-2θ	θ-2θ
Ταχύτητα σάρωσης (° min ⁻¹)	4.5	6.0	1.5
2θ _{max} (°)	50	52	52
Ανακλάσεις που συλλέχθηκαν	1077	1408	1660
Ανεξάρτητες ανακλάσεις	951	1258	1487
Ανακλάσεις που χρησιμοποιήθηκαν [$F_o > n\sigma(F_o)$]	886 (n=6.0)	1233 (n=4.0)	1390 (n=6.5)
Αριθμός βελτιστοποιημένων παραμέτρων	86	138	124
$[\Delta/\sigma]_{\max}$	0.02	0.075	0.025
$[\Delta\rho]_{\max}/[\Delta\rho]_{\min}$ (e Å ⁻³)	0.311/-0.172	0.489/-0.290	0.724/-0.419
GoF^{β}	0.34	1.30	0.71
R^{γ}	0.0224	0.0127	0.0180
R_w^{δ}	0.0257	0.0150	0.0256

^α Τα δεδομένα για όλα τα σύμπλοκα συλλέχθηκαν στους 25 °C.

^β $GoF = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (N - P)]^{1/2}$, όπου P = ο αριθμός των παραμέτρων και N = ο αριθμός των ανακλάσεων που χρησιμοποιήθηκαν.

^γ $R = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$.

^δ $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα^a και πληροφορίες από τη συλλογή των δεδομένων και την επίλυση της δομής για τα σύμπλοκα $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**4**) και $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})_2]_n$ (**5**).

Ένωση	4	5
Τύπος	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_7\text{Ca}$	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6\text{Ca}$
Τυπικό βάρος	236.20	272.27
Χρώμα κρυστάλλου	άχρρο	άχρρο
Κρυσταλλικό σύστημα	μονοκλινές	μονοκλινές
Ομάδα συμμετρίας χώρου	$P2_1/n$	$C2/c$
a (Å)	10.027(2)	13.934(5)
b (Å)	6.7595(9)	8.215(3)
c (Å)	13.844(2)	9.776(3)
α (°)	90.0	90.0
β (°)	104.144(6)	108.39(1)
γ (°)	90.0	90.0
V (Å ³)	909.9(2)	1061.9(6)
Z	4	4
$D_{\text{υπολ.}}/D_{\text{πειραμ.}}$ (g cm ⁻³)	1.724/1.70	1.703/1.68
Ακτινοβολία (λ , Å)	Cu Ka (1.54180)	Mo Ka (0.71073)
$F(000)$	488	568
μ (mm ⁻¹)	6.216	0.612

ΠΙΝΑΚΑΣ VII (συνέχεια)

Τεχνική σάρωσης

Ταχύτητα σάρωσης ($^{\circ} \text{min}^{-1}$)

$2\theta_{\text{max}}$ ($^{\circ}$)

Ανακλάσεις που συλλέχθηκαν

Ανεξάρτητες ανακλάσεις

Ανακλάσεις που χρησιμοποιήθηκαν [$F_o > 2\sigma(F_o)$]

Αριθμός βελτιστοποιημένων παραμέτρων

$[\Delta/\sigma]_{\text{max}}$

$[\Delta\rho]_{\text{max}}/[\Delta\rho]_{\text{min}}$ ($e \text{ \AA}^{-3}$)

GoF (στα F^2)

$R1^{\beta}$

$wR2^{\gamma}$

^α Τα δεδομένα για όλα τα σύμπλοκα συλλέχθηκαν στους 25 $^{\circ}\text{C}$.

^β $R1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma |F_o|$.

^γ $wR2 = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$.

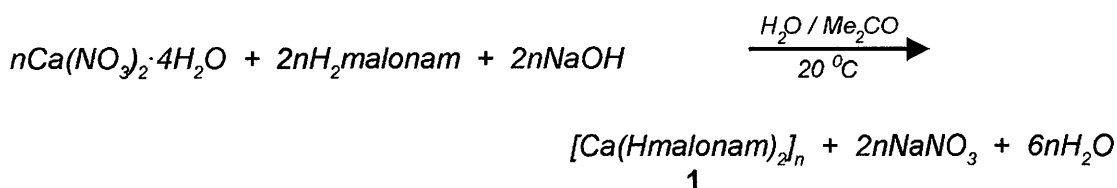
0-20	0-20
3.0	4.2
126.1	50.0
1508	1856
1449	930
1305	871
159	102
0.061	0.003
0.375/-0.480	0.213/-0.196
1.054	1.080
0.0417	0.0263
0.1107	0.0708

IV. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

N. Η ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ

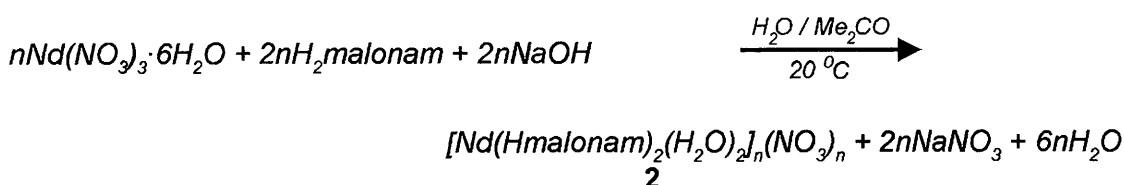
Για τη συγκριτική μελέτη της χημείας ένταξης των Ln(III) και του Ca(II) με υποκαταστάτες που έχουν ομάδες-δότες που απαντώνται σε βιολογικά συστήματα, τα σύμπλοκα των Ln(III) και του Ca(II) θα έπρεπε να παρασκευαστούν κάτω από τις ίδιες συνθήκες.

Όσον αφορά τα σύμπλοκα του μηλοναμικού οξέος, η αντίδραση ενός ισοδύναμου $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ με δύο ισοδύναμα $\text{H}_2\text{malonam}$ και δύο ισοδύναμα NaOH σε H_2O έδωσε διαυγές διάλυμα. Υγρή διάχυση του διαλύματος με Me_2CO είχε ως αποτέλεσμα τη λήψη άχρωων κρυστάλλων του πολυμερούς συμπλόκου $[\text{Ca}(\text{Hmalonam})_2]_n$ (**1**) οι οποίοι αποδείχθηκαν κατάλληλοι για κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ. Η απόδοση της παρασκευής ήταν πάνω από 50% και η αντίδραση σκιαγραφείται από την παρακάτω χημική εξίσωση, όπου η Me_2CO είναι απαραίτητη για την κρυστάλλωση του συμπλόκου το οποίο παραμένει διαλυτό στο H_2O πριν από την καταβύθισή του:



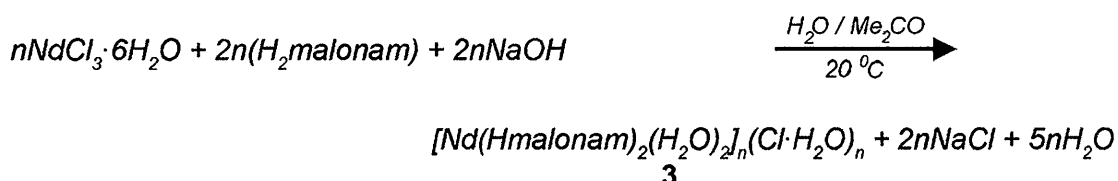
Το παραπάνω σύμπλοκο μπορεί να παρασκευαστεί χρησιμοποιώντας ως αρχικό αντιδραστήριο και το CaCl_2 . Είναι αδιάλυτο σε όλους τους συνήθεις οργανικούς διαλύτες (MeCN , MeOH , EtOH , DMF , DMSO , CHCl_3) και το γεγονός αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με την πολυμερή δομή του που διαπιστώθηκε κρυσταλλογραφικά.

Γνωρίζοντας τον τύπο και τη δομή του **1** η “λογική” ανάλογη αντίδραση για την παρασκευή συμπλόκων των Ln(III) με εμπειρικό τύπο $\text{Ln}(\text{Hmalonam})_3$ θα ήταν η 1:3:3 αντίδραση μεταξύ των $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{malonam}$ και NaOH . Η αντίδραση αυτή πραγματοποιήθηκε για $\text{Ln}=\text{Nd}$ σε H_2O . Υγρή διάχυση με Me_2CO του διαυγούς διαλύματος που προέκυψε έδωσε καλοσχηματισμένους λιλά κρυστάλλους του συμπλόκου $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{NO}_3)_3$ (**2**), η δομή του οποίου προσδιορίστηκε με κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ. Το σύμπλοκο που απομονώθηκε δεν ήταν το αναμενόμενο $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_3]_n$ αλλά ένα κατιονικό πολυμερές. Αμέσως παρακάτω φαίνεται η στοιχειομετρική χημική εξίσωση για την παρασκευή του **2**:



Στην προσπάθεια για μετατόπιση τυχόν ισορροπιών προς την κατεύθυνση του $[Nd(Hmalonam)_3]_n$, η γραμμομοριακή αναλογία μεταβλήθηκε από 1:3:3 σε 1:5:5 αλλά και πάλι το προϊόν που απομονώθηκε ήταν το **2**. Τείνουμε, έτσι, να υποθέσουμε ότι το μόνο θερμοδυναμικά σταθερό προϊόν από το σύστημα $Nd(NO_3)_3$ - $Hmalonam$ σε H_2O είναι το σύμπλοκο **2**.

Η μη-αναμενόμενη απομόνωση του 1:2 συμπλόκου **2** έδωσε το κίνητρο για τη διερεύνηση του συστήματος της αντίδρασης $NdCl_3$ - $Hmalonam$ σε H_2O και τη διαπίστωση του αν το προϊόν θα είχε εμπειρικό τύπο $Nd(Hmalonam)_3$ ή θα ήταν πάλι κάποιο κατιονικό πολυμερές. Όλες οι 1:2:2, 1:3:3 και 1:5:5 αντιδράσεις μεταξύ των $NdCl_3 \cdot 6H_2O$, $H_2malonam$ και $NaOH$ σε H_2O οδήγησαν στο σχηματισμό κρυστάλλων του κατιονικού συμπλόκου $[Nd(Hmalonam)_2(H_2O)_2]_n(Cl \cdot H_2O)_n$ ύστερα από υγρή διάχυση του υδατικού διαλύματος με Me_2CO σύμφωνα με την παρακάτω χημική εξίσωση:



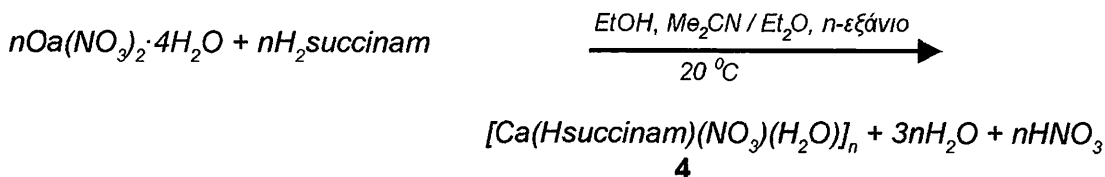
Το σύμπλοκο άλας εμφανίζεται να έχει εξαιρετικά μεγάλη θερμοδυναμική σταθερότητα, όπως και στην περίπτωση του νιτρικού συμπλόκου άλατος **2**.

Κατά την παρασκευή των **1**, **2** και **3** πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στην αναλογία όγκων $H_2O:Me_2CO$. Αν ο όγκος της Me_2CO υπερβεί αρκετά αυτόν που αναγράφεται στις παρασκευές των συμπλόκων αυτών (υποκεφάλαια Η.1-Η.3.) τα προϊόντα μολύνονται με $NaNO_3$ ή $NaCl$, οπότε η έκπλυση με H_2O πρέπει να είναι βραδεία και ο όγκος του χρησιμοποιούμενου H_2O αρκετά μεγάλος ώστε να απομακρυνθεί όλη η συγκαταβυθισθείσα ποσότητα του άλατος.

Αν και τα σύμπλοκα **1-3** δεν καταβυθίζονται από υδατικά διαλύματα (τουλάχιστον στις συγκεντρώσεις που αναφέρθηκαν στις παρασκευές τους), όταν καταβυθιστούν (με προσθήκη Me_2CO) είναι πλήρως (σύμπλοκο **1**) ή αρκετά (σύμπλοκα **2** και **3**) αδιάλυτα σε H_2O . Πιθανότατα αυτό οφείλεται στη σταθεροποίηση του κρυσταλλικού πλέγματος με δεσμούς υδρογόνου. Η μεγαλύτερη διαλυτότητα των **2** και **3** στο H_2O αντικατοπτρίζει τον ιονικό χαρακτήρα των συμπλόκων.

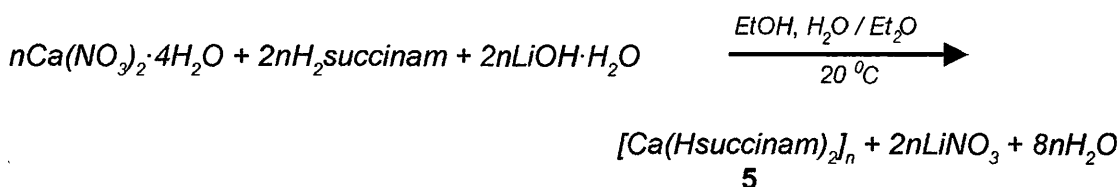
Για την παρασκευή των σουκινάμο(-1) συμπλόκων του ασβεστίου, σε μια πρώτη προσπάθεια δοκιμάστηκε η απ' ευθείας αντίδραση ενός ισοδυνάμου $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ με δύο ισοδύναμα $H_2succinam$ χωρίς την προσθήκη βάσης. Με την απ' ευθείας αντίδραση των ενώσεων αυτών σε διάφορους διαλύτες ($EtOH$, $MeOH$) σε μια τιμή "pH" περίπου 5, και την εν συνεχεία υγρή διάχυση του διαλύματος, καταβυθίζεται το στερεό προϊόν $[Ca(Hsuccinam)(NO_3)(H_2O)]_n$ (**4**). Στο μίγμα των διαλυτών $EtOH$ - $MeCN$ και με υγρή διάχυση με Et_2O/n -εξάνιο ελήφθησαν άχροοι κρύσταλλοι του προϊόντος **4** σύμφωνα με

την παρακάτω χημική εξίσωση:



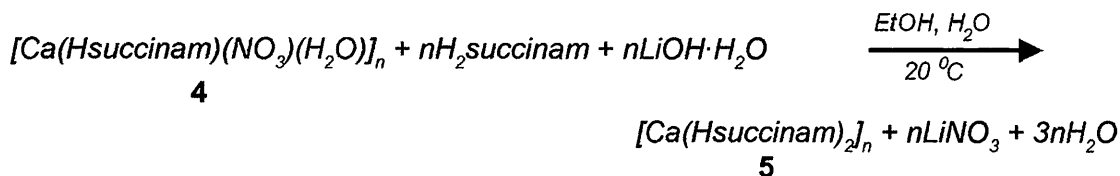
Η αποπρωτονίωση του H₂succinam σε όξινο περιβάλλον οφείλεται στον ισχυρώς όξινο χαρακτήρα της καρβοξυλομάδας του σουκιναιμικού οξέος. Πιθανότατα η παραπάνω αντίδραση οδηγείται προς τα δεξιά λόγω της δυσδιαλυτότητας του **4**. Αφού διαπιστώθηκε με κρυσταλλογραφία η 1:1 αναλογία Ca^{II}:Hsuccinam⁻ στο προϊόν, η αντίδραση επαναλήφθηκε με τη χρησιμοποίηση γραμμομοριακής αναλογίας Ca(NO₃)₂·4H₂O:H₂succinam = 1:1. Όπως ήταν αναμενόμενο ελήφθη πάλι το σύμπλοκο **4**.

Εκείνο που στη συνέχεια έμενε να διερευνηθεί ήταν το τι συμβαίνει σε ένα σύστημα στο οποίο ο υποκαταστάτης (H₂succinam) έχει αρχικά αποπρωτονιωθεί πριν την προσθήκη του άλατος του μετάλλου [Ca(NO₃)₂·4H₂O]. Για το σκοπό αυτό δύο ισοδύναμα H₂succinam αντέδρασαν με δύο ισοδύναμα LiOH·H₂O σε μίγμα διαλυτών EtOH-H₂O (οπότε στην ουσία δημιουργήθηκε το μετά Li⁺ άλας του οξέος *in situ*) και προστέθηκε στη συνέχεια ένα ισοδύναμο Ca(NO₃)₂·4H₂O. Το τελικό διάλυμα με τιμή "pH" περίπου 6 υποβλήθηκε σε υγρή διάχυση με Et₂O, οπότε ελήφθησαν άχρωοι κρύσταλλοι του πολυμερούς συμπλόκου [Ca(Hsuccinam)₂]_n (**5**) σύμφωνα με την παρακάτω χημική εξίσωση:



Το LiNO₃ δεν δημιουργεί προβλήματα μόλυνσης του προϊόντος επειδή έχει πολύ καλή διαλυτότητα στο σύστημα H₂O-EtOH. Εξαιτίας της μεγάλης αυτής διαλυτότητας προτιμήθηκε η χρησιμοποίηση LiOH και όχι NaOH (το NaNO₃ είναι λιγότερο διαλυτό σε αυτό το σύστημα).

Το γεγονός της λήψης δύο διαφορετικών προϊόντων με διαφορετική στοιχειομετρία Ca^{II}:Hsuccinam (1:1 στο **4**, 1:2 στο **5**) μας έκανε να σκεφθούμε ότι το 1:2 σύμπλοκο θα μπορούσε να ληφθεί από την αντίδραση του 1:1 με περίσσεια Hsuccinam⁻. Έτσι, ένα ισοδύναμο H₂succinam αντέδρασε σε H₂O με ένα ισοδύναμο LiOH·H₂O (οπότε σχηματίσθηκε *in situ* το Hsuccinam⁻) και το διάλυμα προστέθηκε σε αιώρημα ενός ισοδυνάμου του [Ca(Hsuccinam)(NO₃)(H₂O)]_n σε EtOH. Ελήφθη ύστερα από 24 h το σύμπλοκο **5** σύμφωνα με την παρακάτω χημική εξίσωση:



Εντύπωση προκαλεί το γεγονός ότι ενώ η περίσσεια του $H_2succinam$ κατά την αντίδραση παρασκευής του **4** δεν οδηγεί στο **5**, αντίθετα η αντίδραση του **4** με περίσσεια $Hsuccinam$ οδηγεί σχεδόν ποσοτικά στο **5**. Κατά τη γνώμη μας αυτό οφείλεται στο διαφορετικό "pH" των δύο συστημάτων αντίδρασης. Το πιο όξινο περιβάλλον ευνοεί το **4**, ενώ το λιγότερο όξινο περιβάλλον ευνοεί το **5**. Χαρακτηριστικό των συμπλόκων ενώσεων **4** και **5** είναι ότι διαλύονται μόνο σε H_2O , πιθανότατα λόγω αντίδρασης (διάσπασης). Η διαπίστωση αυτή ενισχύεται από το γεγονός ότι υδατικά διαλύματα ($\sim 10^{-3} M$) των συμπλόκων παρουσιάζουν σημαντική αγωγιμότητα ($>250 S cm^2 mol^{-1}$).

Ξ. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΔΟΜΩΝ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ 1-5

Στην αρχή θα περιγράψουμε τις δομές των μηλοναμάτο(-1) συμπλόκων **1-3**. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις και γωνίες δεσμών υπάρχουν στους ΠΙΝΑΚΕΣ VIII, IX, X. Οι δομές των συμπλόκων, καθώς και τα πολύεδρα ένταξης του $Nd(III)$ φαίνονται στα Σχήματα 36-42.

Το άνυδρο σύμπλοκο **1** είναι ένα εξα-ενταγμένο πολυμερές. Υπάρχει κέντρο συμμετρίας που ταυτίζεται με το ιόν Ca^{II} . Η ουδέτερη αμιδική ομάδα του υποκαταστάτη $Hmalonam$ συμπλοκοποιείται (εντάσσεται) μέσω του αμιδικού οξυγόνου [O(3)]. Η καρβοξυλάτο ομάδα γεφυρώνει δύο ιόντα Ca^{II} με τρόπο *syn, anti-η¹:η¹:μ₂*. Ο τρόπος ένταξης αυτός είναι εξαιρετικά σπάνιος στα σύμπλοκα του $Ca(II)$. Κάθε υποκαταστάτης $Hmalonam$ γεφυρώνει τρία διαφορετικά ιόντα Ca^{II} (μ_3). Έτσι δημιουργείται ένα δισδιάστατο πλέγμα (2D). Η γεωμετρία γύρω από το ασβέστιο(II) είναι ελαφρώς παραμορφωμένη οκταεδρική. Η μεγαλύτερη απόκλιση από την ιδανική οκταεδρική γεωμετρία παρατηρείται στη γωνία O(2)-Ca-O(3) που είναι $83.0(1)^\circ$.

Ο $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_3$ τρόπος συμπλοκοποίησης του $Hmalonam$ παρατηρείται για πρώτη φορά στη χημεία ένταξης του μηλοναμικού οξέος. Ο προηγούμενος τρόπος ένταξης που ήταν γνωστός ($O_{\text{αμιδ.}}:O_{\text{καρβοξυλάτο}}$ -διδοντικός χηλικός) έχει παρουσιαστεί στο Σχήμα 31. Αξιοσημείωτο είναι ότι αυτός ο $\eta^1:\eta^1:\eta^1:\mu_3$ τρόπος συμπλοκοποίησης δεν έχει διαπιστωθεί κρυσταλλογραφικά ούτε στη χημεία ένταξης του $Hexam$ ούτε του $Hsuccinam$ (βλέπε Σχήματα 29 και 35, αντίστοιχα).

Εντύπωση προκαλεί το γεγονός ότι και τα τρία μήκη Ca-O [(2.322(1), 2.343(1), 2.339(1) Å] είναι σχεδόν ίδια. Θα περίμενε κανείς οι δεσμοί $Ca-O_{\text{καρβοξυλάτο}}$ να είναι ισχυρότεροι από το δεσμό $Ca-O_{\text{αμιδ.}}$ λόγω του αρνητικού φορτίου της $-COO^-$. Η πιθανή

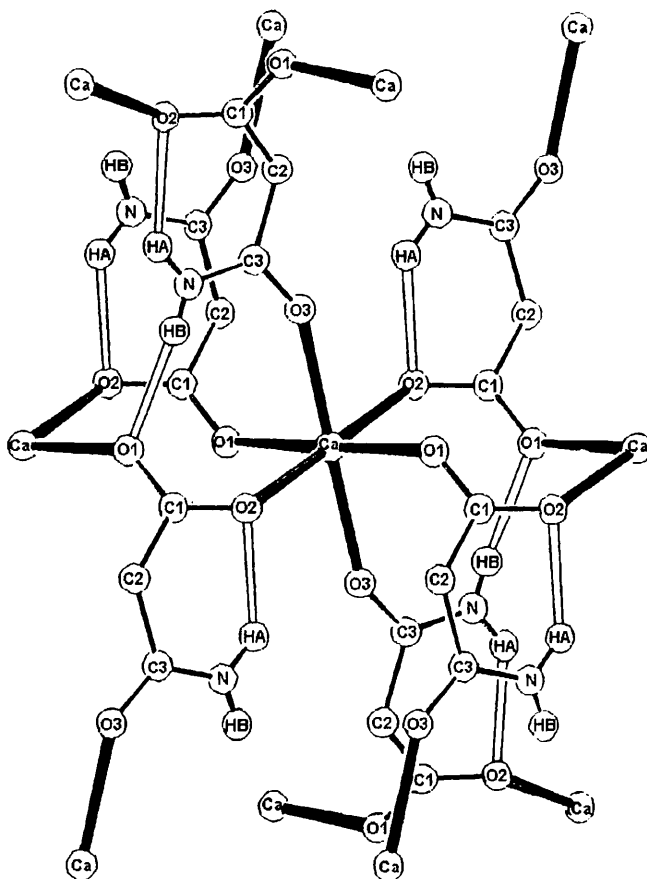
ΠΙΝΑΚΑΣ VIII. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο [Ca(Hmalonam)₂]_n(1).

Διατομικές αποστάσεις			
Ca-O(1)	2.322(1)	O(3)-C(3)	1.246(2)
Ca-O(2)	2.343(1)	N-C(3)	1.311(2)
Ca-O(3)	2.339(1)	C(1)-C(2)	1.520(2)
O(1)-C(1)	1.260(2)	C(2)-C(3)	1.510(2)
O(2)-C(1)	1.252(1)		
Γωνίες δεσμών			
O(1)-Ca-O(1 [*])	180.0	O(1)-C(1)-O(2)	124.3(1)
O(1)-Ca-O(2)	88.5(1)	O(1)-C(1)-C(2)	117.1(1)
O(1)-Ca-O(3)	88.0(1)	O(2)-C(1)-C(2)	118.6(1)
O(2)-Ca-O(2 [*])	180.0	C(1)-C(2)-C(3)	118.6(1)
O(2)-Ca-O(3)	83.0(1)	O(3)-C(3)-N	122.4(1)
O(3)-Ca-O(3 [*])	180.0	O(3)-C(3)-C(2)	118.1(1)
Ca-O(1)-C(1)	132.2(1)	N-C(3)-C(2)	119.4(1)
Ca-O(2)-C(1)	132.0(1)		
Δεσμοί Υδρογόνου ^α			
D-H...A	D...A(Å)	H...A(Å)	D-H-A(°)
N-H(A)...O(2) ^β	2.795(2)	2.11(2)	134(1)
N-H(B)...O(1) ^γ	2.889(2)	2.10(2)	173(2)

^α A=δέκτης (acceptor), D=δότης (donor).

^β Ενδομοριακός δεσμός υδρογόνου.

^γ Διαμοριακός δεσμός υδρογόνου.



Σχήμα 36. Διάγραμμα ORTEP ενός μέρους του πολυμερούς συμπλόκου $[Ca(Hmalonam)_2]_n$ (**1**), στο οποίο φαίνονται 11 ιόντα Ca^{II} . Η ίδια αρίθμηση χρησιμοποιείται για άτομα που προκύπτουν από τη διεργασία συμμετρίας. Οι ανοικτοί δεσμοί υποδηλώνουν δεσμούς H.

εξήγηση για το ίδιο μήκος των τριών δεσμών $Ca-O$ είναι η συμμετοχή των δύο καρβοξυλάτο οξυγόνων σε δεσμούς H με λογική συνέπεια την εξασθένηση των δεσμών $Ca-O_{\text{καρβοξυλάτο}}$. Πάντως θα πρέπει να αναφερθεί ότι τα μήκη δεσμών $Ca-O_{\text{καρβοξυλάτο}}$ στην ένωση **1** είναι τυπικά για καρβοξυλάτο σύμπλοκα του $Ca(II)$ ⁴⁷⁻⁵¹. Επίσης το μήκος δεσμού $Ca-O_{\text{αμιδ}}$ [2.339(1) Å] μπορεί να συγκριθεί με το αντίστοιχο στο σύμπλοκο $[Ca(Hoxam)_2(H_2O)_4]^{28}$, όπου $Hoxam^-$ = το μονοανιόν του οξαμικού οξέος (**Σχήμα 28**).

Τελειώνουμε την αναφορά μας στη μοριακή δομή του **1** συγκρίνοντας τη δομή του με αυτή του συμπλόκου $[Ca(Hoxam)_2(H_2O)_4]$ που έχει ως υποκαταστάτη το μονοανιόν του οξαμικού οξέος, που παρουσιάζει ομοιότητα με το $Hmalonam^-$ από την άποψη των ομάδων δωτών ($-COO^-$, $-CONH_2$). Το δις[οξαμάτο(-1)] σύμπλοκο είναι μονομερές. Το ιόν $Hoxam^-$ συμπεριφέρεται ως διδοντικός χηλικός $O_{\text{καρβοξυλάτο}}$, $O_{\text{αμιδ}}$ -υποκαταστάτης (**1**, **Σχήμα 29**). Ο αριθμός ένταξης του $Ca(II)$ είναι οκτώ(8) και η γεωμετρία γύρω από το μεταλλοϊόν παραμορφωμένη τετραγωνική αντιπρισματική.

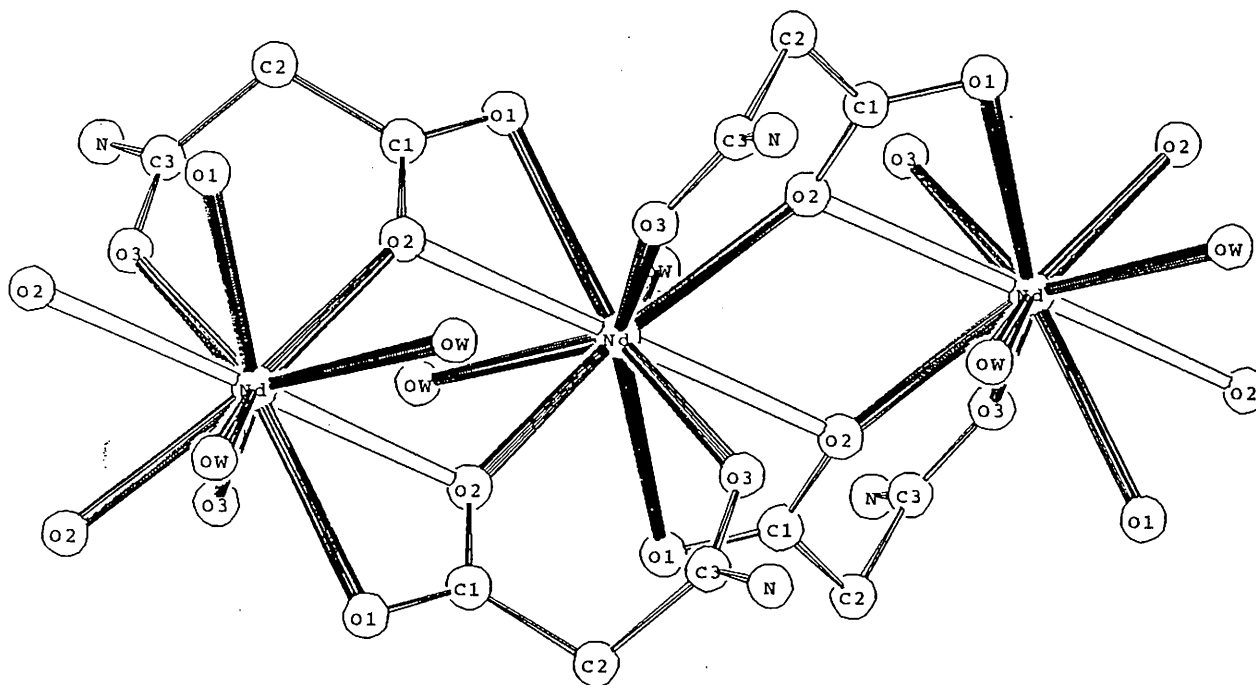
ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο [Nd(Hmalonam)₂(H₂O)₂]_n(NO₃)_n(**2**).

Διατομικές αποστάσεις			
Nd···O(2)	2.442(1)	C(1)-C(2)	1.511(3)
Nd···O(3)	2.531(2)	O(3)-C(3)	1.250(3)
Nd-O(W)	2.508(2)	N-C(3)	1.306(3)
Nd-O(1)	2.586(2)	O(2)-C(1)	1.269(3)
Nd-O(2 [*])	2.633(2)	N(1)-O(4)	1.27(1)
O(1)-C(1)	1.247(3)	N(1)-O(6)	1.24(1)
O(2)-C(1)	1.269(3)		
Γωνίες δεσμών			
O(1)-Nd-O(1 [*])	141.1(1)	Nd-O(2)-C(1)	141.9(1)
O(1)-Nd-O(2)	110.3(1)	Nd-O(3)-C(3)	134.0(1)
O(1)-Nd-O(3)	143.2(1)	O(1)-C(1)-O(2)	120.1(2)
O(1)-Nd-O(W)	75.4(1)	O(1)-C(1)-C(2)	121.7(2)
O(2)-Nd-O(2)	154.1(1)	O(2)-C(1)-C(2)	118.1(2)
O(2)-Nd-O(3)	68.9(1)	C(1)-C(2)-C(3)	110.5(2)
O(2)-Nd-O(W)	136.0(1)	O(3)-C(3)-N	121.9(2)
O(2 [*])-Nd-O(1)	132.8(1)	O(3)-C(3)-C(2)	121.1(2)
O(2 [*])-Nd-O(2)	116.4(1)	N-C(3)-C(2)	117.1(2)
O(2 [*])-Nd-O(2 [*])	175.2(1)	O(4)-N(1)-O(5)	30.7(4)
O(2 [*])-Nd-O(3)	110.3(1)	O(4)-N(1)-O(6)	117.8(9)

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΧ (συνέχεια)

O(2 [*])-Nd-O(W)	117.8(1)	O(5)-N(1)-O(6)	89.6(7)
O(3)-Nd-O(3 [*])	67.6(1)		
O(3)-Nd-O(W)	134.8(1)		
O(W)-Nd-O(W) [*]	69.2(1)		

Ο αστερίσκος υποδηλώνει άτομα που προκύπτουν από τη διεργασία συμμετρίας.



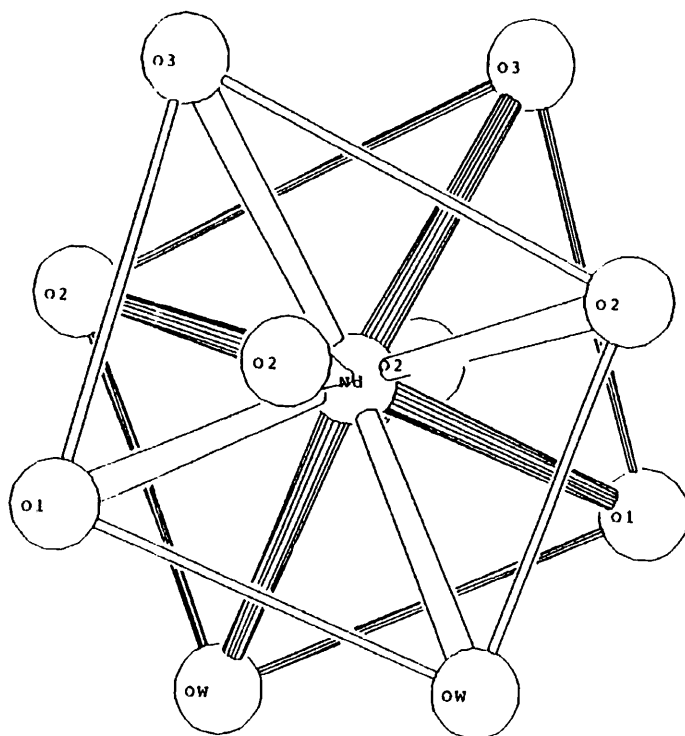
Σχήμα 37. Ένα τμήμα της κατιονικής αλυσίδας $[Nd(Hmalonam)_2(H_2O)_2]^+_n$ στο σύμπλοκο 2. Η ίδια ακριβώς αρίθμηση χρησιμοποιείται για τα άτομα που έχουν προκύψει από τη διεργασία συμμετρίας. Οι ανοικτοί δεσμοί είναι ασθενείς.

