



Πανεπιστήμιο
Ιωαννίνων



Πανεπιστήμιο
ΕΚΠΑ



Πανεπιστήμιο
ΑΠΘ



Πανεπιστήμιο
Πατρών



Πανεπιστήμιο
Κρήτης



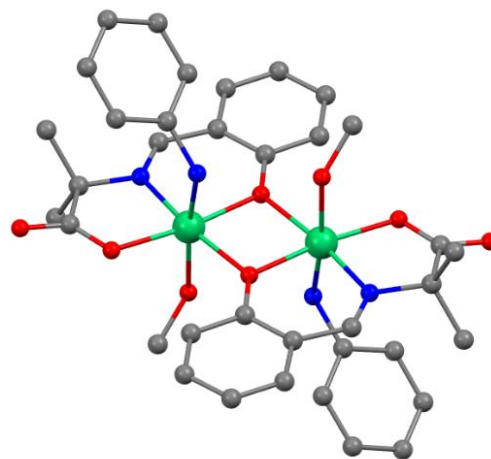
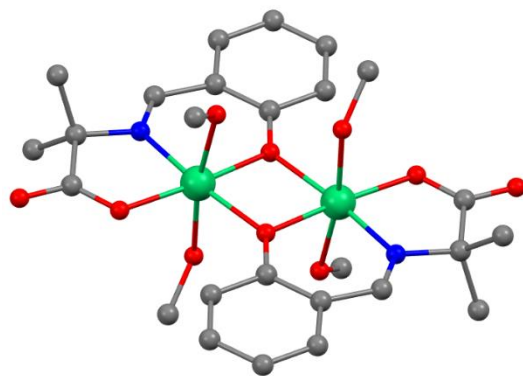
Πανεπιστήμιο
Κύπρου

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ
ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΔΙ-ΙΔΡΥΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
(Δ.Π.Μ.Σ.)**

«ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ»

Βιομιμητικά σύμπλοκα Ni(II)



Αγαπάκη Ελευθερία

Επιβλέπων Καθηγητής κ. Κων/νος Ι. Μήλιος

Ιωάννινα 2021

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Μήλιος Κωνσταντίνος (Επιβλέπων)

Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Χατζηκακού Σωτήριος

Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Στούμπος Κωνσταντίνος

Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Τεχνολογίας και Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο
Κρήτης

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας, στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Ειδίκευσης στη Βιολογική Ανόργανη Χημεία κατά το χρονικό διάστημα 2019-2021. Την ανάθεση του θέματος και την άμεση επίβλεψη της εργασίας είχε ο Καθηγητής του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης κ. Κωνσταντίνος Ι. Μήλιος. Τα λόγια και οι ευχαριστίες δεν είναι αρκετά για να αποδώσουν αυτά που αξίζει να αποδοθούν σε κάποιους ανθρώπους. Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Ι. Μήλιο, η τύχη και η τιμή της γνωριμίας μου μαζί του δεν μπορεί να αποδοθεί σε μία μόνο παράγραφο. Η ανεκτίμητη επιστημονική του βοήθεια, η συνεχής και υπομονετική καθοδήγησή του, τόσο στα πρώτα στάδια της διπλωματικής μου εργασίας, όσο και σε όλη τη διάρκεια της μεταπτυχιακής μου διατριβής συνέβαλλαν τα μέγιστα για το τελικό αποτέλεσμα αυτής, το οποίο δεν θα ήταν το ίδιο χωρίς τη δική του συμβολή. Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τον Καθηγητή κ. Σωτήρη Χατζηκακού και τον Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Στούμπο, που δέχτηκαν να αποτελέσουν μέλη της Εξεταστικής μου Επιτροπής, καθώς επίσης και για τις επιστημονικές τους γνώσεις που μου παρείχαν συμβάλλοντας στη διεκπεραίωση της εργασίας μου. Στην εκπόνηση της παρούσης μεταπτυχιακής εργασίας μεγάλη ήταν και η συμβολή του Professor Marco Evangelisti Crespo από το CSIC, University of Zaragoza, ο οποίος πραγματοποίησε τη συλλογή των μαγνητικών δεδομένων των ενώσεων οι οποίες παρουσιάζονται.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου για τη βοήθεια τους καθ' όλη τη διάρκεια της εργαστηριακής μου έρευνας και το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης για τον υλικοτεχνικό εξοπλισμό που μου παρείχε.

Ένα μεγάλο «ευχαριστώ» οφείλω επίσης στο Δ.Π.Μ.Σ. «ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ» με έδρα το Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων για την αποδοχή μου σε αυτό και τη συνεχή αρωγή όλων όσων συμμετέχουν στο πρόγραμμα για την επιτυχή διεκπεραίωση της παρούσης εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τα άτομα τα οποία ήταν δίπλα μου και με στήριξαν με το δικό τους τρόπο όλα αυτά τα χρόνια, και ιδιαίτερα τους γονείς μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	1
I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	3
A. Το Νικέλιο	3
A.1. Εισαγωγή	3
A.2. Σύμπλοκα του Ni(0)	5
A.3. Σύμπλοκα του Ni(I)	5
A.4. Σύμπλοκα του Ni(II)	5
A.4.1. Τετρα-ενταγμένα σύμπλοκα	6
A.4.2. Πεντα-ενταγμένα σύμπλοκα	7
A.4.3. Εξα-ενταγμένα σύμπλοκα	8
A.4.4. Σύμπλοκα με άλλους αριθμούς ένταξης	9
A.4.5. «Περίεργες» ιδιότητες των συμπλόκων Ni(II)	10
A.5. Σύμπλοκα του Ni(III)	11
A.6. Σύμπλοκα του Ni(IV)	11
B. Η Βιοανόργανη Χημεία του Νικελίου	12
B.1. Εισαγωγή	12
B.2. Γλυοξαλάση I (Glo I)	12
B.3. Διοξυγενάση της Ακυρεδουκτάνης (Ni-ARD)	14
B.4. Ni-σουπεροξειδική Δισμουτάση (Ni-SOD)	15

B.5. NiFe-υδρογονάση	17
B.6. CO-δεϋδρογονάση	18
B.7. Ακέτυλο-συνένζυμο Α συνθετάση (ACS)	20
B.8. Μέθυλο-συνένζυμο Μ αναγωγή (MCR)	22
B.9. Ουρεάση	24
II. ΣΤΟΧΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	37
III. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	38
A. Αντιδραστήρια	38
B. Παρασκευή των Συμπλόκων	38
IV. ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	42
A. Συνθετική Προσέγγιση	42
B. Περιγραφή δομών	48
[Ni(mAla) ₂] _{2n}	48
[Ni ₂ L ¹ ₂ (MeOH) ₂] _{2n}	50
[Ni ₂ L ¹ ₂ (MeOH) ₄]	53
[Ni ₂ (H ₂ SHA) ₂ (tmen) ₂ (OAc)]	55
[Ni ₂ (H ₂ SHA) ₂ (tmen) ₂ (salicylate)](NO ₃)·MeOH	56
[Ni ₂ L ¹ ₂ (aniline) ₂ (MeOH) ₂]	58
[Ni ₂ L ¹ ₂ (4-chloroaniline) ₂ (MeOH) ₂]	60
[Ni ₂ L ² ₂ (aniline) ₂ (MeOH) ₂]	62

V. ΜΕΛΕΤΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ	67
[Ni(mAla) ₂] _{2n}	67
[Ni ₂ L ¹ ₂ (MeOH) ₄]	68
[Ni ₂ (H ₂ SHA) ₂ (tmen) ₂ (OAc)]	71
VI. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	75
VII. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	77
VIII. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	79

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1: Αντιπροσωπευτικές χρήσεις νικελίου.

Σχήμα 2: Διάσχιση των d τροχιακών του Ni(II) για οκταεδρική, τετραγωνική πυραμιδική και επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία.

Σχήμα 3: Διάσχιση των d τροχιακών του Ni(II) για τετραεδρική και τριγωνική διπυραμιδική γεωμετρία.

Σχήμα 4: Δομή του ενζύμου Glo I (αριστερά) και του ενεργού του κέντρου (δεξιά).

Σχήμα 5: Μηχανισμός μετατροπής της μεθυλογλυοξάλης σε D-γαλακτικό.

Σχήμα 6: Δομή του ενζύμου Ni-ARD (αριστερά) και του ενεργού του κέντρου (δεξιά).

Σχήμα 7: Προτεινόμενος μηχανισμός του ενζύμου Ni-ARD.

Σχήμα 8: Δομή του ενζύμου Ni-SOD (αριστερά) και του ενεργού του κέντρου (δεξιά). Η διακεκομμένη γραμμή ορίζει την συναρμογή ή μη του καταλοίπου His, ανάλογα την οξειδωτική βαθμίδα του Ni.

Σχήμα 9: Προτεινόμενος μηχανισμός του ενζύμου Ni-SOD.

Σχήμα 10: Δομή της [NiFe]-υδρογενάσης (αριστερά) και του ενεργού της κέντρου (δεξιά). Οι δεσμοί υδρογόνου των υποκαταστατών με το ενεργό κέντρο παρουσιάζονται με διακεκομμένες γραμμές, ενώ φαίνεται και ένα πιθανό μονοπάτι μεταφοράς πρωτονίου με κόκκινη διακεκομμένη γραμμή.

Σχήμα 11: Προτεινόμενος μηχανισμός του ενζύμου [NiFe]-υδρογονάση. Στις παρενθέσεις φαίνεται ο τρίτος γεφυρωτικός υποκαταστάτης.

Σχήμα 12: Δομή της Ni-CODH (A), αποστάσεις μεταξύ των συμπλόκων (B), δομή D-cluster (C), δομή B-cluster (D) και δομή C-cluster (E).

Σχήμα 13: Προτεινόμενος μηχανισμός του ενζύμου CODH.

Σχήμα 14: Δομή της ACS (πάνω) και των ενεργών κέντρων των CODH (αριστερά) και ACS (δεξιά).

Σχήμα 15: Προτεινόμενος μηχανισμός του ενζύμου ACS.

Σχήμα 16: Απεικόνιση της αντίδρασης που καταλύει το ένζυμο MCR.

Σχήμα 17: Δομή του ενζύμου MCR (πάνω) και του ενεργού κέντρου, F430 (δεξιά). Στη συγκεκριμένη απεικόνιση η δεύτερη αξονική θέση του νικελίου είναι κατειλημμένη από το CoM-SH.

Σχήμα 18: Σχηματική απεικόνιση του F430.

Σχήμα 19: Προτεινόμενοι μηχανισμοί δράσης του ενζύμου MCR.

Σχήμα 20: Η τεταρτοταγής δομή ουρεάσης διάφορων προελεύσεων. (A) BPU, (B) KAU, (C) HPU και (D) JBU. Με κόκκινες σφαίρες υποδεικνύονται τα ιόντα νικελίου.

Σχήμα 21: Το ενεργό κέντρο της ουρεάσης.

Σχήμα 22: Προτεινόμενοι μηχανισμοί δράσης του ενζύμου ουρεάσης.

Σχήμα 23: Ο επικρατέστερος μηχανισμός δράσης της ουρεάσης στο αρχικό στάδιο της υδρόλυσης της ουρίας.

Σχήμα 24: Η δομή του ενεργού κέντρου της ουρεάσης (BAU) παρουσία του αναστολέα BME. Με κόκκινες γραμμές εμφανίζονται οι δεσμοί υδρογόνου.

Σχήμα 25: Αναπαράσταση του DAP (αριστερά) και της δομής του ενεργού κέντρου της ουρεάσης BAU παρουσία του αναστολέα DAP (δεξιά). Με κόκκινες/μπλε γραμμές εμφανίζονται οι δεσμοί υδρογόνου.

Σχήμα 26: Προτεινόμενος μηχανισμός λειτουργίας ουρεάσης (BPU) από τον Ciurli.

Σχήμα 27: Σχηματική αναπαράσταση του AHA (αριστερά) και η δομή του ενεργού κέντρου της ουρεάσης (BAU) παρουσία του αναστολέα AHA (δεξιά). Με κόκκινες/μπλε γραμμές εμφανίζονται οι δεσμοί υδρογόνου.

Σχήμα 28: Υποκαταστάτες με βιολογικό ενδιαφέρον οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της Εργασίας.

Σχήμα 29: Δομές των αμινοξέων που χρησιμοποιήθηκαν.

Σχήμα 30: Υδρόλυση της DPU.

Σχήμα 31: Συγκριτικό φάσμα IR του υποκαταστάτη DPU και της κρυσταλλωμένης DPU.

Σχήμα 32: Υδρόλυση της 3,4,4'-τρικαρβανιλίνης.

Σχήμα 33: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **1** (πάνω) και η βασική μονάδα του πολυμερούς (κάτω), με σκιασμένο τον πενταμελή (γαλάζιο) χηλικό δακτύλιο. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Ni = πράσινο, O = κόκκινο, N = μπλε, C = γκρι.

Σχήμα 34: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **2** (πάνω) και η βασική μονάδα του πολυμερούς (κάτω), με σκιασμένο τον εξαμελή (ροζ) και πενταμελή (γαλάζιο) χηλικό δακτύλιο. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Ni = πράσινο, O = κόκκινο, N = μπλε, C = γκρι.

Σχήμα 35: Η διευθέτηση των μορίων του συμπλόκου **2** στο κρυσταλλικό πλέγμα.

Σχήμα 36: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **3** (πάνω) και η βασική μονάδα του πολυμερούς (κάτω), με σκιασμένο τον εξαμελή (ροζ) και πενταμελή (γαλάζιο) χηλικό δακτύλιο. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Ni = πράσινο, O = κόκκινο, N = μπλε, C = γκρι.

Σχήμα 37: Η διευθέτηση των μορίων του συμπλόκου **3** στο κρυσταλλικό πλέγμα.

Σχήμα 38: Δομή και τρόπος συναρμογής του υποκαταστάτη H_2L^1 στα σύμπλοκα **2** ($X = H$) και **3** ($X = CH_3$) (κατά Harris notation).

Σχήμα 39: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **4**, με σκιασμένο τον εξαμελή (ροζ) και πενταμελή (γαλάζιο) χηλικό δακτύλιο. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Ni = πράσινο, O = κόκκινο, N = μπλε, C = γκρι.

Σχήμα 40: Η διευθέτηση των μορίων του συμπλόκου **4** στο κρυσταλλικό πλέγμα. Με μπλε και κόκκινες τελείες φαίνονται οι δεσμοί υδρογόνου.

Σχήμα 41: Δομή και τρόπος συναρμογής του υποκαταστάτη H_2L^1 στα σύμπλοκα **4** ($R_1 = R_2 = CH_3$), **5** ($R_1 = CH(CH_3)_2$, $R_2 = H$) και **6** ($R_1 = CH_2CH_3CH_3$, $R_2 = H$) (κατά Harris notation).