Ενδομοριακοί [N-H(A)⋯O(2)] και διαμοριακοί [N-H(B)⋯O(1)] δεσμοί υδρογόνου σταθεροποιούν την κρυσταλλική δομή. Είναι αξιοσημείωτα τα γεγονότα ότι: (i) τα δύο καρβοξυλάτο οξυγόνα [O(1), O(2)] συμμετέχουν σε δεσμούς H παρόλο ότι είναι ενωμένα με το μέταλλο, και (ii) τα δύο άτομα υδρογόνου της -NH₂ σχηματίζουν τέτοιους δεσμούς.

Το σύμπλοκο 2 είναι κατιονικό πολυμερές. Η κατιονική γραμμική αλυσίδα αποτελείται από δομικές υπομονάδες [Nd(Hmalonam)₂(H₂O)₂]⁺, τα φορτία των οποίων εξουδετερώνονται από NO₃⁻. Υπάρχει κέντρο συμμετρίας στο μέσο της απόστασης Nd⋯Nd, ενώ ένας κρυσταλλογραφικός άξονας 2^{ης} τάξης (C₂) διέρχεται από το μέταλλο. Η απόσταση Nd⋯Nd είναι 4.326(1) Å.

Η ουδέτερη αμιδική ομάδα του ιόντος Hmalonam⁻ εντάσσεται στο Nd(III) μέσω του ατόμου O [O(3)]. Η καρβοξυλάτο ομάδα του Hmalonam⁻ συμπεριφέρεται ως η²:η¹:μ₂ υποκαταστάτης, δηλαδή ένα από τα καρβοξυλάτο οξυγόνα [O(2)] γεφυρώνει δύο μεταλλοϊόντα δημιουργώντας την πολυμερή αλυσίδα, ενώ το άλλο [O(1)] ενώνεται τερματικά με το άτομο Nd^{III}. Έτσι συνολικά το ιόν Hmalonam⁻ συμπεριφέρεται ως η¹:η²:η¹:μ₂ υποκαταστάτης. Ο τρόπος αυτός ένταξης δεν έχει διαπιστωθεί στα σύμπλοκα των υποκαταστατών Hoxam⁻ (Σχήμα 29), Hmalonam⁻ (Σχήμα 33) και Hsuccinam⁻ (Σχήμα 35). Τα άτομα οξυγόνου [O(W)] των δύο μορίων H₂O συμπληρώνουν αριθμό ένταξης 10 για κάθε μεταλλοϊόν.

Το πολυέδρο ένταξης του Nd^{III} στο σύμπλοκο 2 (Σχήμα 38) μπορεί να περιγραφεί ως παραμορφωμένο τετραγωνικό αντίπρισμα με τα δύο άτομα O(2) να

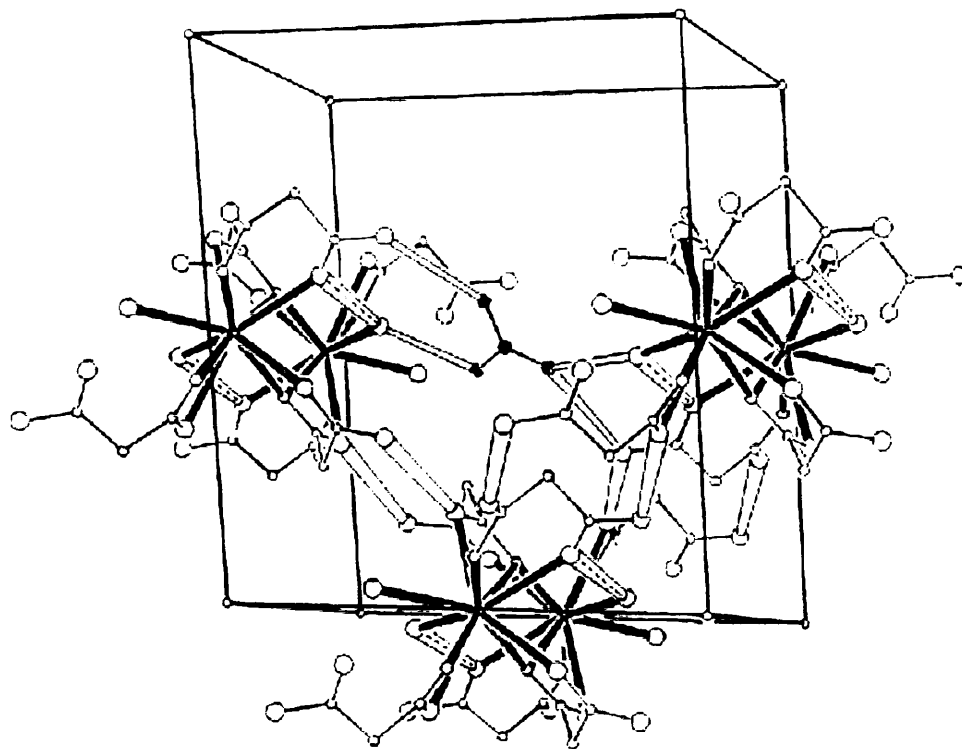


Σχήμα 38. Το πολυέδρο ένταξης του μεταλλοϊόντος στο σύμπλοκο Nd(Hmalonam)₂(H₂O)₂]_n(NO₃)_n(2).

αποτελούν τα "oapping" άτομα. Η γωνία μεταξύ των καλύτερων επιπέδων των επιστεγασμένων τετραγωνικών βάσεων είναι 9.2° , δηλαδή αυτές είναι σχεδόν παράλληλες. Η απόσταση του Nd από το μέσο επίπεδο της βάσης O(3)O(2)O(W)O(1) είναι 1.20 \AA , και η αντίστοιχη από το μέσο επίπεδο της άλλης βάσης O(2)O(3)O(1)O(W) είναι 1.15 \AA .

Ο αριθμός ένταξης δέκα(10) αντιστοιχεί σε αρκετά πολύεδρα ένταξης⁵². Αυτά είναι το διεπιστεγασμένο τετραγωνικό αντίπρισμα, η σφηνοκορώνα, το τετραεπιστεγασμένο τριγωνικό πρίσμα, το πενταγωνικό αντίπρισμα, ο διεπιστεγασμένος κύβος, το πενταγωνικό πρίσμα και το επιστεγασμένο tridiminished εικοσάεδρο, με το πρώτο να έχει τη μικρότερη ενέργεια άπωσης (και άρα να είναι το πιο σταθερό).

Οι μονοατομικές γέφυρες Nd-O(2)-Nd είναι ασύμμετρες [$\text{Nd-O(2)} = 2.422(1) \text{ \AA}$ και $2.633(2) \text{ \AA}$]. Τα μήκη δεσμών Nd-O στο σύμπλοκο συμφωνούν ικανοποιητικά με τις



Σχήμα 39. Διάγραμμα κρυσταλλικής πλήρωσης (crystal packing diagram) που δείχνει τους δεσμούς H στο πλέγμα του **2**. Για επιπλέον διευκρινήσεις βλέπε κείμενο.

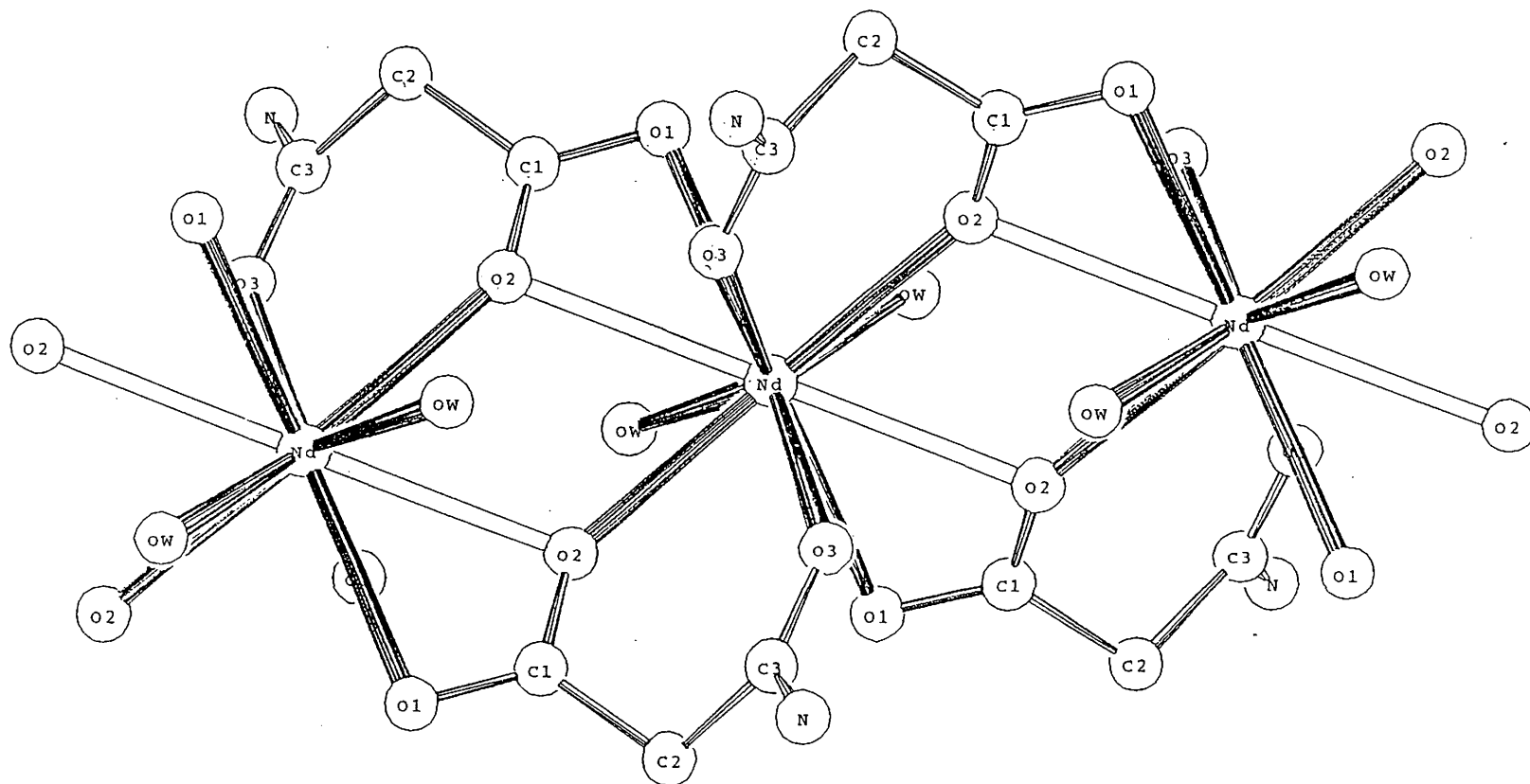
αντίστοιχες τιμές της βιβλιογραφίας για σύμπλοκα του Nd(III) με καρβοξυλάτο, αμιδικούς και ύδατο υποκαταστάτες⁵³⁻⁵⁷. Κατιονικά πολυμερή δεν είναι πολύ διαδεδομένα στη χημεία ένταξης των Ln(III). Παρόλα αυτά έχουν αναφερθεί οι δομές μερικών τέτοιων συμπλόκων⁵⁸⁻⁶². Οι υποκαταστάτες σε αυτά τα σύμπλοκα είναι αμινοξέα ή διπεπτίδια.

Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **2** σταθεροποιείται από ένα εκτεταμένο δίκτυο ενδο- και διαμοριακών δεσμών H (**Σχήμα 39**). Ο φαρδύς ανοιχτόχρωμος δεσμός είναι ο

ΠΙΝΑΚΑΣ Χ. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο [Nd(Hmalonam)₂(H₂O)₂]_n(Cl·H₂O)_n(**3**).

Διατομικές αποστάσεις			
Nd-O(2)	2.442(2)	O(1)-C(1)	1.249(3)
Nd-O(3)	2.542(2)	O(2)-C(1)	1.267(3)
Nd-O(W)	2.517(2)	O(3)-C(3)	1.250(3)
Nd-O(1)	2.607(2)	N-C(3)	1.309(4)
Nd-O(2 [*])	2.610(2)	C(1)-C(2)	1.508(4)
		C(2)-C(3)	1.515(4)
Γωνίες δεσμών			
O(1)-Nd-O(1 [*])	136.9(1)	O(3)-Nd-O(3 [*])	69.3(1)
O(1)-Nd-O(2)	109.6(1)	O(3)-Nd-O(W)	134.9(1)
O(1)-Nd-O(3)	146.1(1)	O(W)-Nd-O(W) [*]	69.9(1)
O(1)-Nd-O(W)	73.6(1)	Nd-O(2)-C(1)	140.7(2)
O(2)-Nd-O(2)	155.5(1)	Nd-O(3)-C(3)	134.9(2)
O(2)-Nd-O(3)	68.7(1)	O(1)-C(1)-O(2)	120.9(2)
O(2)-Nd-O(W)	135.7(1)	O(1)-C(1)-C(2)	121.9(2)
O(2 [*])-Nd-O(1)	132.0(1)	O(2)-C(1)-C(2)	117.2(2)
O(2 [*])-Nd-O(2)	117.3(1)	C(1)-C(2)-C(3)	111.5(2)
O(2 [*])-Nd-O(2 [*])	176.6(1)	O(3)-C(3)-N	122.2(3)
O(2 [*])-Nd-O(3)	110.7(1)	O(3)-C(3)-C(2)	121.3(2)
O(2 [*])-Nd-O(W)	114.4(1)	N-C(3)-C(2)	116.5(3)

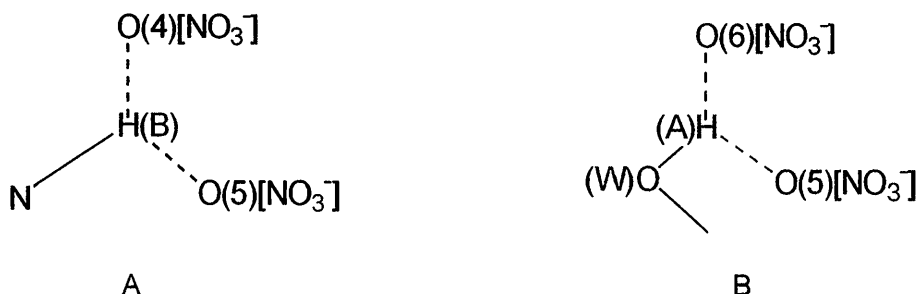
Ο αστερίσκος υποδηλώνει άτομα που προκύπτουν από τη διεργασία συμμετρίας.



Σχήμα 40. Ένα τμήμα της κατιονικής αλυσίδας $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+_n$ στο σύμπλοκο 3. Η ίδια ακριβώς αρίθμηση χρησιμοποιείται για τα άτομα που έχουν προκύψει από τη διεργασία συμμετρίας. Οι ανοικτοί δεσμοί είναι ασθενείς.

δεσμός υδρογόνου N-H(A)···O(1) και συνδέει διαφορετικές αλυσίδες (Interchain H bond). Οι διαστάσεις του είναι O(1)···N 2.920(4) Å, O(1)···H(A) 2.13(4) Å και N-H(A)···O(1) 171(3)°.

Οι στενοί ανοιχτόχρωμοι δεσμοί εκφράζουν τους δεσμούς υδρογόνου A και B. Οι διαστάσεις των δεσμών υδρογόνου A είναι N···O(5) 3.01(1) Å, O(5)···H(B) 2.13(4) Å,



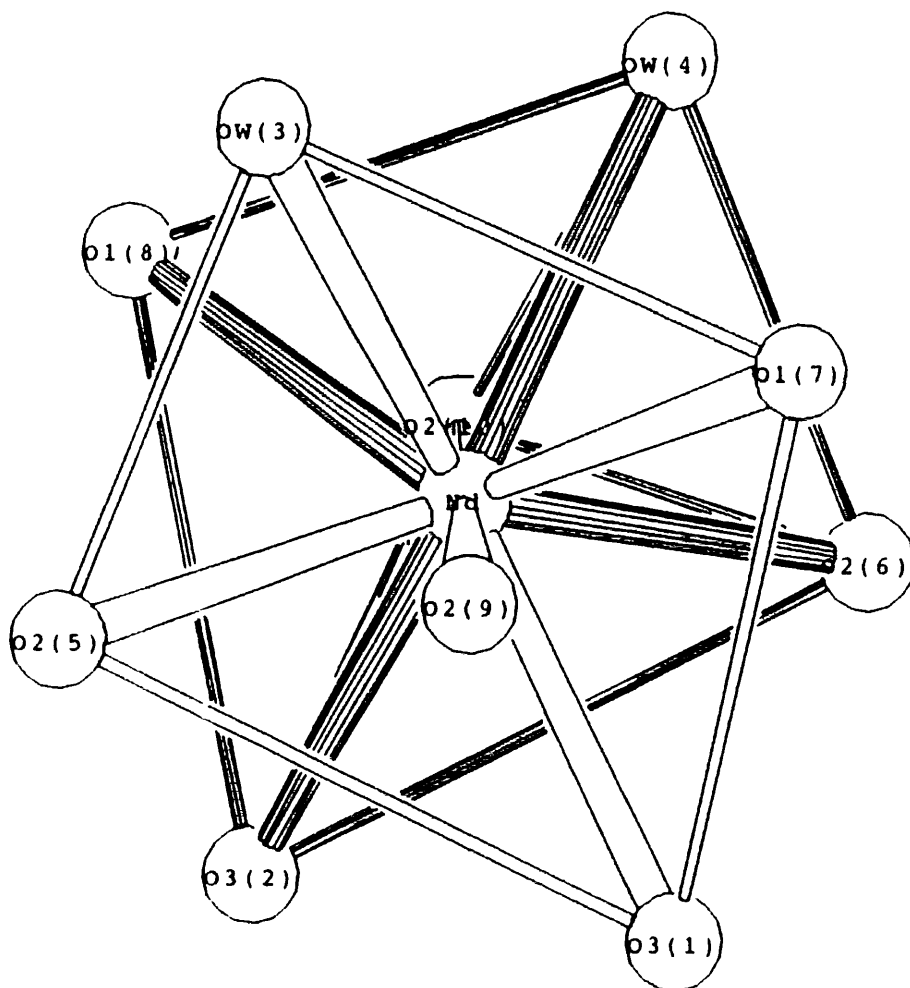
N-H(B)···O(5) 170(3)° και N···O(4) 3.02(1) Å, O(4)···H(B) 2.14(3) Å και N-H(B)···O(4) 167(3)°. Οι αντίστοιχες διαστάσεις των δεσμών υδρογόνου B είναι O(W)···O(5) 2.787(7) Å, O(5)···H(A) 2.14(4) Å, O(W)-H(A)···O(5) 136(3)° και O(W)···O(6) 2.707(6) Å, O(6)···H(A) 1.89(4) Å, O(W)-H(A)···O(6) 173(3)°.

Τέλος, ο φαρδύς διακεκομμένος δεσμός (- - -) είναι ο δεσμός υδρογόνου O(W)-H(B)···O(3) που σχηματίζεται εντός της αλυσίδας (intrachain H bond). Οι διαστάσεις του είναι O(W)···O(3) 2.804(3) Å, O(3)···H(B) 2.08(4) Å και O(W)-H(B)···O(3) 165(4)°.

Το σύμπλοκο **3** είναι επίσης κατιονικό πολυμερές. Η κατιονική γραμμική αλυσίδα αποτελείται, όπως και στο **2**, από δομικές υπομονάδες [Nd(Hmalonam)₂(H₂O)₂]⁺, τα φορτία των οποίων εξουδετερώνονται από τα ασυνήθιστα ανιόντα (Cl·H₂O⁻). Πάλι υπάρχει κέντρο συμμετρίας στο μέσο της απόστασης Nd···Nd και κρυσταλλογραφικός άξονας 2^{ης} τάξης (C₂) που διέρχεται από το μέταλλο. Τα ιόντα Hmalonam⁻ συμπλοκοποιούνται όπως ακριβώς στο σύμπλοκο **2**, ενώ πάλι ο αριθμός ένταξης του ιόντος Nd^{III} είναι δέκα(10). Η απόσταση Nd···Nd είναι 4.333(1) Å.

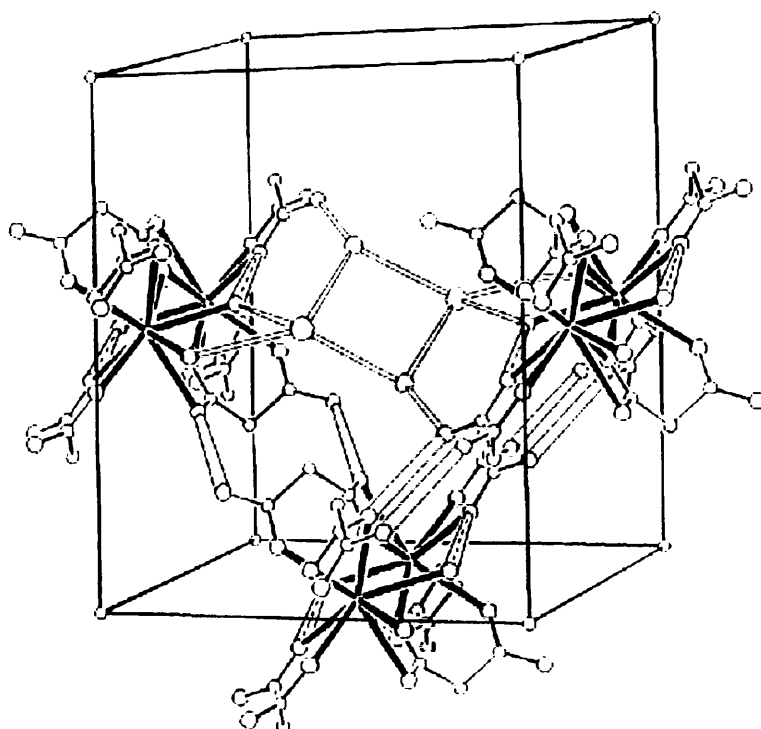
Τα μήκη δεσμών και οι γωνίες δεσμών στις κατιονικές μονάδες [Nd(Hmalonam)₂(H₂O)₂]⁺ των συμπλόκων αλάτων **2** και **3** παρουσιάζουν εκπληκτική ομοιότητα, βλέπε ΠΙΝΑΚΕΣ IX και X. Εκπληκτική ομοιότητα παρουσιάζουν και τα πολύεδρα ένταξης των δύο ιόντων Nd^{III} στα δύο σύμπλοκα, βλέπε Σχήματα **38** και **41**. Εντύπωση προκαλεί το γεγονός ότι η γωνία μεταξύ των καλύτερων επιπέδων των επιστεγασμένων τετραγωνικών βάσεων είναι 9.2° και στα δύο σύμπλοκα.

Η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **3** σταθεροποιείται από δεσμούς υδρογόνου (Σχήμα **42**). Μερικοί φαρδείς ανοιχτόχρωμοι δεσμοί H συνδέουν διαφορετικές αλυσίδες και σχηματίζονται από την αμινομάδα (δότης) και το καρβοξυλάτο οξυγόνο O(1) [δέκτης]. Οι διαστάσεις αυτού του τύπου δεσμού H είναι N···O(1) 2.913(4) Å, H(A)···O(1) 2.13(6) Å και N-H(A)···O(1) 165(5)°. Υπάρχουν επίσης δεσμοί υδρογόνου (φαρδείς διακεκομμένοι δεσμοί) που συνδέουν τις δομικές μονάδες μέσα



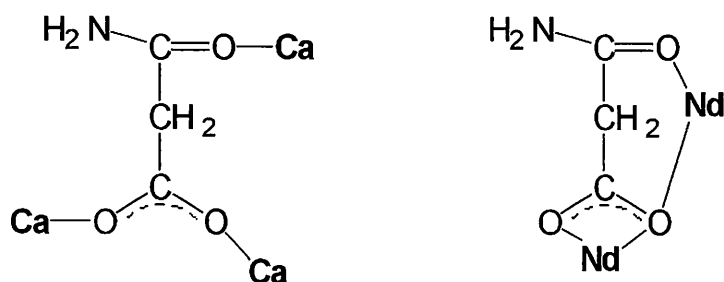
Σχήμα 41. Το πολύεδρο ένταξης του μεταλλοϊόντος στο σύμπλοκο $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O})_n(3)$. Οι αριθμοί σε παρένθεση έχουν χρησιμοποιηθεί από τον κρυσταλλογράφο και υποδηλώνουν μια ανεξάρτητη αριθμηση (δηλαδή διαφορετική από αυτή που έχει χρησιμοποιηθεί στο Σχήμα 40) των δέκα (10) ατόμων O που αποτελούν τις κορυφές του πολυέδρου ένταξης.

σε κάθε αλυσίδα (intrachain) και σχηματίζονται από τα συμπλοκοποιημένα μόρια H_2O (δότες) και τα αμιδικά οξυγόνα [O(3), δέκτες]. Οι διαστάσεις τους είναι $\text{O}(\text{W})\cdots\text{O}(3)$ 2.841(3) Å, $\text{H}(\text{B})\cdots\text{O}(3)$ 2.16(4) Å και $\text{O}(\text{W})-\text{H}(\text{B})\cdots\text{O}(3)$ 168(4)°. Οι υπόλοιποι δεσμοί H αφορούν το ανιόν $(\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O})^-$. Το άτομο O αυτού του μη-συμπλοκοποιημένου μορίου H είναι το OW(2). Οι διαστάσεις τους είναι i) $\text{N}\cdots\text{OW}(2)$ 2.844(5) Å, $\text{H}(\text{B})\cdots\text{OW}(2)$ 1.97(5) Å και $\text{N}-\text{H}(\text{B})\cdots\text{OW}(2)$ 155(4)° για το δεσμό $\text{N}-\text{H}(\text{B})\cdots\text{OW}(2)$, ii) $\text{O}(\text{W})\cdots\text{Cl}^-$ 3.110(3) Å, $\text{H}(\text{A})\cdots\text{Cl}^-$ 2.30(5) Å και $\text{O}(\text{W})-\text{H}(\text{A})\cdots\text{Cl}^-$ 163(4)° για το δεσμό $\text{O}(\text{W})-\text{H}(\text{A})\cdots\text{Cl}^-$, iii) $\text{OW}(2)\cdots\text{Cl}^-$ 3.165(4) Å, $\text{H}(\text{A})\cdots\text{Cl}^-$ 2.18(6) Å και $\text{OW}(2)-\text{H}(\text{A})\cdots\text{Cl}^-$ 170(5)° για τον $\text{OW}(2)-\text{H}(\text{A})\cdots\text{Cl}^-$, και iv) $\text{OW}(2)\cdots\text{Cl}^-$ 3.205(4), $\text{H}(\text{B})\cdots\text{Cl}^-$ 2.20(6) Å και $\text{OW}(2)-\text{H}(\text{B})\cdots\text{Cl}^-$ 158(4)° για το δεσμό $\text{OW}(2)-\text{H}(\text{B})\cdots\text{Cl}^-$. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 42 οι δεσμοί H στους οποίους ενέχεται το $(\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O})^-$ συνδέουν δύο τέτοια γειτονικά ιόντα και επίσης δύο διαφορετικές αλυσίδες.



Σχήμα 42. Διάγραμμα κρυσταλλικής πλήρωσης (crystal packing diagram) που δείχνει τους δεσμούς H στο πλέγμα του **3**. Για επιπλέον διευκρινήσεις βλέπε κείμενο.

Τελειώνοντας την περιγραφή των δομών των **1-3**, συνοψίζουμε στο **Σχήμα 43** τους δύο τρόπους ένταξης του υποκαταστάτη Hmalonam⁻ στα σύμπλοκα αυτά.



Σχήμα 43. Ο τρόπος ένταξης του Hmalonam⁻ στο **1** (αριστερά) και στα σύμπλοκα **2,3** (δεξιά).

Συνεχίζουμε με την περιγραφή των δομών των σουκιναμάτο(-1) συμπλόκων **4** και **5**. Τα μήκη δεσμών και αντιπροσωπευτικές γωνίες δεσμών παρουσιάζονται στους ΠΙΝΑΚΕΣ **XI** και **XIII**. Λεπτομέρειες για τους δεσμούς H στα δύο σύμπλοκα υπάρχουν στους ΠΙΝΑΚΕΣ **XII** και **XIV**. Διάφορες απόψεις της δομής των δύο συμπλόκων φαίνονται στα **Σχήματα 44- 54**.

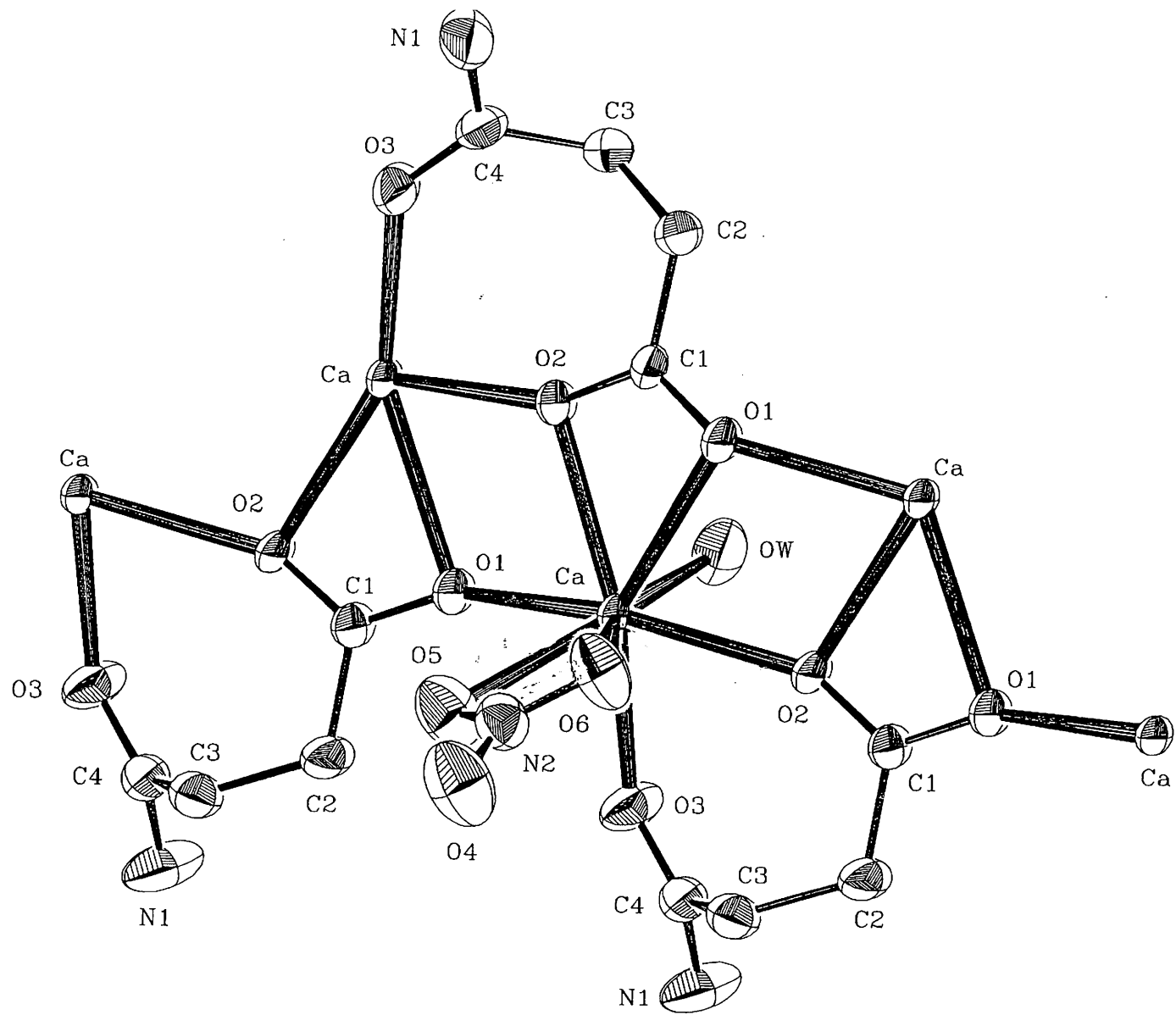
ΠΙΝΑΚΑΣ XI. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο [Ca(Hsuccinam)(NO₃)(H₂O)]_n(4)^a.

Διατομικές αποστάσεις			
Ca-O(2)#1	2.350(2)	O(2)-C(1)	1.255(4)
Ca-O(1)#2	2.357(2)	O(2)-Ca#2	2.350(2)
Ca-O(W)	2.370(3)	O(3)-C(4)	1.235(4)
Ca-O(3)#1	2.378(2)	O(3)-Ca#2	2.378(2)
Ca-O(2)	2.484(2)	O(5)-N(2)	1.238(4)
Ca-O(5)	2.519(3)	O(6)-N(2)	1.245(4)
Ca-O(1)	2.547(2)	N(1)-C(4)	1.318(4)
Ca-O(6)	2.571(3)	C(1)-C(2)	1.509(4)
O(1)-C(1)	1.251(3)	C(2)-C(3)	1.526(5)
O(1)-Ca#1	2.357(2)	C(3)-C(4)	1.507(5)
		N(2)-O(4)	1.229(4)
Γωνίες δεσμών			
O(1)-Ca-O(6)	78.6(1)	O(W)-Ca-O(1)	84.8(1)
O(1)#2-Ca-O(1)	122.9(1)	O(W)-Ca-O(2)	81.5(1)
O(1)#2-Ca-O(2)	72.2(1)	O(W)-Ca-O(3)#1	83.9(1)
O(1)#2-Ca-O(3)#1	83.8(1)	O(W)-Ca-O(5)	155.2(1)
O(1)#2-Ca-O(5)	78.5(1)	O(W)-Ca-O(6)	154.4(1)
O(1)#2-Ca-O(6)	125.9(1)	C(1)-O(1)-Ca#1	149.4(2)
O(1)#2-Ca-O(W)	79.5(1)	C(1)-O(1)-Ca	92.2(2)

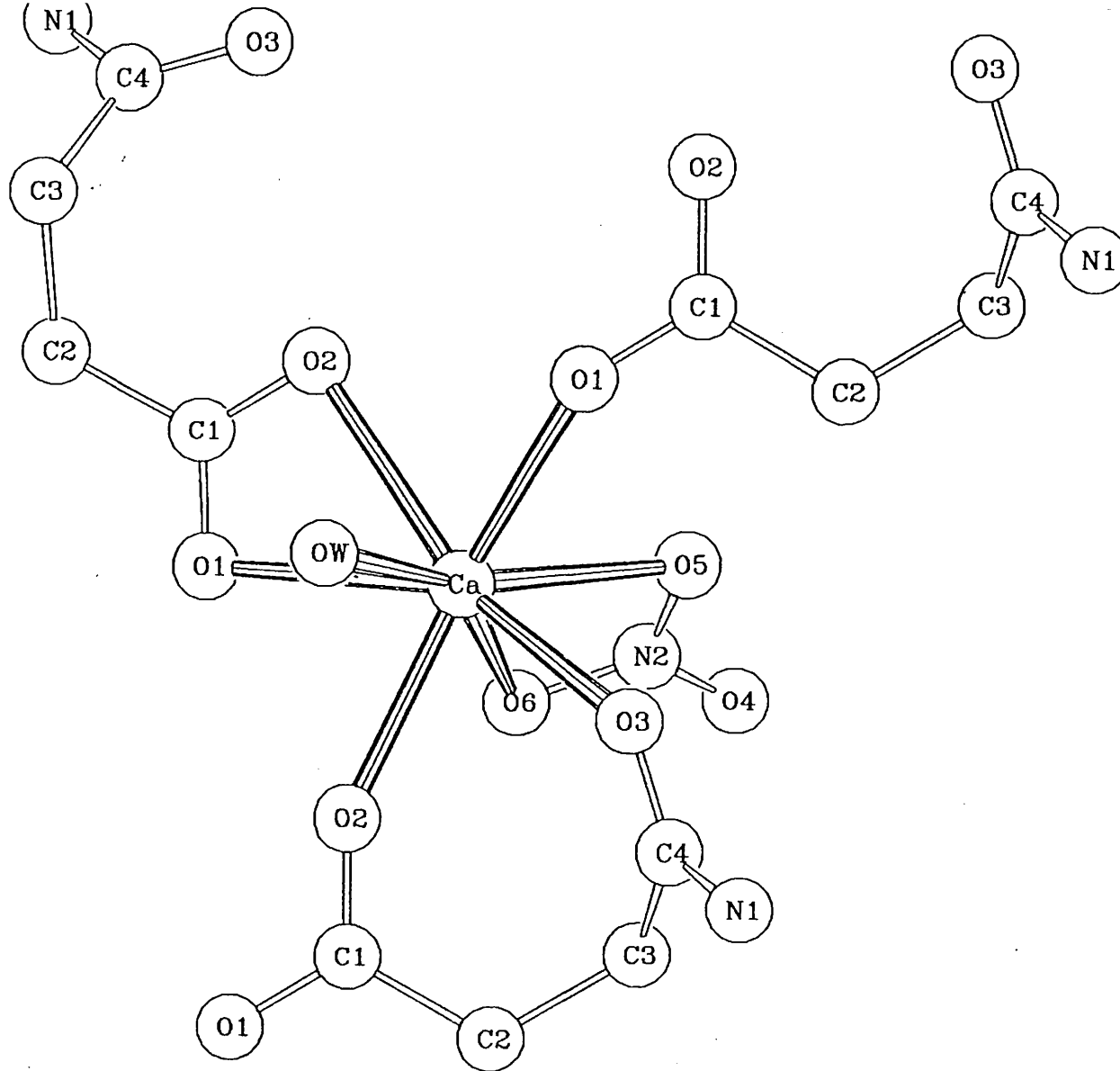
ΠΙΝΑΚΑΣ XI (συνέχεια)

O(2)-Ca-O(1)	51.2(1)	Ca#1-O(1)-Ca	107.0(1)
O(2)-Ca-O(5)	102.3(1)	C(1)-O(2)-Ca#2	153.9(2)
O(2)-Ca-O(6)	102.3(1)	C(1)-O(2)-Ca	95.0(2)
O(2)#1-Ca-O(1)	71.1(1)	Ca#2-O(2)-Ca	109.4(1)
O(2)#1-Ca-O(1)#2	155.0(1)	C(4)-O(3)-Ca#2	133.0(2)
O(2)#1-Ca-O(2)	121.0(1)	N(2)-O(5)-Ca	97.4(2)
O(2)#1-Ca-O(3)#1	78.0(1)	N(2)-O(6)-Ca	94.6(2)
O(2)#1-Ca-O(5)	115.4(1)	O(1)-C(1)-O(2)	120.4(3)
O(2)#1-Ca-O(6)	74.6(1)	O(1)-C(1)-C(2)	118.5(3)
O(2)#1-Ca-O(W)	81.7(1)	O(2)-C(1)-C(2)	121.0(3)
O(3)#1-Ca-O(1)	148.3(1)	C(1)-C(2)-C(3)	116.8(3)
O(3)#1-Ca-O(2)	153.7(1)	C(4)-C(3)-C(2)	114.3(3)
O(3)#1-Ca-O(5)	82.6(1)	O(3)-C(4)-N(1)	121.3(3)
O(3)#1-Ca-O(6)	100.3(1)	O(3)-C(4)-C(3)	122.3(3)
O(5)-Ca-O(1)	116.9(1)	N(1)-C(4)-C(3)	116.3(3)
O(5)-Ca-O(6)	49.4(1)	O(4)-N(2)-O(5)	120.5(3)
		O(4)-N(2)-O(6)	121.6(3)
		O(5)-N(2)-O(6)	117.8(3)

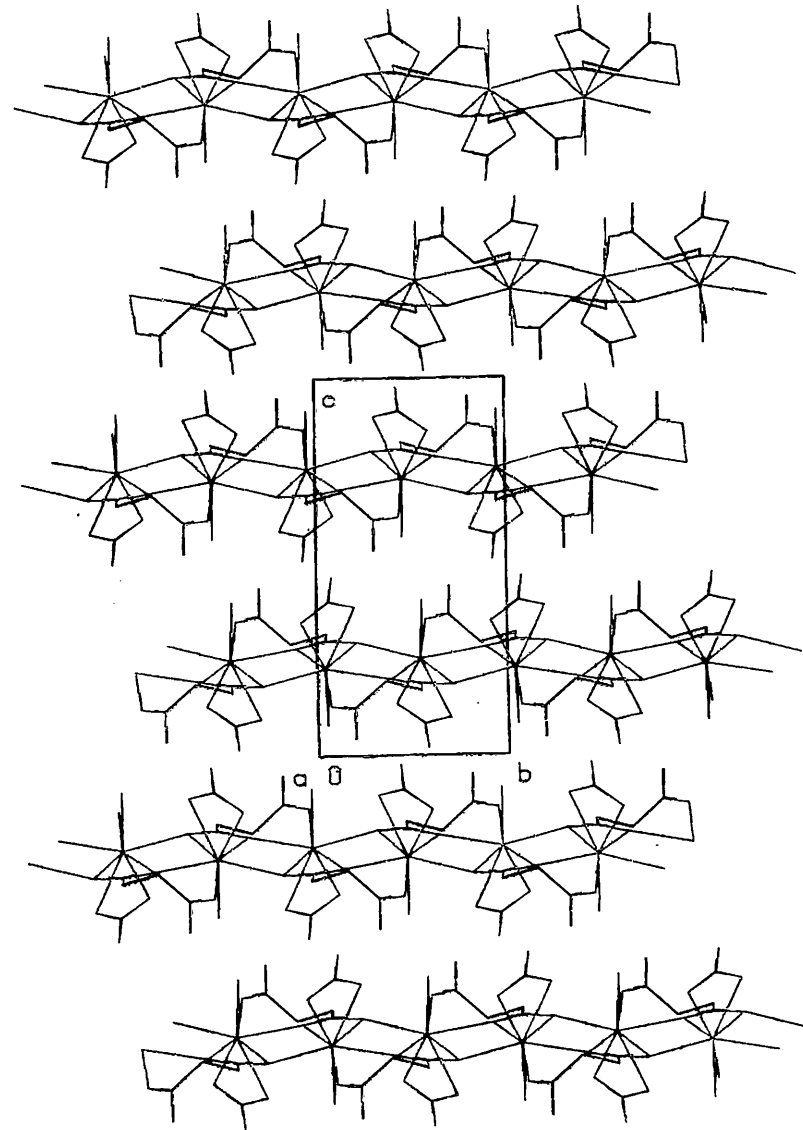
^a Μετασχηματισμοί συμμετρίας που χρησιμοποιήθηκαν για να δημιουργηθούν ισοδύναμα άτομα: #1 $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$. #2 $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$.



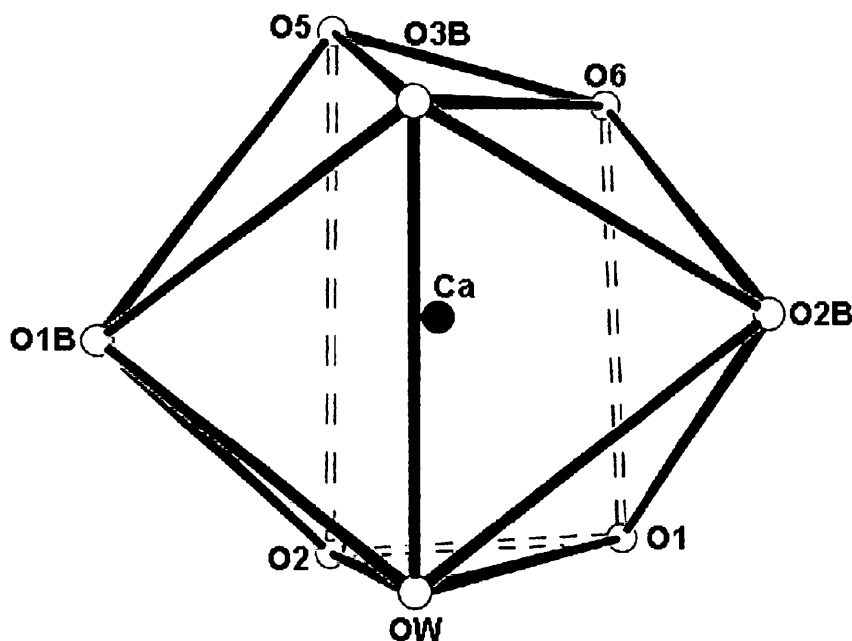
Σχήμα 44. Μέρος της δομής του συμπλόκου $[Ca(Hsuccinam)(NO_3)(H_2O)]_n(4)$ στο οποίο φαίνονται 5 ιόντα Ca^{II} .



Σχήμα 45. Άποψη της διευρυμένης σφαίρας ένταξης του μεταλλοϊόντος στο σύμπλοκο $[Ca(Hsuccinam)(NO_3)(H_2O)]_n(4)$.



Σχήμα 46. Άποψη της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n(4)$ με την οποία δίνεται έμφαση στις αλυσίδες κατά μήκος του άξονα b .



Σχήμα 47. Το πολύεδρο ένταξης του Ca^{II} στο σύμπλοκο **4**. Το σύμβολο B χαρακτηρίζει άτομα που έχουν προκύψει από τη διεργασία συμμετρίας $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$.

Το σύμπλοκο **4** είναι ένα 1D πολυμερές με τις αλυσίδες να αναπτύσσονται κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού άξονα *b*. Η 1D φύση της δομής φαίνεται στο **Σχήμα 46**.

Κάθε ιόν Hsuccinam^- συνδέεται με τρία ιόντα Ca^{II} και κάθε ιόν Ca^{II} ενώνεται με τρία ιόντα Hsuccinam^- .

Το κάθε ιόν Ca^{II} έχει αριθμό ένταξης οκτώ(8). Αυτό ενώνεται με ένα διδοντικό χηλικό νιτράτο υποκαταστάτη [O(5), O(6)], ένα τερματικό μόριο H_2O [O(W)], ένα αμιδικό οξυγόνο [O(3)] και τέσσερα(4) καρβοξυλάτο οξυγόνα [2O(1), 2O(2)]. Κάθε υποκαταστάτης Hsuccinam^- σχηματίζει δύο χηλικούς δακτυλίους με δύο διαφορετικά μεταλλοϊόντα. Έναν ασυνήθιστο 7μελή χηλικό δακτύλιο με τη συμμετοχή των ατόμων O(2), O(3) και ένα 4μελή χηλικό δακτύλιο με τη συμμετοχή των ατόμων O(2), O(1). Περαιτέρω το άτομο O(1) είναι συνδεδεμένο και με ένα τρίτο ιόν Ca^{II} , καθιστώντας έτσι το Hsuccinam^- μ_3 υποκαταστάτη. Δηλαδή τα άτομα O(1), O(2) της καρβοξυλάτο ομάδας δρουν το καθένα ως μονοατομική γέφυρα και είναι υπεύθυνα για τη δημιουργία των zig-zag αλυσίδων.

Τα μήκη δεσμών Ca-O βρίσκονται στη σχετικά στενή περιοχή 2.350(2)-2.571(3) Å. Το μήκος δεσμού Ca-O_{αμιδικό} [2.378(2) Å] στο **4** είναι ελαφρώς μεγαλύτερο (ασθενέστερος δεσμός) από το αντίστοιχο στο σύμπλοκο [$\text{Ca}(\text{Hmalonam})_2$]_n(1) [2.339(1) Å, γεγονός που οφείλεται στο μεγαλύτερο αριθμό ένταξης(8) του Ca^{II} στο σουκινάματο(-1) σύμπλοκο. Το κάθε καρβοξυλάτο άτομο O σχηματίζει έναν ισχυρό [2.350(2), 2.357(2) Å] και έναν ασθενή [2.484(2), 2.547(2) Å] δεσμό ένταξης. Ο μέσος όρος των μηκών των δεσμών Ca-O_{καρβοξυλάτο} είναι 2.434(2) Å, μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο μέσο όρο [2.332(1) Å] για το **1**. Η διαφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί εν μέρει στη διαφορά του αριθμού ένταξης.

Το μήκος δεσμού Ca-O(W) [2.370(3) Å] είναι παραπλήσιο⁶³ με τα μήκη δεσμού Ca-O_{H₂O} [2.356(9)-2.380(5) Å] στο σύμπλοκο [Ca₅(Acc⁶)₁₂(H₂O)_{6n}](ClO₄)_{10n}·4nH₂O στο οποίο τα ιόντα Ca^{II} είναι 6- και 7-ενταγμένα (Acc⁶=1-άμινοκυκλοεξάνιο-1-καρβοξυλικό οξύ).

Οι δεσμοί Ca-O_{NO₃} είναι ελαφρώς ανισοδύναμοι [2.519(3), 2.547(2) Å]. Η γωνία δεσμού O(5)-Ca-O(6) είναι εξαιρετικά μικρή [49.4(1) Å] λόγω του χηλικού νιτράτο υποκαταστάτη. Αυτός είναι επίπεδος όπως φαίνεται από το άθροισμα των γωνιών O-N-O που είναι 359.9(3)°. Χρησιμοποιώντας τα κριτήρια του Reedijk⁶⁴, ο νιτράτο υποκαταστάτης μπορεί να θεωρηθεί ως "διδοντικός" και όχι ως "ανισοδοντικός". Το πολυέδρο ένταξης του Oa^{II} στο 4 μπορεί να περιγραφεί ως διεπιστεγασμένο τριγωνικό πρίσμα (bicapped trigonal prism). Το πολυέδρο αυτό φαίνεται στο **Σχήμα 47**. Τα carrying άτομα είναι τα O(1B) και O(2B). Το πρώτο επιστεγάζει την έδρα O(5)O(3B)O(W)O(2) και το δεύτερο την έδρα O(1)O(W)O(3B)O(6).

Γενικά, ο αριθμός ένταξης 8 "εκφράζεται" με τα πολυέδρα τετραγωνικό αντίπρισμα, τριγωνιώδες δωδεκάεδρο, κύβος, διπλό τριγωνιώδες πρίσμα, εξαγωνική διπυραμίδα και διεπιστεγασμένο τριγωνικό πρίσμα, με τα δύο πρώτα να θεωρούνται πιο σταθερά⁵².

Η κρυσταλλική μορφή του συμπλόκου σταθεροποιείται από δεσμούς H, βλέπε **ΠΙΝΑΚΑ XII**.

ΠΙΝΑΚΑΣ XII. Οι δεσμοί H στο σύμπλοκο [Ca(succinam)(NO₃)(H₂O)]_n(4).

D-H...A	D...A (Å)	H...A (Å)	D-H...A(°)	Συμμετρία του A
O(W)-HA(W)...O(4)	2.942	2.176	159.9	x-1/2, -y+1/2, z-1/2
O(W)-HA(W)...O(6)	3.270	2.573	146.2	x-1/2, -y+1/2, z-1/2
O(W)-HB(W)...O(6)	2.964	2.296	145.3	-x+1/2, y-1/2, -z+1/2
N(1)-HA(N1)...O(4)	3.153	2.382	151.4	x-1, y, z
N(1)-HA(N1)...O(5)	3.336	2.565	151.6	x-1, y, z
N(1)-HB(N1)...O(3)	3.127	2.259	154.6	-x, -y, -1, -z+1

D=δότης (donor), A=(απο)δέκτης (acceptor).

Το σύμπλοκο [Ca(Hsuccinam)₂]_n(5) είναι ένα πολυμερές δύο διαστάσεων (2D) που εκτείνεται στο επίπεδο bc. Το κρυσταλλογραφικώς ανεξάρτητο ιόν Ca^{II} βρίσκεται πάνω σε κρυσταλλογραφικό άξονα 2^{nc} τάξης (C₂). Το κρυσταλλογραφικώς ανεξάρτητο ιόν Hsuccinam⁻ συμπεριφέρεται ως η¹:η¹:η¹:μ₃ υποκαταστάτης, δηλαδή γεφυρώνει τρία ιόντα Ca^{II} μέσω τριών διαφορετικών ατόμων. Τα άτομα αυτά είναι -όπως αναμένεται- άτομα O. Η αμιδική ομάδα του υποκαταστάτη συμπλοκοποιείται (εντάσσεται) μέσω του αμιδικού οξυγόνου [O(3)]. Η καρβοξυλάτο ομάδα γεφυρώνει δύο ιόντα Ca^{II} με τρόπο *syn,anti*-η¹:η¹:μ₂, τρόπος που είναι εξαιρετικά σπάνιος στη χημεία ένταξης του Ca(II). Κάθε ιόν Hsuccinam⁻ γεφυρώνει τρία(3) διαφορετικά ιόντα Ca^{II} και κάθε ιόν Ca^{II} ενώνεται με έξι(6) διαφορετικά ιόντα Hsuccinam⁻, δημιουργώντας, έτσι το 2D πλέγμα (βλέπε **Σχήματα 48** και **49**).

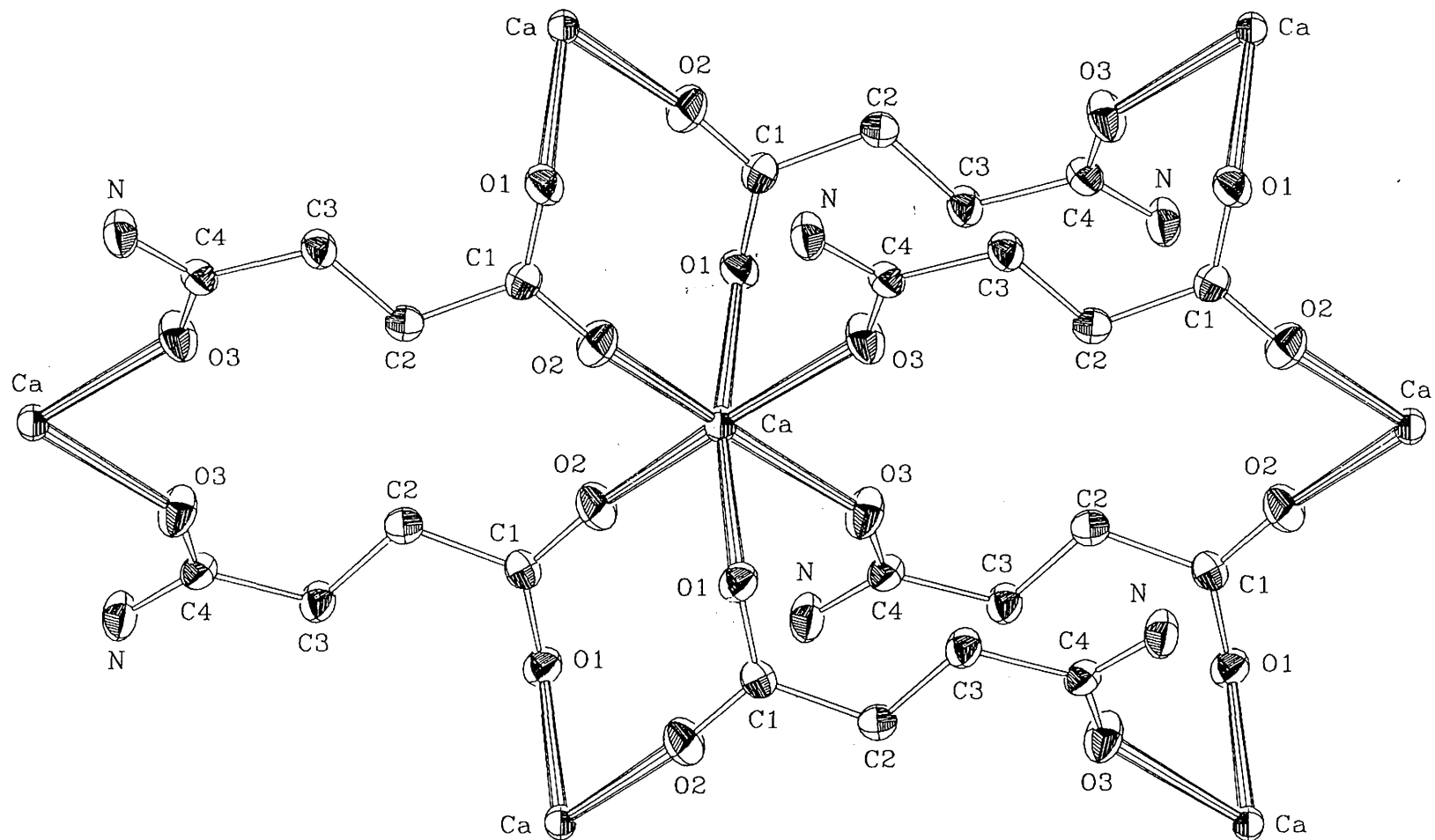
ΠΙΝΑΚΑΣ XIII. Επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις (Å) και γωνίες δεσμών (°) για το σύμπλοκο [Ca(Hsuccinam)₂]_n(5)^a.

Διατομικές αποστάσεις			
Ca-O(2)#1	2.278(1)	O(2)-C(1)	1.242(2)
Ca-O(2)	2.279(1)	O(3)-C(4)	1.239(2)
Ca-O(3)#2	2.334(1)	O(3)-Ca#6	2.334(1)
Ca-O(3)#3	2.334(1)	N-C(4)	1.318(2)
Ca-O(1)#4	2.384(1)	C(1)-C(2)	1.518(2)
Ca-O(1)#5	2.384(1)	C(2)-C(3)	1.511(2)
O(1)-C(1)	1.263(2)	C(3)-C(4)	1.509(2)
O(1)-Ca#4	2.384(1)		
Γωνίες δεσμών			
O(1)#4-Ca-O(1)#5	169.4(1)	O(3)#3-Ca-O(1)#4	89.7(1)
O(2)-Ca-O(1)#4	95.1(1)	O(3)#3-Ca-O(1)#5	82.4(1)
O(2)-Ca-O(1)#5	91.8(1)	C(1)-O(1)-Ca#4	123.3(1)
O(2)-Ca-O(3)#2	88.5(1)	C(1)-O(2)-Ca	160.4(1)
O(2)-Ca-O(3)#3	171.0(1)	C(4)-O(3)-Ca#6	143.8(1)
O(2)#1-Ca-O(1)#4	91.8(1)	O(2)-C(1)-O(1)	123.4(1)
O(2)#1-Ca-O(1)#5	95.1(1)	O(2)-C(1)-C(2)	116.9(1)
O(2)#1-Ca-O(2)	98.9(1)	O(1)-C(1)-C(2)	119.6(1)
O(2)#1-Ca-O(3)#2	171.0(1)	C(3)-C(2)-C(1)	115.5(1)
O(2)#1-Ca-O(3)#3	88.5(1)	C(4)-C(3)-C(2)	113.5(1)

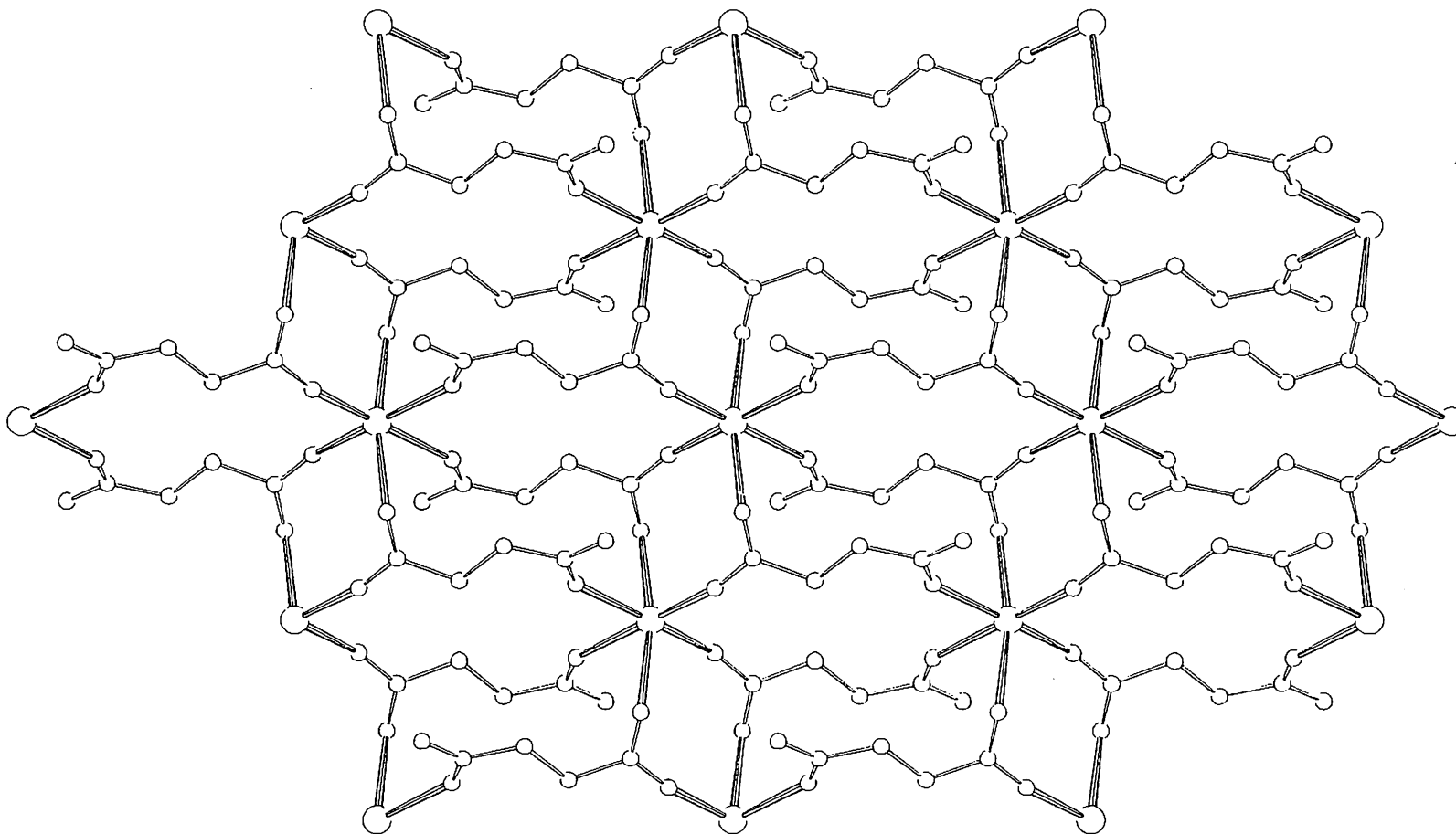
ΠΙΝΑΚΑΣ XIII (συνέχεια)

O(3)#2-Ca-O(1)#4	82.4(1)	O(3)-C(4)-N	122.5(2)
O(3)#2-Ca-O(1)#5	89.7(1)	O(3)-C(4)-C(3)	121.0(1)
O(3)#2-Ca-O(3)#3	84.6(1)	N-C(4)-C(3)	116.5(1)

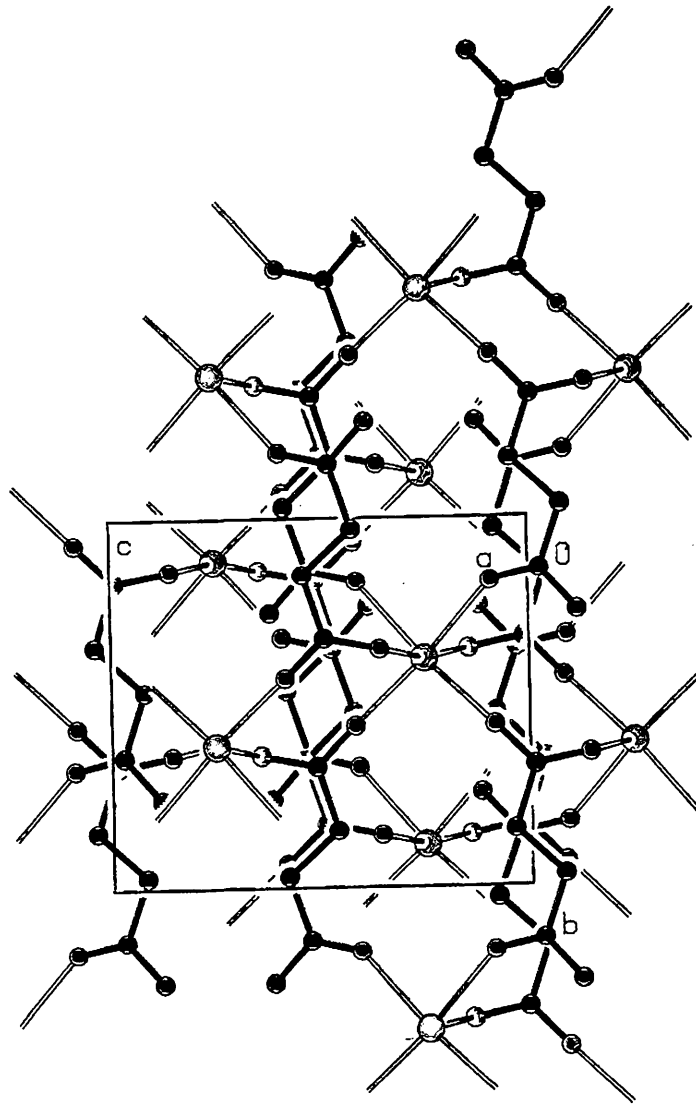
^a Μετασχηματισμοί συμμετρίας που χρησιμοποιήθηκαν για να δημιουργηθούν ισοδύναμα άτομα: #1 $-x+1, y, -z+3/2$. #2 $x, y+1, z$. #3 $x+1, y+1, -z+3/2$. #4 $-x+1, -y, -z+2$. #5 $x, -y, z-1/2$. #6 $x, y-1, z$.



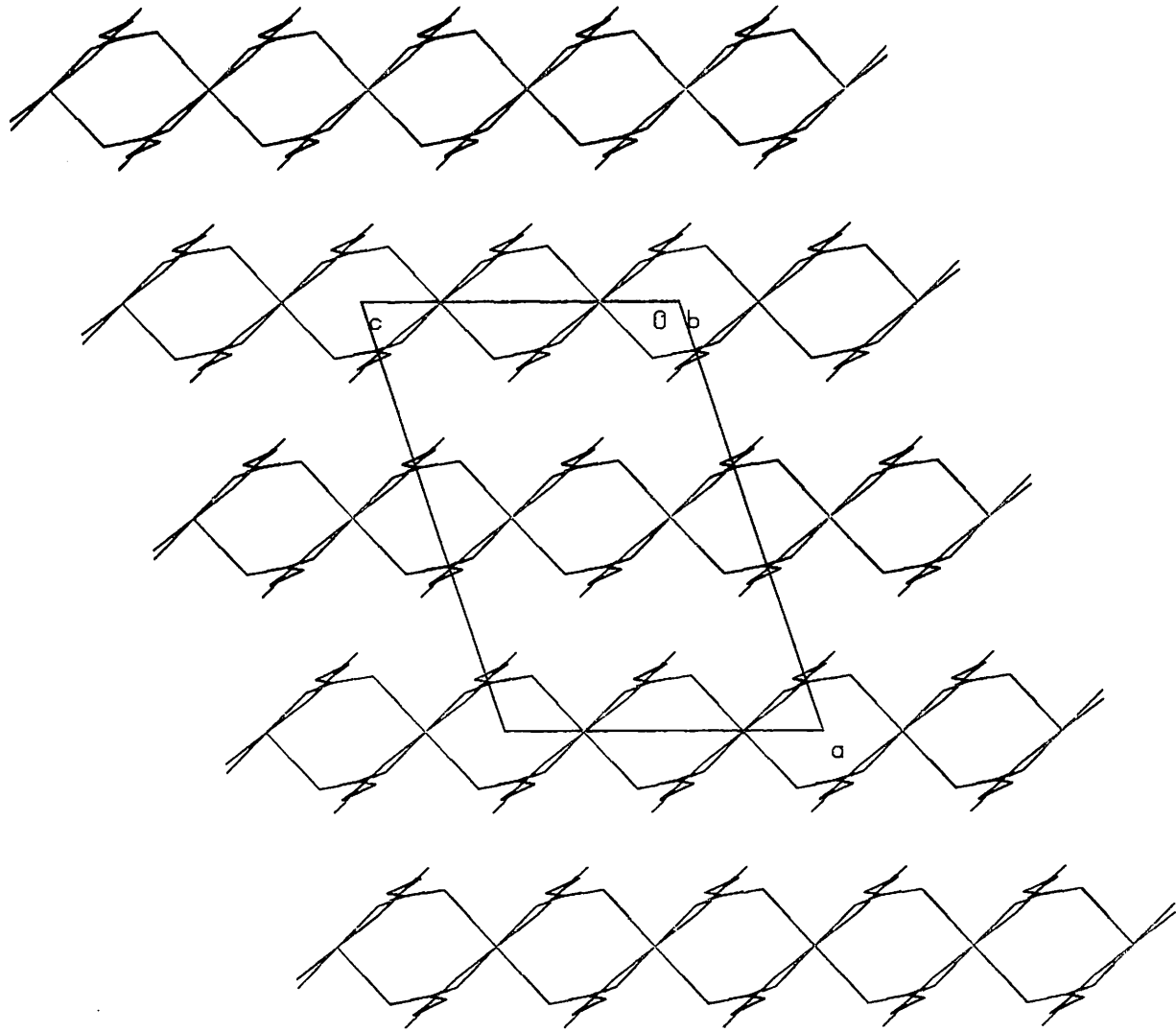
Σχήμα 48. Μέρος της πολυμερούς δομής του συμπλόκου $[Ca(Hsuccinam)_2]_n$ (5) στο οποίο φαίνονται επτά(7) ιόντα Ca^{II} . Η ίδια ακριβώς αρίθμηση χρησιμοποιείται για τα άτομα που έχουν προκύψει από τη διεργασία συμμετρίας.