Σχήμα 42: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **7**, με σκιασμένο τον πενταμελή (γαλάζιο) χηλικό δακτύλιο. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Ni = πράσινο, O = κόκκινο, N = μπλε, C = γκρι.

Σχήμα 43: Η διευθέτηση των μορίων του συμπλόκου **7** στο κρυσταλλικό πλέγμα. Με μπλε και κόκκινες τελείες φαίνονται οι δεσμοί υδρογόνου.

Σχήμα 44: Δομή και τρόπος συναρμογής του υποκαταστάτη H_3SHA στο σύμπλοκο **7** (κατά Harris notation).

Σχήμα 45: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **8**, με σκιασμένο τον πενταμελή (γαλάζιο) χηλικό δακτύλιο. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Ni = πράσινο, O = κόκκινο, N = μπλε, C = γκρι.

Σχήμα 46: Η διευθέτηση των μορίων του συμπλόκου **8** στο κρυσταλλικό πλέγμα. Με μπλε και κόκκινες τελείες φαίνονται οι δεσμοί υδρογόνου.

Σχήμα 47: Δομή και τρόπος συναρμογής του υποκαταστάτη H₃SHA στο σύμπλοκο **8** (κατά Harris notation).

Σχήμα 48: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **9**, με σκιασμένο τον εξαμελή (ροζ) και πενταμελή (γαλάζιο) χηλικό δακτύλιο. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Ni = πράσινο, O = κόκκινο, N = μπλε, C = γκρι.

Σχήμα 49: Η διευθέτηση των μορίων του συμπλόκου **9** στο κρυσταλλικό πλέγμα. Με μπλε και κόκκινες τελείες φαίνονται οι δεσμοί υδρογόνου.

Σχήμα 50: Δομή και τρόπος συναρμογής του υποκαταστάτη H₂L¹ στο σύμπλοκο **9** (κατά Harris notation).

Σχήμα 51: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **10**, με σκιασμένο τον εξαμελή (ροζ) και πενταμελή (γαλάζιο) χηλικό δακτύλιο. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Ni = πράσινο, O = κόκκινο, N = μπλε, C = γκρι.

Σχήμα 52: Η διευθέτηση των μορίων του συμπλόκου **10** στο κρυσταλλικό πλέγμα. Με μπλε και κόκκινες τελείες φαίνονται οι δεσμοί υδρογόνου.

Σχήμα 53: Δομή και τρόπος συναρμογής του υποκαταστάτη H₂L¹ στο σύμπλοκο **10** (κατά Harris notation).

Σχήμα 54: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **11**, με σκιασμένο τον εξαμελή (ροζ) και πενταμελή (γαλάζιο) χηλικό δακτύλιο. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Ni = πράσινο, O = κόκκινο, N = μπλε, C = γκρι, Br = κίτρινο.

Σχήμα 55: Η διευθέτηση των μορίων του συμπλόκου **11** στο κρυσταλλικό πλέγμα. Με μπλε και κόκκινες τελείες φαίνονται οι δεσμοί υδρογόνου.

Σχήμα 56: Δομή και τρόπος συναρμογής του υποκαταστάτη H₂L² στο σύμπλοκο **11** (κατά Harris notation).

Σχήμα 57: Overlay απεικόνιση των συμπλόκων **4**, **9**, **10** και **11** (αριστερά), καθώς και του μεταλλικού τους πυρήνα (δεξιά). Χρωματικός κώδικας συμπλόκων: **4** =

κόκκινο ($X_1 = O_{slv}$, $X_2 = O_{slv}^i$), **9** = μπλε ($X_1 = O_{slv}$, $X_2 = N_{an}$), **10** = πράσινο ($X_1 = O_{slv}$, $X_2 = N_{an}$) και **11** = κίτρινο ($X_1 = O_{slv}$, $X_2 = N_{an}$).

Σχήμα 58: Η γραφική παράσταση του γινομένου χ_{MT} συναρτήσει της θερμοκρασίας T για το σύμπλοκο **1**.

Σχήμα 59: Η γραφική παράσταση του γινομένου χ_{MT} συναρτήσει της θερμοκρασίας T για το σύμπλοκο **4**.

Σχήμα 60: Διάγραμμα του γινομένου χ_{MT} συναρτήσει T για το σύμπλοκο **4**, με τη χρήση της κατάλληλης εξίσωσης Van Vleck.

Σχήμα 61: Διάγραμμα του γινομένου χ_{MT} συναρτήσει T για το σύμπλοκο **4**, μέσω του προγράμματος Phi.

Σχήμα 62: Η γραφική παράσταση του γινομένου χ_{MT} συναρτήσει της θερμοκρασίας T για το σύμπλοκο **7**.

Σχήμα 63: Διάγραμμα του γινομένου χ_{MT} συναρτήσει T για το σύμπλοκο **7**, με τη χρήση της κατάλληλης εξίσωσης Van Vleck.

Σχήμα 64: Διάγραμμα του γινομένου χ_{MT} συναρτήσει T για το σύμπλοκο **7**, μέσω του προγράμματος Phi.

Σχήμα 65: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο **1**.

Σχήμα 66: Θεωρητικό διάγραμμα p-XRD του συμπλόκου **1** και αντιστοίχιση των πλεγματικών επιπέδων των οικογενειών (hkl) σε χαρακτηριστικές κορυφές 2θ : $5\sim 20^\circ$.

Σχήμα 67: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο **2**.

Σχήμα 68: Θεωρητικό διάγραμμα p-XRD του συμπλόκου **2** και αντιστοίχιση των πλεγματικών επιπέδων των οικογενειών (hkl) σε χαρακτηριστικές κορυφές 2θ : $5\sim 20^\circ$.

Σχήμα 69: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο **3**.

Σχήμα 70: Θεωρητικό διάγραμμα p-XRD του συμπλόκου **3** και αντιστοίχιση των πλεγματικών επιπέδων των οικογενειών (hkl) σε χαρακτηριστικές κορυφές 2θ : $5\sim 15^\circ$.

Σχήμα 71: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο **4**.

Σχήμα 72: Θεωρητικό διάγραμμα p-XRD του συμπλόκου **4** και αντιστοίχιση των πλεγματικών επιπέδων των οικογενειών (hkl) σε χαρακτηριστικές κορυφές 2θ : $5\sim 15^\circ$.

Σχήμα 73: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο **5**.

Σχήμα 74: Θεωρητικό διάγραμμα p-XRD του συμπλόκου **5** και αντιστοίχιση των πλεγματικών επιπέδων των οικογενειών (hkl) σε χαρακτηριστικές κορυφές 2θ : $5\sim 15^\circ$.

Σχήμα 75: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο **6**.

Σχήμα 76: Θεωρητικό διάγραμμα p-XRD του συμπλόκου **6** και αντιστοίχιση των πλεγματικών επιπέδων των οικογενειών (hkl) σε χαρακτηριστικές κορυφές 2θ : $5\sim 15^\circ$.

Σχήμα 77: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο **7**.

Σχήμα 78: Θεωρητικό διάγραμμα p-XRD του συμπλόκου **7** και αντιστοίχιση των πλεγματικών επιπέδων των οικογενειών (hkl) σε χαρακτηριστικές κορυφές 2θ : $5\sim 13^\circ$.

Σχήμα 79: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο **8**.

Σχήμα 80: Θεωρητικό διάγραμμα p-XRD του συμπλόκου **8** και αντιστοίχιση των πλεγματικών επιπέδων των οικογενειών (hkl) σε χαρακτηριστικές κορυφές 2θ : $5\sim 10^\circ$.

Σχήμα 81: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο **9**.

Σχήμα 82: Θεωρητικό διάγραμμα p-XRD του συμπλόκου **9** και αντιστοίχιση των πλεγματικών επιπέδων των οικογενειών (hkl) σε χαρακτηριστικές κορυφές 2θ: 5~15°.

Σχήμα 83: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο **10**.

Σχήμα 84: Θεωρητικό διάγραμμα p-XRD του συμπλόκου **10** και αντιστοίχιση των πλεγματικών επιπέδων των οικογενειών (hkl) σε χαρακτηριστικές κορυφές 2θ: 5~15°.

Σχήμα 85: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο **11**.

Σχήμα 86: Θεωρητικό διάγραμμα p-XRD του συμπλόκου **11** και αντιστοίχιση των πλεγματικών επιπέδων των οικογενειών (hkl) σε χαρακτηριστικές κορυφές 2θ: 5~15°.

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Αφθονίες φυσικών ισοτόπων του Ni.

Πίνακας 2: Μερικά σύμπλοκα του νικελίου.

Πίνακας 3: Αποκλίσεις από το κανονικό οκτάεδρο.

Πίνακας 4: Τιμές pK_a για τα αμινοξέα gly, ala, mAlaH, val και norvaline.

Πίνακας 5: Σύγκριση αποστάσεων και γωνιών του μεταλλικού πυρήνα των συμπλόκων **4**, **9**, **10** και **11**.

Πίνακας 6: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες ($^{\circ}$) δεσμών για το σύμπλοκο **1**.

Πίνακας 7: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες ($^{\circ}$) δεσμών για το σύμπλοκο **2**.

Πίνακας 8: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες ($^{\circ}$) δεσμών για το σύμπλοκο **3**.

Πίνακας 9: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες ($^{\circ}$) δεσμών για το σύμπλοκο **4**.

Πίνακας 10: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες ($^{\circ}$) δεσμών για το σύμπλοκο **5**.

Πίνακας 11: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες ($^{\circ}$) δεσμών για το σύμπλοκο **6**.

Πίνακας 12: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες ($^{\circ}$) δεσμών για το σύμπλοκο **7**.

Πίνακας 13: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες ($^{\circ}$) δεσμών για το σύμπλοκο **8**.

Πίνακας 14: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες ($^{\circ}$) δεσμών για το σύμπλοκο **9**.

Πίνακας 15: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες ($^{\circ}$) δεσμών για το σύμπλοκο **10**.

Πίνακας 16: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες ($^{\circ}$) δεσμών για το σύμπλοκο **11**.

Συντομογραφίες

AA ⁻	Ακετοϋδροξάματο (-1) ιόν
ACS	Ακετυλο-συνένζυμο Α συνθετάση
AHA	Ακετοϋδροξαμικό οξύ
Ala	Αλανίνη
ARD	Διοξυγενάση της ακυρεδουκτόνης
Asp	Ασπαραγινικό οξύ
bpy	2, 2' - διπυριδίνη
BME	β-μερκαπτοαιθανόλη
CODH	CO-δεϋδρογονάση
Cys	Κυστεΐνη
DAP	Διαμιδοφωσφορικό (-1) ιόν
DNA	Δεοξυριβονουκλεϊκό οξύ
DPU	1,3-διφαινυλ-ουρία
en	Αιθυλενοδιαμίνη
Gln	Γλουταμίνη
Glo I/II	Γλυοξολάση I/II
Glu	Γλουταμινικό οξύ
Gly	Γλυκίνη
GSH	Γλουταθειόνη
His	Ιστιδίνη
Lys	Λυσίνη
mAlaH	Μεθυλαλανίνη
MCR	Μεθυλο-συνένζυμο Μ αναγωγάση
NEt ₃	Τριαιθυλαμίνη

Norv	Νορβαλίνη
OAc ⁻	Ακετο-
OMe ⁻	Μεθόξο-
OTf	Τριφθορομεθανοσουλφονικό (-1) ιόν
PhNH ₂	Ανιλίνη
PR ₃	Φωσφίνη (για R= H)
RNA	Ριβονουκλεϊκό οξύ
H ₃ SHA	Σαλικυλυδροξαμικό οξύ
salald	Σαλικυλική αλδεΰδη
SOD	Σουπεροξειδική δισμουτάση
tmen	Τετραμεθυλοαιθυλενοδιαμίνη
Val	Βαλίνη

I. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η σύνθεση και μελέτη ενώσεων νικελίου εξακολουθεί να ελκύει το ενδιαφέρον του πεδίου της βιολογικής ανόργανης χημείας. Η ανακάλυψη του διπυρηνικού συμπλόκου νικελίου στο ενεργό κέντρο του ενζύμου της ουρεάσης προσέδωσε τεράστια ώθηση στην ερευνητική κοινότητα προς τη σύνθεση και χαρακτηρισμό διπυρηνικών συμπλόκων νικελίου, οι οποίες θα μπορούσαν να λειτουργούν είτε ως δομικά είτε ως λειτουργικά μοντέλα του ενεργού κέντρου του ενζύμου. Ωστόσο, το εγχείρημα αυτό έχει αποδεχθεί αρκετά δύσκολο καθώς έως και σήμερα δεν έχουν αναφερθεί δομές οι οποίες να μπορούν να μιμηθούν την καταλυτική δραστηριότητα του του ενζύμου.

Στόχος της παρούσης εργασίας ήταν η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός μοντέλων ενώσεων του ενεργού κέντρου του ενζύμου ουρεάσης, και πιο συγκεκριμένα η σύνθεση και χαρακτηρισμός διπυρηνικών συμπλόκων Ni(II) με υποκαταστάτες φυσικά ή τεχνητά αμινοξέα, και εν συνεχεία η μελέτη της δραστηριότητάς τους.

Από το δυαδικό σύστημα αντιδράσεων Ni/AA (AA: τεχνητά ή φυσικά αμινοξέα) καταφέραμε να συνθέσουμε το δισδιάστατο πολυμερές ένταξης $[Ni(mAla)_2]_{2n}$ (**1**).

Με προσθήκη αλδεϋδικών υποκαταστατών, καθώς είναι γνωστή η ικανότητά τους να δημιουργούν βάσεις Schiff *in situ* παρουσία αμινοξέων, και από το τριαδικό σύστημα αντιδράσεων Ni/salald/AA (AA: τεχνητά ή φυσικά αμινοξέα) καταφέραμε να συνθέσουμε τα δισδιάστατα πολυμερή ένταξης $[Ni_2L^1_2(MeOH)_2]_{2n}$ (**2**, **3**), με τα αμινοξέα glycine και L-alanine αντίστοιχα, και τα διπυρηνικά σύμπλοκα $[Ni_2L^1_2(MeOH)_4]$ (**4**, **5**, **6**), με τα αμινοξέα mAlaH, DL-valine και DL-norvaline αντίστοιχα. Ο υποκαταστάτης H_2L^1 είναι η βάση Schiff που σχηματίζεται ανάμεσα στην αλδεϋδη και το εκάστοτε αμινοξύ.

Εν συνεχεία στραφήκαμε στη χρήση του αναστολέα του ενζύμου της ουρεάσης, σαλικυλικό υδροξαμικό οξύ (H_3SHA), και από το τριαδικό σύστημα αντιδράσεων Ni/ H_3SHA /tmen καταφέραμε να απομονώσουμε τα σύμπλοκα $[Ni_2(H_2SHA)_2(tmen)_2(OAc)]$ (**7**) και $[Ni_2(H_2SHA)_2(tmen)_2(salicylate)](NO_3) \cdot MeOH$ (**8**).