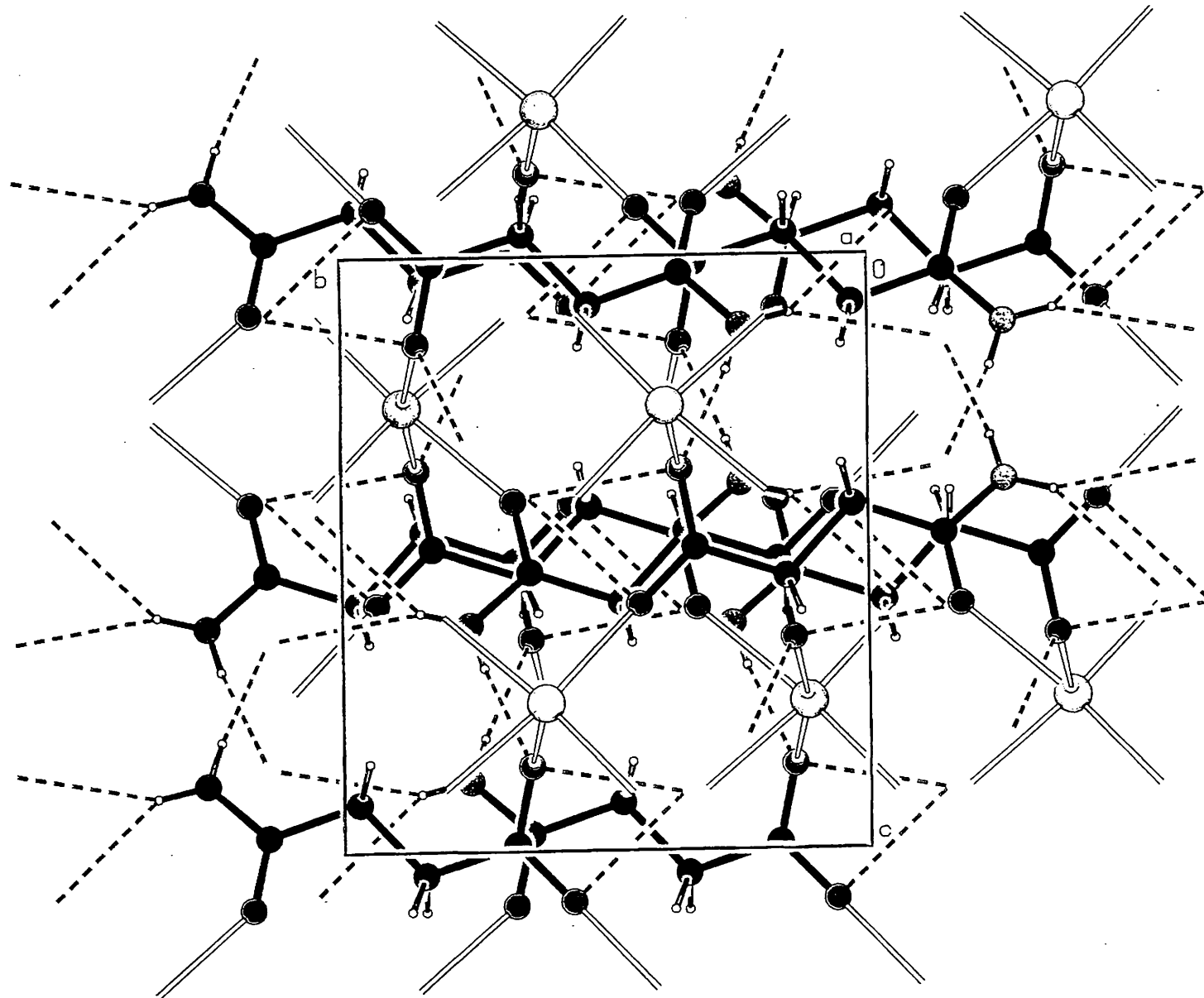
Σχήμα 49. Μια άποψη του συμπλόκου $[Ca(Hsuccinam)_2]_n$ (5) στην οποία δίδεται έμφαση στο 2D χαρακτήρα της δομής.



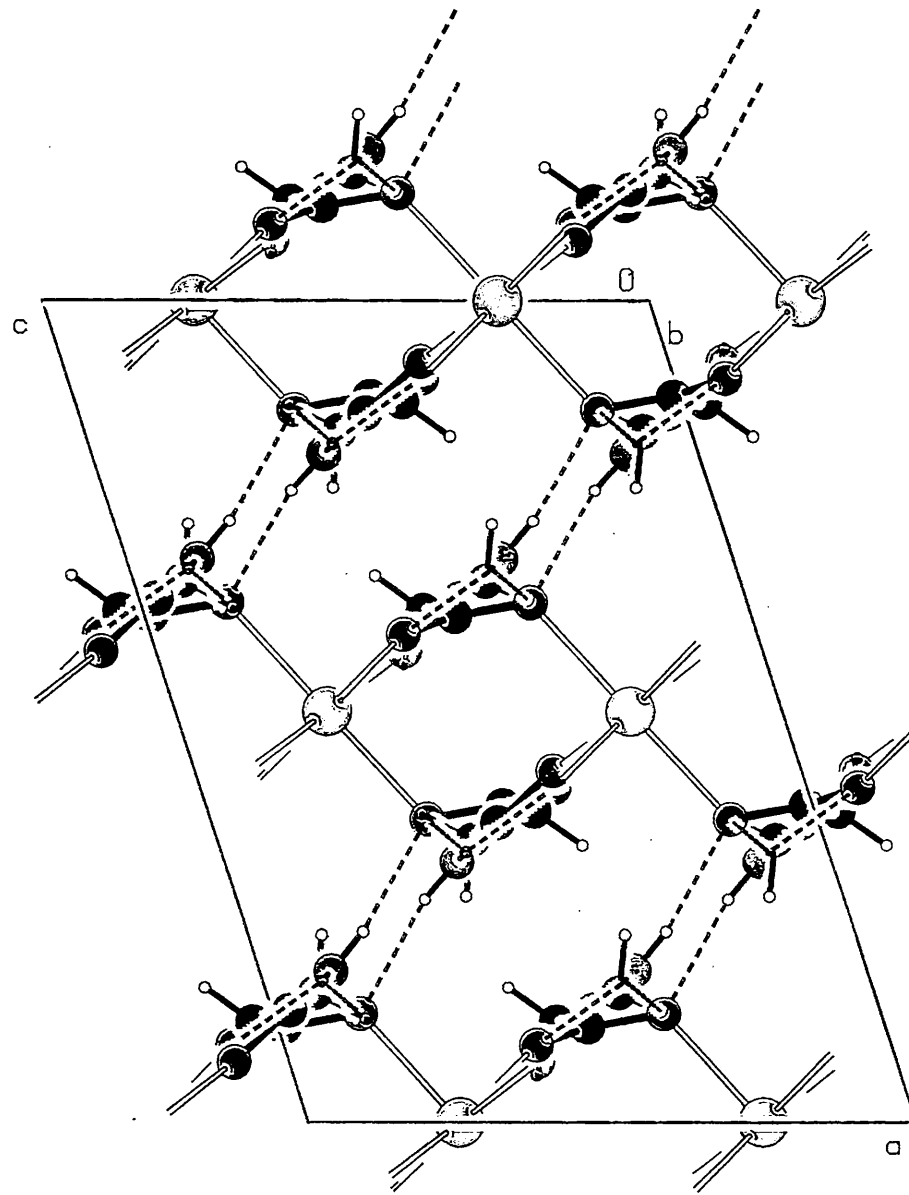
Σχήμα 50. Άποψη της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $[Ca(Hsuccinam)_2]_n(5)$ όπως παρατηρούμε κατά μήκος του άξονα α. Δεν φαίνονται οι δεσμοί H. Το πράσινο χρώμα έχει χρησιμοποιηθεί για τα ιόντα Ca^{II} , το κόκκινο για τα άτομα O, το μπλε για το άτομο N και το μαύρο για τα άτομα C.



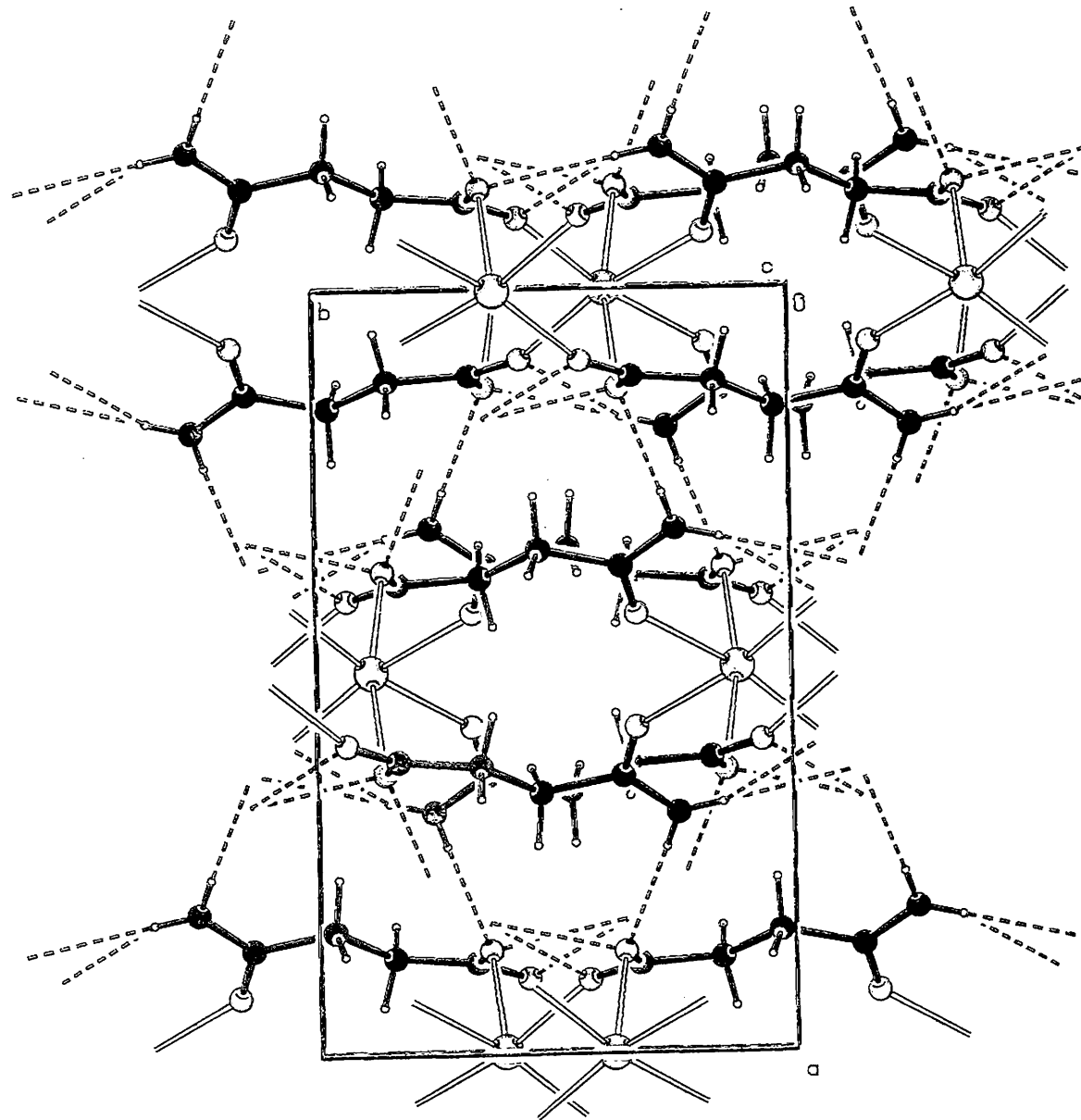
Σχήμα 51. Αποψη της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $[Ca(Hsuccinam)_2]_n(5)$ όπως παρατηρούμε κατά μήκος του άξονα b . Δεν φαίνονται οι δεσμοί H.



Σχήμα 52. Άποψη της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $[Ca(Hsuccinam)_2]_n(5)$ όπως παρατηρούμε κατά μήκος του άξονα a . Έχουν σχεδιαστεί οι δεσμοί H. Για την επεξήγηση των χρωμάτων βλέπε τη λεζάντα του Σχήματος 50.



Σχήμα 53. Άποψη της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $[Ca(Hsuccinam)_2]_n(5)$ όπως παρατηρούμε κατά μήκος του άξονα b. Έχουν σχεδιαστεί οι δεσμοί H. Για την επεξήγηση των χρωμάτων βλέπε τη λεζάντα του Σχήματος 50.



Σχήμα 54. Άποψη της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου $[Ca(Hsuccinam)_2]_n(5)$ όπως παρατηρούμε κατά μήκος του άξονα c . Έχουν σχεδιαστεί οι δεσμοί H . Για την επεξήγηση των χρωμάτων βλέπε τη λεζάντα του Σχήματος 50.

Η γεωμετρία ένταξης του μεταλλοϊόντος είναι παραμορφωμένη οκταεδρική, με τις *trans* γωνίες να κυμαίνονται στην περιοχή 169.4(1)-171.0(1)° και τις *cis* γωνίες στην περιοχή 82.4(1)-98.9(1)°.

Εντύπωση προκαλεί το γεγονός ότι το μήκος δεσμού Ca-O(3) [2.334(1) Å] είναι μικρότερο από το μήκος δεσμού Ca-O(1) [2.384(1) Å]. Τα περίμενε κανείς ο δεσμός Ca-O(1) να είναι ισχυρότερος λόγω του αρνητικού φορτίου της καρβοξυλάτο ομάδας [το O(1) είναι καρβοξυλάτο οξυγόνο]. Η πιθανή εξήγηση γι' αυτήν την "ανωμαλία" είναι η συμμετοχή του O(1) σε δύο δεσμούς H (βλέπε ΠΙΝΑΚΑ XIV και συζήτηση παρακάτω). Πάντως θα πρέπει να αναφερθεί ότι τα μήκη δεσμών στο σύμπλοκο 5 είναι τυπικά για καρβοξυλάτο σύμπλοκα του Ca(II) ⁴⁷⁻⁵¹ και παρόμοια με τα αντίστοιχα μήκη δεσμού του εξαενταγμένου συμπλόκου [Ca(Hmalonam)₂]_n(1) [2.322(1), 2.343(1) Å]. Το μήκος δεσμού Ca-O(3) στο 5 [2.334(1) Å] είναι ίδιο με το μήκος δεσμού Ca-O_{αμιδ.} στο 1 [2.339(1) Å].

Το μήκος δεσμού Ca-O_{αμιδ.} στο σύμπλοκο 5 [2.334(1) Å] είναι μικρότερο από το αντίστοιχο μήκος δεσμού στο σουκιναμάτο(-1) σύμπλοκο 4 [2.378(2) Å]. Αυτό είναι συνέπεια του μικρότερου αριθμού ένταξης του Ca^{II} στο 5 (έξι) σε σχέση με το 4 (οκτώ). Ο μικρότερος αριθμός ένταξης του μεταλλοϊόντος στο 5 έχει επίσης ως αποτέλεσμα οι δεσμοί Ca-O_{καρβοξυλάτο} να είναι ισχυρότεροι σε αυτό το σύμπλοκο [Ca(Hsuccinam)₂]_n(5) [μέσος όρος: 2.331(1) Å] σε σύγκριση με το 4 [μέσος όρος: 2.412(2) Å].

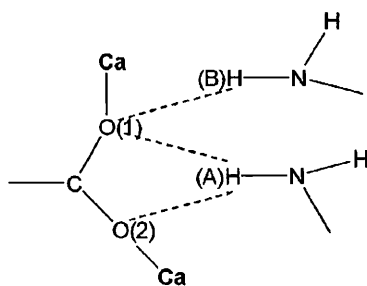
Η κρυσταλλική δομή του πολυμερούς συμπλόκου 5 σταθεροποιείται από διαμοριακούς δεσμούς H, βλέπε ΠΙΝΑΚΑ XIV και Σχήματα 52-54. Οι δεσμοί H δημιουργούν ένα τρισδιάστατο κρυσταλλικό πλέγμα (δίκτυο 3D). Αξιοσημείωτο είναι

ΠΙΝΑΚΑΣ XIV. Οι δεσμοί H στο σύμπλοκο [Ca(Hsuccinam)₂]_n(5).

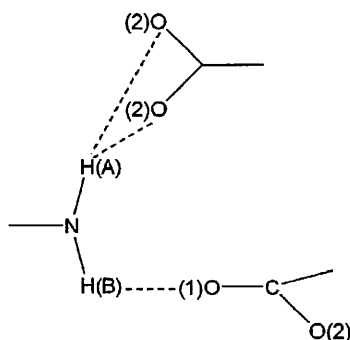
D-H...A	D...A (Å)	H...A (Å)	D-H...A(°)	Συμμετρία του A
N-HA(N)...O(2)	3.201	2.481	150.0	x, y-1, z
N-HA(N)...O(1)	3.270	2.524	155.3	x, y-1, z
N-HB(N)...O(1)	3.031	2.215	169.0	-x+3/2, y-1/2, -z+5/2

D=δότης (donor), A=(απο)δέκτης (acceptor).

ότι (απο)δέκτες των δεσμών H είναι μόνο τα καρβοξυλάτο οξυγόνα [O(1), O(2)] και όχι το αμιδικό οξυγόνο [O(3)], γεγονός που εξηγείται από το μερικό αρνητικό φορτίο των καρβοξυλάτο οξυγόνων. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των δεσμών H που υπάρχουν στο 5 είναι: (i) το καρβοξυλάτο άτομο O(1) συμμετέχει σε δύο δεσμούς H παρόλο ότι είναι ενταγμένο (Σχήμα 55), και (ii) ένα άτομο H της ομάδας -NH₂ συμμετέχει σε δύο δεσμούς H (Σχήμα 56), ενώ το άλλο άτομο H της ίδιας ομάδας συμμετέχει κανονικά σε ένα δεσμό H.

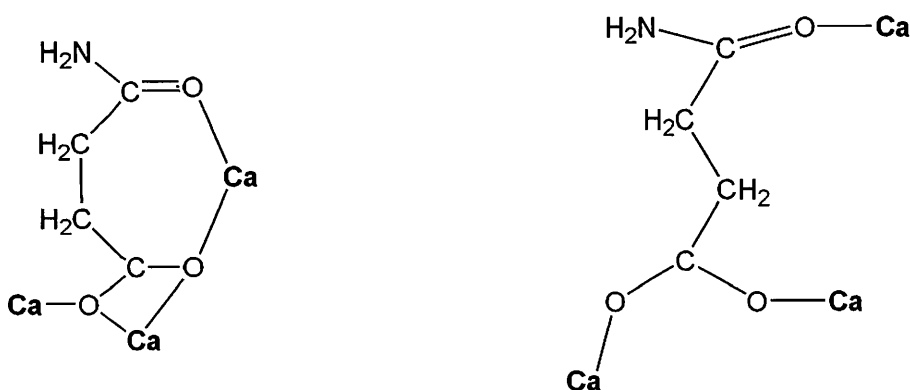


Σχήμα 55. Η συμμετοχή του καρβοξυλάτο οξυγόνου O(1) σε δύο δεσμούς H και σε δεσμό ένταξης με το ασβέστιο(II) στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **5**.



Σχήμα 56. Οι δεσμοί H που σχηματίζει η αμιδική ομάδα στην κρυσταλλική δομή του συμπλόκου **5**. Δεν έχουν σχεδιαστεί δεσμοί ένταξης.

Οι τρόποι ένταξης του σουκιναμάτο(-1) υποκαταστάτη στα σύμπλοκα του Ca(II) **4** και **5** συνοψίζονται στο **Σχήμα 57**. Οι τρόποι αυτοί παρουσιάζονται για πρώτη φορά στη χημεία ένταξης του Hsuccinam⁻, βλέπε και **Σχήμα 35**. Ο η¹:η¹:η¹:μ₃ τρόπος ένταξης του Hsuccinam⁻ που διαπιστώθηκε στο **5** είναι ανάλογος με τον η¹:η¹:η¹:μ₃ τρόπο ένταξης του υποκαταστάτη Hmalonam⁻ που διαπιστώθηκε στο σύμπλοκο [Ca(Hmalonam)₂]_n (**1**), βλέπε **Σχήμα 43**. Τα σύμπλοκα **1** και **5** έχουν παρόμοιες 2D δομές. Οι μόνες διαφορές βρίσκονται στα στοιχεία συμμετρίας (κέντρο συμμετρίας στο **1**, άξονας C₂ στο **5**) και στους δεσμούς H.



Σχήμα 57. Οι τρόποι ένταξης του Hsuccinam⁻ στο σύμπλοκο **4** (αριστερά) και στο σύμπλοκο **5** (δεξιά).

Ο. Η ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ 2-5

Τα δεδομένα TG/DTA και TG/DTG για τα σύμπλοκα 2 και 3 παρουσιάζονται στα **Σχήματα 58** και **59**, αντίστοιχα.

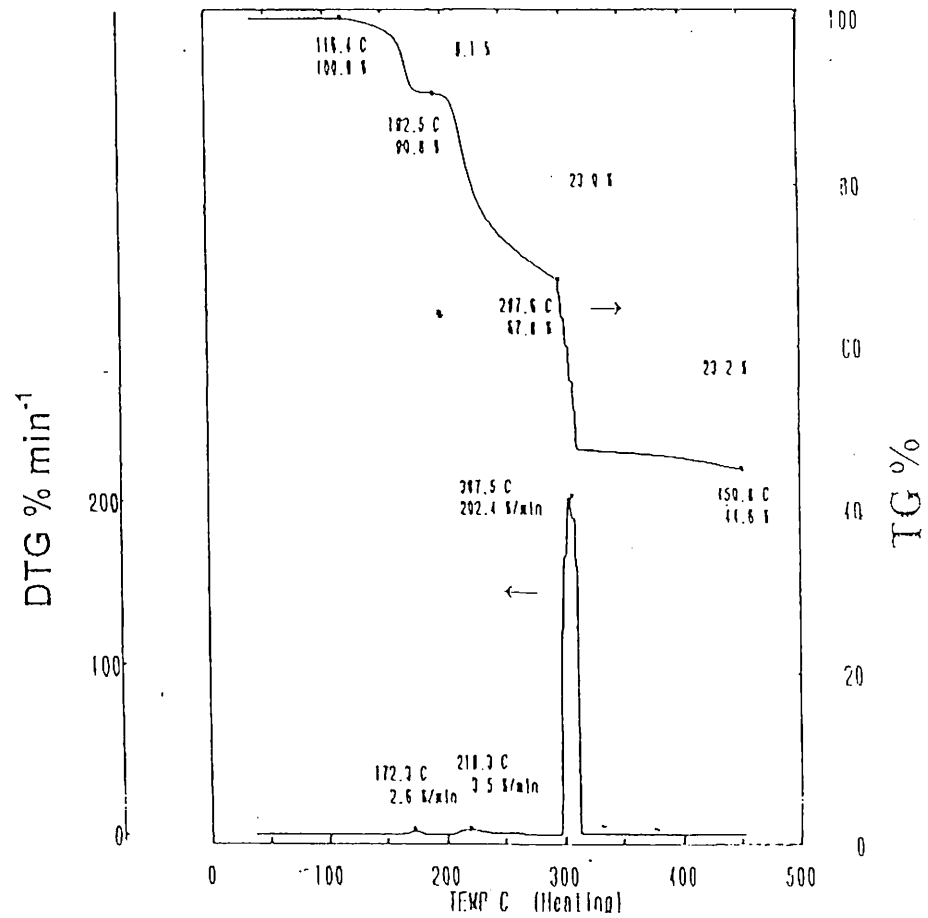
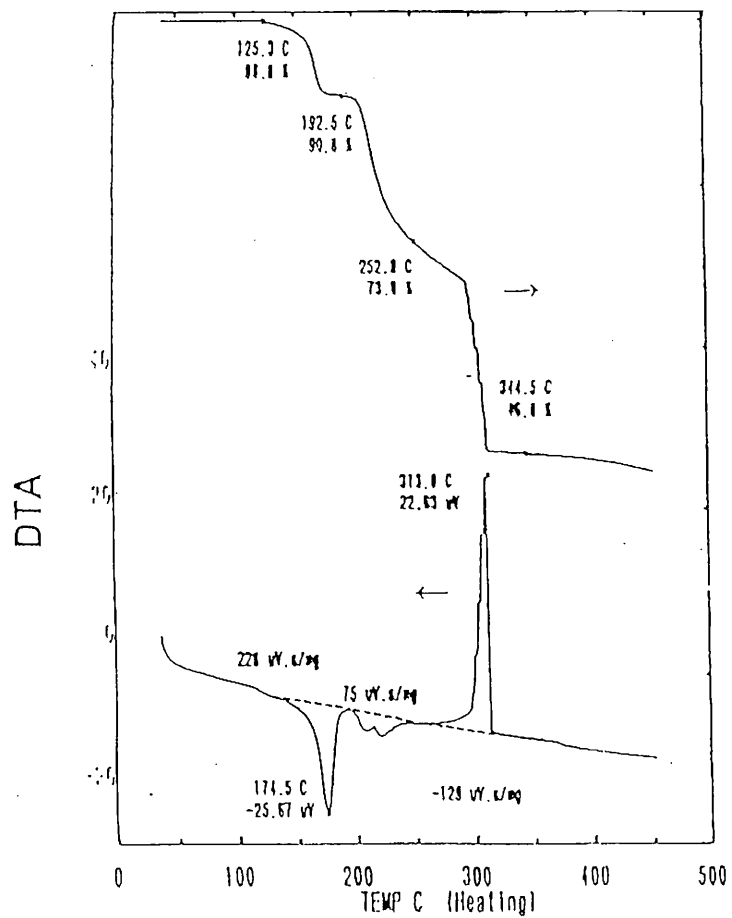
Το νιτρικό σύμπλοκο **2** υφίσταται μια πρώτη ενδόθερμη απώλεια βάρους στην περιοχή 115-180 °C που αντιστοιχεί στην απομάκρυνση δύο mol H₂O ανά mol συμπλόκου (πειραματική απώλεια βάρους: 9.0%, θεωρητική: 8.1%). Το άνυδρο προϊόν είναι θερμικά σταθερό στην περιοχή 183-192 °C και στη συνέχεια διασπάται σε δύο στάδια (όπως διαπιστώνεται από την ύπαρξη δύο ελαχίστων DTA) στην περιοχή 193-298 °C. Η απώλεια βάρους σε αυτό το στάδιο είναι 23.1% και αντιστοιχεί στην απομάκρυνση ενός mol H₂malonam (θεωρητική τιμή: 23.1%). Το προϊόν με εμπειρικό τύπο Nd(malonam)(NO₃) διασπάται αμέσως, δηλαδή χωρίς τη μεσολάβηση πλατώ, στην περιοχή 298-320 °C. Η διάσπαση αυτή είναι ταχεία και εξώθερμη (λόγω της ύπαρξης των νιτρικών ιόντων¹). Η απώλεια βάρους σε αυτό το τρίτο στάδιο διάσπασης είναι 23.3%. Το υπόλειμμα βάρους στους 450 °C είναι 44.6% και πιθανά αντιστοιχεί σε μίγμα Nd₂O₃ και Nd₂(CO₃)₃.

Η θερμική διάσπαση του χλωριούχου συμπλόκου άλατος **3** είναι επίσης απλή. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι εξακολουθεί και υπάρχει απώλεια βάρους στους 600 °C (που ήταν το υψηλότερης θερμοκρασίας όριο στη μέτρηση). Η απομάκρυνση του H₂O του συμπλόκου λαμβάνει χώρα σε δύο ενδόθερμα στάδια, χωρίς τη μεσολάβηση πλατώ μεταξύ τους. Στο πρώτο στάδιο (40-110 °C) φαίνεται να απομακρύνεται ένα mol H₂O ανά mol συμπλόκου, ενώ στο δεύτερο (110-160 °C) δύο. Είναι πιθανό ότι στο 1^ο στάδιο απομακρύνεται το πιο χαλαρά συγκατατούμενο μόριο H₂O του ιόντος (Cl·H₂O)⁻, ενώ στο 2^ο τα δύο ενταγμένα μόρια H₂O. Στη συνέχεια, το προϊόν της διάσπασης είναι θερμικά σταθερό μέχρι τους ~180 °C, ενώ μετά ακολουθεί μια βραδεία συνεχής διάσπαση –που αποτελείται από 3 ή 4 στάδια- που συνεχίζεται μετά τους 600 °C. Η απώλεια βάρους στην περιοχή 180-370 °C (περί τους ~370 °C υπάρχει ένας ώμος στην καμπύλη TG) είναι ~30% και μπορεί να υποθεθεί ότι αντιστοιχεί σε απώλεια 1 mol H₂malonam και 1 mol HCl (θεωρητική συνολική απώλεια: 31.5%).

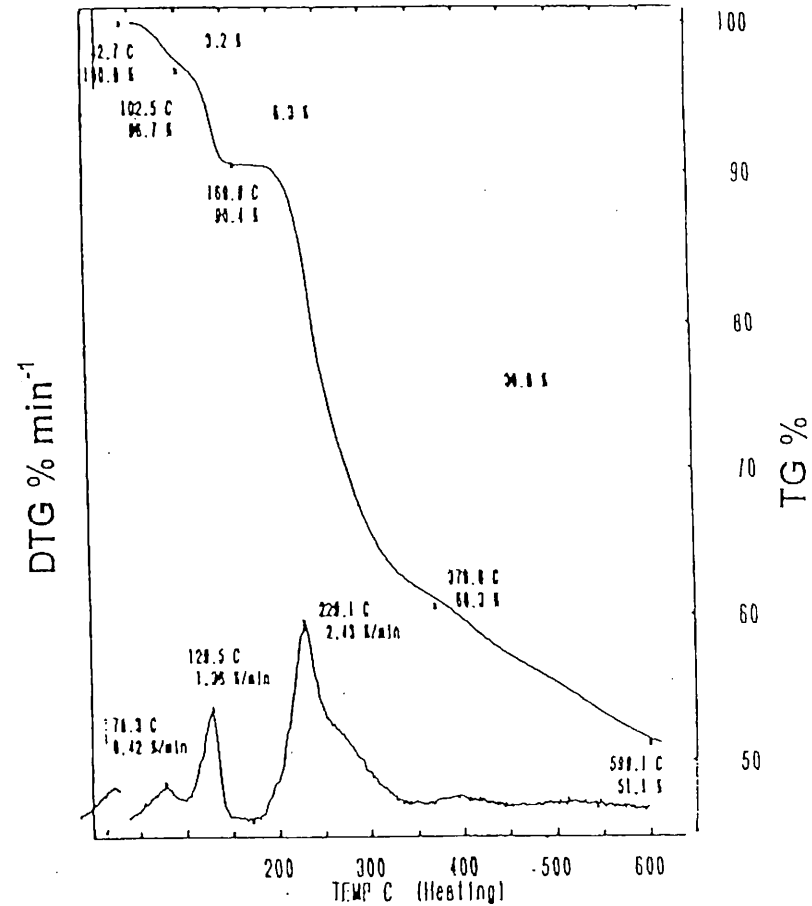
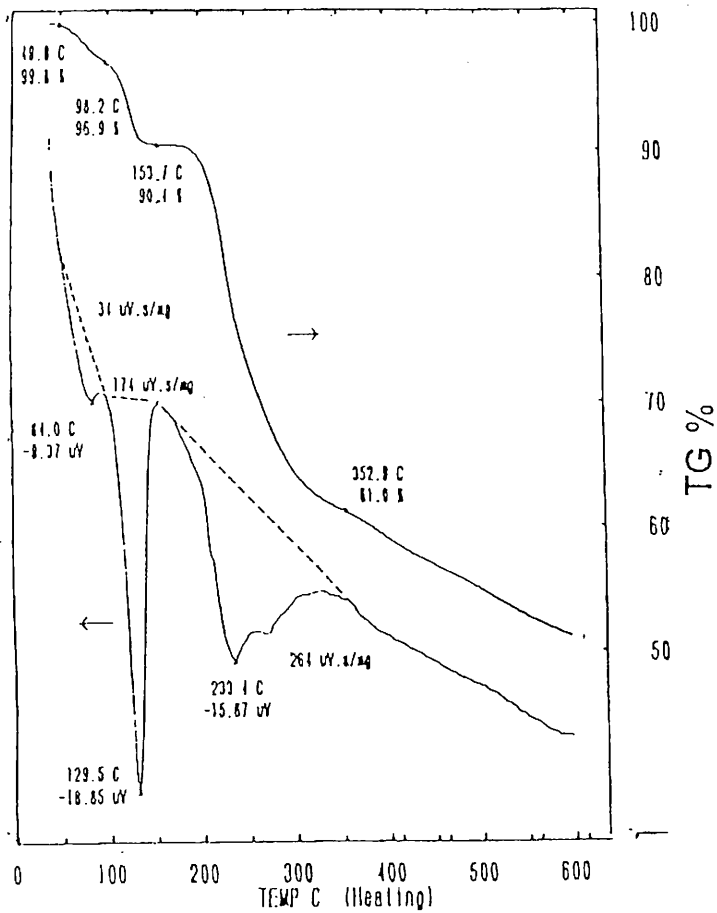
Οι πειραματικές καμπύλες TG/DTG και TG/DSC για το σύμπλοκο **4** φαίνονται στα **Σχήματα 60** και **61**, αντίστοιχα. Στο **Σχήμα 62** φαίνονται και οι τρεις καμπύλες στην περιοχή 200-410 °C.