Εν συνεχεία μελετήσαμε τη δραστικότητα διάφορων υποστρωμάτων ουρίας (DPU και 3,4,4'-τρικαρβανιλίνη) με τα ήδη υπάρχοντα διπυρηνικά σύμπλοκα και καταφέραμε να απομονώσουμε τα σύμπλοκα $[\text{Ni}_2\text{L}^1_2(\text{aniline})_2(\text{MeOH})_2]$ (**9**) και $[\text{Ni}_2\text{L}^1_2(4\text{-chloroaniline})_2(\text{MeOH})_2]$ (**10**) και $[\text{Ni}_2\text{L}^2_2(\text{aniline})_2(\text{MeOH})_2]$ (**11**). Τα σύμπλοκα αυτά είναι τα **πρώτα παραδείγματα** διπυρηνικών συμπλόκων νικελίου τα οποία φέρουν συναρμοσμένο στη σφαίρα ένταξής τους το προϊόν υδρόλυσης της εκάστοτε υποκατεστημένης ουρίας που χρησιμοποιήθηκε, και τα οποία απομονώθηκαν μέσω αντίδρασης **προσχηματισμένων** διπυρηνικών συμπλόκων Ni^{II} με υποστρώματα ουρίας. Τα ίδια προϊόντα μπορούν να απομονωθούν και *in situ* από το σύστημα Ni/DPU (ή 3,4,4'-τρικαρβανιλίνη)/salald (ή 5-Br-salald)/mAlaH.

II. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

A. Το Νικέλιο^{1, 2, 3}

A.1. Εισαγωγή

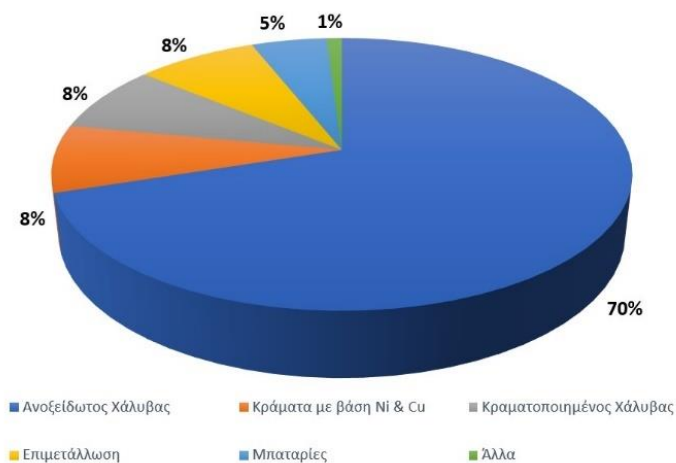
Το νικέλιο (Ni) απομονώθηκε πρώτη φορά και ταξινομήθηκε ως χημικό στοιχείο το 1751 από τον Axel Fredrik Cronstedt. Έχοντας ατομικό αριθμό 28, ανήκει στην 1^η κύρια σειρά των στοιχείων μετάπτωσης και η ηλεκτρονιακή του διαμόρφωση είναι $[\text{Ar}]3d^84s^2$. Το ατομικό του βάρος είναι 58.69 gr/mol και έχει 5 φυσικά ισότοπα, η αφθονία των οποίων φαίνεται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1: Αφθονίες φυσικών ισωτόπων του Ni.

Ισότοπο	Αφθονία
^{58}Ni	68.077%
^{60}Ni	26.223%
^{61}Ni	1.140%
^{62}Ni	3.635%
^{64}Ni	0.926%

Το νικέλιο έχει ένα ασημί-λευκό χρώμα, είναι σκληρό και όλκιμο. Το σημείο τήξης του είναι 1452°C, ενώ εμφανίζει υψηλές ιδιότητες ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας. Λόγω της ικανότητάς του να οξειδώνεται αργά από τον αέρα και το νερό σε θερμοκρασία δωματίου, χρησιμοποιείται ως επικαλυπτικό στρώμα κατά τη διαδικασία του γαλβανισμού. Επειδή αντιδρά βραδέως με το φθόριο, και συνεπώς τόσο αυτό όσο και ορισμένα κράματά του βρίσκουν εφαρμογή στο χειρισμό του F_2 και άλλων διαβρωτικών φθοριούχων ενώσεων. Τέλος, είναι σιδηρομαγνητικό, ελαφρώς ηλεκτροθετικό και δεν διαλύεται σε διάλυμα πυκνού νιτρικού οξέος.

Το μέταλλο είναι πολύτιμο στη σύγχρονη εποχή καθώς χρησιμοποιείται σε ευρύ φάσμα εφαρμογών όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.⁴



Σχήμα 1: Αντιπροσωπευτικές χρήσεις νικελίου.

Ως στοιχείο, το νικέλιο χρησιμοποιείται ευρέως σε βιομηχανική κλίμακα ως καταλύτης σε αντιδράσεις υδρογόνωσης (με τη διαδικασία Raney), κάθοδος για μπαταρίες καθώς και σε χρωστικές ουσίες. Υπάρχει, επίσης, στο ενεργό κέντρο αρκετών ενζύμων που απαντώνται σε κάποιους μικροοργανισμούς και φυτά.

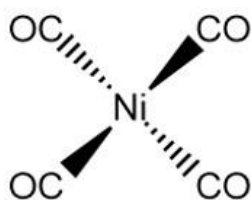
Ο αριθμός οξείδωσης του νικελίου στις ενώσεις συναρμογής του ποικίλει από 0 έως και +IV, ωστόσο έχουν αναφερθεί και ενώσεις όπου το νικέλιο βρίσκεται σε -I και -III οξειδωτική βαθμίδα. Η πιο συνηθής οξειδωτική κατάσταση είναι η +II, με αρκετά όμως σύμπλοκα του Ni(0) να είναι επίσης γνωστά. Στον Πίνακα 2 φαίνονται μερικά από τα σύμπλοκα που σχηματίζουν οι διάφορες οξειδωτικές βαθμίδες του νικελίου.

Πίνακας 2: Μερικά σύμπλοκα του νικελίου.

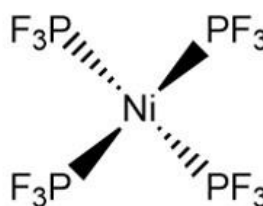
Οξειδωτική Βαθμίδα	Σύμπλοκα
0	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$,
+I	$[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{NiBr}(\text{PPh}_3)_3]$
+II	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$
+III	$[\text{NiX}_3(\text{PR}_3)_2]$
+IV	$[\text{NiF}_6]^{4-}$

A.2. Σύμπλοκα του Ni(0)

Στα σύμπλοκα αυτά το νικέλιο έχει ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $[\text{Ar}]3d^{10}$ και για να σταθεροποιηθεί χρειάζεται υποκαταστάτες οι οποίοι να λειτουργούν ως π-δέκτες, όπως το CO, τα αλκένια, οι φωσφίνες (PR_3), το N_2 και το ιόν κυανιδίου (CN^-). Αρκετά από αυτά τα σύμπλοκα είναι συνήθως τετραενταγμένα και υιοθετούν τετραεδρική γεωμετρία. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν οι ενώσεις $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ **I** και $[\text{Ni}(\text{PF}_3)_4]$ **II**.



I



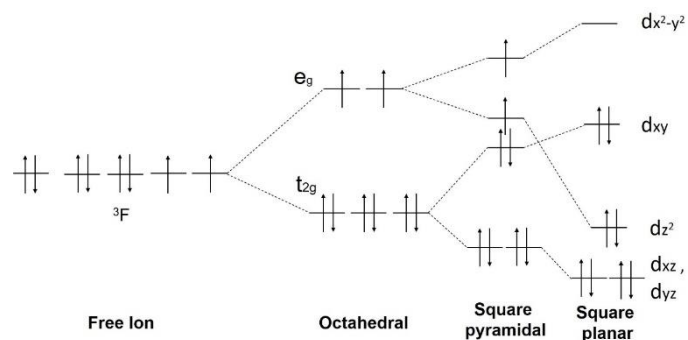
II

A.3. Σύμπλοκα του Ni(I)

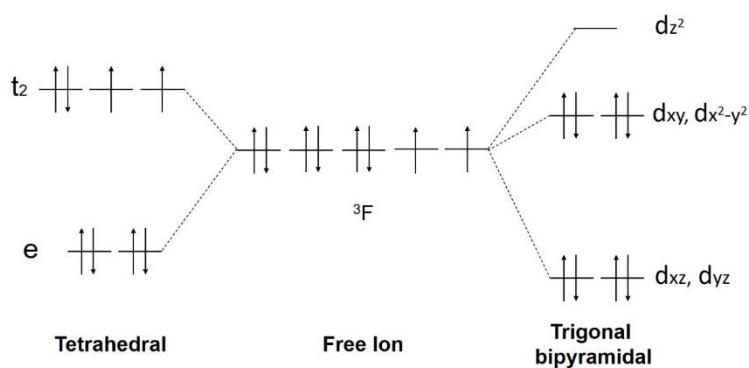
Τα σύμπλοκα αυτά είναι περιορισμένα σε αριθμό και συνήθως σταθεροποιούνται από μακροκυκλικούς N-δότες και P-δότες. Το Ni(I) έχει ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $[\text{Ar}]3d^9$ και τα σύμπλοκά του είναι παραμαγνητικά με ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο.

A.4. Σύμπλοκα του Ni(II)

Στην πιο γνωστή οξειδωτική του βαθμίδα, το νικέλιο έχει ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $[\text{Ar}]3d^8$, εμφανίζει αριθμούς ένταξης 4,5 και 6 και υιοθετεί όλες τις βασικές γεωμετρίες (οκταεδρική, τριγωνική διπυραμιδική, τετραγωνική πυραμιδική, τετραεδρική και επίπεδη τετραγωνική). Στα Σχήματα 2 και 3 φαίνεται η διάσχιση των d τροχιακών για τις γεωμετρίες που υιοθετεί το Ni(II).



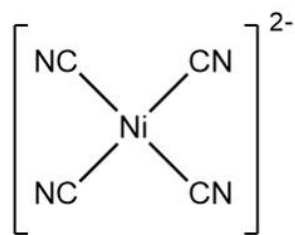
Σχήμα 2: Διάσχιση των d τροχιακών του Ni(II) για οκταεδρική, τετραγωνική πυραμιδική και επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία.



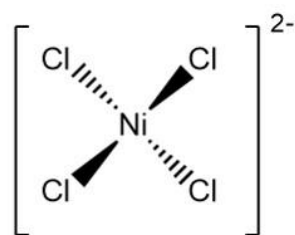
Σχήμα 3: Διάσχιση των d τροχιακών του Ni(II) για τετραεδρική και τριγωνική διπυραμιδική γεωμετρία.

A.4.1. Τετρα-ενταγμένα σύμπλοκα

Στα σύμπλοκα του νικελίου με αριθμό ένταξης 4 προτιμάται η επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία, με την τετραεδρική να ακολουθεί σε ένα αρκετά μεγάλο αριθμό συμπλόκων. Υποκαταστάτες που είναι καλοί π-δότες τείνουν να σταθεροποιούν την πρώτη γεωμετρία, π.χ. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ **III**, ενώ, αυτοί που λειτουργούν ως π-δέκτες τη δεύτερη, π.χ. $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ **IV**.



III



IV

Τα τετραεδρικά σύμπλοκα του Ni(II) εμφανίζουν μία σχετικά ισχυρή d-d μετάπτωση από την θεμελιώδη κατάσταση $^3T_1(F)$ στην διεγερμένη $^3T_1(P)$ στην περιοχή του ορατού, γεγονός που του προσδίδει συνήθως μπλε και πράσινο χρώμα. Επίσης είναι παραμαγνητικά με τις τιμές μαγνητικής ροπής να κυμαίνονται από 3.5 έως και 4.2 BM για «αμιγή τετράεδρα». Αντίθετα, τα επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα του Ni(II), είναι διαμαγνητικά και έχουν συνήθως κόκκινο, κίτρινο ή καφέ χρώμα.

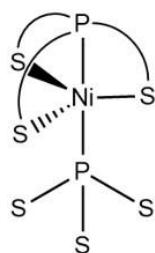
Αξίζει να αναφερθεί πως σύμπλοκα της μορφής $[NiX_2(PR_3)_2]$ προτιμούν τη μία ή την άλλη γεωμετρία αναλόγως της φύσης των X και R. Γενικά μεγάλες στερεοχημικές παρεμποδίσεις και επομένως ογκώδεις υποκαταστάτες ευνοούν την τετραεδρική γεωμετρία. Έτσι, το σύμπλοκο $[NiCl_2(PEt_3)_2]$ υιοθετεί επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία και είναι διαμαγνητικό, ενώ αντικαθιστώντας το R της φωσφίνης με ένα πιο ογκώδη υποκαταστάτη, λαμβάνουμε το τετραεδρικό σύμπλοκο $[NiCl_2(PPh_3)_2]$ που εμφανίζει τιμή μαγνητικής ροπής 3.07 BM. Επιπλέον, στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί και παραδείγματα, όπως το σύμπλοκο $[NiBr_2(PEtPh_2)_2]$, για το οποίο στη στερεά κατάσταση έχουν απομονωθεί και οι δύο γεωμετρίες με την τετραεδρική να εμφανίζει τιμή μαγνητικής ροπής 3.2 BM.

A.4.2. Πεντα-ενταγμένα σύμπλοκα

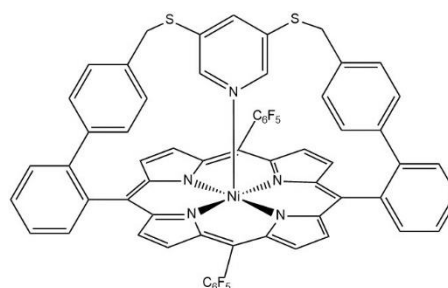
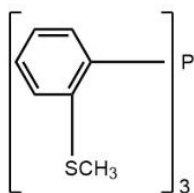
Για αριθμό ένταξης 5, τα σύμπλοκα του Ni(II) υιοθετούν γεωμετρία τριγωνικής διπυραμίδας, με λίγα μόνο παραδείγματα να υιοθετούν τετραγωνική πυραμιδική διευθέτηση. Οι υποκαταστάτες που εξαναγκάζουν το σύστημα στην πρώτη γεωμετρία ονομάζονται τριποδικοί (V^5), ενώ, η δεύτερη γεωμετρία απαντάται συνήθως σε βιολογικά σημαντικές πορφυρίνες, όπου ο δακτύλιος εξαναγκάζει επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία και ο πέμπτος υποκαταστάτης συναρμόζεται πάνω από το

επίπεδο (**VI**⁶). Στην πρώτη κατηγορία τα σύμπλοκα είναι κυρίως low-spin και διαμαγνητικά, ενώ στη δεύτερη κυρίως high-spin και παραμαγνητικά.

Μεγάλο ενδιαφέρον εμφανίζει το σύμπλοκο $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3+}$ το οποίο έχει χαρακτηριστεί με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X και στις δύο προαναφερθείσες γεωμετρίες. Η κρυσταλλική δομή της παραπάνω ένωσης αν αφυδατωθεί ή της ασκηθεί υψηλή πίεση, μετατρέπεται από τριγωνική διπυραμιδική σε τετραγωνική πυραμιδική.



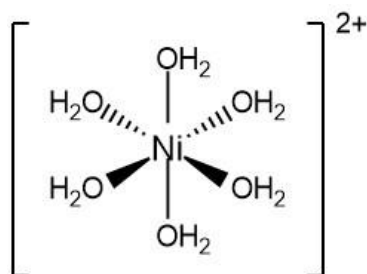
V



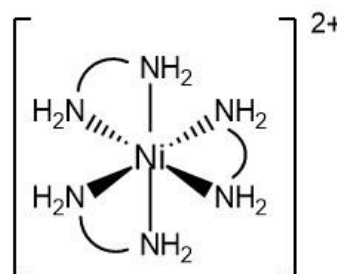
VI

A.4.3. Εξα-ενταγμένα σύμπλοκα

Για το μέγιστο αριθμό συναρμογής τους, τα σύμπλοκα του Ni(II) εμφανίζουν οκταεδρική γεωμετρία για ένα ευρύ φάσμα μονο- και πολυδοντικών υποκαταστατών, π.χ. $[\text{NiL}_6]^{2+}$ (L=H₂O **VII**, py, NH₃), $[\text{Ni}(\text{L-L})_3]^{2+}$ (L-L= en **VIII**, bpy, phen).



VII



VIII

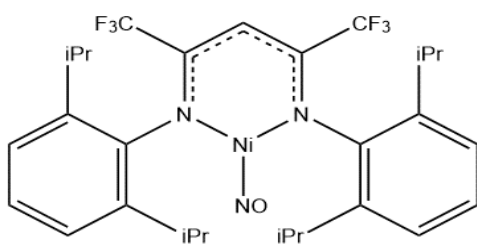
Τα εξαενταγμένα σύμπλοκα του Ni(II) μπορεί να έχουν έξι ταυτόσημους υποκαταστάτες, όπως τα παραδείγματα που προαναφέρθηκαν, ή να έχουν αξονικούς υποκαταστάτες που είναι διαφορετικοί από τους υπόλοιπους τέσσερις, $[\text{NiL}_4\text{L}'_2]^{2+}$. Στην περίπτωση αυτή υπάρχουν τρεις εκδοχές παραμόρφωσης του «τέλειου» οκταέδρου οι οποίες φαίνονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Αποκλίσεις από το κανονικό οκτάεδρο.

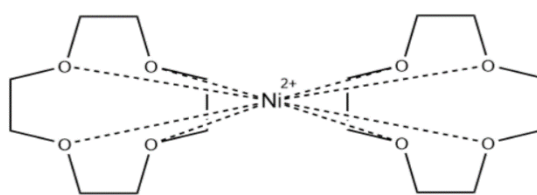
Απόκλιση	Θέση αξονικών υποκταστατών
Τετραγωνική	
Ρομβική	
Τριγωνική	

A.4.4. Σύμπλοκα με άλλους αριθμούς ένταξης

Αρκετά σπάνια έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία τρι-, επτα- και οκτα-ενταγμένα σύμπλοκα του Ni(II). Παρακάτω φαίνονται δύο από τα πιο πρόσφατα σύμπλοκα Ni(II) με αριθμό συναρμογής 3 **IX**⁷ και 8 **X**⁸ που έχουν ανακαλυφθεί.

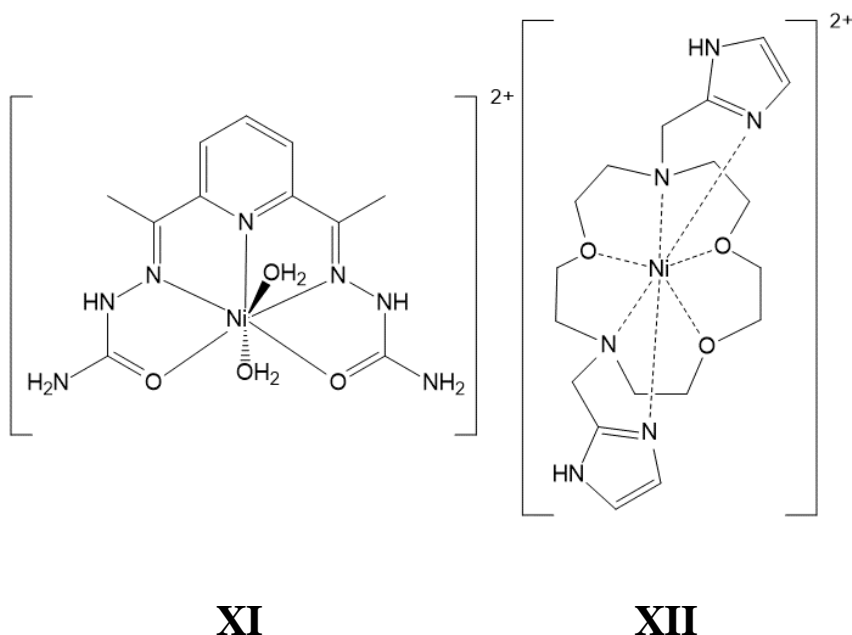


IX



X

Συγκεκριμένα, ο αριθμός ένταξης 7 παρατηρείται σε πενταγωνικά διπυραμιδικά σύμπλοκα με υποκαταστάτες που είναι πενταδοντικοί χηλικοί ή μακροκυκλικοί, όπως στα σύμπλοκα **XI**⁹ και **XII**¹⁰.



A.4.5. «Περίεργες» ιδιότητες των συμπλόκων Ni(II)

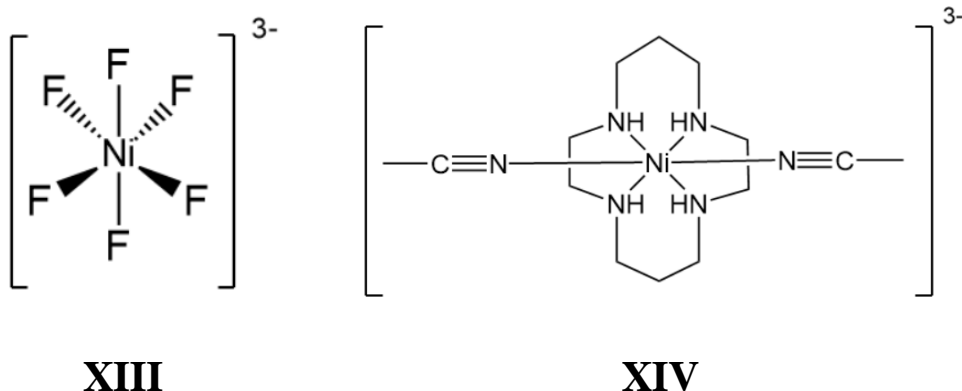
Πολλά από τα γνωστά σύμπλοκα του νικελίου δεν συμπεριφέρονται όπως θα αναμενόταν και για αυτό κατά το παρελθόν ονομάστηκαν «περίεργα». Όμως, όλες αυτές οι αποκλίσεις από τη θεωρητική συμπεριφορά μπορούν να εξηγηθούν ικανοποιητικά με βάση διάφορα είδη δομικών και διαμορφωτικών μεταβολών, με αποτέλεσμα ο όρος αυτός πλέον να μην υφίσταται.

Οι «περίεργες» αυτές ιδιότητες που εμφανίζουν οι σύμπλοκες ενώσεις του Ni(II) είναι οι εξής:

- i. Σχηματισμός πεντα- και εξα-ενταγμένων συμπλόκων με προσθήκη υποκαταστατών σε επίπεδα τετραγωνικά σύμπλοκα.
- ii. Ισοροπίες μονομερών-πολυμερών.
- iii. Ισοροπία μεταξύ τετραεδρικών και επίπεδων τετραγωνικών συμπλόκων.

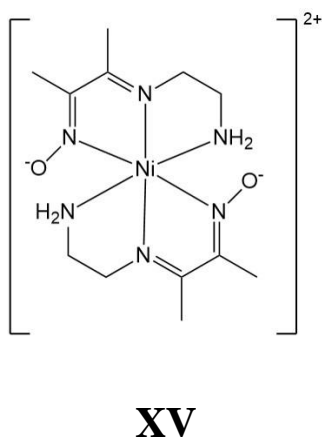
A.5. Σύμπλοκα του Ni(III)¹¹

Το νικέλιο στα σύμπλοκα αυτά έχει ηλεκτρονιακή διαμόρφωση [Ar]3d⁷ και συνήθως εμφανίζει αριθμό συναρμογής 5 ή 6. Λόγω του φαινομένου Jahn-Teller, η γεωμετρία τους είναι συνήθως παραμορφωμένη οκταεδρική. Τέλος, σε αυτή του την οξειδωτική βαθμίδα, το Ni(III) σταθεροποιείται από αλογονίδια, π.χ. [NiF₆]³⁻ **XIII** και από ισχυρούς σ-δότες, όπως υποκαταστάτες που περιέχουν P ή N **XIV**.



A.6. Σύμπλοκα του Ni(IV)

Η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του Ni(IV) είναι [Ar]3d⁶ και η γεωμετρία που υιοθετεί είναι οκταεδρική. Τα σύμπλοκά του είναι διαμαγνητικά και ισχυρά οξειδωτικά μέσα, ενώ σταθεροποιούνται με υποκαταστάτες που περιέχουν ισχυρούς σ- και π-δότες. Ένα από τα ελάχιστα σύμπλοκα του Ni(IV) που έχουν απομονωθεί είναι το **XV**¹².



B. Η Βιοανόργανη Χημεία του Νικελίου

B.1. Εισαγωγή

Το νικέλιο διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη χημεία των βιολογικών συστημάτων, παρά το γεγονός ότι βρίσκεται σε πολύ μικρότερα ποσοστά από άλλα μέταλλα π.χ. χαλκός, σίδηρος και ψευδάργυρος.

Ο πρώτος «λίθος» του πεδίου της βιοχημείας του νικελίου είναι η ανακάλυψη, ήδη από το 1975, πως το ενεργό κέντρο του ενζύμου ουρεάση περιέχει άτομα νικελίου. Το ένζυμο αυτό ήταν αρκετά γνωστό, καθώς ήταν το πρώτο ένζυμο το οποίο κρυσταλλώθηκε το 1926. Η μεγάλη αυτή διάρκεια μεταξύ της κρυστάλλωσης του ενζύμου και της ανίχνευσης του νικελίου συνέβαλλε στη δημιουργία του μύθου ότι το νικέλιο δεν είναι απαραίτητο βιολογικό στοιχείο. Ωστόσο, έπειτα από το 1975 οι ανακαλύψεις ενζύμων που περιέχουν νικέλιο στο ενεργό τους κέντρο άρχισαν να αυξάνονται.

Μέχρι σήμερα έχουν ανακαλυφθεί τουλάχιστον εννέα κατηγορίες ενζύμων τα οποία περιέχουν άτομα νικελίου στο ενεργό τους κέντρο. Τα ένζυμα αυτά έχουν βρεθεί να καταλύουν τόσο οξειδωαναγωγικές αντιδράσεις ([NiFe] υδρογονάση, CO-δεϋδρογονάση, μεθυλο-συνένζυμο Μ αναγωγάση, ακέτυλο-συνένζυμο Α συνθετάση, σουπεροξειδική δισμουτάση), όσο και μη-οξειδωαναγωγικές αντιδράσεις (γλυοξαλάση I, διοξυγενάση της ακυρεδοουκτόνης, γαλακτική ισομεράση, ουρεάση).

Το τελευταίο ένζυμο το οποίο ανακαλύφθηκε και είναι ακόμα υπό μελέτη είναι η γαλακτική ισομεράση, η οποία αλληλοσυνδέει τα D- και L- εναντιομερή του γαλακτικού οξέος.

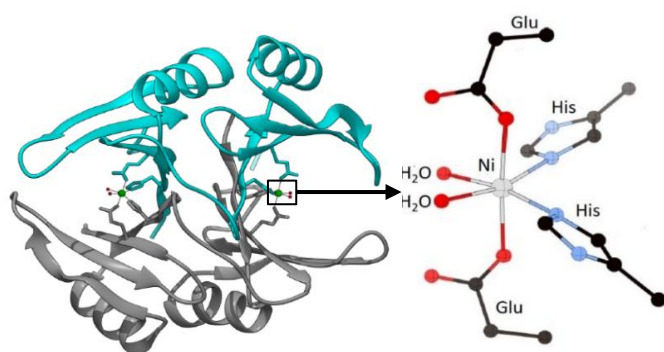
B.2. Γλυοξολάση I (Glo I)

Το διενζυματικό σύστημα της γλυοξολάσης περιέχει τις Glo I και Glo II, οι οποίες καταλύουν τη μετατροπή της μεθυλογλυοξάλης σε γαλακτικό οξύ (Σχήμα 5).¹³



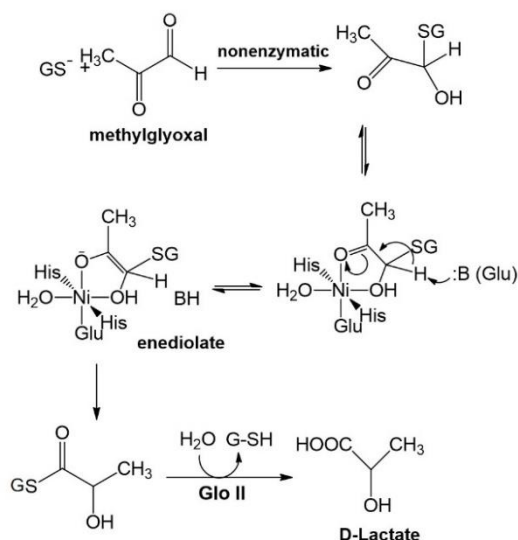
Η μεθυλογλυοξάλη είναι παραπροϊόν βιολογικής διαδικασίας που μπορεί να δημιουργήσει προϊόντα προσθήκης με τα νουκλεϊκά οξέα και τα αμινοξέα, οδηγώντας σε μετατροπές του DNA, του RNA και των πρωτεϊνών αλλά και σε μεγάλο αριθμό κυτταροτοξικών αποτελεσμάτων.