Η θερμική διάσπαση του συμπλόκου **4** αρχίζει περί τους 250 °C και συνεχίζεται ακόμη και στους 820 °C. Η διάσπαση λαμβάνει χώρα σε αρκετά στάδια, όπως προκύπτει από την εμφάνιση αρκετών μεγίστων DTG. Το πιο γρήγορο στάδιο της διάσπασης είναι το πρώτο που λαμβάνει χώρα στην περιοχή 250-350 °C. Στη συνέχεια τα στάδια διάσπασης είναι πιο αργά. Χαρακτηριστική είναι η απουσία πλατώ στην καμπύλη TG, γεγονός που σημαίνει ότι δεν υπάρχουν θερμικώς σταθερά ενδιάμεσα.

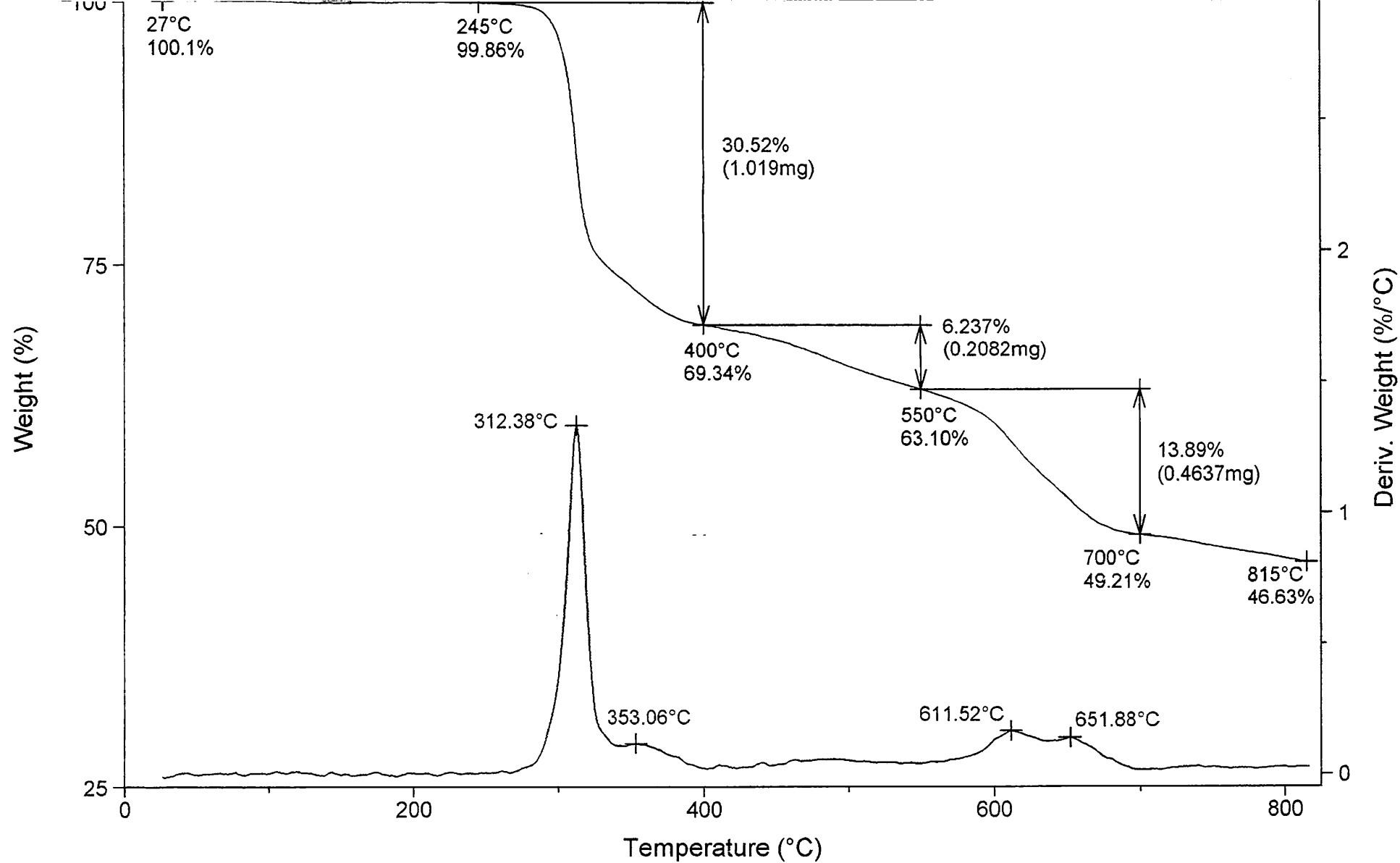
Αξίζει να σημειωθεί ότι τα δύο πρώτα στάδια της θερμικής διάσπασης είναι εξώθερμα, όπως διαπιστώνεται από την καμπύλη DSC. Το γεγονός αυτό αντανακλά την ύπαρξη του νιτράτο υποκαταστάτη, η διάσπαση του οποίου είναι εξώθερμη⁶⁵.



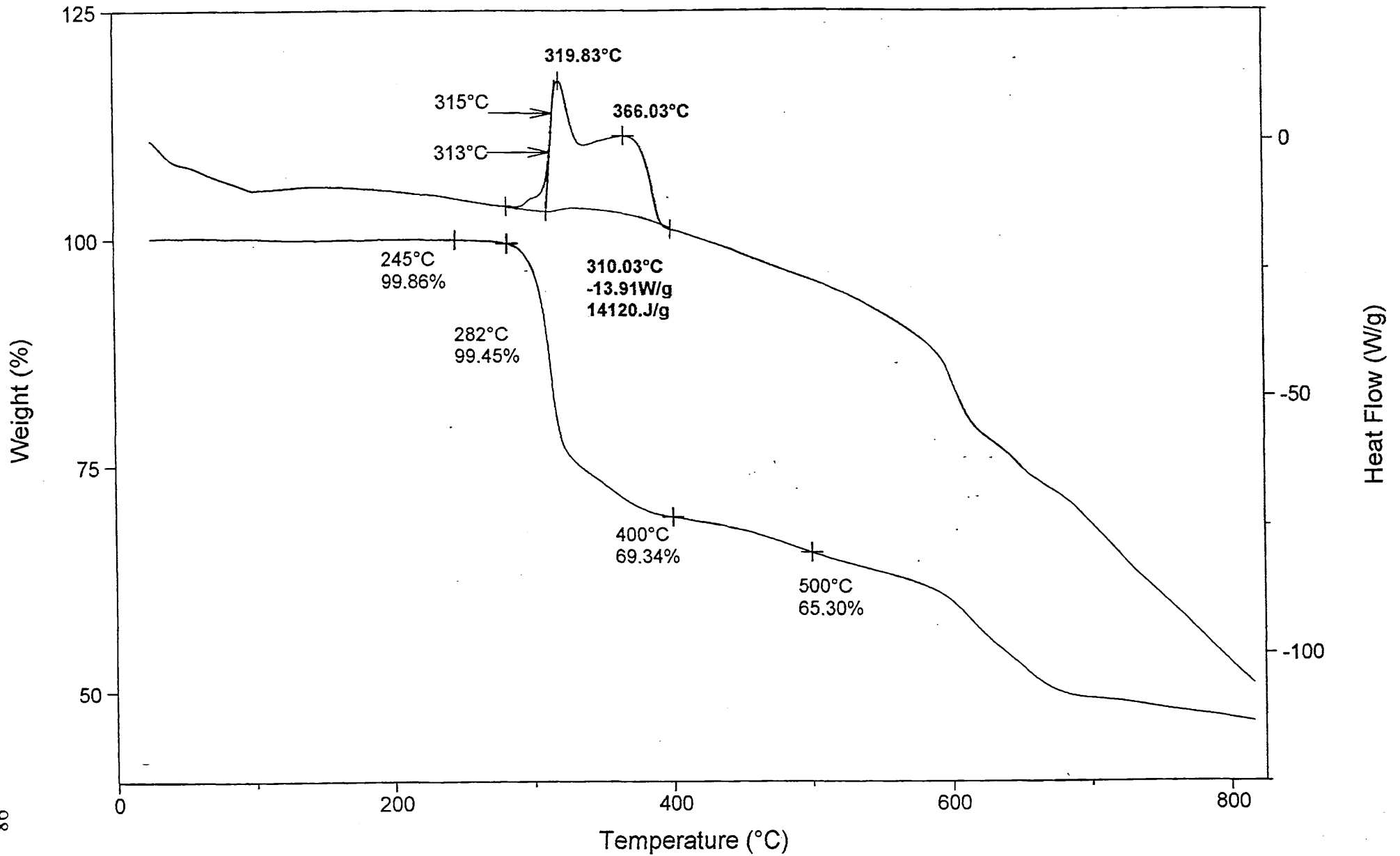
Σχήμα 58. Οι πειραματικές καμπύλες TG/DTA (αριστερά) και TG/DTG (δεξιά) για το σύμπλοκο $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{NO}_3)_n(2)$ στην περιοχή 45-450 °C.



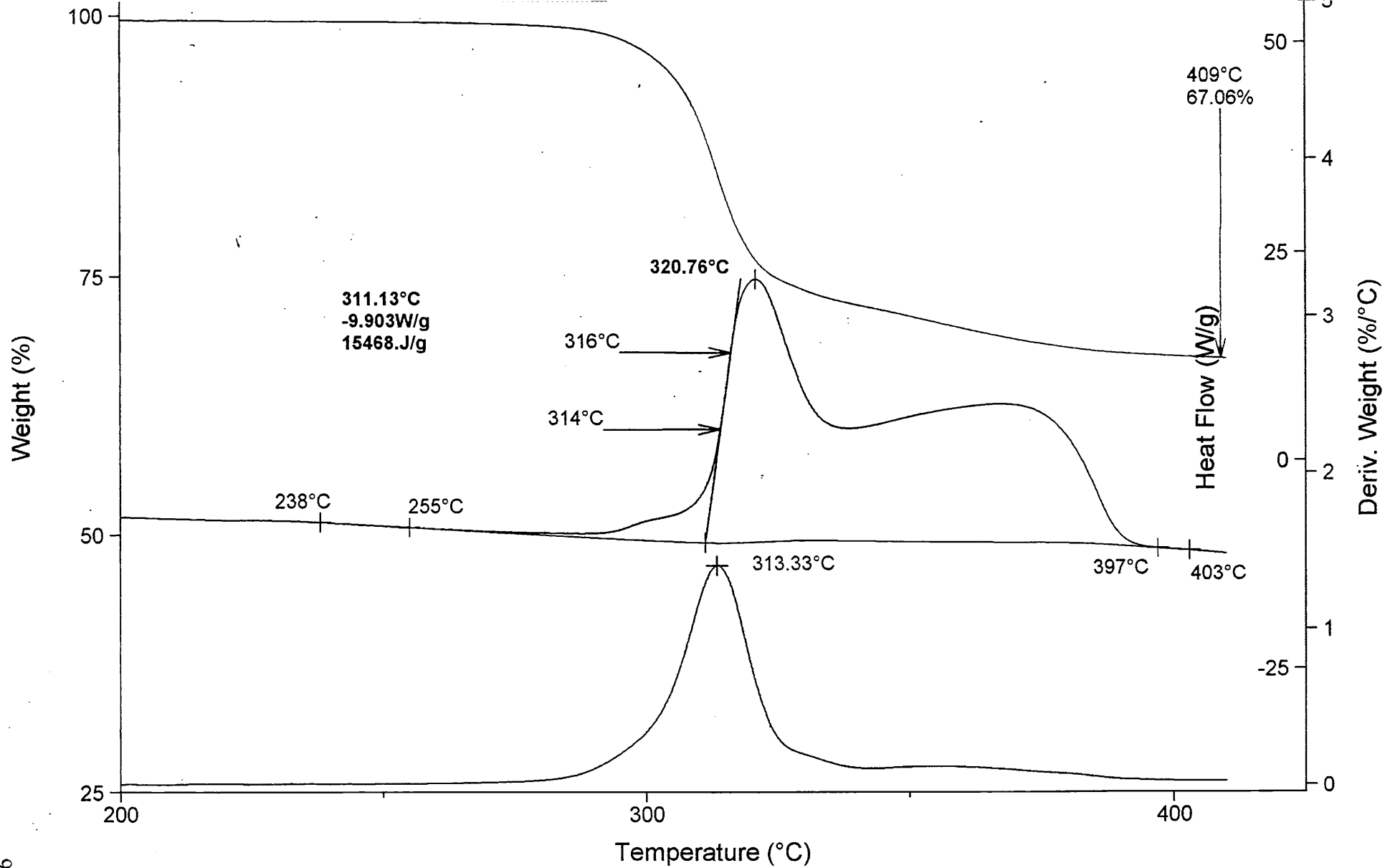
Σχήμα 59. Οι πειραματικές καμπύλες TG/DTA (αριστερά) και TG/DTG (δεξιά) για το σύμπλοκο $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O})_n$ (**3**) στην περιοχή 450-600 °C.



Σχήμα 60. Οι πειραματικές καμπύλες TG (κόκκινη) και DTG (πράσινη) για το σύμπλοκο $[Ca(Hsuccinam)(NO_3)(H_2O)]_n(4)$ στην περιοχή 25-820 °C.



Σχήμα 61. Οι πειραματικές καμπύλες TG (κόκκινη) και DSC (μπλε) για το σύμπλοκο $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n(4)$ στην περιοχή 25-820 °C.



Σχήμα 62. Οι πειραματικές καμπύλες TG (κόκκινη), DTG (πράσινη) και DSC (μπλε) για το σύμπλοκο $[Ca(Hsuccinam)(NO_3)(H_2O)]_n(4)$ στην περιοχή 200-410 °C.

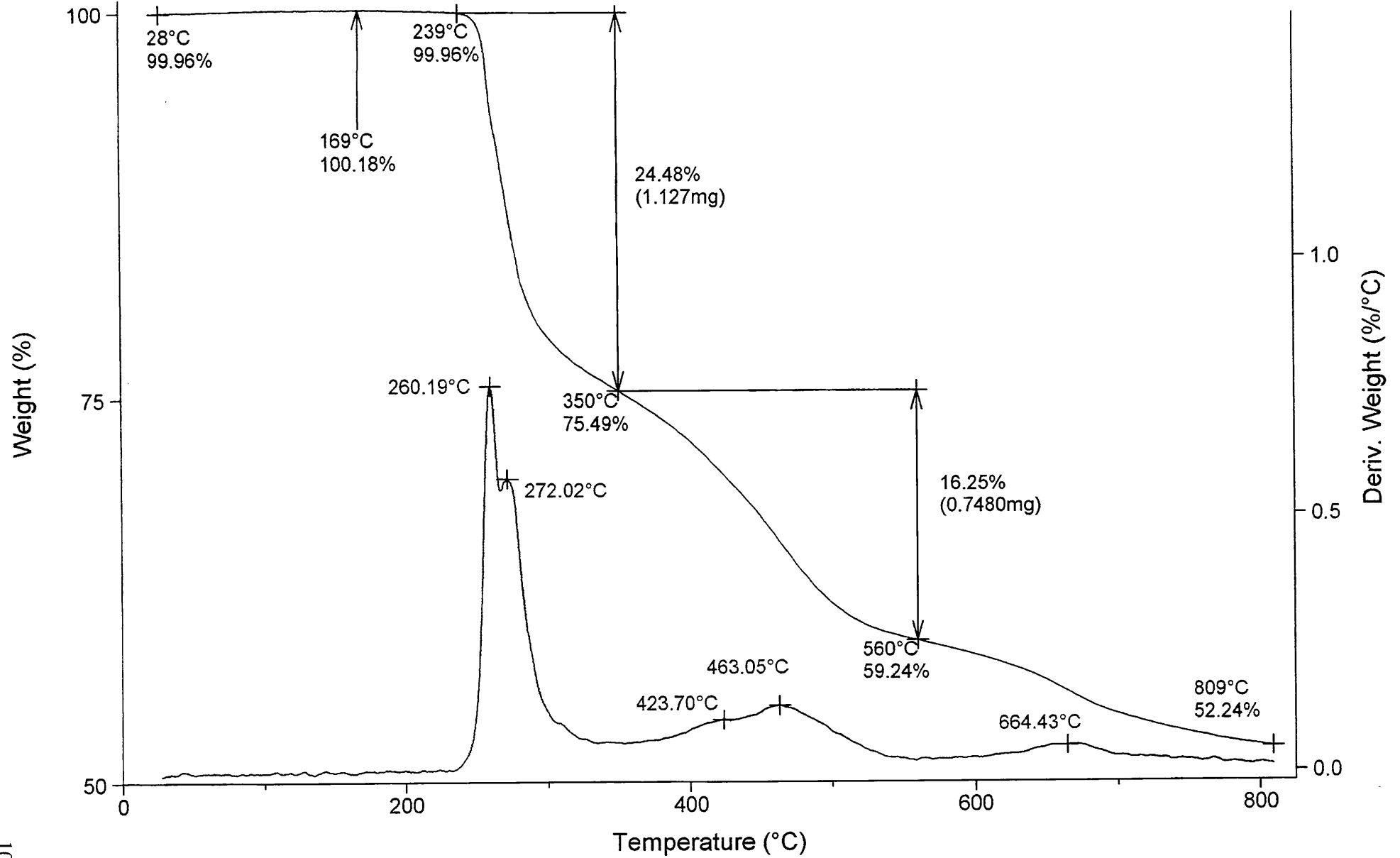
Εντύπωση προκαλεί το γεγονός ότι η θερμική διάσπαση του συμπλόκου αρχίζει σε ασυνήθιστα υψηλή θερμοκρασία. Αυτό εν μέρει δικαιολογείται από την απουσία πλεγματικών μορίων διαλύτη. Παρόλα αυτά όμως η θερμοκρασία των ~250 °C θεωρείται υψηλή για την απομάκρυνση του ενταγμένου H₂O! Ωστόσο σε αρκετές περιπτώσεις^{66,67} το ενταγμένο H₂O απομακρύνεται σε θερμοκρασίες πλησίον των 250 °C, λόγω της ύπαρξης ισχυρών δεσμών M-OH₂. Στην περίπτωση του **4**, ο δεσμός Ca-OH₂ (2.370 Å) μπορεί να θεωρηθεί ισχυρός και έτσι δικαιολογείται η υψηλή θερμοκρασία απομάκρυνσης του H₂O.

Το τελικό υπόλειμμα στους 820 °C έχει % βάρος ίσο με 44.6%. Η θεωρητική τιμή στην περίπτωση που το υπόλειμμα θα ήταν CaO είναι 23.7%, πολύ μικρότερη από την πειραματική τιμή. Η θεωρητική τιμή στην περίπτωση που το υπόλειμμα θα ήταν CaCO₃ είναι 42.3%, αρκετά κοντά στη θεωρητική τιμή. Το γεγονός ότι το σύμπλοκο διασπάται μέσω του σχηματισμού CaCO₃ πιστοποιείται από το IR φάσμα του στερεού που ελήφθη ύστερα από θέρμανση δείγματος του συμπλόκου στους 410 °C και επαναφορά του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το IR φάσμα εμφανίζει δύο ταινίες περί τα 1510 cm⁻¹ και στα 1419 cm⁻¹ που αποδίδονται⁶⁸ σε δονήσεις τάσης δεσμών C-O του CO₃²⁻. Αρκετά σύμπλοκα του Ca(II) με αλειφατικούς O-δότες ως υποκαταστάτες διασπώνται μέσω CaCO₃⁶⁹.

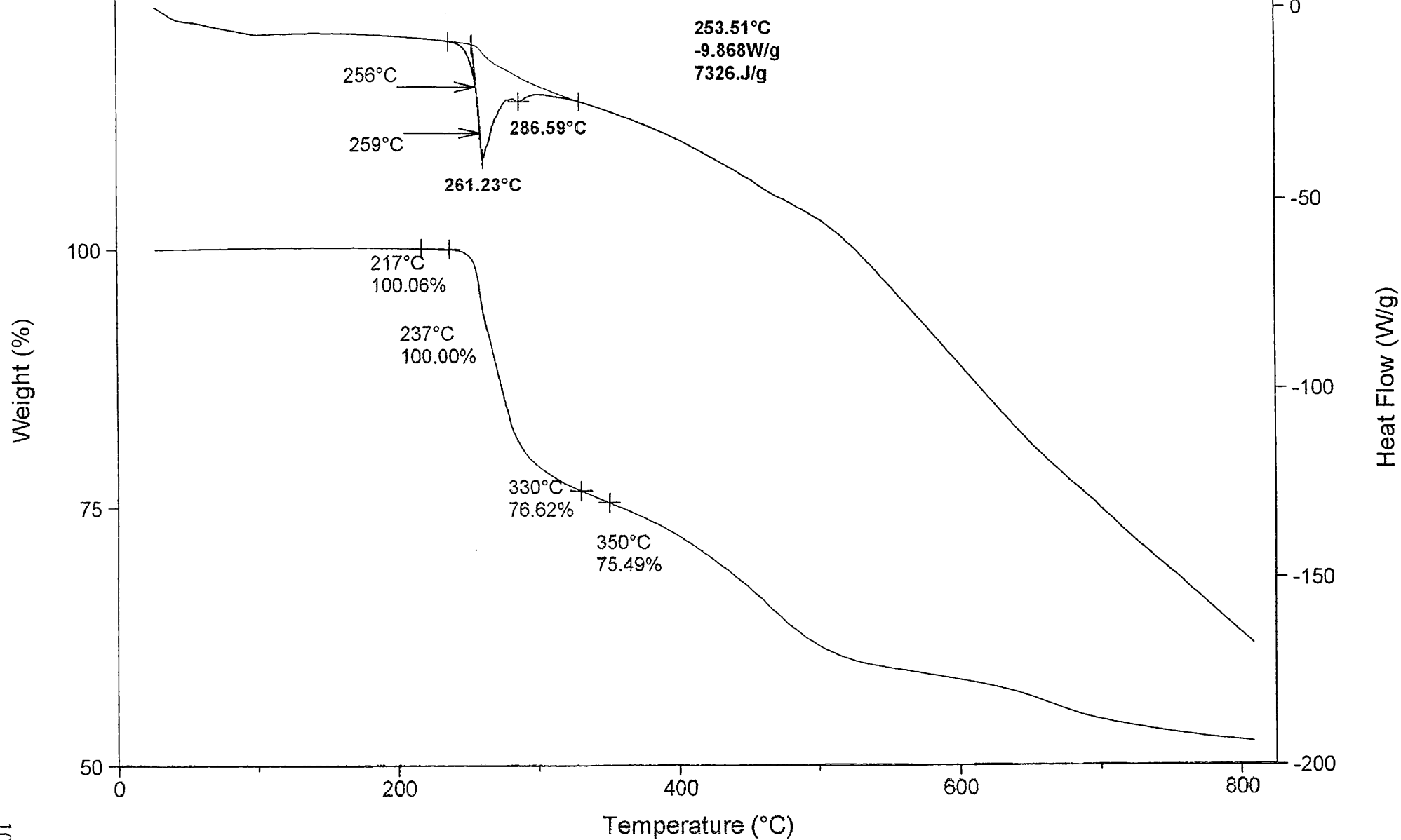
Οι πειραματικές καμπύλες TG/DTG και TG/DSC για το σύμπλοκο **5** φαίνονται στα **Σχήματα 63** και **64**, αντίστοιχα. Στο **Σχήμα 65** φαίνονται και οι τρεις καμπύλες στην περιοχή 175-350 °C.

Το σύμπλοκο **5** είναι θερμικά σταθερό μέχρι τους ~240 °C. Στη συνέχεια διασπάται και η διάσπαση φαίνεται να συνεχίζεται στους 810 °C. Όπως και στην περίπτωση του **4**, η διάσπαση λαμβάνει χώρα σε αρκετά στάδια (που αλληλεπικαλύπτονται) χωρίς να δημιουργούνται θερμικώς σταθερά ενδιάμεσα όπως διαπιστώνεται από τη μη εμφάνιση πλατώ στην καμπύλη TG. Τα δύο πρώτα στάδια της διάσπασης στην περιοχή 240-350 °C είναι ενδόθερμα.

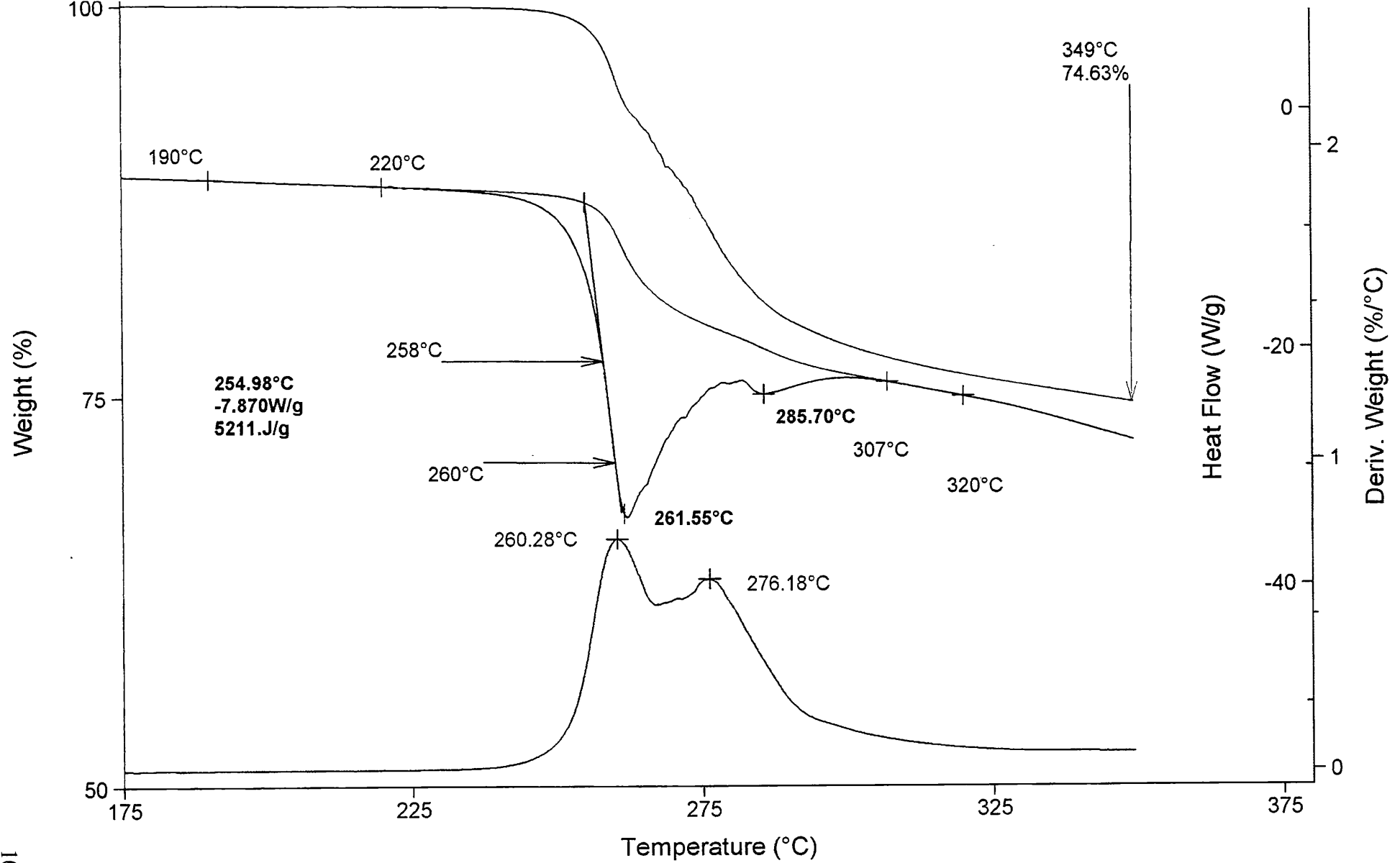
Το τελικό υπόλειμμα στους 810 °C είναι 52.2%. Η θεωρητική τιμή για καθαρό υπόλειμμα CaCO₃ είναι 36.7%, αρκετά μικρότερο από την πειραματική τιμή. Είναι πιθανό ότι το τελικό υπόλειμμα είναι μίγμα CaCO₃ και μιας άλλης ένωσης που είναι δύσκολο να πιστοποιηθεί. Είναι πιθανό⁶⁹ ότι το CaCO₃ έχει αρχίσει να σχηματίζεται ήδη από τους 350 °C. Αυτό διαπιστώθηκε από τη λήψη του IR φάσματος ενός δείγματος του συμπλόκου που θερμάνθηκε μέχρι τους 350 °C και στη συνέχεια “ψύχθηκε” στη θερμοκρασία δωματίου. Το IR φάσμα έδειξε ταινίες περί τα 1550 και 1420 cm⁻¹ που οφείλονται σε δονήσεις τάσης του CO₃²⁻.



Σχήμα 63. Οι πειραματικές καμπύλες TG (κόκκινη) και DTG (πράσινη) για το σύμπλοκο $[Ca(Hsuccinam)_2]_n(5)$ στην περιοχή 25-810 °C.



Σχήμα 64. Οι πειραματικές καμπύλες TG (κόκκινη) και DSC (μπλε) για το σύμπλοκο $[Ca(Hsuccinam)_2]_n(5)$ στην περιοχή 25-810 °C.



Σχήμα 65. Οι πειραματικές καμπύλες TG (κόκκινη), DTG (πράσινη) και DSC (μπλε) για το σύμπλοκο $[Ca(Hsuccinam)_2]_n(5)$ στην περιοχή 175-350 °C.

Π. Η ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΔΟΝΗΣΗΣ (IR, FAR-IR, RAMAN) ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ 1-5

Αντιπροσωπευτικά IR, far-IR και Raman Φάσματα παρουσιάζονται στα **Σχήματα 66-77**. Οι αποδόσεις (assignments) των σημαντικών ταινιών στα IR φάσματα των συμπλόκων **1-3** παρουσιάζονται στον **ΠΙΝΑΚΑ XV**. Οι σημαντικές ταινίες των FT Raman φασμάτων των συμπλόκων **2** και **3**, μαζί με τις αποδόσεις τους υπάρχουν στον **ΠΙΝΑΚΑ XVI**. Δεν υπάρχουν δεδομένα Raman για το σύμπλοκο **1**. Οι σημαντικές ταινίες των IR φασμάτων των συμπλόκων **4** και **5**, μαζί με τις αποδόσεις τους, παρουσιάζονται στον **ΠΙΝΑΚΑ XVII**. Δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα Raman γι' αυτά τα δύο σύμπλοκα. Στους **ΠΙΝΑΚΕΣ XV** και **XVI** έχει συμπεριληφθεί και το άλας NaHmalonam, ενώ στον **ΠΙΝΑΚΑ XVII** το άλας LiHsuccinam. Αυτό κρίθηκε επιβεβλημένο για να είναι εύκολα προσβάσιμη στον αναγνώστη η σύγκριση των φασμάτων των συμπλόκων (στα οποία τα ιόντα Hmalonam⁻ και Hsuccinam⁻ είναι ενταγμένα) και των αλάτων που περιέχουν "ιοντικά" Hmalonam⁻ και Hsuccinam⁻. Στον **ΠΙΝΑΚΑ XVII** έχουν συμπεριληφθεί οι αποδόσεις των IR ταινιών και του σουκιναμικού οξέος (H₂succinam) που βοηθούν στην απόδοση των ταινιών του LiHsuocinam.

Οι αποδόσεις των ταινιών στους **ΠΙΝΑΚΕΣ XV, XVI** και **XVII** πραγματοποιήθηκαν:

- α. Με βάση τη φασματοσκοπική μελέτη⁷⁰ των "αλάτων" NaHmalonam και LiHsuccinam.
- β. Στηριζόμενοι στις αποδόσεις των ταινιών στα φάσματα των συμπλόκων trans [Mⁿ(Hmalonam)₂(H₂O)₂]_n⁴² και [Er(Hsuccinam)₃(H₂O)]_n⁷¹.
- γ. Πραγματοποιώντας σύγκριση των IR/Raman φασμάτων των NaHmalonam και LiHsuccinam με τα φάσματα των **1-3** και **4,5**, αντίστοιχα, και
- δ. Με μελέτη εκτεταμένης βιβλιογραφίας που αφορά τη φασματοσκοπική μελέτη "ελευθέρων" και ενταγμένων υποκαταστατών που περιέχουν καρβοξυλάτο ομάδες⁷¹⁻⁷⁴, ουδέτερες πρωτοταγείς αμιδικές ομάδες^{71,75-77}, ή συνδυασμό και των δύο ομάδων^{18,34,38,42,70,78}.

Στην αρχή θα αναφερθούμε στη μελέτη των φασμάτων δόνησης των μηλοναμάτο(-1) συμπλόκων και στη συνέχεια θα ασχοληθούμε με τα IR και far-IR φάσματα των σουκιναμάτο(-1) συμπλόκων.

Στο IR φάσμα του συμπλόκου **3** υπάρχει μια πολύ ισχυρή ταινία στα 3480 cm⁻¹ και μια πιο ευρεία ισχυρή περί τα 3450 cm⁻¹, οι οποίες μπορούν να αποδοθούν σε δόνηση τάσεως των δεσμών O-H του συμπλοκοποιημένου και του πλεγματικού (κρυσταλλικού) H₂O, αντίστοιχα^{74,79}. Η ταινία ν(OH)_{συμπλ. H₂O} στο φάσμα του συμπλόκου **2** είναι πολύ ισχυρή και ευρεία και πιθανότατα αλληλεπικαλύπτεται με την ταινία ν_{as}(NH₂), όπως προκύπτει από την απουσία άλλης ταινίας στην περιοχή 3500-3250 cm⁻¹. Υπενθυμίζεται στο σημείο αυτό ότι το σύμπλοκο [Nd(Hmalonam)₂(H₂O)₂]_n(NO₃)_n (**2**) περιέχει μόνο συμπλοκοποιημένα μόρια H₂O. Οι ταινίες ν(OH) δεν εμφανίζονται στα φάσματα Raman γιατί το H₂O είναι πολύ ασθενής Raman "scatterer".

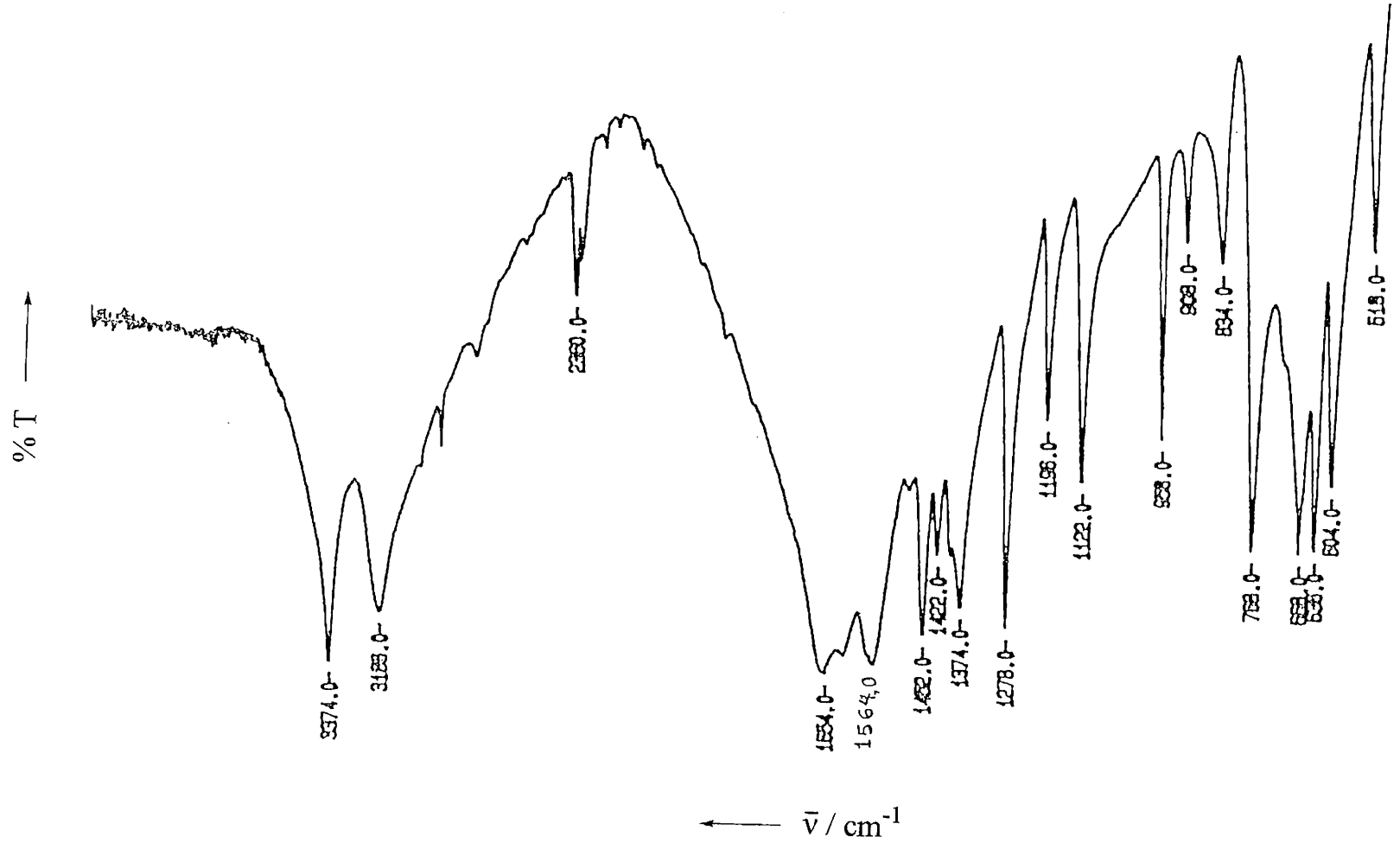
Τα IR και Raman φάσματα των συμπλόκων **1, 2** και **3** είναι χαρακτηριστικά της

ΠΙΝΑΚΑΣ XV. Αποδόσεις (assignments) των χαρακτηριστικών IR ταινιών των NaHmalonam, $[\text{Ca}(\text{Hmalonam})_2]_n(\mathbf{1})$, $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{NO}_3)_n(\mathbf{2})$ και $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O})_n(\mathbf{3})$.

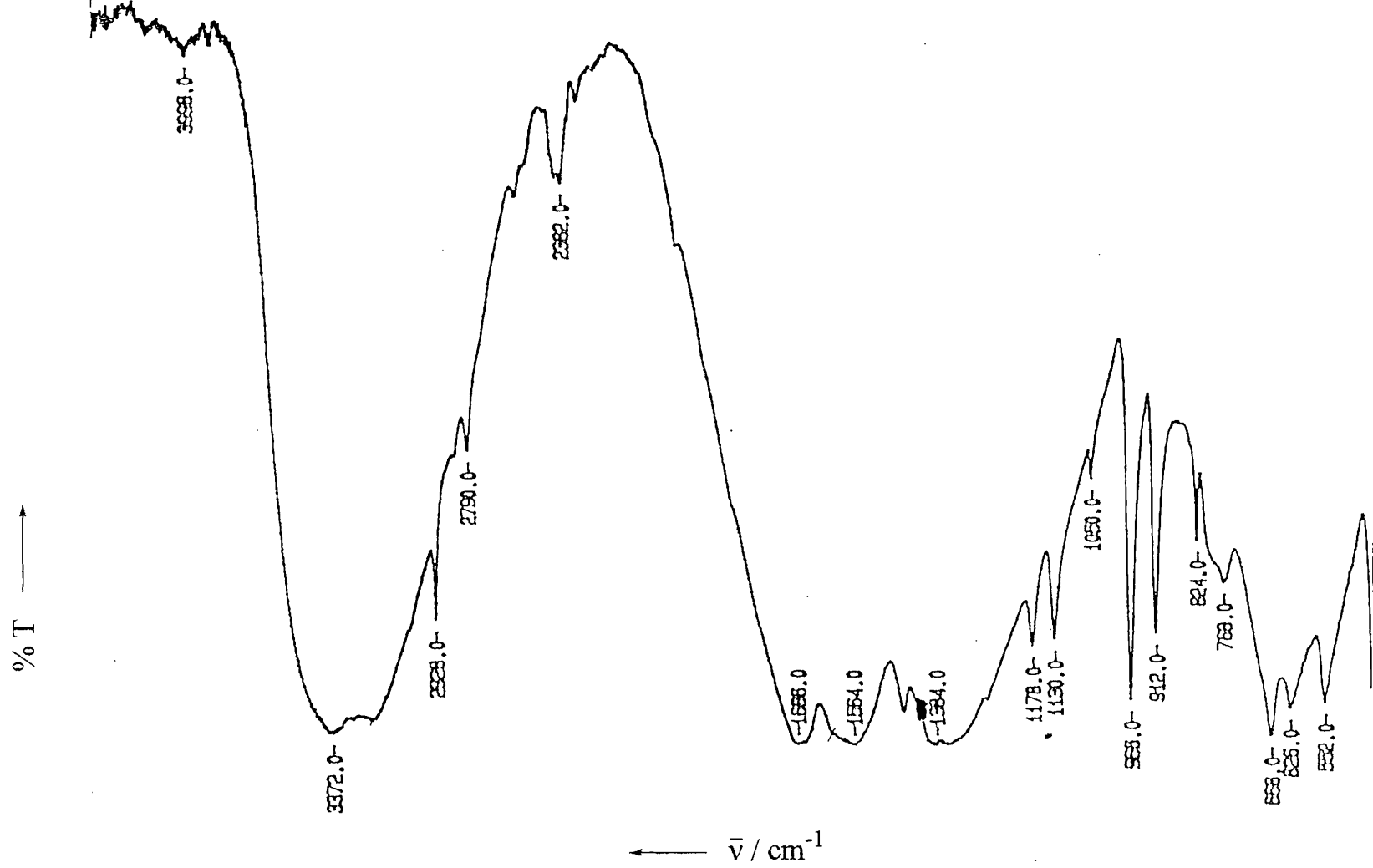
Απόδοση	NaHmalonam	1	2	3
$\nu(\text{OH})_{\text{συμπλ.}\text{H}_2\text{O}}$				3480s
$\nu(\text{OH})_{\text{πλεγμ.}\text{H}_2\text{O}}$				~3450sb
$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{OH})_{\text{συμπλ.}\text{H}_2\text{O}}$			3372sb	
$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	3344sb	3374s		3320s
$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3135s	3186mb	3225sb	~3200sb
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	3009sh	3000sh	3010sh	2995sh
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2972sh	2948sh	2928m	2938w
$\nu(\text{CO})_{\text{αμδ.}}$	1661s	1654s	1686sb	1675sb
$\delta(\text{NH}_2)$	1630s	1624m	1620sh	1610sh
$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$	1574s	1572sh, 1564s	1564sb	1562sb
$\nu(\text{CN})$	1442s	1452s	1454m	1456m
$\delta(\text{CH}_2)$	1417m	1422m	1420sh	
$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$, $\delta(\text{CH}_2)$				1394sb
$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$	1370sb	1374m	1395sb	
$\nu_3(\text{E}^-)_{\text{NO}_3^-}$			1375sb	
$\omega(\text{CH}_2)$, $\tau(\text{CH}_2)$	1255m	1278s	1275sh	1272m
$\rho(\text{NH}_2)$	1178m	1196m	1178m	1174m

ΠΙΝΑΚΑΣ XV (συνέχεια)

$\rho(\text{CH}_2)$	977m	958m	966s	970m
$\nu(\text{CC})$	922m, 805w	908m, 834m	912s, 824m	914m, 806m



Σχήμα 66. Το FT IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Ca}(\text{Hmalonam})_2]_n(1)$ στην περιοχή $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$.



Σχήμα 67. Το FT IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{NO}_3)_n(2)$ στην περιοχή 4000-450 cm^{-1} .

παρουσίας συμπλοκοποιημένων πρωτοταγών αμιδικών (μέσω του O) και καρβοξυλάτο ομάδων^{18,34,42,70}.

Οι ταινίες $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ και $\nu_s(\text{NH}_2)$ στα IR και Raman φάσματα των συμπλόκων δεν εμφανίζονται μετατοπισμένες σε χαμηλότερες συχνότητες, σε σχέση με τα αντίστοιχα φάσματα του NaHmalonam, σε συμφωνία με τη μη-συμπλοκοποίησή τους με τα μεταλλοϊόντα που διαπιστώθηκε κρυσταλλογραφικά.

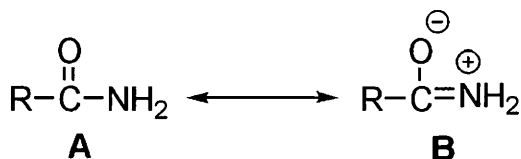
Η ευρύτητα των ταινιών που οφείλονται στις δονήσεις O-H και N-H οφείλεται⁷⁴ στη συμμετοχή των μορίων H₂O και της -NH₂ σε δεσμούς υδρογόνου.

Στο IR φάσμα του NaHmalonam εμφανίζεται μια πολύ ισχυρή ταινία στα 1661 cm⁻¹ που αποδίδεται⁷¹ στη δόνηση $\nu(\text{CO})_{\text{αμιδ.}}$. Θα περιμέναμε αυτή η ταινία να μετατοπίζεται σημαντικά (30-40 cm⁻¹) προς χαμηλότερες συχνότητες, εξαιτίας της συμπλοκοποίησης (ένταξης) του αμιδικού οξυγόνου και στα τρία σύμπλοκα. Παρατηρείται μια μικρή μετατόπιση (7 cm⁻¹) προς χαμηλότερες συχνότητες μόνο στο σύμπλοκο του Ca(II), ενώ αντίθετα στα σύμπλοκα του Nd(III) μετατοπίζεται προς υψηλότερες συχνότητες (1686 cm⁻¹ στο 2 και 1675 cm⁻¹ στο 3). Η αιτία γι' αυτή τη φασματοσκοπική συμπεριφορά δεν είναι προφανής. Πιθανά αυτή η "ανωμαλία" οφείλεται⁷¹ σε σύζευξη με τη δόνηση $\delta(\text{NH}_2)$. Στα φάσματα Raman η δόνηση $\nu(\text{CO})_{\text{αμιδ.}}$ εμφανίζεται στα 1722 (NaHmalonam), 1680 (2) και 1649 (3) cm⁻¹.

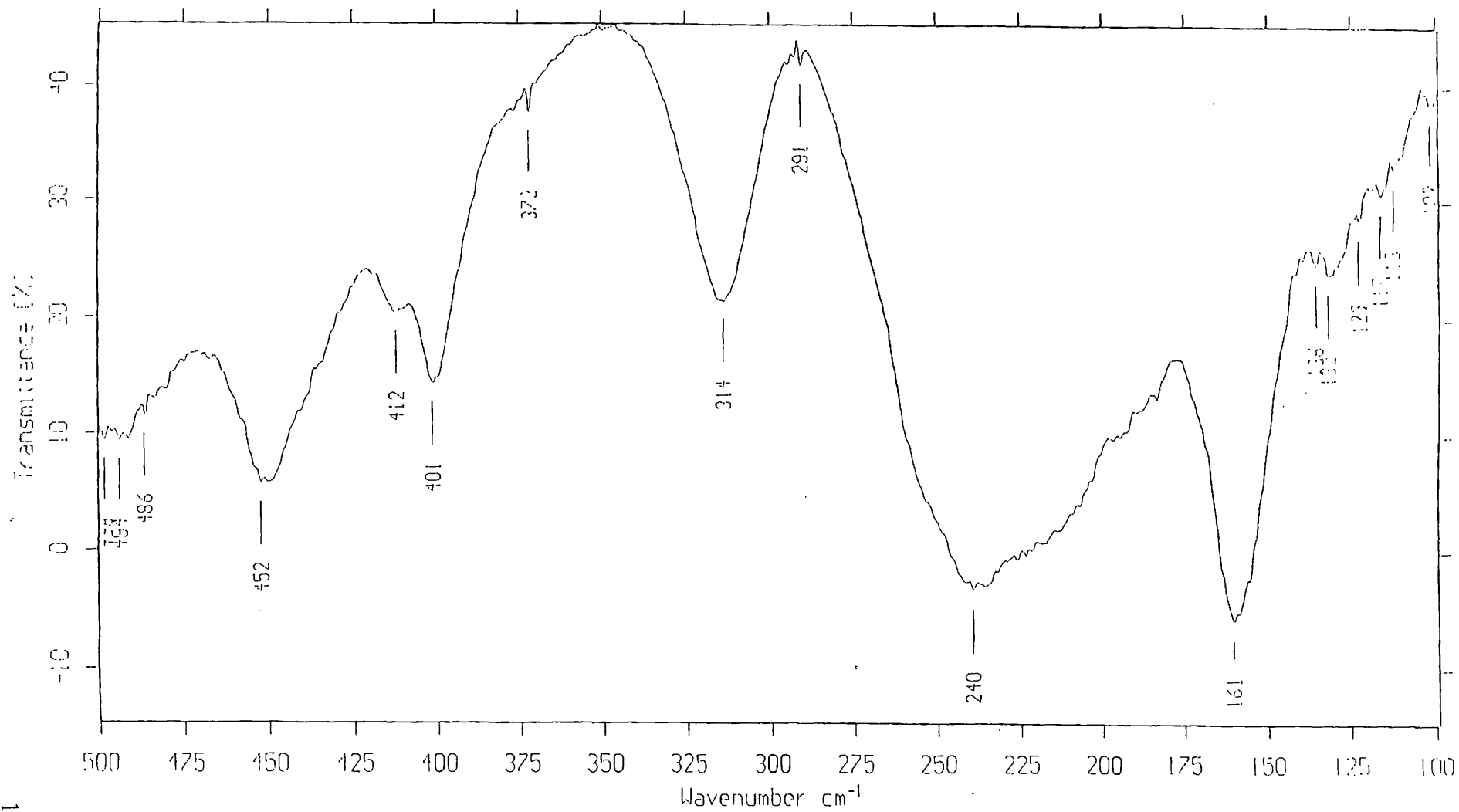
Η ταινία στα 1442 cm⁻¹ στο IR φάσμα του NaHmalonam αποδίδεται^{70,42} στη δόνηση τάσεως του δεσμού C-N της πρωτοταγούς αμιδικής ομάδας. Η ταινία αυτή είναι ελαφρώς μετατοπισμένη προς υψηλότερες συχνότητες (περίπου κατά 10-15 cm⁻¹) στα φάσματα των συμπλόκων του Ca(II) και του Nd(III). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι κατά τη συμπλοκοποίηση (ένταξη) του αμιδικού οξυγόνου, το μεταλλοϊόν σταθεροποιεί το αρνητικό φορτίο στο οξυγόνο και η αμιδική ομάδα έχει μεγαλύτερο ποσοστό της δομής συντονισμού B, με συνέπεια να αυξάνεται ο χαρακτήρας διπλού δεσμού του δεσμού άνθρακα-αζώτου και έτσι να παρατηρείται μετατόπιση της ταινίας $\nu(\text{CN})$ σε υψηλότερες συχνότητες⁴².

Η ίδια φασματοσκοπική μετατόπιση παρατηρείται και στα φάσματα Raman των συμπλόκων 2 και 3.

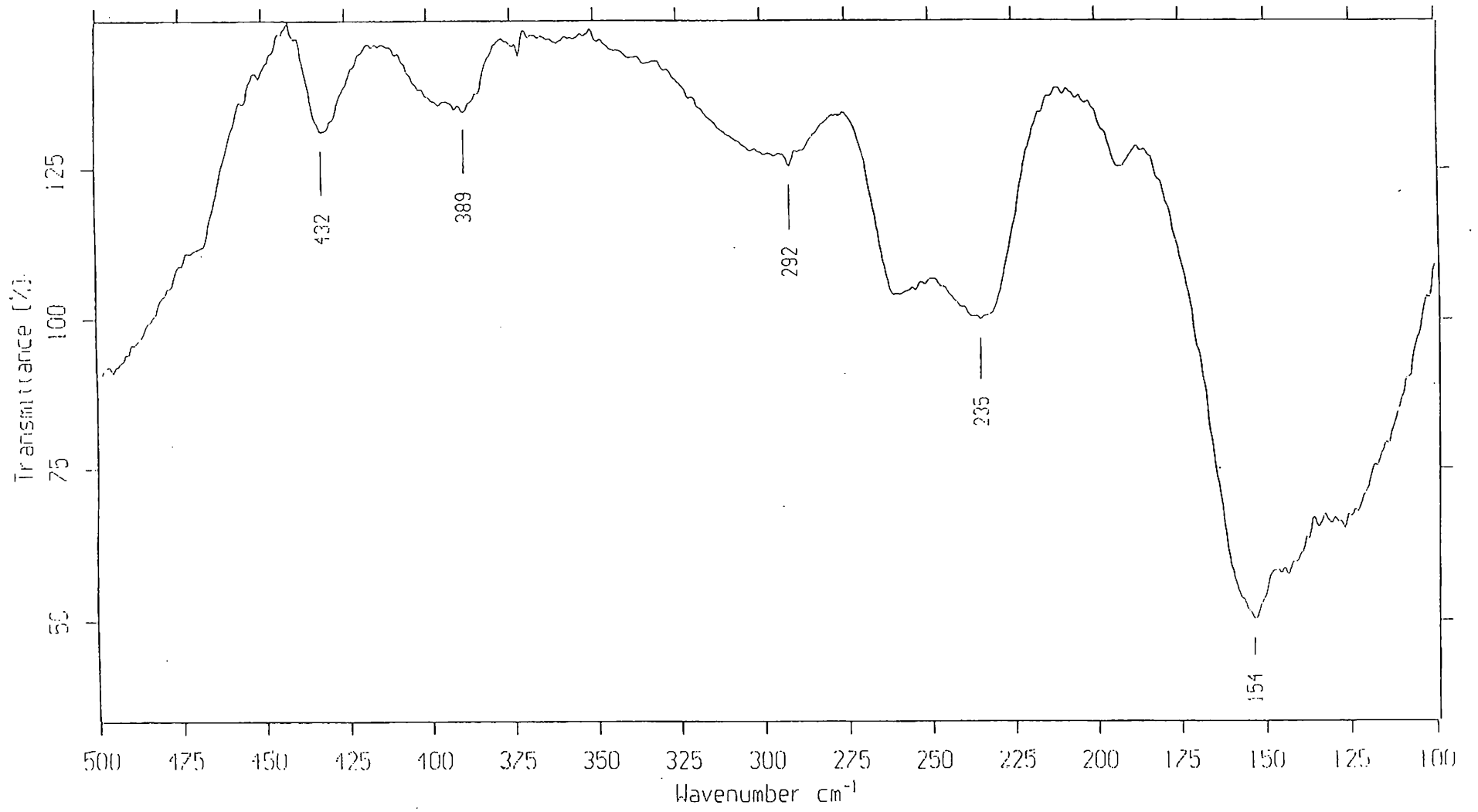
Οι διαφορετικές συχνότητες των ταινιών $\nu_{as}(\text{CO}_2)$ και $\nu_s(\text{CO}_2)$ στα IR φάσματα του



συμπλόκου του Ca(II) και των συμπλόκων του Nd(III) αντανakλά το διαφορετικό τρόπο συμπλοκοποίησης της καρβοξυλάτο ομάδας με το Ca(II) [$\eta^1:\eta^1:\mu_2$] και το Nd(III) [$\eta^2:\eta^1:\mu_2$]. Η διαφορά Δ [$\Delta = \nu_{as}(\text{CO}_2) - \nu_s(\text{CO}_2)$] είναι 204 cm⁻¹ για το NaHmalonam. Γενικά ισχύει ότι $\Delta_{1,2,3} < \Delta_{\text{NaHmalonam}}$, και σύμφωνα με το φασματοσκοπικό κριτήριο των Deacon και Phillips⁷² αυτό υποδηλώνει μη-μονοδοντική συμπλοκοποίηση της -COO⁻ σε συμφωνία με τις



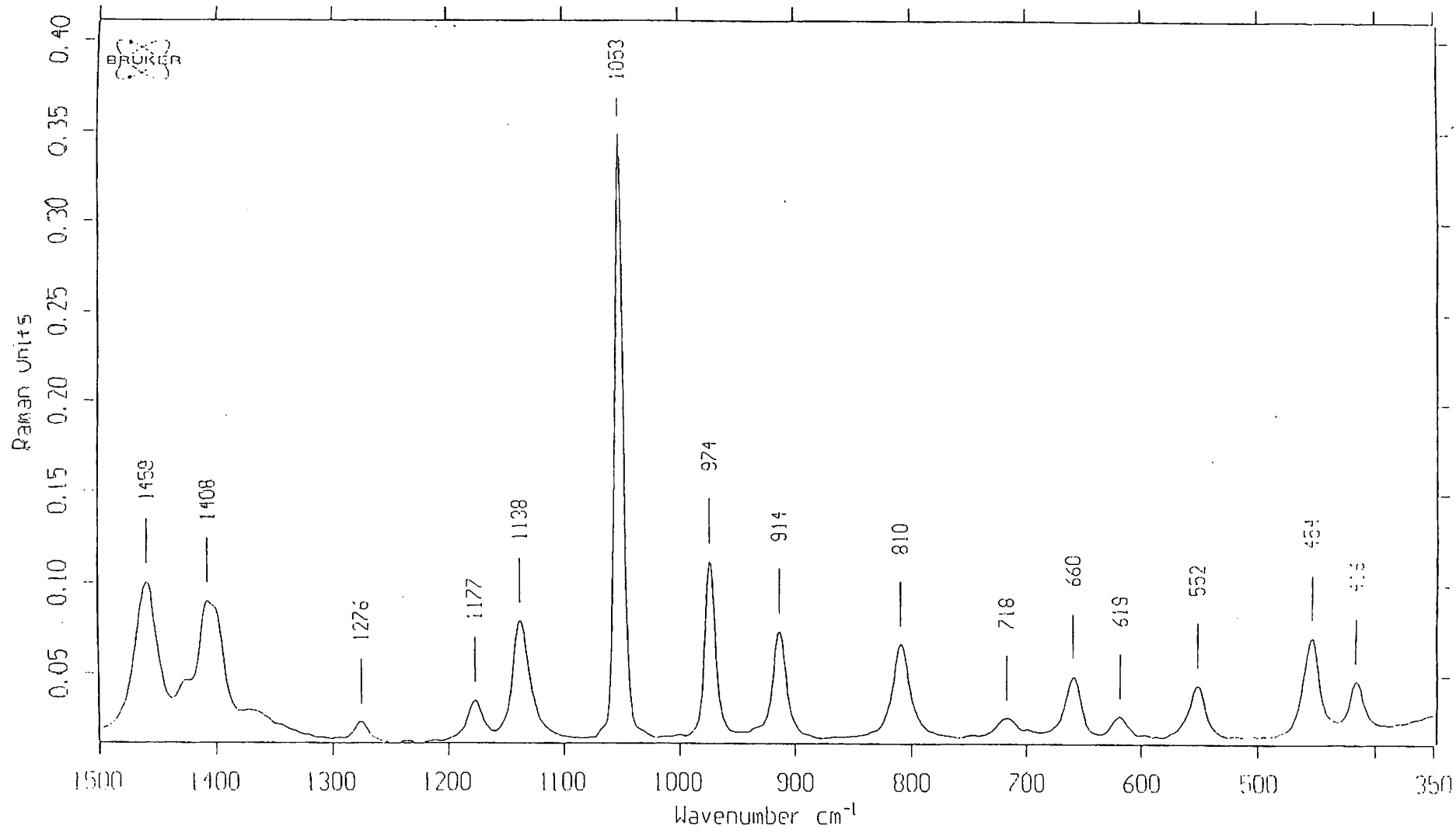
Σχήμα 68. Το FT far-IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{NO}_3)_n(2)$.



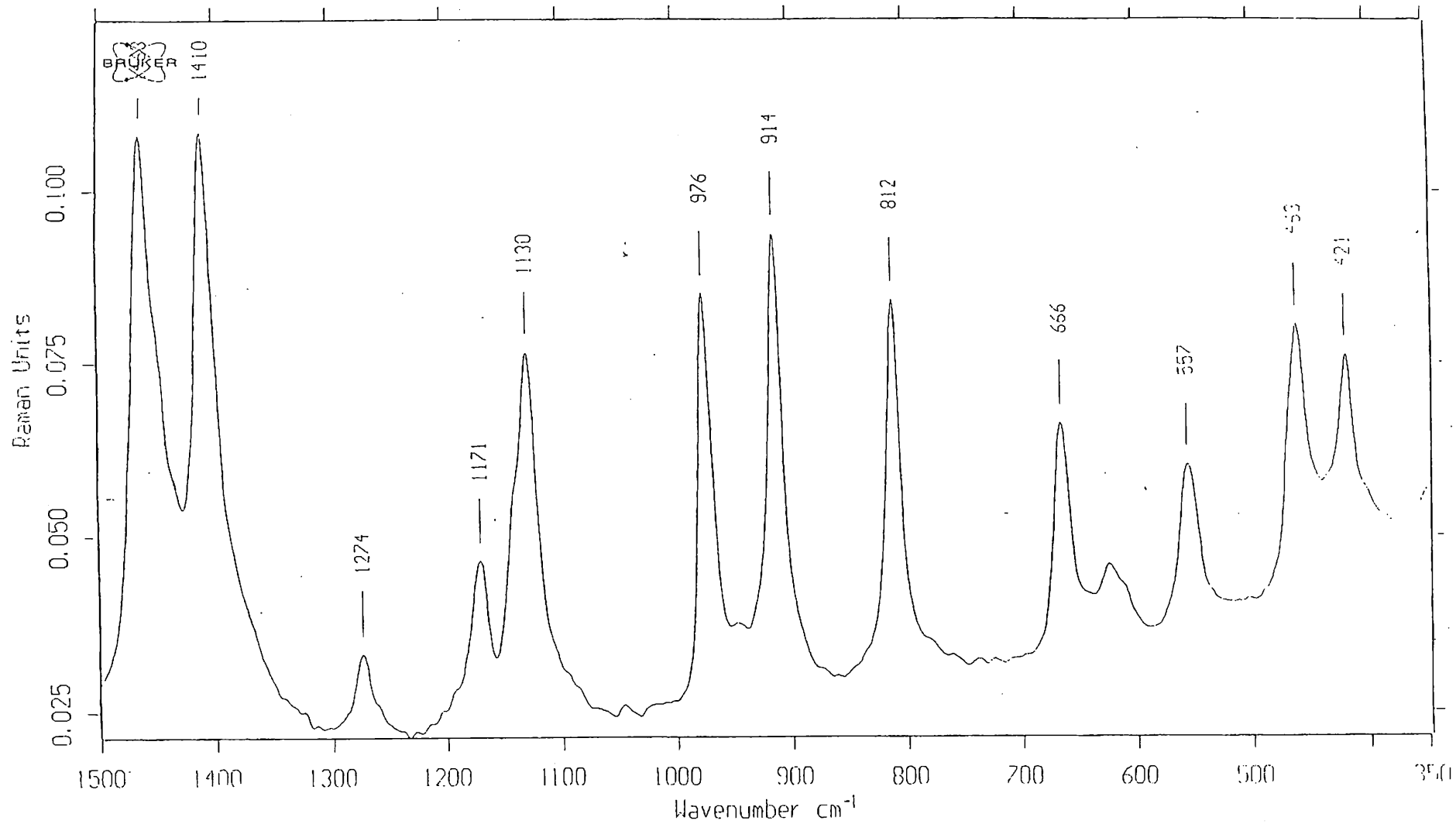
Σχήμα 69. Το FT far-IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O})_n(3)$.

ΠΙΝΑΚΑΣ XVI. Δεδομένα από τα φάσματα FT Raman (cm^{-1}) του NaHmalonam και των συμπλόκων $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{NO}_3)_n$ (**2**) και $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O})_n$ (**3**).

Απόδοση	NaHmalonam	1	2
$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	δεν παρατηρήθηκε	~3350wb	~3300w
$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	3141w	3209mb	3192wb
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	3013m	3029m	3009w
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2967s	2927s	2939s
$\nu(\text{CO})_{\text{αμδ}}$	1722m	1680w	1649w
$\delta(\text{NH}_2)$	1648w	1612m	1617w
$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$	1580m	1567m	1573m
$\nu(\text{CN})$	1445s	1459m	1463s
$\delta(\text{CH}_2)$	1420s		
$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2), \delta(\text{CH}_2)$		1408mb	1410sb
$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$	1362m		
$\nu_3(\text{E}')$		1380wb	
$\rho(\text{NH}_2)$	1169m	1177w	1171m



Σχήμα 70. Το FT-Raman φάσμα του συμπλόκου $[Nd(Hmalonam)_2(H_2O)_2]_n(NO_3)_n(2)$.



Σχήμα 71. Το FT-Raman φάσμα του συμπλόκου $[\text{Nd}(\text{Hmalonam})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O})_n(\mathbf{3})$.

μοριακές δομές των συμπλόκων. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι $\Delta_{2,3} < \Delta_4$. Στο IR φάσμα του **3** και στα Raman φάσματα των **2** και **3**, η μη-εμφάνιση ξεχωριστής ταινίας που θα μπορούσε να αποδοθεί στη δόνηση $\delta(\text{CH}_2)$, πιθανά υποδηλώνει δονητική σύζευξη των $\delta(\text{CH}_2)$ και $\nu_s(\text{CO}_2)$.

Στο IR φάσμα του νιτρικού συμπλόκου **2** υπάρχει μια ισχυρή και ευρεία ταινία περί τα 1375 cm^{-1} που οφείλεται⁸⁰ στον τύπο δόνησης $\nu_3(\text{E}^-) [\nu_d(\text{NO})]$ των ιοντικών NO_3^- (συμμετρία D_{3h}). Η δόνηση αυτή είναι και Raman-ενεργή και υπάρχει στα 1380 cm^{-1} στο φάσμα Raman του **2**.

Στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων το IR φάσμα (far-IR) του NaHmalonam παρουσιάζει⁷⁰ ταινίες στα $475(\text{s})$, $415(\text{sh})$, $402(\text{s})$, $241(\text{sb})$, $213(\text{sb})$, $149(\text{m})$ και $199(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$, ενώ το φάσμα Raman στα $479(\text{m})$, $401(\text{m})$, $251(\text{m})$, $213(\text{w})$, $138(\text{s})$ και $123(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$. Far-IR φάσματα είναι διαθέσιμα για τα σύμπλοκα **2** και **3** (Σχήματα **68** και **69**). Ο ώμος στο φάσμα του **2** και η μετρίως έντασης ταινία στο φάσμα του **3** περί τα 265 cm^{-1} μπορούν να αποδοθούν σε δόνηση $\nu(\text{Nd-O}_{\text{H}_2\text{O}})$, ενώ η ταινία στα 314 cm^{-1} στο φάσμα του **2** πιθανά ενέχει χαρακτήρα $\nu(\text{Nd-O}_{\text{αμιδ.}})^{34,81-84}$. Οι ταινίες $\nu(\text{Nd-O}_{\text{καρβοξυλάτο}})$ είναι δύσκολο να εντοπισθούν γιατί πιθανότατα αλληλεπικαλύπτονται με ταινίες που οφείλονται σε δονήσεις παραμόρφωσης του Hmalonam^- στην περιοχή $450-350 \text{ cm}^{-1}$. Είναι πιθανό ότι η ταινία στα 452 cm^{-1} στο far-IR φάσμα του **2** και στα 432 cm^{-1} στο φάσμα του **3** να οφείλεται σε δόνηση $\nu(\text{Nd-O}_{\text{καρβοξυλάτο}})^{34}$. Η ταινία στα 454 cm^{-1} στο φάσμα Raman του συμπλόκου **2** (Σχήμα **70**) και στα 463 cm^{-1} στο αντίστοιχο φάσμα του συμπλόκου **3** (Σχήμα **71**) πιθανά ενέχει και χαρακτήρα $\nu(\text{Nd-O}_{\text{καρβοξυλάτο}})^{83}$.

Συνεχίζουμε με τη μελέτη των IR φασμάτων των σουκιναμάτο(-1) συμπλόκων του Ca(II) **4** και **5**.

Ο ώμος στα 3405 cm^{-1} στο φάσμα του **4** μπορεί να αποδοθεί⁷⁹ σε δόνηση τάσεως των δεσμών O-H του συμπλοκοποιημένου H_2O . Η ταινία αυτή εμφανίζεται ως ώμος πιθανά γιατί σε παραπλήσια συχνότητα (3376 cm^{-1}) υπάρχει η ισχυρή ταινία που οφείλεται στην αντισυμμετρική δόνηση τάσης της $-\text{NH}_2$, $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$.

Το IR φάσμα του LiHsuccinam παρουσιάζει τις χαρακτηριστικές ταινίες που οφείλονται στην ιοντική καρβοξυλική ομάδα⁷² και στην ουδέτερη πρωτοταγή αμιδική ομάδα^{71,75-77}.