Η Glo I αποτελείται από 2 ομοδιμερείς πρωτεΐνες, των οποίων το ενεργό κέντρο περιέχει ένα ιόν Ni(II) που εμφανίζει οκταεδρική γεωμετρία. Στο μεταλλικό κέντρο είναι συναρμοσμένα δύο κατάλοιπα His σε θέση cis, δύο μόρια νερού και δύο μονοδοντικά συναρμοσμένα κατάλοιπα Glu σε θέση trans, όπως φαίνεται στη Σχήμα 4.¹⁴



Σχήμα 4: Δομή του ενζύμου Glo I (αριστερά) και του ενεργού του κέντρου (δεξιά).

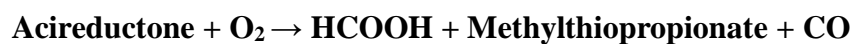
Σε ένα πρώτο μη-ενζυματικό βήμα, η μεθυλογλυοξάλη αντιδρά με ένα κατάλοιπο γλουταθειόνης (GSH) προς σχηματισμό ημιθειοακετάλης. Το προϊόν αυτό διασπάται από την Glo I σε S-D-γαλακτογλουταθειόνη και τελικά υδρολύεται σε D-γαλακτικό, αναγεννώντας τη γλουταθειόνη, από την Glo II.¹⁵



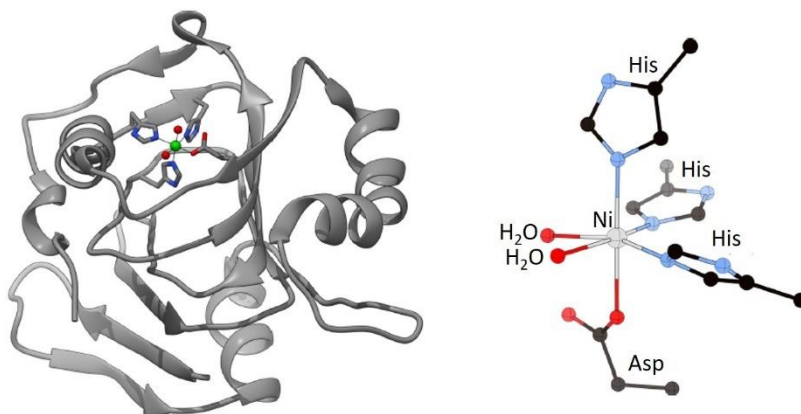
Σχήμα 5: Μηχανισμός μετατροπής της μεθυλογλυοξάλης σε D-γαλακτικό.

B.3. Διοξυγενάση της Ακυρεδουκτόνης (Ni-ARD)

Η Ni-ARD είναι μεγάλης σημασίας ένζυμο στη βιοανόργανη χημεία του νικελίου, καθώς είναι η μόνη διοξυγενάση που υπάρχει στη βιβλιογραφία και περιέχει δισθενές νικέλιο. Η Ni-ARD καταλύει τη μετατροπή της 1,2-διϋδροξυ-5(μεθυλοθειο)πεντ-1-εν-3-όνης (ακυρεδουκτάνη) σε 3-μεθυλοθειοπροπιονικό οξύ, φορμικό οξύ και μονοξείδιο του άνθρακα (Σχήμα 7).

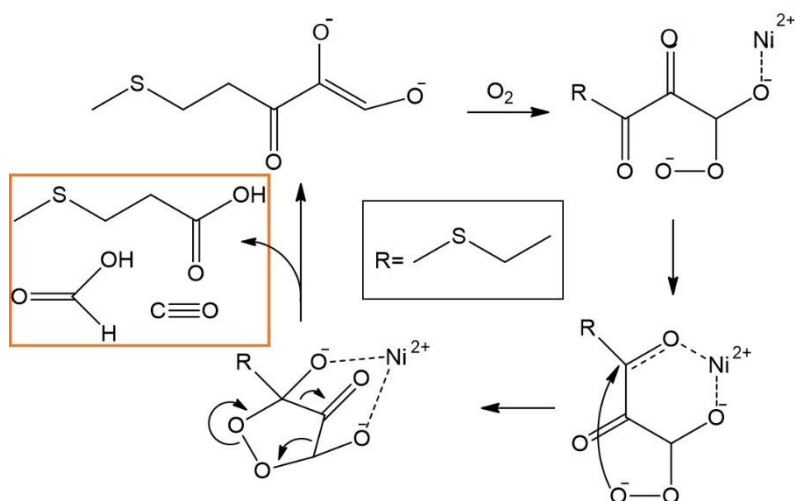


Η Ni-ARD περιέχει στο ενεργό της κέντρο ένα εξαενταγμένο ιόν Ni(II) το οποίο βρίσκεται σε οκταεδρική γεωμετρία. Η σφαίρα συναρμογής του μεταλλικού κέντρου συμπληρώνεται από τρία κατάλοιπα His, ένα κατάλοιπο Asp και δυο τερματικά μόρια H₂O, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.¹⁴



Σχήμα 6: Δομή του ενζύμου Ni-ARD (αριστερά) και του ενεργού του κέντρου (δεξιά).

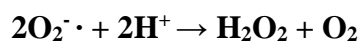
Σύμφωνα με το μηχανισμό δράσης του ενζύμου, σε πρώτο στάδιο η ακυρεδουκτάνη αντιδρά άμεσα με το O₂ προς σχηματισμό υπεροξειδίου, ενώ το Ni(II) παραμένει οξειδωαναγωγικά αδρανές. Στη συνέχεια, το Ni(II) δρα ως οξύ κατά Lewis, προωθώντας την προσβολή του καρβονυλίου το οποίο είναι συναρμοσμένο σε αυτό από το υπεροξείδιο, προς σχηματισμό ενός κυκλικού ενδιάμεσου. Τέλος το ενδιάμεσο «σπάει» σε φορμικό οξύ, CO και ένα καρβοξυλικό οξύ.¹⁵



Σχήμα 7: Προτεινόμενος μηχανισμός του ενζύμου Ni-ARD.

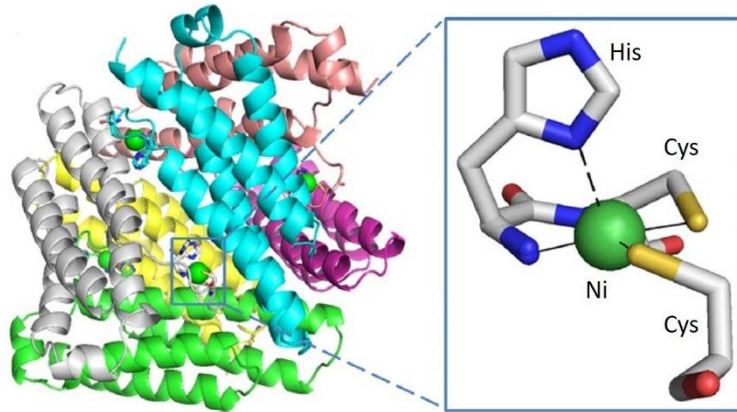
B.4. Ni-σουπεροξειδική Δισμουτάση (Ni-SOD)

Οι σουπεροξειδικές δισμουτάσες, SODs, είναι ένζυμα τα οποία καταλύουν το μετασχηματισμό του σουπεροξειδίου σε οξυγόνο και υπεροξείδιο (Σχήμα 9). Ωστόσο η αλληλουχία αμινοξέων της Ni-SOD δεν έχει κάποια ιδιαίτερη ομολογία με κάποια άλλη SOD ή άλλες πρωτεΐνες.



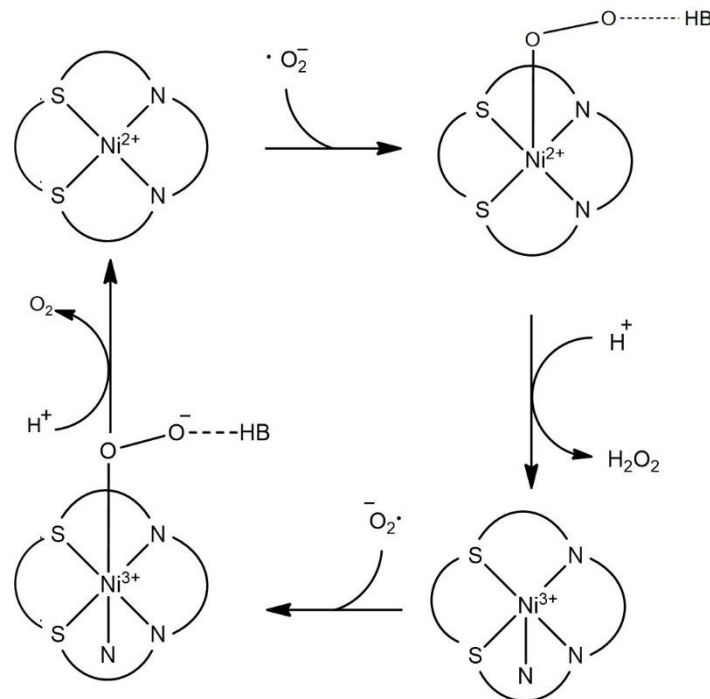
Το σουπεροξείδιο είναι ένα παραπροϊόν βιολογικής διαδικασίας το οποίο μπορεί να αντιδράσει με τα σύμπλοκα {Fe-S} και άλλα συστατικά του κυττάρου, ενώ είναι επίσης υπεύθυνο και για διάφορες ασθένειες οι οποίες σχετίζονται με τη γήρανση.

Η δομή της Ni-SOD είναι ομοεξαμερής και περιέχει ιόντα Ni^{2+} και Ni^{3+} διαφορετικών γεωμετριών στα ενεργά κέντρα της κάθε υπομονάδας. Το $\text{Ni}(\text{II})$ υιοθετεί επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία και είναι συναρμοσμένο με το άζωτο της βασικής αλυσίδας ενός καταλοίπου His και ένα θειολάτο υποκαταστάτη (Cys). Τη σφαίρα συναρμογής του συμπληρώνει ένα χηλικά συναρμοσμένο κατάλοιπο Cys, ενταγμένο μέσω των ατόμων N και S. Το $\text{Ni}(\text{III})$ υιοθετεί τετραγωνική πυραμιδική γεωμετρία με μόνη διαφορά την επιπλέον συναρμογή του με το N της πλευρικής αλυσίδας της ήδη συναρμοσμένης His στη σφαίρα συναρμογής του (Σχήμα 8).¹³



Σχήμα 8: Δομή του ενζύμου Ni-SOD (αριστερά) και του ενεργού του κέντρου (δεξιά). Η διακεκομμένη γραμμή ορίζει την συναρμογή ή μη του καταλοίπου His, ανάλογα την οξειδωτική βαθμίδα του Ni.

Κατά το πρώτο στάδιο του μηχανισμού, ένα σουπεροξειδίο ενώνεται στο μεταλλικό κέντρο του Ni(II), και εν συνεχεία μέσω μεταφορά πρωτονίου και ηλεκτρονίων απελευθερώνεται υπεροξειδίο, ενώ το Ni(II) οξειδώνεται σε Ni(III). Με την προσθήκη ενός δεύτερου σουπεροξειδίου αναγεννάτε το ενδιάμεσο Ni(III)-υπεροξειδίου, το οποίο, δίνοντας ένα ηλεκτρόνιο στο μεταλλικό κέντρο, ανάγει το Ni(III) σε Ni(II) με ταυτόχρονη παραγωγή οξυγόνου.¹⁵



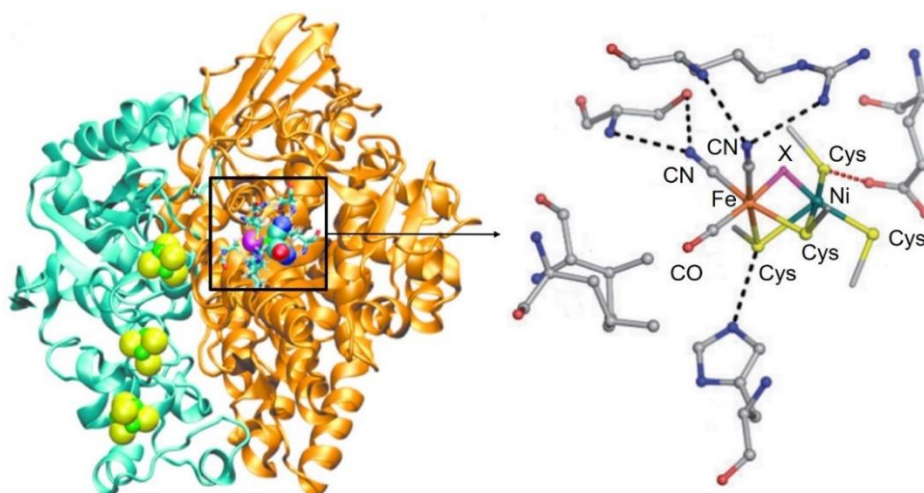
Σχήμα 9: Προτεινόμενος μηχανισμός του ενζύμου Ni-SOD.

B.5. NiFe-υδρογενάση

Οι υδρογονάσες καταλύουν την αντιστρεπτή μετατροπή του μοριακού υδρογόνου σε ηλεκτρόνια και πρωτόνια.



Το ένζυμο [NiFe]-υδρογενάση αποτελείται από 2 υπομονάδες, μια μεγάλη που περιέχει το ενεργό κέντρο [NiFe] και μια μικρή που περιέχει τουλάχιστον ένα σύμπλοκο {Fe-S}, το οποίο λαμβάνει μέρος στη μεταφορά ηλεκτρονίου από τη μεγάλη υπομονάδα.¹³ Το ιόν νικελίου του ενεργού κέντρου είναι συναρμοσμένο με τέσσερις θειολάτο υποκαταστάτες (Cys). Δύο από αυτούς συναρμόζονται και με το ιόν σιδήρου, γεφυρώνοντας τα δύο μεταλλικά κέντρα, ενώ, ο τρίτος γεφυρωτικός υποκαταστάτης (X) αλλάζει κατά τη διάρκεια της ενζυματικής κατάλυσης. Τη σφαίρα συναρμογής του ιόντος σιδήρου συμπληρώνουν 2 ιόντα κυανιδίου και ένα ιόν μονοξειδίου του άνθρακα, όπως φαίνεται στην Σχήμα 10.¹⁶

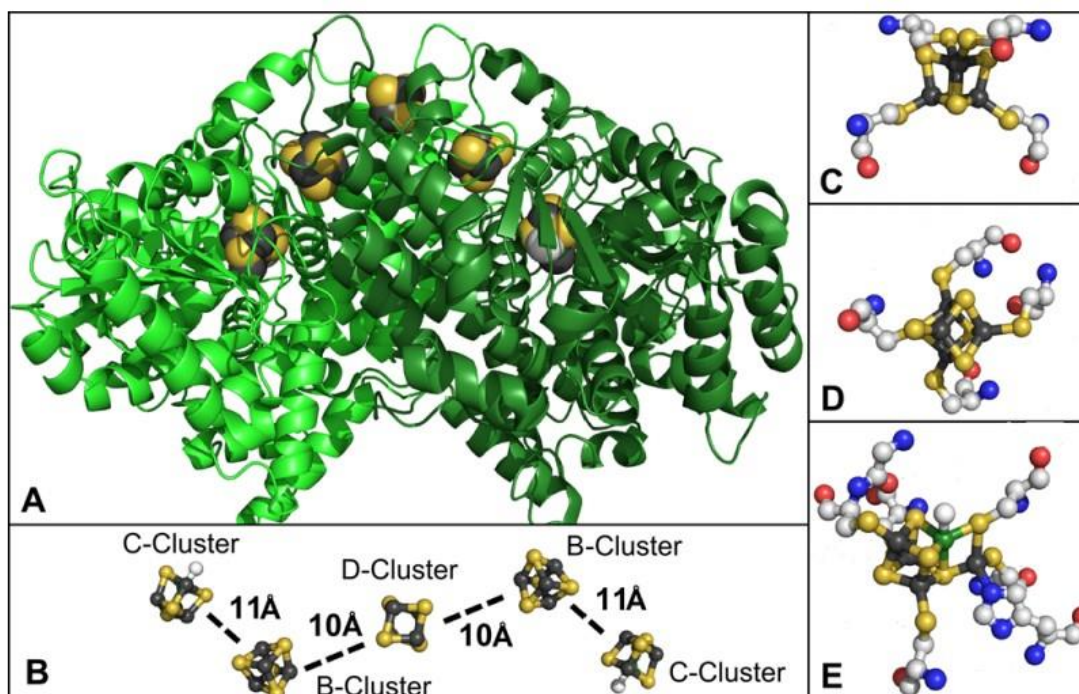


Σχήμα 10: Δομή της [NiFe]-υδρογενάσης (αριστερά) και του ενεργού της κέντρου (δεξιά). Οι δεσμοί υδρογόνου των υποκαταστατών με το ενεργό κέντρο παρουσιάζονται με διακεκομμένες γραμμές, ενώ φαίνεται και ένα πιθανό μονοπάτι μεταφοράς πρωτονίου με κόκκινη διακεκομμένη γραμμή.