Οι ταινίες στα φάσματα των **4** και **5** που οφείλονται σε τύπους δόνησης (vibrational modes) της $-\text{NH}_2$ δεν έχουν υποστεί σημαντική μετατόπιση σε σχέση με τις συχνότητές τους στο φάσμα του LiHsuccinam , γεγονός που είναι ενδεικτικό της μη-ένταξης αυτής της ομάδας στα σύμπλοκα⁷⁰. Οι μικρές διαφορές στη συχνότητα αυτών των ταινιών στα φάσματα των **4**, **5** και LiHsuccinam μπορούν να αποδοθούν σε διαφορετικού τύπου δεσμούς H.

Στα φάσματα των συμπλόκων του Ca(II) , η ταινία $\nu(\text{CO})_{\text{αμιδ.}}$ βρίσκεται κατά $\sim 15 \text{ cm}^{-1}$ σε χαμηλότερη συχνότητα σε σχέση με το LiHsuccinam . Η μετατόπιση αυτή υποδηλώνει⁴² ασθενή ένταξη του αμιδικού O, σε συμφωνία με τη μοριακή δομή τους που απεκάλυψε το σχηματισμό δεσμού $\text{Ca-O}_{\text{αμιδ.}}$. Η ένταξη του αμιδικού O θα έπρεπε^{42,71} να έχει και ως

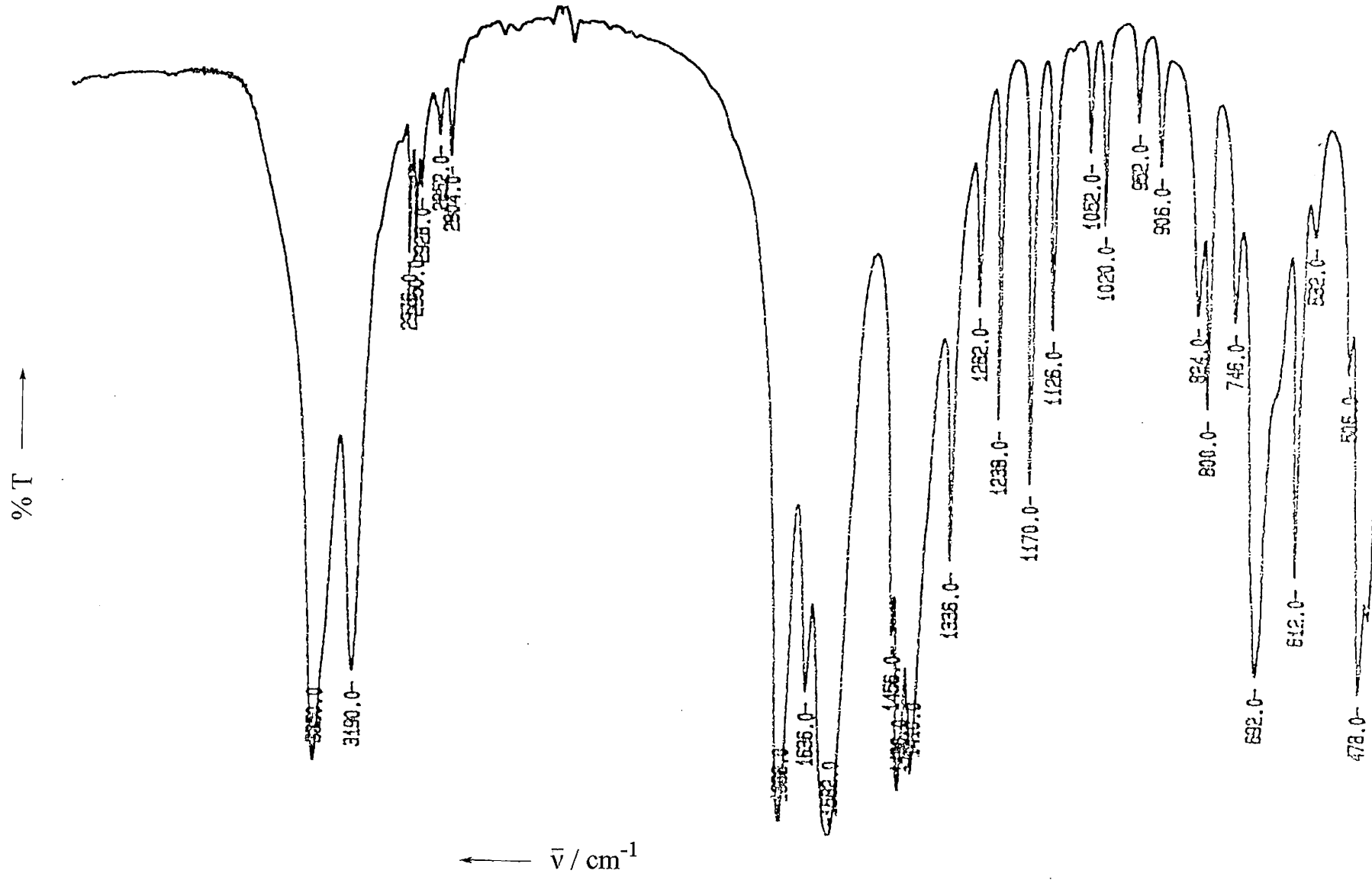
ΠΙΝΑΚΑΣ XVII. Αποδόσεις (assignments) των χαρακτηριστικών IR ταινιών των H₂succinam, LiHsuccinam, [Ca(Hsuccinam)(NO₃)(H₂O)]_n(**4**) και [Ca(Hsuccinam)₂]_n(**5**).

Απόδοση	H ₂ succinam	LiHsuccinam	4	5
ν(OH) _{H₂O}			3405sh	
ν _{as} (NH ₂)	3388s	3350s	3376sb	3384m
ν _s (NH ₂)	~3180m	3190s	3222w	3202w
ν _{as} (CH ₂)	2934m ^a	2976w, 2960w	2924s	2936w
ν _s (CH ₂)	2934m ^a	2928w	2854m	2930sh
ν(OH) _{οξέος}	2763w, 2665w, 2952mb			
ν(C=O) _{οξέος}	1728s, 1712s			
ν(CO) _{αμιδ.}	1652s	1688s	1674s	1674s
δ(NH ₂)	1588m	1636m	1612m	1612w
ν _{as} (CO ₂)		1582sb	1542s	1562s
δ(CH ₂)	1450sh	1456sh		
ν(CN)	1422sb	1436s		
δ(CH ₂), ν(CN)			1464s	1422s
ν _s (CO ₂)		1410s	1412sh	1408s
ν ₃ (E') _{NO₃}			1384s	
ω(CH ₂), τ(CH ₂)	1270m	1336m, 1282w	1306m, 1220w	1286m, 1228m
ν(C-O) _{οξέος}	1204s			

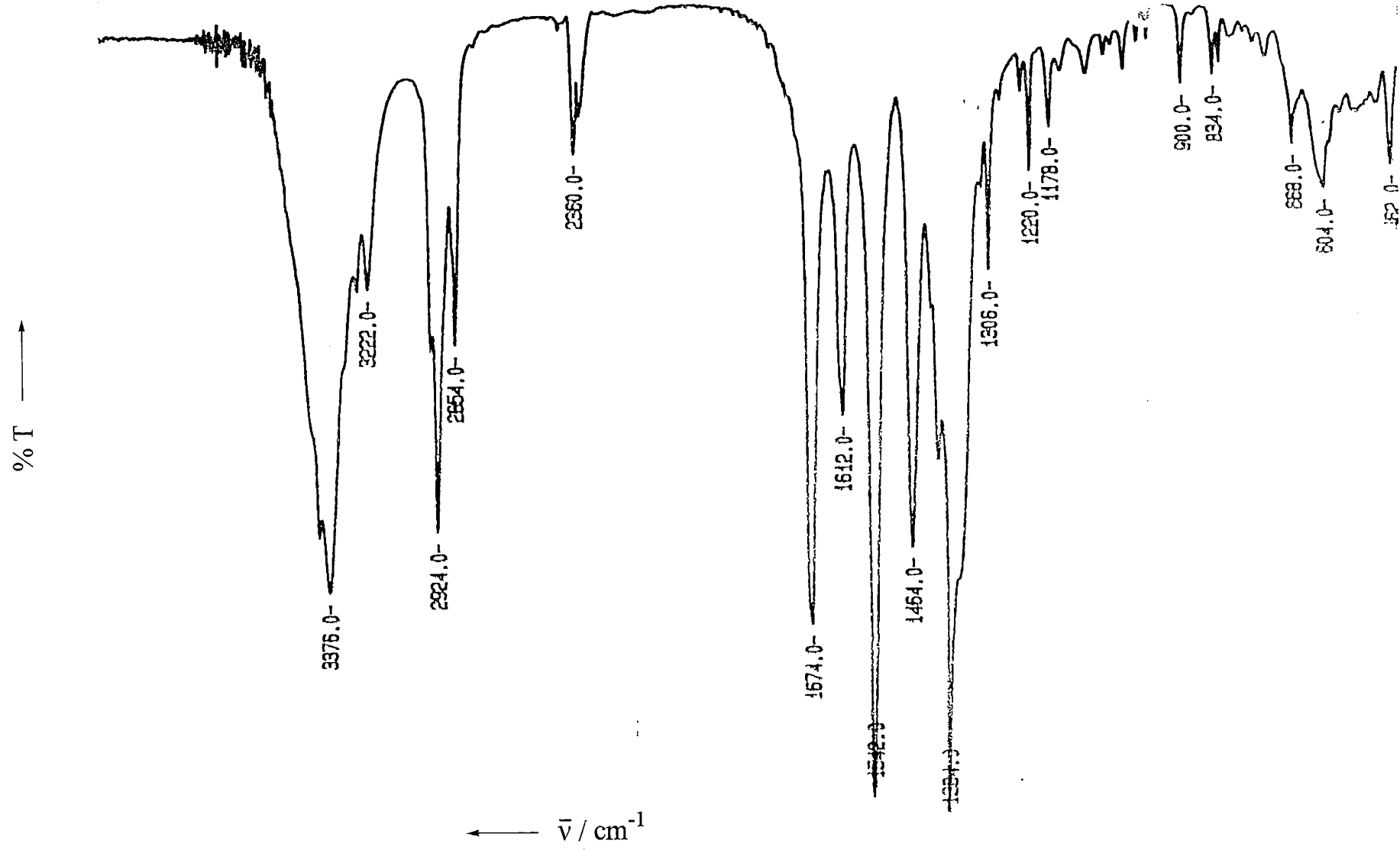
ΠΙΝΑΚΑΣ XVII (συνέχεια)

$\rho(\text{NH}_2)$	1126m	1170m, 1126m	1178w	1128w
$\rho(\text{CH}_2)$	968sb	952w	972w	938w
$\nu(\text{CC})$	922m	906w	900w	896w
$\omega(\text{NH}_2)$	798m	800m	834w	802m
$\tau(\text{NH}_2)$		746w	726w	~735w
$\delta(\text{NCO}), \delta(\text{CO}_2)$		6925s, 612m	668w, 604mb	696w, 628w
$\tau(\text{NH}_2), \delta(\text{NCO})$	668sb			
$\delta(\text{CCC}), \pi(\text{NCO})$	524m	506sh, 478s	540w	586m, 564w, 538m

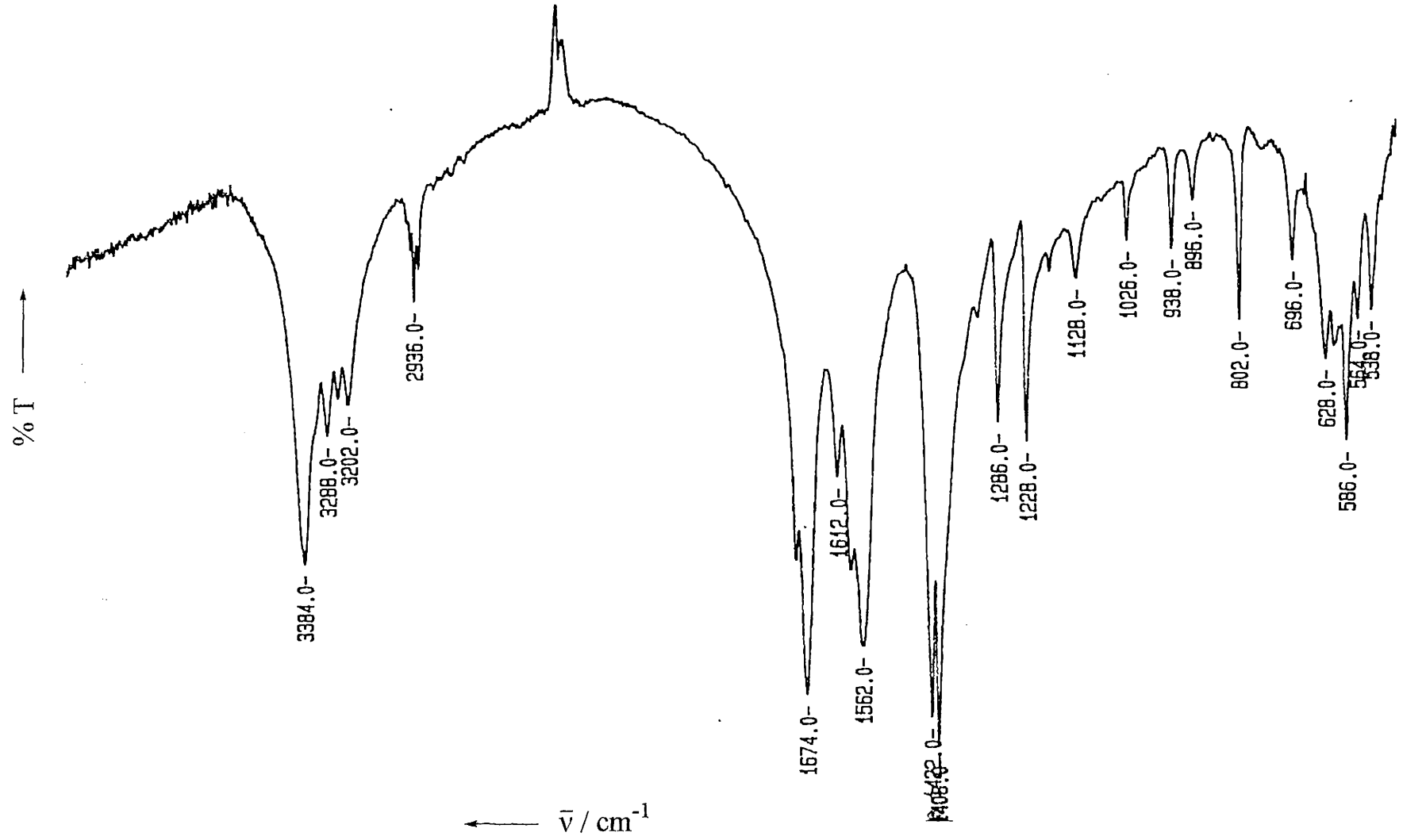
^a Αλληλεπικαλυπτόμενες ταινίες.



Σχήμα 72. Το FT IR φάσμα του άλατος LiHsuccinat στην περιοχή $4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$.



Σχήμα 73. Το FT IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Ca}(\text{Hsuocinam})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n(4)$ στην περιοχή $4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$.

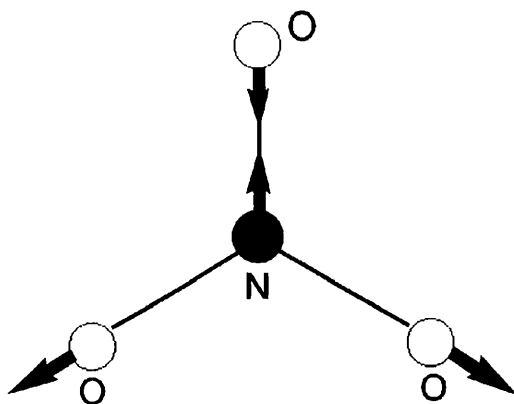


Σχήμα 74. Το FT IR φάσμα του συμπλόκου $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})_2]_n$ (5) στην περιοχή $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$.

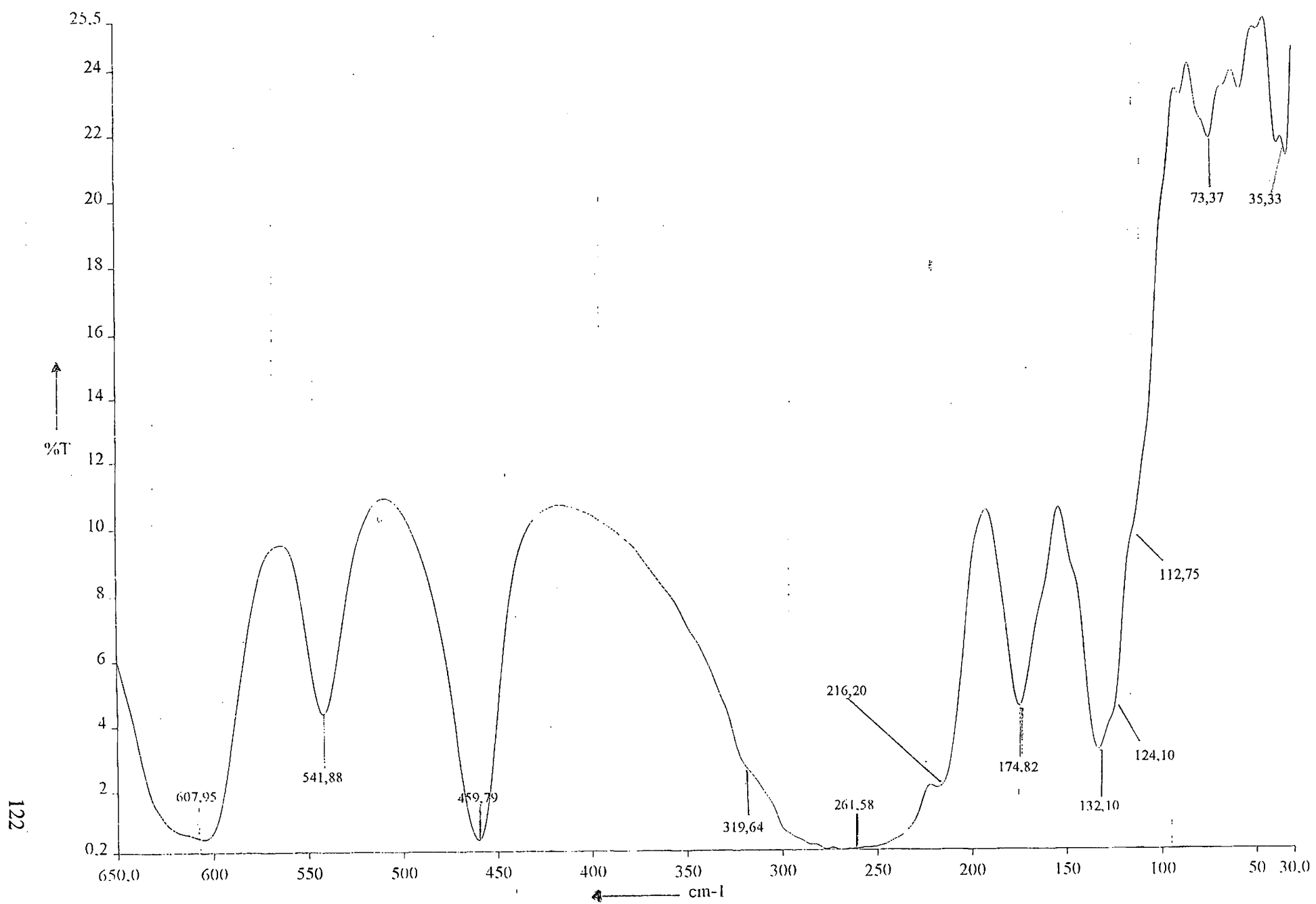
συνέπεια τη μετατόπιση της ταινίας $\nu(\text{CN})$ σε υψηλότερες συχνότητες στα φάσματα των συμπλόκων σε σχέση με το φάσμα του LiHsuccinam (βλέπε και εξήγηση με τις δομές συντονισμού της αμιδικής ομάδας παραπάνω). Η μετατόπιση αυτή παρατηρείται μόνο στο φάσμα του **4** (1436 cm^{-1} στο LiHsuccinam 1464 cm^{-1} στο **4**). Αντίθετα στο φάσμα του **5** η ταινία είναι μετατοπισμένη προς χαμηλότερες συχνότητες (1436 cm^{-1} στο LiHsuccinam 1422 cm^{-1} στο **5**). Η περίεργη αυτή φασματοσκοπική συμπεριφορά μπορεί να οφείλεται⁷⁰ σε διαφορετικές συζεύξεις των δονήσεων $\delta(\text{CH}_2)$ και $\nu(\text{CN})$ στα φάσματα των **4** και **5**. Με άλλα λόγια, η δόνηση $\nu(\text{CN})$ στα σύμπλοκα δεν είναι “καθαρή” δόνηση (“pure” vibration), βλέπε και ΠΙΝΑΚΑ XVII.

Στο φάσμα του LiHsuccinam, οι ισχυρές ταινίες στα 1582 και 1410 cm^{-1} αποδίδονται^{70,72} στις δονήσεις $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ και $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$, αντίστοιχα. Η τιμή της φασματοσκοπικής παραμέτρου⁷² Δ είναι $1582-1410=172 \text{ cm}^{-1}$. Οι ταινίες αυτές εμφανίζονται στα 1542 , 1412 cm^{-1} (**4**) και 1562 , 1408 cm^{-1} (**5**). Οι τιμές Δ για τα σύμπλοκα **4** και **5** είναι, αντίστοιχα, 130 και 154 cm^{-1} . Παρατηρούμε, δηλαδή, ότι $\Delta_{\text{σμπλόκου4}} < \Delta_{\text{LiHsuccinam}}$ και $\Delta_{\text{σμπλόκου5}} < \Delta_{\text{LiHsuccinam}}$. Σύμφωνα με το φασματοσκοπικό κριτήριο των Deacon και Phillips⁷², η ένταξη της καρβοξυλάτο ομάδας είναι χηλική ή γεφυρωτική σε συμφωνία με τις δομές των συμπλόκων (κεφάλαιο Ξ).

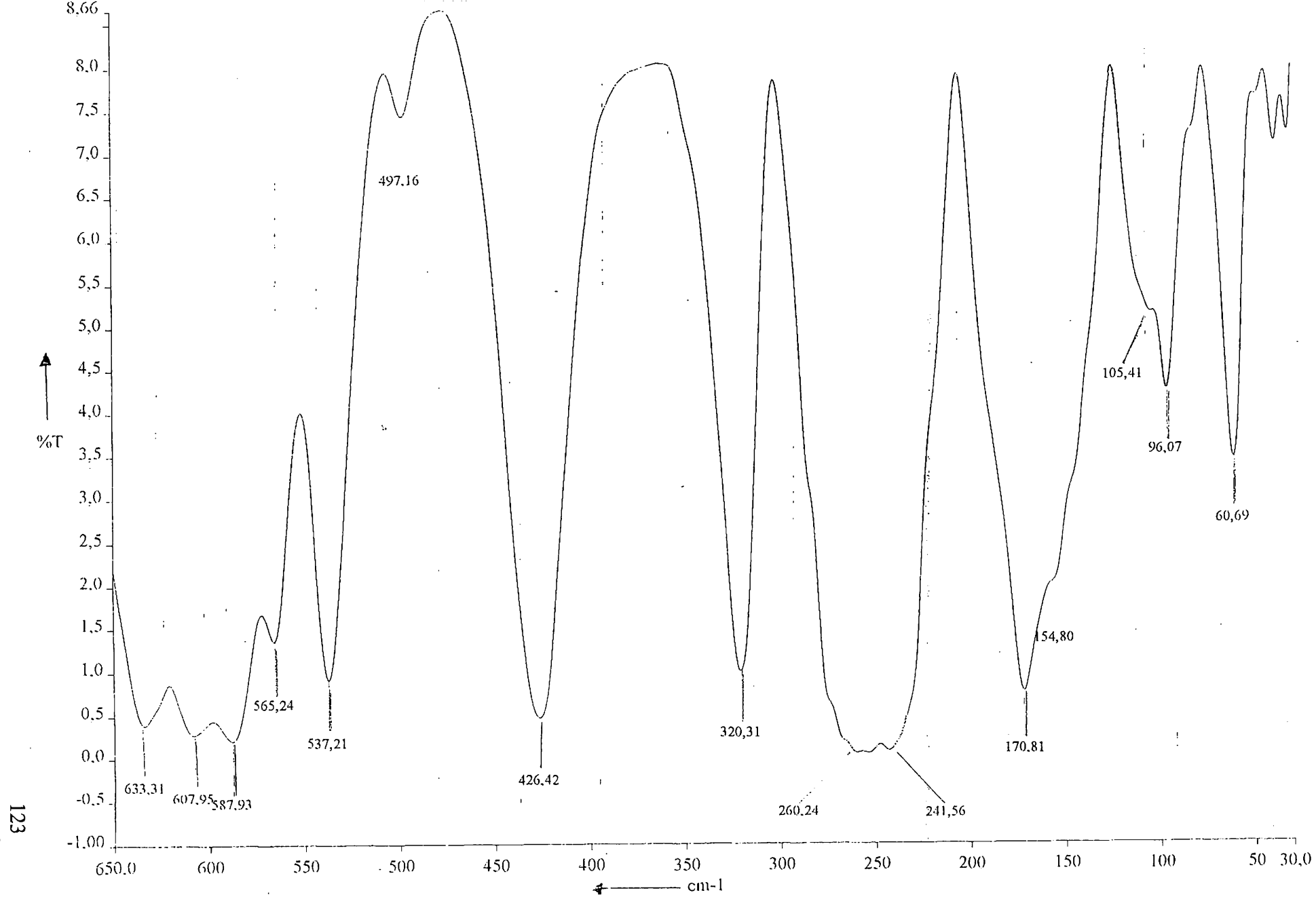
Εκπληξη αποτελεί το γεγονός ότι από το φάσμα του **4** απουσιάζουν οι ταινίες που θα μπορούσαν να αποδοθούν⁷⁴ στο διδοντικό χηλικό νιτράτο υποκαταστάτη (υπενθυμίζεται στον αναγνώστη ότι η δομή του **4** απεκάλυψε την ύπαρξη ενός χηλικού NO_3^-). Οι διδοντικοί χηλικοί νιτράτο υποκαταστάτες γενικά εμφανίζουν στο IR φάσμα τρεις χαρακτηριστικές ταινίες: την $\nu(\text{N=O})$ περί τα 1500 cm^{-1} , την $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ περί τα 1300 cm^{-1} και την $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ περί τα 1020 cm^{-1} . Ο σχετικά μεγάλος διαχωρισμός των δύο υψηλότερης συχνότητας ταινιών ($\sim 200 \text{ cm}^{-1}$) θεωρείται⁷⁴ ως φασματοσκοπικό κριτήριο της χηλικής ένταξης. Αντί της εμφάνισης αυτών των ταινιών, στο φάσμα του **4** παρατηρείται μια πολύ ισχυρή ταινία στα 1384 cm^{-1} που αποδίδεται στον τύπο δόνησης $\nu_3(\text{E}')$ του ιοντικού NO_3^- (συμμετρία D_{3h}). Ο τύπος δόνησης αυτός παρουσιάζεται στο Σχήμα 75.



Σχήμα 75. Η δόνηση $\nu_3(\text{E}')$ [$\nu_{\text{g}}(\text{NO})$] του επίπεδου νιτρικού ιόντος (NO_3^-).

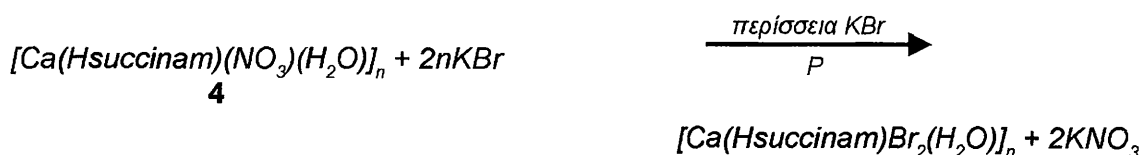


Σχήμα 76. Το FT far-IR φάσμα του συμπλόκου $[Ca(Hsuccinam)(NO_3)(H_2O)]_n(4)$.



Σχήμα 77. Το FT far-IR φάσμα του συμπλόκου $[Ca(Hsuccinam)_2]_n(5)$.

Το φαινόμενο της απουσίας ταινιών του ενταγμένου νιτράτο ιόντος στα IR φάσματα συμπλόκων που αποδεδειγμένα περιέχουν νιτράτο υποκαταστάτες (μονοδοντικοί, διδοντικοί χηλικοί, διδοντικοί γεφυρωτικοί) έχει μελετηθεί εκτεταμένα⁶⁴ και έχει αποδοθεί σε μεταβολή της δομής όλης ή μερικής ποσότητας του συμπλόκου εξαιτίας της πίεσης που εφαρμόζεται για την ετοιμασία του δισκίου με KBr. Σε αυτές τις περιπτώσεις “εκτοπίζονται” οι νιτράτο υποκαταστάτες και συνήθως εισέρχονται Br⁻ (που βρίσκονται σε περίσσεια) στη σφαίρα ένταξης του μεταλλοϊόντος, με συνέπεια να εμφανίζεται η χαρακτηριστική IR ταινία των ιοντικών NO₃⁻. Μια τέτοια αντίδραση στερεάς φάσεως για το **4** θα μπορούσε να ήταν και η παρακάτω:



Από τη μελέτη του IR φάσματος του **4** δεν μπορούμε να είμαστε βέβαιοι ότι λαμβάνει χώρα πλήρης εκτόπιση των νιτράτο υποκαταστατών. Είναι πιθανό ότι σε μια ποσότητα του δείγματος έχει λάβει χώρα αυτή η εκτόπιση και στην υπόλοιπη όχι. Σε μια τέτοια περίπτωση, το IR φάσμα θα παρουσιάζει ταυτόχρονα και την ταινία των ιοντικών NO₃⁻ (D_{3h}) και τις ταινίες των διδοντικών χηλικών νιτράτο υποκαταστατών. Αν πράγματι αυτό συμβαίνει, τότε η ταινία στα 1464 cm⁻¹ θα οφείλεται και στη δόνηση ν(N=O), η ταινία στα 1306 ή στα 1282 cm⁻¹ θα μπορεί να αποδοθεί στη δόνηση ν_{as}(NO₂) και μία από τις ασθενείς ταινίες περί τα 1000 cm⁻¹ θα οφείλεται στη δόνηση ν_s(NO₂).

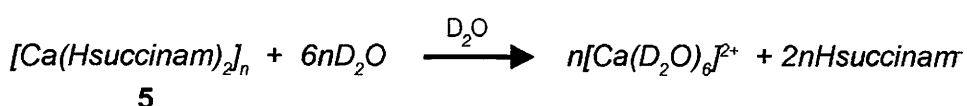
Τα FT far-IR φάσματα των συμπλόκων **4** και **5** (Σχήματα **76** και **77**) είναι σχετικά απλά, αλλά δύσκολο να ερμηνευτούν κυρίως λόγω της απουσίας βιβλιογραφικών δεδομένων. Η ευρεία ταινία του φάσματος του **4** στα 460 cm⁻¹ και η επίσης ευρεία ταινία του φάσματος του **5** στα 426 cm⁻¹ αποδίδονται με επιφύλαξη στη δόνηση ν(Ca-O_{καρβοξυλάτιο}), ενώ ο ώμος στα 320 cm⁻¹ για το **4** και η ταινία στην ίδια συχνότητα για το **5** πιθανά να ενέχουν χαρακτήρα ν(Ca-O_{αμιδ.}).

P. TA ¹H NMR ΦΑΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ 4 ΚΑΙ 5

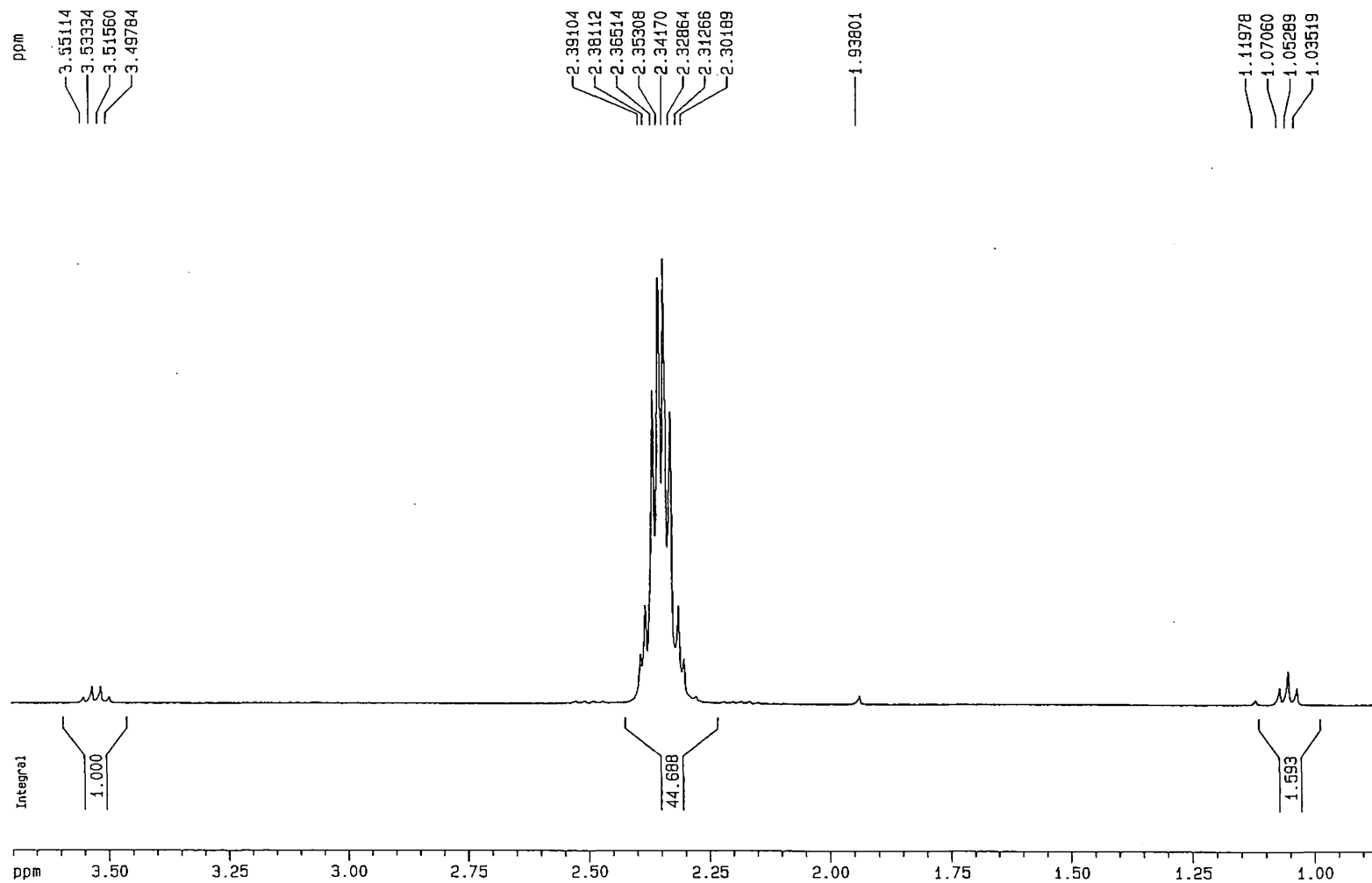
Ελήφθησαν τα ¹H NMR φάσματα των συμπλόκων [Ca(Hsuccinam)(NO₃)(H₂O)]_n (**4**) και [Ca(Hsuccinam)₂]_n (**5**) σε D₂O. Το φάσμα του **4** στην περιοχή δ 1.00-3.70 ppm φαίνεται στο Σχήμα **78** και το φάσμα του **5** στην ίδια περιοχή παρουσιάζεται στο Σχήμα **79**. Το φάσμα του **4** στη διευρυμένη περιοχή δ 1.00-5.00 ppm φαίνεται στο Σχήμα **80**. Όπως διαπιστώνεται από τα Σχήματα **78** και **79**, τα σύμπλοκα **4** και **5** δίνουν ίδια φάσματα! Το γεγονός υποδηλώνει ότι οι δομές που έχουν τα σύμπλοκα στη στερεά κατάσταση δεν διατηρούνται στο υδατικό διάλυμα, σε συμφωνία με τα αγωγιμομετρικά δεδομένα (βλέπε κεφάλαιο N). Η ασθενής τριπλή κορυφή σε δ 1.05 ppm και η τετραπλή κορυφή σε δ 3.52

ppm αποδίδονται⁸⁵ στα πρωτόνια της –CH₃ και της –CH₂, αντίστοιχα, ιχνών EtOH που έχουν παραμείνει στα δείγματα των συμπλόκων εξαιτίας της μη τέλει ξήρανσης.

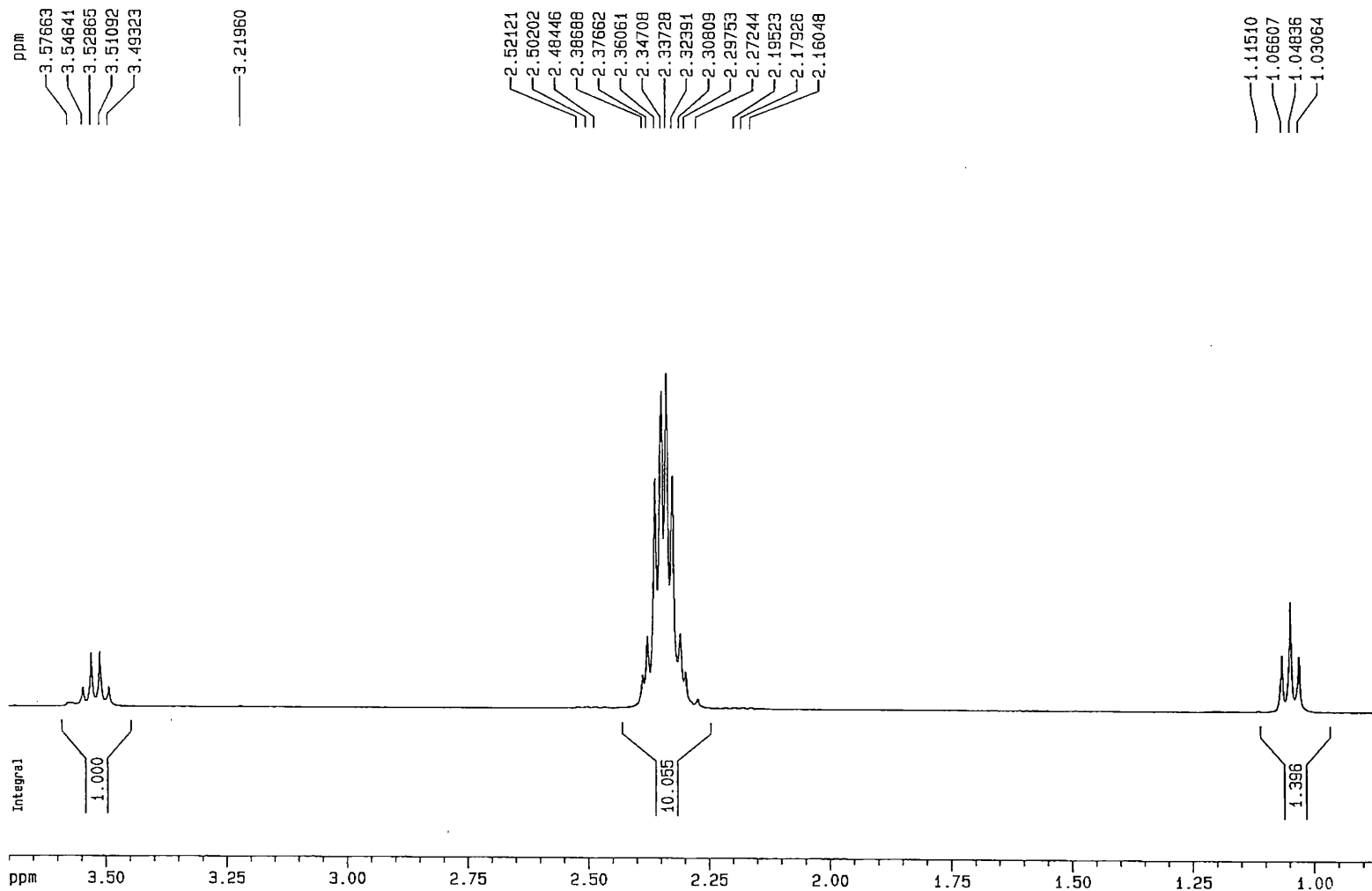
Το πολλαπλό σήμα περί την τιμή δ 2.35 αποδίδεται⁸⁵ στα μεθυλενικά πρωτόνια του Hsuccinam⁻. Το γεγονός της μη-εμφάνισης δύο τριπλών σημάτων σε διαφορετικές τιμές δ υποδηλώνει ότι τα πρωτόνια των δύο ομάδων –CH₂- είναι σχεδόν χημικώς ισοδύναμα παρά την ύπαρξη διαφορετικών γειτονικών ομάδων (-COO⁻, -CONH₂). Εντύπωση προκαλεί το γεγονός ότι τα δύο αυτά φάσματα είναι ταυτόσημα με το ¹H NMR φάσμα του LiHsuccinam σε D₂O. Η ομοιότητα αυτή είναι μια ισχυρή ένδειξη της διάσπασης των συμπλόκων και της παραγωγής ελεύθερου Hsuccinam⁻ στο διάλυμα. Για παράδειγμα, η διάσπαση του **5** θα μπορούσε να είναι η:



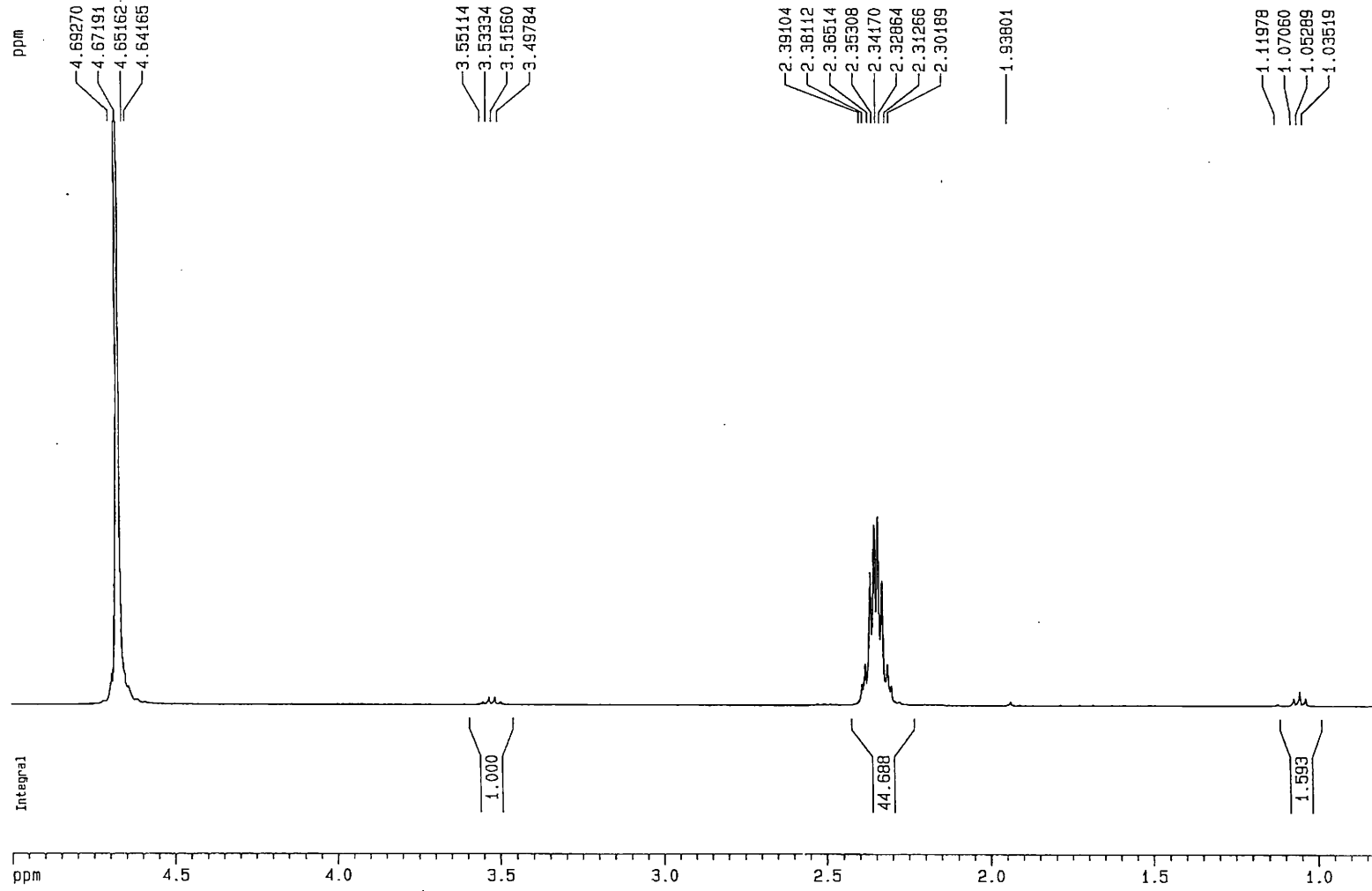
Το απλό σήμα σε δ 4.67 ppm στα φάσματα των **4** και **5** είναι χαρακτηριστικό του HDO υποδηλώνοντας την ανταλλαγή των αμιδικών υδρογόνων από το δευτέριο⁸⁶.



Σχήμα 78. Το ^1H NMR (σε D_2O) φάσμα του συμπλόκου $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n(4)$ στην περιοχή δ 1.00-3.70 ppm.



Σχήμα 79. Το ^1H NMR (σε D_2O) φάσμα του συμπλόκου $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})_2]_n$ (**5**) στην περιοχή δ 1.00-3.70 ppm.

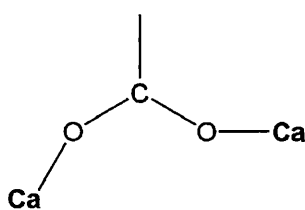


Σχήμα 80. Το ^1H NMR (σε D_2O) φάσμα του συμπλόκου $[\text{Ca}(\text{Hsuccinam})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_n(\mathbf{4})$ στην περιοχή δ 1.00-5.00 ppm.

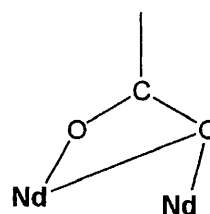
V. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Πιστεύουμε ότι τα αποτελέσματα της παρούσης Διατριβής εκπληρώνουν ικανοποιητικά τους στόχους που θέσαμε στο Μέρος II.

Όσον αφορά τη βιοανόργανη προσέγγισή μας στο πρόβλημα της διατήρησης ή μη της ισοδομικότητας κατά την αντικατάσταση του Ca(II) από τα Ln(III), αντικατάσταση που είναι σημαντική για τη συλλογή δομικών και μηχανιστικών πληροφοριών σε βιομόρια που περιέχουν ασβέστιο (υποκεφάλαιο Δ1), μπορούμε να αναφέρουμε τα εξής: Η σύγκριση της δομής του συμπλόκου $[Ca(Hmalonam)_2]_n$ (1) με τις δομές των συμπλόκων $[Nd(Hmalonam)_2(H_2O)_2]_n(NO_3)_n$ (2) και $[Nd(Hmalonam)_2(H_2O)_2]_n(Cl \cdot H_2O)_n$ (3) [τα σύμπλοκα παρασκευάστηκαν και κρυσταλλώθηκαν με ακριβώς ίδια μέθοδο] φανερώνει μια πολύ μεγάλη διαφορά στον αριθμό ένταξης του μετάλλου, πιο συγκεκριμένα αυτός είναι 6 στην περίπτωση του Ca(II) και 10 για το Nd(III). Κάθε ιόν Ca(II) ενώνεται με τέσσερα καρβοξυλάτο οξυγόνα από τέσσερα διαφορετικά ιόντα Hmalonam⁻ και με δύο αμιδικά οξυγόνα. Τα ιόντα του Nd(III) σχηματίζουν πολυέδρα αριθμού ένταξης 10, με έξι καρβοξυλάτο οξυγόνα (από τέσσερα διαφορετικά ιόντα Hmalonam⁻), δύο αμιδικά οξυγόνα και δύο οξυγόνα από δύο ενταγμένα μόρια H₂O. Η μεγάλη διαφορά στον αριθμό ένταξης οφείλεται εν μέρει στο διαφορετικό τρόπο ένταξης της καρβοξυλομάδας. Ενώ δηλαδή στο σύμπλοκο του Ca(II) αυτή υιοθετεί τη συμπλοκοποίηση *syn,anti-η¹:η¹:μ₂* (XI), στις ενώσεις του Nd(III) παρουσιάζει το μάλλον ασυνήθιστο τύπο *η²:η¹:μ₂* (XII). Ο διαφορετικός τρόπος συμπλοκοποίησης της καρβοξυλάτο ομάδας επηρεάζει με τη σειρά του και τον τρόπο συμπλοκοποίησης όλου του υποκαταστάτη, Hmalonam⁻, βλέπε **Σχήμα 43**. Ο



(XI)



(XII)

τρόπος συμπλοκοποίησης (XII) καθιστά πιο ισχυρή τη χημική αλληλεπίδραση μεταξύ των μεταλλοϊόντων στα σύμπλοκα του Nd(III) σε σχέση που υπάρχει μεταξύ των ιόντων Ca^{II} στο 1. Μια τέτοια διαφοροποίηση –εφόσον υπάρχει και στα μεταλλοβιομόρια- μπορεί να διαφοροποιήσει τις ταχύτητες ανταλλαγής για τα ιόντα Ca²⁺ και Ln³⁺. Αυτή η διαφοροποίηση θα μπορούσε να εξηγήσει την άμεση ανταλλαγή των ιόντων Ca²⁺ από τα ιόντα Ln³⁺ όταν τα τελευταία προστίθενται στις πρωτεΐνες του Ca²⁺. Με άλλα λόγια μπορεί να εξηγήσει το πειραματικό γεγονός της αυθόρμητης αντικατάστασης των ιόντων Ca²⁺ από τα Ln³⁺ στις βιοχημικές μελέτες.

Συνεχίζουμε με τη δομική σύγκριση των συμπλόκων $[Ca(Hsuccinam)(NO_3)(H_2O)]_n$ (4) και $[Ca(Hsuccinam)_2]_n$ (5) με το σύμπλοκο $[Er(Hsuccinam)_3(H_2O)]_n$, που είναι γνωστό από

τη βιβλιογραφία⁴³. Δεν διαπιστώθηκαν κοινοί τρόποι ένταξης του υποκαταστάτη Hsuccinam⁻ κατά τη συμπλοκοποίησή του με Ca(II) και Er(III). Αυτό διαπιστώνεται εύκολα αν εξετάσουμε τα **Σχήματα 35** και **57**. Στα σύμπλοκα 4 και 5, το ιόν Hsuccinam⁻ υιοθετεί δύο διαφορετικούς μ_3 τρόπους ένταξης, ενώ στο σύμπλοκο του Er(III) το Hsuccinam⁻ υιοθετεί δύο διαφορετικούς μ_2 τρόπους ένταξης και ένα τερματικό τρόπο. Ο αριθμός ένταξης του Ca(II) στο **5** είναι 6, ενώ στο σύμπλοκο του Er(III) είναι 8. Ο αριθμός ένταξης του Ca(II) στο **4** είναι 8, ίδιος με αυτόν του Er(III). Πιστεύουμε ότι ο μεγάλος αριθμός ένταξης του Ca(II) στο **4** είναι συνέπεια της παρουσίας του νιτράτο υποκαταστάτη που συνήθως υιοθετεί χηλικό τρόπο ένταξης.

Οι διαφορετικοί τρόποι ένταξης των υποκαταστατών Hmalonam⁻ και Hsuccinam⁻ με το Ca(II) και τα Ln(III) και οι διαφορετικοί αριθμοί ένταξης των μεταλλοϊόντων -αν πράγματι ανάλογα συμβαίνουν και με τους βιολογικούς υποκαταστάτες- είναι δυνατόν να επιφέρουν μεταβολές στις σταθερές σύνδεσης των Ca(II) και Ln(III) με τα βιομόρια [αυτές είναι σίγουρα μεγαλύτερες για τα Ln(III) λόγω του μεγαλύτερου φορτίου τους], στη δομή του ενεργού κέντρου, στη διαμόρφωση της περιοχής του ενεργού κέντρου και πιθανά στη δραστικότητα των βιομορίων. Έτσι όταν τα Ln(III) χρησιμοποιούνται ως “διερευνητές” (probes) των βιομορίων του Ca(II), θα πρέπει πρώτα να λαμβάνει χώρα λεπτομερής μελέτη των δομικών επιδράσεων που είναι δυνατόν να έχουν στα βιολογικά μόρια. Ωστόσο, δεν θα πρέπει να λησμονούμε ότι η διαμορφωτική ευκαμψία και η προσαρμοστικότητα ως προς την ένταξη υποκαταστατών μικρού μεγέθους, όπως τα ιόντα Hmalonam⁻ και Hsuccinam⁻, είναι σαφώς μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες των περιοχών δέσμευσης των μεταλλοϊόντων σε μια πρωτεΐνη. Έτσι η δική μας βιοανόργανη προσέγγιση μπορεί να θεωρηθεί ότι απλά εγγίζει το όλο πρόβλημα.

Τέλος, αναφέρουμε ότι τα συμπεράσματά μας συμφωνούν με αυτά των ερευνητικών ομάδων του Anderson και της Legendziewicz, καθώς και με προηγούμενα αποτελέσματα της ερευνητικής μας ομάδας⁵, που έχουν δείξει ότι η χημεία ένταξης μικρών υποκαταστατών με ομάδες-δότες βιολογικής σημασίας με το Ca(II) είναι διαφορετική από αυτή με τα Ln(III).

Όσον αφορά το δευτερεύοντα στόχο που θέσαμε στο Μέρος IV, πρέπει να αναφέρουμε ότι διαπιστώθηκαν δύο νέοι τρόποι ένταξης του Hmalonam⁻ και δύο νέοι τρόποι ένταξης του Hsuccinam⁻. Πιο συγκεκριμένα οι γεφυρωτικοί τρόποι ένταξης του Hmalonam⁻, που παρουσιάζονται στο **Σχήμα 43**, διαπιστώθηκαν για πρώτη φορά στην παρούσα διατριβή, ενώ ο ήδη γνωστός τρόπος ένταξης ήταν ο διδοντικός χηλικός του **Σχήματος 31**. Δηλαδή φαίνεται ότι η καρβοξυλάτο ομάδα “αξιοποιεί” καλύτερα τις δυνατότητες ένταξής της με το Ca(II) και τα Ln(III).

Επίσης οι γεφυρωτικοί τρόποι ένταξης του Hsuccinam⁻ με το Ca(II), που παρουσιάζονται στο **Σχήμα 57**, δεν έχουν παρουσιασθεί στη χημεία του Er(III), βλέπε **Σχήμα 35**. Εντύπωση προκαλεί ο σχηματισμός του επταμελούς χηλικού δακτυλίου με

άτομα-δότες το αμιδικό O και ένα από τα καρβοξυλάτο O στην περίπτωση του συμπλόκου 4. Εντύπωση επίσης προκαλεί ότι για πέντε(5) κρυσταλλογραφικώς χαρακτηρισμένα μηλοναμάτο(-1) σύμπλοκα, δηλαδή τα $\text{trans-[M(Hmalonam)}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{M}=\text{Zn, Cu}$)⁴², 1, 2 και 3, έχουν διαπιστωθεί τρεις(3) διαφορετικοί τρόποι ένταξης. Επίσης για τρία(3) μόλις κρυσταλλογραφικώς χαρακτηρισμένα σουκιναμάτο(-1) σύμπλοκα, δηλαδή τα $[\text{Er(Hsuccinam)}_3(\text{H}_2\text{O})]_n$, 4 και 5, έχουν διαπιστωθεί πέντε(5) διαφορετικοί τρόποι ένταξης! Με βάση αυτή την εκπληκτική “ευκαμψία” (flexibility) και ποικιλία ως προς την ένταξη, τα ιόντα Hsuccinam^- και Hmalonam^- θα μπορούσαν να υιοθετήσουν και άλλους τρόπους ένταξης και να χρησιμοποιηθούν σε πολλά αντικείμενα της Χημείας Ένταξης, π.χ. τη σύνθεση πολυμερών και πλειάδων με ενδιαφέρουσες μαγνητικές ιδιότητες (μοριακοί μαγνήτες, μαγνήτες μοναδικού μορίου κ.λ.π.).

VI. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. W.R. Rees, Jr, in "*Encyclopedia of Inorganic Chemistry*" (editor-in-chief: R.B. King), Vol. 1, Wiley, New York, 1994, pp. 67-85.
2. Natalie C.J. Strynadka and Michael N.G. James in "*Encyclopedia of Inorganic Chemistry*" (editor-in-chief: R.B. King), Vol. 1, Wiley, New York, 1994, pp. 477-505.
3. E. Pidcook and G.R. Moore, *J. Biol. Inorg. Chem.* **6**, 479-489 (2001).
4. G.R. Choppin in "*Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences*" (editors: J.-C.G. Bünzli and G.R. Choppin), Elsevier, Amsterdam, 1989, pp. 272-281.
5. Κ.Ε. Χρυσομαλλίδου, "Αλληλεπιδράσεις Τρισθενών Λανθανιδίων με Βιολογικά Σημαντικούς Υποκαταστάτες", Διατριβή Μεταπτυχιακής Ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Ιωαννίνων, 2000.
6. Α.Κ. Παναγιωτόπουλος, "Αντιδράσεις Τρισθενών Λανθανιδίων με Καρβοξυλάτο Υποκαταστάτες", Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Παν/μιο Πατρών, 2000.
7. A.K. Katz, J.P. Glusker, S.A. Beebe and C.W. Book, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 5752-5763 (1996).
8. C.K. Schauer and O.P. Anderson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 185 (1989).
9. C.K. Schauer and O.P. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 3646 (1987).
10. I. Csoregh, E. Huskowska and J. Legendziewicz, *Acta Cryst.* **C48**, 1030-1033 (1992).
11. E. Huskowska and J. Legendziewicz, *Polyhedron* **12**, 2387-2394 (1992).
12. K. Aparna, P. Balaram, S.S. Krishnamurthy and M. Nethaji, *J. Peptide Protein Res.* **43**, 19-22 (1994).
13. H. Chun and B.J. Salinas, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 723 (1999).
14. A. Aukauloo, X. Ottenwaelde, R. Ruiz, S. Poussereau, Y. Pei, Y. Journaux, P. Fleurat, F. Volatron, B. Cervera and M. Carmen Munoz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1067 (1999).
15. A. Aukauloo, X. Ottenwaelde, R. Ruiz, Y. Journaux, Y. Pei, E. Riviere, B. Cervera and M. Carmen Munoz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 209 (1999).
16. A. Garcia, R. Costa and J. Ribas, *Inorg. Chim. Acta* **168**, 249 (1990).
17. P.Th. Veltsistas, S.P. Perlepes, M.I. Karayannis and J.M. Tsangaris, *Monatsh. Chem.* **121**, 703 (1990).
18. C. Vansant, H.O. Desseyn and S.P. Perlepes, *Transition Met. Chem.* **20**, 454 (1995).
19. G. Schoeters, D. Deleersnijder and H.O. Desseyn, *Spectrochim. Acta* **A39**, 71 (1983).
20. V. Baron, B. Gillon, J. Sletten, C. Mathoniere, E. Codjovi and O. Kahn, *Inorg. Chim. Acta* **235**, 69 (1993).
21. O. Kahn, *Adv. Inorg. Chem.* **43**, 179 (1995).

22. H.O. Stumpf, L. Quahab, Y. Pei, P. Bergrat and O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 3866 (1994).
23. M.G.F. Vaz, L.M.M. Pinheiro, H.O. Stumpf, A.F.C. Alcantara, S. Golhen, L. Quahab, G. Cador, C. Mathonlere and O. Kahn, *Eur. J.* **5**, 1486 (1999).
24. O. Kahn, Y. Pei, Y. Journaux, in D. W. Bruce, D.O' Hare (Eds.), *"Inorganic Materials"*, 2nd ed., Wiley, New York, 66-119 (1996).
25. C.B. Aakeröy, D.P. Hughes and M. Nieuwenhuyzen, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 10134 (1996).
26. M.A. Pellinghelli, A. Tiripicchio and M. Tiripiochio-Camellini, *Acta Cryst.* **B28**, 998 (1972).
27. A. Braibanti, M.A. Pellinghelli, A. Tiripiochio and M. Tiripicchio-Camellini, *Acta Cryst.* **B27**, 1240 (1971).
28. S. Skoulika, A. Michaelides and A. Aubry, *Acta Crystallogr.* **C44**, 931 (1988).
29. C. Papadimitriou, P. Veltsistas, J. Marek and J.D. Woolins, *Inorg. Chim. Acta* **267**, 299 (1998).
30. S. Skoulika, A. Michaelides and A. Aubry, *Acta Crystallogr.* **C44**, 808 (1988).
31. P.G. Veltsistas, C.D. Papadimitriou, M. Karayannis, A.M.Z. Slawin, J.D. Woolins and D.J. Williams, *Polyhedron* **14**, 1251 (1995).
32. J. Novosad, A.C. Mesimeri, C. Papadimitriou, P.G. Veltsistas and J.D. Woolins, *Transition Met. Chem.* **25**, 664 (2000).
33. J.M. Tsangaris and P. Veltsistas, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **17**, 35 (1981).
34. V. Lazaridou, S.P. Perlepes, J.M. Tsangaris and Th.F. Zafiroopoulos, *J. Less-Comm. Met.* **158**, 1 (1990).
35. P. Arrizabalaga, P. Castan and J.-P. Laurent, *Transition Met. Chem.* **5**, 204 (1980).
36. A.G. Galinos, J.M. Tsangaris and J.K. Kouinis, *Z. Naturforsch* **B32**, 645 (1977).
37. J.K. Kouinis, J.M. Tsangaris and A.G. Galinos, *Z. Naturforsch* **B33**, 987 (1978).
38. F. Waliace and E. Wagner, *Spectrochim. Acta* **34A**, 589 (1978).
39. S.P. Perlepes, Th.F. Zafiroopoulos, J.K. Kouinis and A.G. Galinos, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **16**, 475 (1981).
40. S.P. Perlepes, Th.F. Zafiroopoulos, J.K. Kouinis and A.G. Galinos, *Z. Naturforsch* **B36**, 697 (1981).
41. H. Desseyne and G. Schoeters, *Bull. Soc. Chim. Belgium* **95**, 13 (1986).
42. C. Vansant, H.O. Desseyne, V. Tangoulis, C.P. Raptopoulou, A. Terzis and S.P. Perlepes, *Polyhedron* **14**, 2115 (1995).
43. Α. Μεσημέρη, Σ.Π. Περλεπές και Α. Ραπτοπούλου, αδημοσίευτα αποτελέσματα.
44. G.M. Sheldrick, *"SHELXS-86, Structure Solving Program"*, University of Göttingen, Germany, (1986).
45. G.M. Sheldrick, *"SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination"*, University of Cambridge, U.K., (1976).

46. G.M. Sheldrick, "SHELX-93, *Crystal Structure Refinement*", University of Göttingen, Germany (1986).
47. A. Karipides, J. Ault and T. Reed, *Inorg. Chem.* **16**, 3299 (1977).
48. M.E. Curry, D.S. Eggieston and D.J. Hodgson, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 8243 (1985).
49. A. Zell, H. Einspahr and C.E. Bugg, *Biochemistry* **24**, 533 (1985).
50. Y. Yokomori and D.J. Hodgson, *Inorg. Chem.* **27**, 2008 (1988).
51. D.J. Hodgson and R.O. Asplund, *Inorg. Chem.* **29**, 3612 (1990).
52. D.L. Kepert, "Inorganic Stereochemistry", Springer-Verlag, Berlin, 1982.
53. A. Al-Rasoul and T.J.R. Weakly, *Inorg. Chim. Acta* **60**, 191 (1982).
54. T. Glowiak, J. Legendziewicz, C.N. Dao and E. Huskowska, *J. Less-Common Metals* **134**, 153 (1987).
55. P. Starynowicz, *Acta Cryst.* **C48**, 1438 (1992).
56. N. Dao, R. Rudert, P. Luger, J. Legendziewicz and G. Oczko, *Acta Cryst.* **C48**, 449 (1992).
57. F. Benetollo, A. Polo, G. Bombieri, K.K. Fonda and L.M. Vallarino, *Polyhedron* **9**, 1411 (1990).
58. T. Glowiak, E. Huskowska and J. Legendziewicz, *Polyhedron* **11**, 2897 (1992).
59. J. Legendziewicz, T. Glowiak and E. Huskowska, *Polyhedron* **8**, 2139 (1989).
60. Q. Jin, X. Wang, T. Jin, and G. Xu, *Polyhedron* **13**, 2957 (1994).
61. J. Legendziewicz, T. Glowiak, E. Huskowska and D.C. Ngoan, *Polyhedron* **7**, 2495 (1988).
62. T. Glowiak and C.N. Dao, *Acta Cryst.* **C49**, 1171 (1993).
63. Aparna, S.S. Krishnamurthy, M. Nethaji and P. Balaram, *Polyhedron* **16**, 507-514 (1997).
64. G.J. Kleywert, W.G. Weismeijer, G.J. Van Driel, W.L. Driessey, J. Reedijk, J.H. Noordik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2177 (1985).
65. E.N. Τηλιακός, "Αμιδικοί και Πεπτιδικοί Υποκαταστάτες Συμπλόκων Ενώσεων Βιολογικού Ενδιαφέροντος με Μέταλλα Μεταπτώσεως και Κασσίτερο", Τμήμα Φαρμακευτικής, Παν/μιο Πατρών, Πάτρα, 2001.
66. Th. F. Zafiroopoulos, S.P. Perlepes, P.V. Ioannou, J.M. Tsangaris and A.G. Galinos, *Z. Naturforsch.* **36b**, 87 (1981).
67. R.H. Nuttall and D.M. Stalker, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40**, 39 (1978).
68. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic And Coordination Compounds", 4th ed., Wiley, New York, 1986.
69. E.V. Brusau, G.E. Narda, J.C. Pedregosa, G. Eoheverria and G.M. Punte, *J. Solid State Chem.* **143**, 174 (1999).
70. C. Vansant, "Vibratiespectroscopie en thermische analyse van oxamidaten en hun complexen", Ph. D. Thesis, Department of Chemistry, University of Antwerp,

- Belgium, 1995, pp. 141-146, 180-182.
71. H.O. Desseyen in "The Chemistry of Acid Derivatives", S. Patai (ed.), Vol. 1, Ch. 7, Wiley, New York, 1992, pp. 283, 284, 290, 291.
72. G.B. Deacon and R.J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* **33**, 227 (1980).
73. E.V. Brusau, J.C. Pedregosa, G.E. Narda, G. Eoheverria and G. Punte, *J. Solid State Chem.* **153**, 1 (2000).
74. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 4th ed., Wiley, New York, 1986, pp. 227-233.
75. H.O. Desseyen, B.J. Van der Veken and M.A. Herman, *Spectrochim. Acta* **33A**, 633 (1977).
76. H.O. Desseyen, W.J. Van Riel and B.J. Van der Veken, *Can. J. Chem.* **24**, 98 (1979).
77. S.P. Perlepes, P. Jacobs, H.O. Desseyen and J.M. Tsangaris, *Spectrochim. Acta* **43A**, 1007 (1987).
78. G.N.R. Tripathi and J.E. Katon, *Spectrochim. Acta* **35A**, 401 (1979).
79. L.S. Gelfand, F.J. Iaconianni, L.L. Pytlewski, A.N. Specca, C.M. Mikulski and N.M. Karayannis, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 377 (1980).
80. V. Casellato, P.A. Vigato and M. Vldali, *Coord. Chem. Rev.* **36**, 183 (1981).
81. S.P. Perlepes, V. Lazaridou and J.M. Tsangaris, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **19**, 841 (1989).
82. S.P. Perlepes, V. Lazaridou, B. Sankhla and J.M. Tsangaris, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **127**, 597 (1990).
83. D.E. Moris and D.E. Hobart, *J. Raman Spectrosc.* **19**, 231 (1988).
84. U.K. Pandey, O.P. Pandey, S.K. Sengupta and S.C. Tripathi, *Polyhedron* **6**, 1611 (1987).
85. Ιωάννης Μαρσούκας "Σύγχρονη Φασματοσκοπία (Fourier Transform)", Πάτρα 2001.
86. Ευάγγελος Χονδρέλης "Σύμπλοκες ενώσεις των Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II) και Pt(II) με υποκαταστάτες που περιέχουν δευτεροταγή αμιδική ομάδα, αρωματική καρβοξυλική ομάδα, και πυριδινικό άζωτο", Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών Επιστημών, Παν/μιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα 1988.