Ο προτεινόμενος μηχανισμός κατάλυσης βρίσκεται ακόμα υπό διερεύνηση, αλλά μια πρόσφατη μελέτη υπέδειξε αυτόν που απεικονίζεται στο Σχήμα 11. Σύμφωνα με τον προτεινόμενο μηχανισμό ο οποίος βασίζεται σε πειράματα EPR, φαίνεται πως το ιόν νικελίου συμμετέχει στις οξειδωαναγωγικές διαδικασίες, ενώ το ιόν σιδήρου έχει

Οι Ni-CODHs μπορούν να βρεθούν είτε ως ανεξάρτητα ένζυμα, είτε ως μέρος ενός μεγάλου συνόλου της άκυλο-συνένζυμο συνθετάσης A (ACS), το οποίο θα συζητηθεί αργότερα.

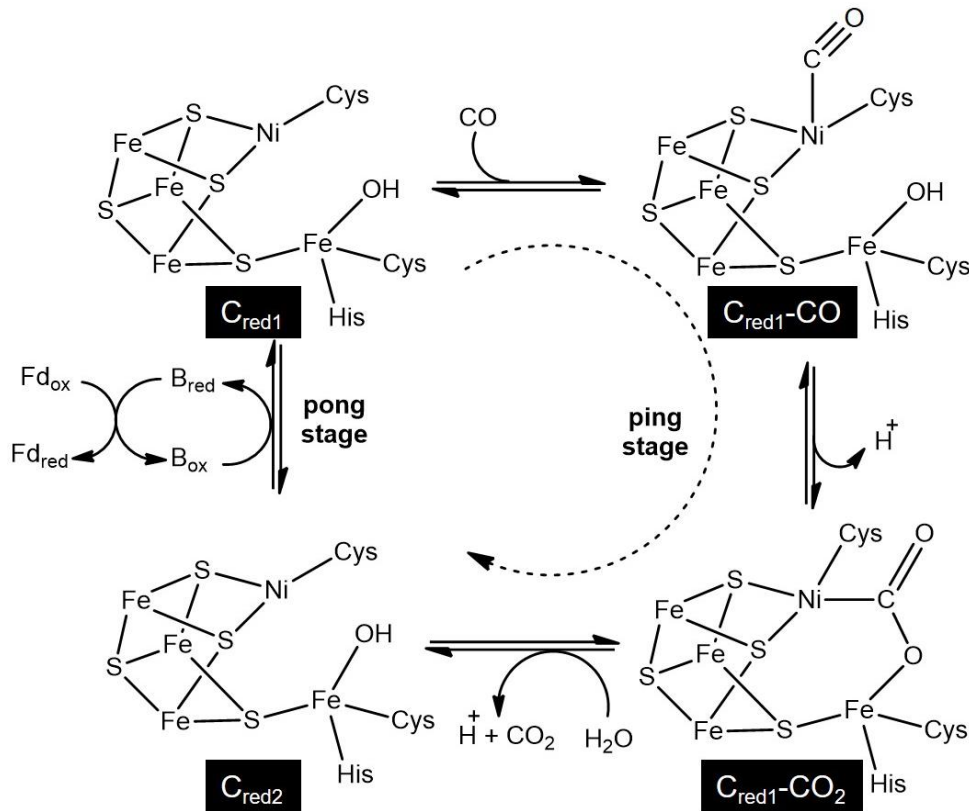
Δομικά είναι ένα ομοδιμερές ένζυμο το οποίο περιέχει συνολικά πέντε σύμπλοκα μετάλλων (Σχήμα 12). Σε κάθε υπομονάδα υπάρχουν ένα σύμπλοκο [1Ni-4Fe-4S] τύπου-C και ένα σύμπλοκο [4Fe-4S] τύπου-B. Τις δύο αυτές υπομονάδες γεφυρώνει ένα σύμπλοκο [4Fe-4S] τύπου-D. Ανάλογα την προέλευση του ενζύμου, μπορεί να διαφέρει ο αριθμός των ατόμων θείου στο σύμπλοκο τύπου-C (4 ή 5) ή/και η ταυτότητα των συναρμοσμένων υποκαταστατών. Παρόλα αυτά, μπορεί να θεωρηθεί ως ένα σύμπλοκο [3Fe-4S] γεφυρωμένο με ένα διπυρηνικό σύμπλοκο Ni-Fe.



Σχήμα 12: Δομή του ενζύμου Ni-CODH (A), αποστάσεις μεταξύ των συμπλόκων (B), δομή συμπλόκου-D (C), δομή συμπλόκου-B (D) και δομή συμπλόκου-C (E).

Έχει βρεθεί πως το ενεργό κέντρο στο οποίο συμβαίνει η οξειδοαναγωγή του μονοξειδίου του άνθρακα είναι το σύμπλοκο-C. Σε πρώτο βήμα πραγματοποιείται η προσθήκη των CO και H₂O στα μεταλλικά κέντρα με το πρώτο να συνδέεται στο ιόν νικελίου. Το «καταλυτικό νερό» (OH) συναρμόζεται στο ιόν σιδήρου και αλληλεπιδρά με δεσμούς υδρογόνου με δυο γειτονικά κατάλοιπα His και ένα Lys. Στη συνέχεια το υδροξείδιο το οποίο είναι συνδεδεμένο στο Fe προσβάλλει το Ni-CO με αποτέλεσμα

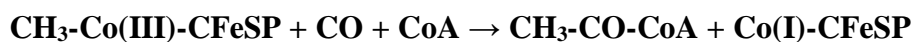
την γεφύρωση των δυο μεταλλικών κέντρων με ένα ιόν καρβοξυλίου. Στο τρίτο στάδιο δημιουργείται και απελευθερώνεται το CO₂ και ένα πρωτόνιο, με ταυτόχρονη αναγωγή του συμπλόκου-C από την κατάσταση C_{red1} στην C_{red2}, η οποία είναι ανηγμένη κατά δυο ηλεκτρόνια. Σε επόμενο στάδιο το σύμπλοκο-C επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση C_{red1} μεταφέροντας 2 e⁻ στα σύμπλοκα B και D. Τέλος, λαμβάνει χώρα η μεταφορά ηλεκτρονίου στον τελικό παραλήπτη, ο οποίος στην περίπτωση αυτή είναι η φερρεδοξίνη (Fd).



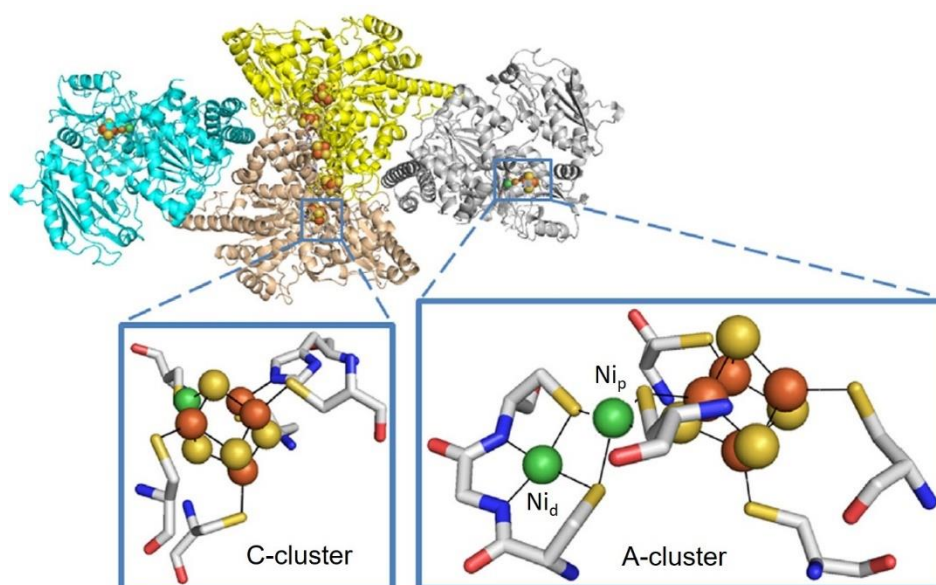
Σχήμα 13: Προτεινόμενος μηχανισμός του ενζύμου CODH.

B.7. Ακετυλο-συνένζυμο Α συνθετάση (ACS)

Το ένζυμο ACS σχετίζεται στενά με την CODH και χρησιμοποιεί το προϊόν της (CO) ως υπόστρωμα, προς σχηματισμό ακετυλο-συνενζύμου Α.



Δομικά το ένζυμο αποτελείται από τον πυρήνα της CODH με την προσθήκη δύο υπομονάδων, μια σε κάθε μεριά, ενώ καθεμιά από τις υπομονάδες περιέχει ένα σύμπλοκο [2Ni-4Fe-4S] τύπου-A (Σχήμα 14).¹³ Συγκεκριμένα το σύμπλοκο [4Fe-4S] γεφυρώνεται μέσω ενός θειολάτο υποκαταστάτη (Cys) με ένα ιόν νικελίου (Ni_p = κοντινό), το οποίο γεφυρώνεται μέσω δύο θειολάτο υποκαταστατών (Cys) με ένα δεύτερο ιόν νικελίου (Ni_d = απομακρυσμένο). Το πρώτο υιοθετεί γεωμετρία σχήματος T με τη σφαίρα συναρμογής του να περιέχει 3 άτομα θείου, ενώ το δεύτερο έχει επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία με τα δύο κατάλοιπα Cys να συναρμολογούνται χηλικά σε αυτό.¹⁷

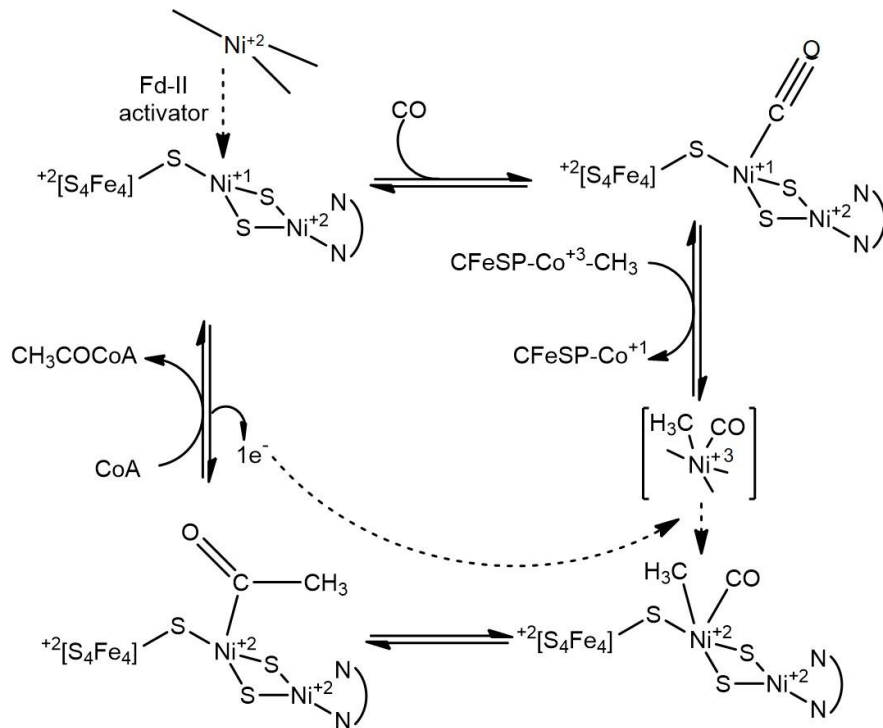


Σχήμα 14: Δομή του ενζύμου ACS (πάνω) και των ενεργών κέντρων των CODH (αριστερά) και ACS (δεξιά).

Έχει βρεθεί πως το ενεργό κέντρο στο οποίο συμβαίνει η οξειδοαναγωγή του μονοξειδίου του άνθρακα είναι το σύμπλοκο-A. Αν και περιέχει έξι μεταλλικά οξειδοαναγωγικά κέντρα, η προσθήκη του υποστρώματος φαίνεται να γίνεται στο Ni_p , ενώ το Ni_d παραμένει στην οξειδωτική κατάσταση $2+$ καθ' όλην τη διαδικασία της κατάλυσης.¹³

Αρχικά, η δομή $[4Fe-4S]^{2+}Ni_p^{2+}Ni_d^{2+}$ δεν μπορεί να δεχθεί ένα μεθύλιο από το CFeSP ή να ενωθεί με το CO. Η ενεργοποίηση του συμπλόκου-A βρέθηκε να γίνεται από την φερρεδοξίνη-II (Fd-II). Επόμενο βήμα είναι η μεθυλίωση του Ni_p , ακολουθούμενη από μια μεταφορά μεθυλίου προς σχηματισμό ακέτυλο-μεταλλικού συμπλόκου (Ni^{2+} -CO-

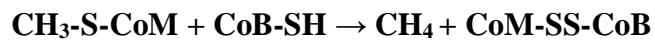
Me). Τέλος, με την προσθήκη του CoA προκύπτει το ακέτυλο-συνένζυμο A και πραγματοποιείται εσωτερική μεταφορά ηλεκτρονίων.¹⁷

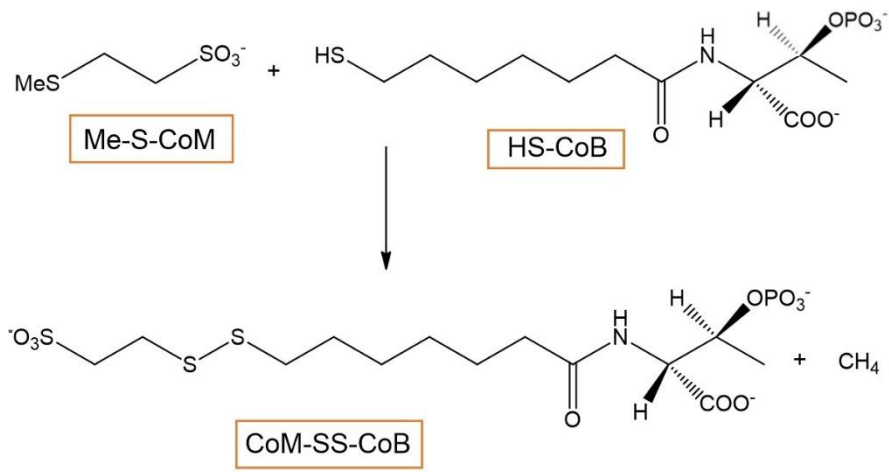


Σχήμα 15: Προτεινόμενος μηχανισμός του ενζύμου ACS.

B.8. Μέθυλο-συνένζυμο M αναγωγάση (MCR)¹³

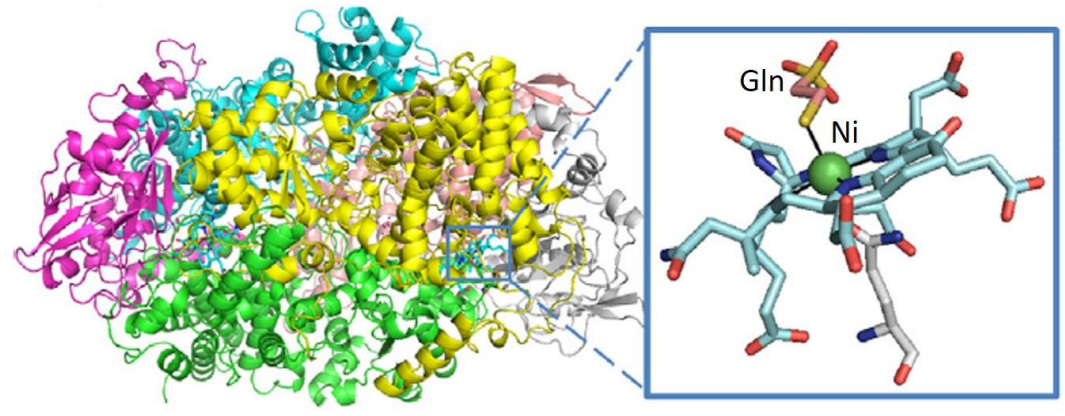
Το ένζυμο αυτό καταλύει την μετατροπή του μέθυλο-συνενζύμου M και της CoBSH σε μεθάνιο και το ετεροδισουλφίδιο CoM-SS-CoB.



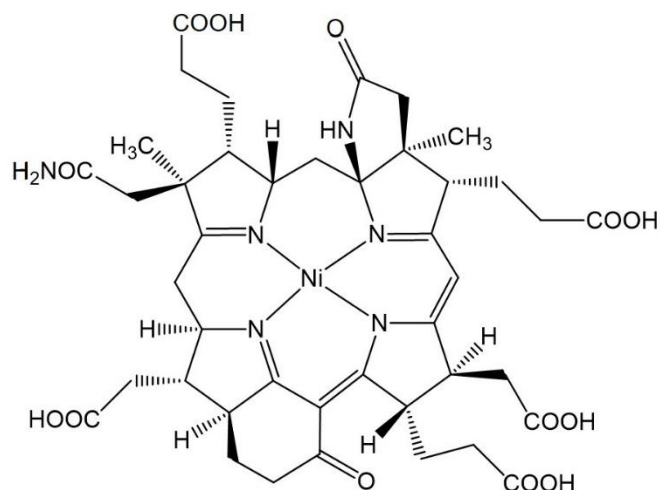


Σχήμα 16: Απεικόνιση της αντίδρασης που καταλύει το ένζυμο MCR.

Το ένζυμο έχει βρεθεί ότι είναι ένα εξαμερές της μορφής α₂β₂γ₂, με την υπομονάδα α περιέχει το ενεργό κέντρο, το οποίο αποτελείται από μια τετραπυρολική μονάδα νικελίου (συνένζυμο F430). Στη σφαίρα συναρμογής του νικελίου βρίσκεται αξονικά ενταγμένο ένα κατάλοιπο Gln (μέσω της πλευρικής του αλυσίδας), ενώ, η δεύτερη αξονική θέση είναι διαθέσιμη για συναρμογή με το εκάστοτε υπόστρωμα (Σχήμα 17).

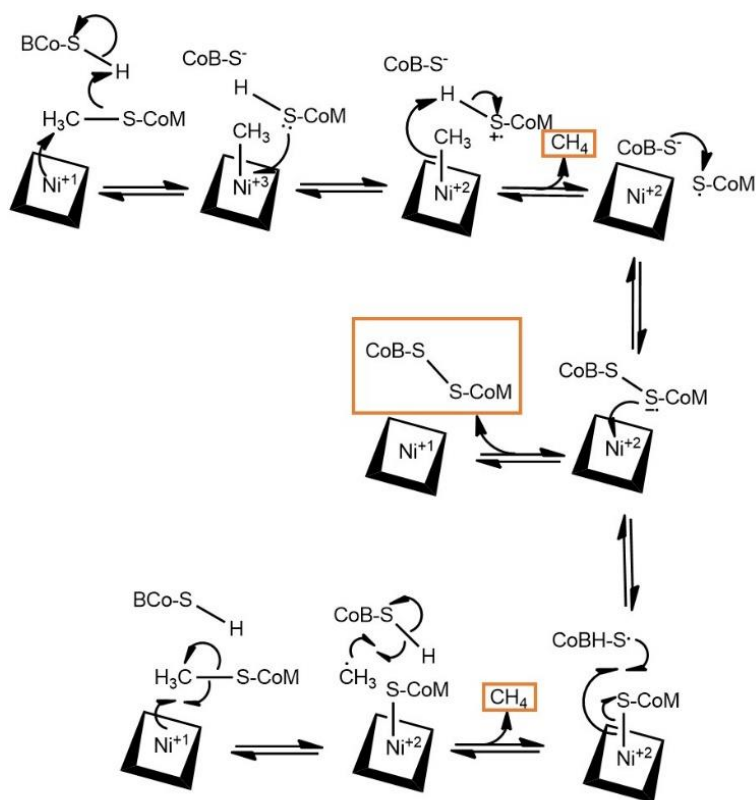


Σχήμα 17: Δομή του ενζύμου MCR (πάνω) και του ενεργού κέντρου, F430 (δεξιά). Στη συγκεκριμένη απεικόνιση η δεύτερη αξονική θέση του νικελίου είναι κατειλημμένη από το CoM-SH.



Σχήμα 18: Σχηματική απεικόνιση του F430.

Έχει βρεθεί πως το συνένζυμο F430 είναι ενεργό μόνο όταν το νικέλιο βρίσκεται στην οξειδωτική βαθμίδα +1, ωστόσο ο μηχανισμός δράσης του ενζύμου είναι ακόμα υπό διερεύνηση. Στο Σχήμα 19 παρατίθενται δύο πιθανοί μηχανισμοί δράσης του MCR.

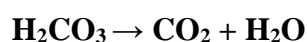
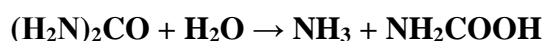


Σχήμα 19: Προτεινόμενοι μηχανισμοί δράσης του ενζύμου MCR.

B.9. Ουρεάση

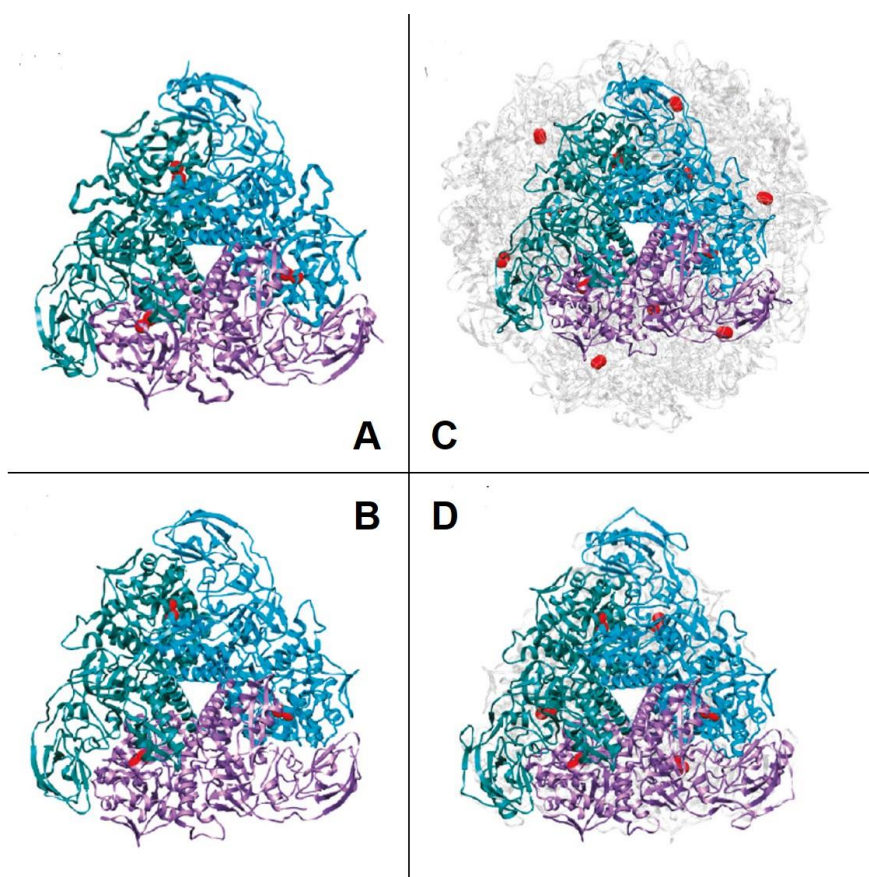
Το ένζυμο αυτό αποτελεί την απαρχή της βιολογικής ανόργανης χημείας, καθώς ήταν το πρώτο ένζυμο που κρυσταλλώθηκε και αποδείχθηκε ότι έχει πρωτεϊνική φύση, αλλά και το πρώτο στο οποίο ανιχνεύθηκε νικέλιο ως το απαραίτητο στοιχείο της δράσης του. Ανάμεσα στα διάφορα ένζυμα νικελίου τα οποία έχουν ανακαλυφθεί μέχρι σήμερα, η ουρεάση είναι το πιο αποτελεσματικό, καθώς παρουσιάζει αύξηση κατά 10^{15} του ρυθμού της αντίδρασης που καταλύει, σε σχέση με την αυθόρμητη αντίδραση.

Το ένζυμο απαντάται σε μια μεγάλη ποικιλία οργανισμών (φυτά, φύκη, μύκητες και προκαρυώτες) και καταλύει την υδρόλυση της ουρίας, η οποία προκαλεί αύξηση στο pH και έχει αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Κατά το πρώτο στάδιο (ενζυματικό) παράγεται αμμωνία και καρβαμίδιο και κατά το δεύτερο στάδιο (αυθόρμητο) το τελευταίο διασπάται προς σχηματισμό ενός ακόμα μορίου αμμωνίας, διοξειδίου του άνθρακα και νερού.¹⁸

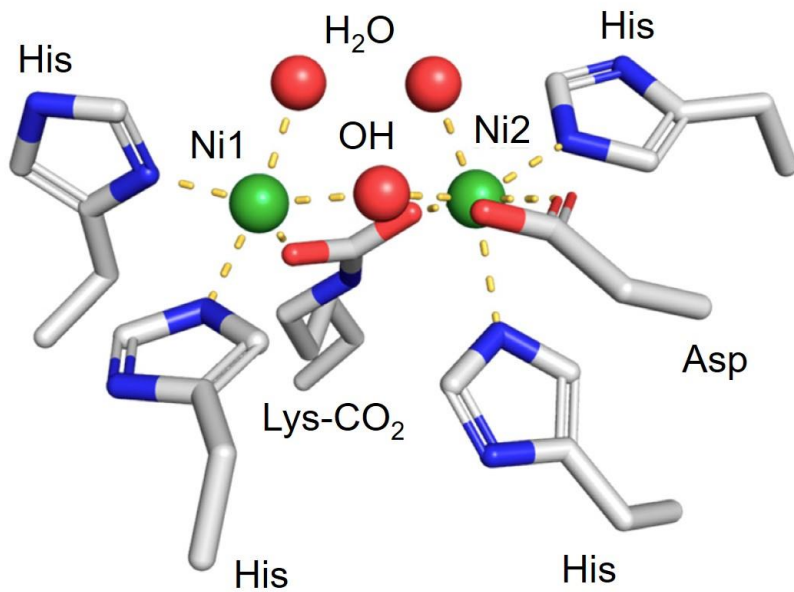


Οι δομές της ουρεάσης που προέρχονται από τα βακτήρια *Klebsiella aerogenes* (KAU), *Bacillus pasteurii* (BPU) και *Helicobacter pylori* (HPU), καθώς και από τους καρπούς του φυτού *Canavalia ensiformis* (jack bean, JBU) αποκαλύπτουν τη μοριακή «αρχιτεκτονική» του ενζύμου (Σχήμα 20). Η τεταρτοταγής δομή της πλειονότητας των βακτηριακών ουρεασών (συμπεριλαμβανομένων των KAU και BPU) αποτελείται από ένα τριμερές τριμερών $(\alpha\beta\gamma)_3$ με την κάθε υπομονάδα α να περιέχει ένα ενεργό κέντρο. Στην HPU η τεταρτοταγής δομή αποτελείται από τέσσερα τριμερή διμερών $(\alpha\beta)_3$ σχηματίζοντας μια τετραεδρική δομή $((\alpha\beta)_3)_4$ με ένα σύνολο δώδεκα ενεργών κέντρων. Τέλος, στο JBU η τεταρτοταγής δομή περιγράφει ένα διμερές ομοτριμερών $(\alpha_3)_2$ με συνολικά έξι ενεργά κέντρα.¹⁹

Το ενεργό κέντρο του ενζύμου περιέχει ένα διπυρηνικό σύμπλοκο Ni(II) (Σχήμα 21). Τα δύο μεταλλικά κέντρα απέχουν μεταξύ τους 3.5-3.7Å και γεφυρώνονται με το καρβαμίδιο ενός καταλοίπου καρβαμυλιωμένης Lys και μία υδρόξο-γέφυρα. Το Ni1 είναι πεντα-ενταγμένο σχηματίζοντας παραμορφωμένη τετραγωνική πυραμίδα και έχει στη σφαίρα συναρμογής του δύο κατάλοιπα His (μέσω του N του ιμιδαζολίου) και ένα μόριο νερού. Το Ni2 είναι εξα-ενταγμένο σχηματίζοντας ένα παραμορφωμένο οκτάεδρο και έχει την ίδια σφαίρα συναρμογής με το Ni1 με επιπλέον προσθήκη ενός καταλοίπου Asp (μέσω της καρβοξυλομάδας του).¹⁹

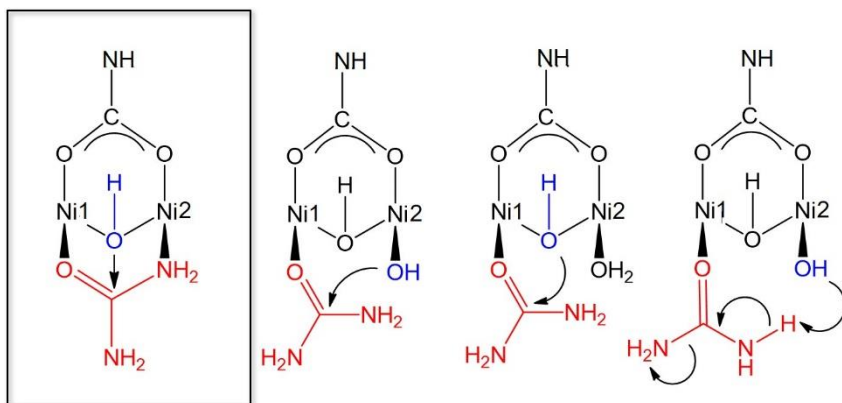


Σχήμα 20: Η τεταρτοταγής δομή ουρεάσης διάφορων προελεύσεων. (A) BPU, (B) KAU, (C) HPU και (D) JBU. Με κόκκινες σφαίρες υποδεικνύονται τα ιόντα νικελίου.



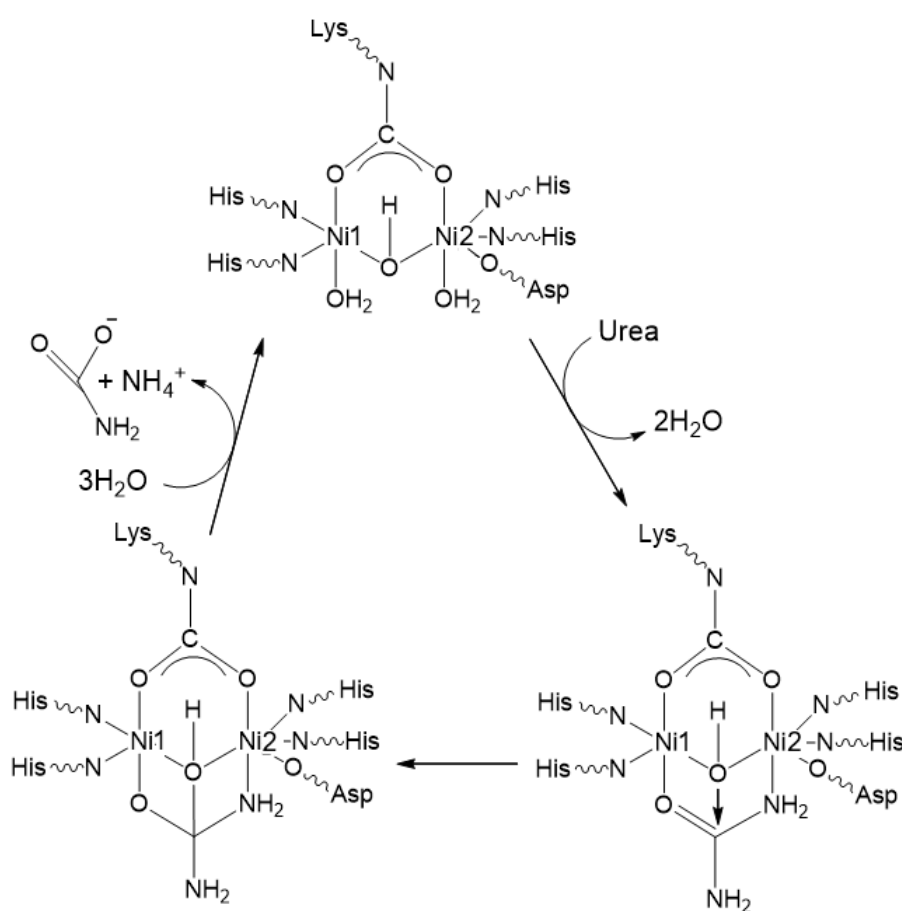
Σχήμα 21: Το ενεργό κέντρο της ουρεάσης.

Μέχρι σήμερα έχουν προταθεί 4 διαφορετικοί μηχανισμοί για τον τρόπο δράσης του ενζύμου (Σχήμα 22). Ωστόσο ύστερα από μελέτες θεωρείται πιθανότερος αυτός κατά τον οποίον το γεφυρωτικό υδροξείδιο προσβάλλει το καρβονύλιο της γεφυρωτικά συναρμοσμένης στα ιόντα νικελίου ουρίας. Ωστόσο, η οριστική απάντηση για τον μηχανισμό θα δοθεί μόνο μέσω του προσδιορισμού της δομής ενζύμου-υποστρώματος. Εξαιτίας όμως της πολύ μικρής διάρκειας ζωής του συμπλόκου ουρίας-ουρεάσης (≈ 20 μ s) δεν έχει επιτευχθεί ακόμα η επίλυση της δομής του ενδιάμεσου που σχηματίζεται.¹⁸



Σχήμα 22: Προτεινόμενοι μηχανισμοί δράσης του ενζύμου ουρεάσης.

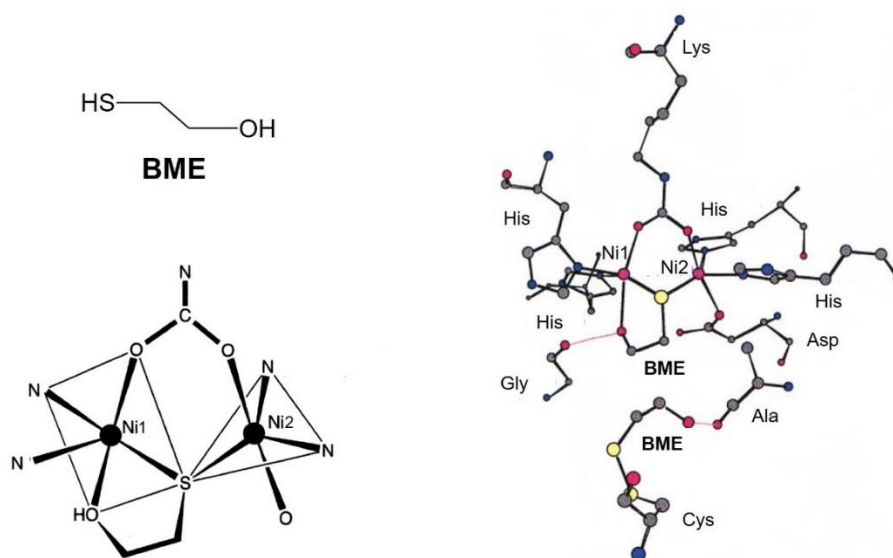
Σε μια πρόσφατη μελέτη, με σκοπό τον προσδιορισμό της δομής του συμπλόκου ουρία-ουρεάσης, το γεφυρωτικό υδροξείδιο αντικαταστάθηκε από ανενεργό φθόριο το οποίο δεν επιτρέπει την έναρξη της κατάλυσης. Με την αντικατάσταση αυτή, επιτεύχθηκε η συναρμογή ενός γεφυρωτικού μορίου ουρίας, το οποίο γεφυρώνει τα δυο κέντρα νικελίου μέσω του καρβονυλίου και του ενός αμιδικού αζώτου στα Ni1 και Ni2 αντίστοιχα, ενώ το δεύτερο αμιδικό άζωτο βρίσκεται μακριά από τα μεταλλικά κέντρα. Έτσι δίνεται μια επιπλέον ισχυρή ένδειξη ότι ο προτεινόμενος μηχανισμός που θέλει την ουρία γεφυρωτικά συναρμοσμένη στο διπυρηνικό σύμπλοκο του νικελίου να είναι ο επικρατέστερος (Σχήμα 23).¹⁸



Σχήμα 23: Ο επικρατέστερος μηχανισμός δράσης της ουρεάσης στο αρχικό στάδιο της υδρόλυσης της ουρίας.

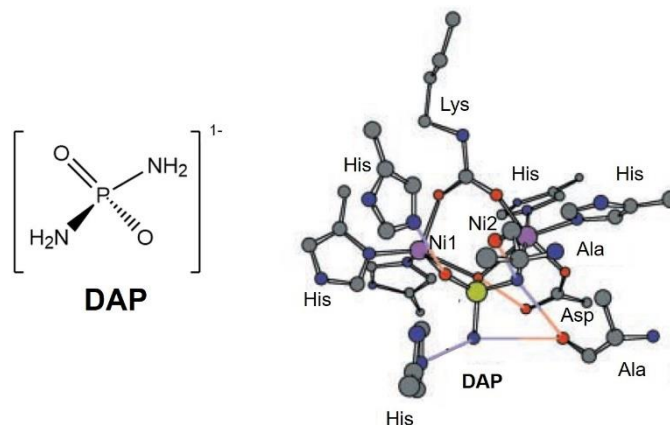
Για το ένζυμο της ουρεάσης έχει βρεθεί ένας αριθμός αναστολέων της δράσης του. Ο πιο γνωστός είναι η β-μερκαπτοαιθανόλη (BME) παρουσία της οποίας έχει λυθεί κρυσταλλογραφικά η δομή της ουρεάσης BAU (Σχήμα 24).²⁰

Από το παρακάτω Σχήμα 24 γίνεται κατανοητό ότι το άτομο του θείου της BME έχει αντικαταστήσει το γεφυρωτικό υδροξείδιο ανάμεσα στα δύο ιόντα νικελίου. Επίσης έκπληξη προκαλεί το γεγονός ότι ο αναστολέας λειτουργεί ως χηλικός υποκαταστάτης στο Ni1 με τη συναρμογή της ομάδας υδροξυλίου σε αυτό. Αυτό γίνεται εξαιτίας των δεσμών υδρογόνου μεταξύ της υδροξυλομάδας της BME και του καρβονυλικού ατόμου ενός καταλοίπου γλυκίνης, που αυξάνουν την βασικότητα του υδροξυλικού οξυγόνου, διευκολύνοντας έτσι την ένταξή του στο μεταλλικό κέντρο, ενώ ταυτόχρονα παρεμποδίζεται ισχυρά η ένταξη του υποστρώματος (ουρία) στο ενεργό κέντρο. Στο Σχήμα 24 φαίνεται ακόμη η ύπαρξη ενός δεύτερου μορίου BME στο ενεργό κέντρο της ουρεάσης, το οποίο δημιουργεί δισουλφιδικό δεσμό με ένα κατάλοιπο Cys και αλληλεπιδρά με δεσμούς υδρογόνου με ένα κατάλοιπο Ala. Αυτός ο τρόπος σύνδεσης του αναστολέα καθιστά επίσης μη εφικτή την πρόσβαση του υποστρώματος στην κοιλότητα του ενεργού κέντρου λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης. Συμπερασματικά, η BME επιτυγχάνει την αναστολή της δράσης του ενζύμου με δύο τρόπους, άμεσα και έμμεσα.



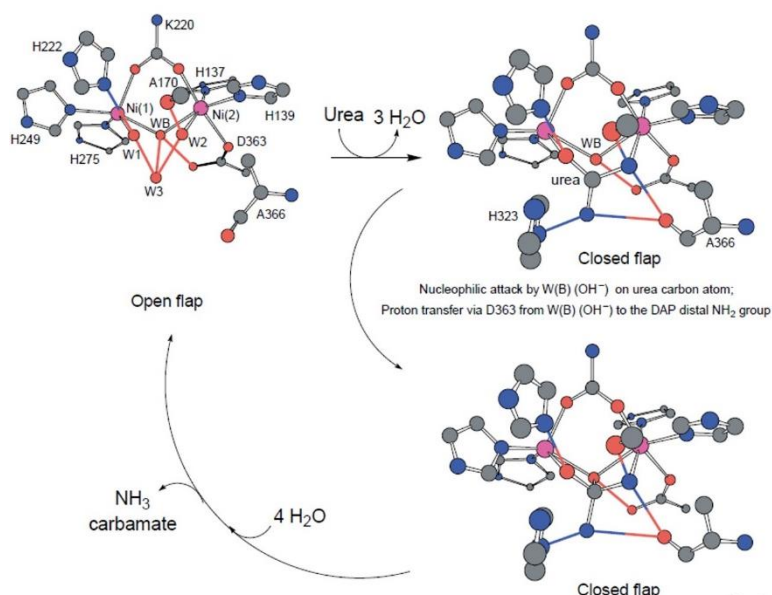
Σχήμα 24: Η δομή του ενεργού κέντρου της ουρεάσης (BAU) παρουσία του αναστολέα BME. Με κόκκινες γραμμές εμφανίζονται οι δεσμοί υδρογόνου.

Ένας ακόμη αναστολέας του ενζύμου είναι το διαμιδοφωσφορικό ιόν (DAP), που δρα ως γεφυρωτικός υποκαταστάτης. Πιο συγκεκριμένα, στα Ni1 και Ni2 ενώνονται ένα άτομο οξυγόνου και ένα άτομο αζώτου, αντίστοιχα, ενώ το δεύτερο οξυγόνο γεφυρώνει συμμετρικά τα δύο ιόντα με το δεύτερο άζωτο κατευθύνεται προς το εξωτερικό της κοιλότητας.²¹



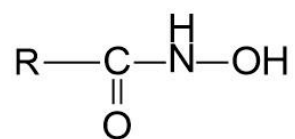
Σχήμα 25: Αναπαράσταση του DAP (αριστερά) και της δομής του ενεργού κέντρου της ουρεάσης BAU παρουσία του αναστολέα DAP (δεξιά). Με κόκκινες/μπλε γραμμές εμφανίζονται οι δεσμοί υδρογόνου.

Ο τρόπος συναρμογής του αναστολέα DAP, αποτέλεσε και την πρώτη αναφορά, το 1999 από τον Ciurli, του επικρατέστερου προτεινόμενου μηχανισμού δράσης του ενζύμου που αναφέρθηκε παραπάνω.

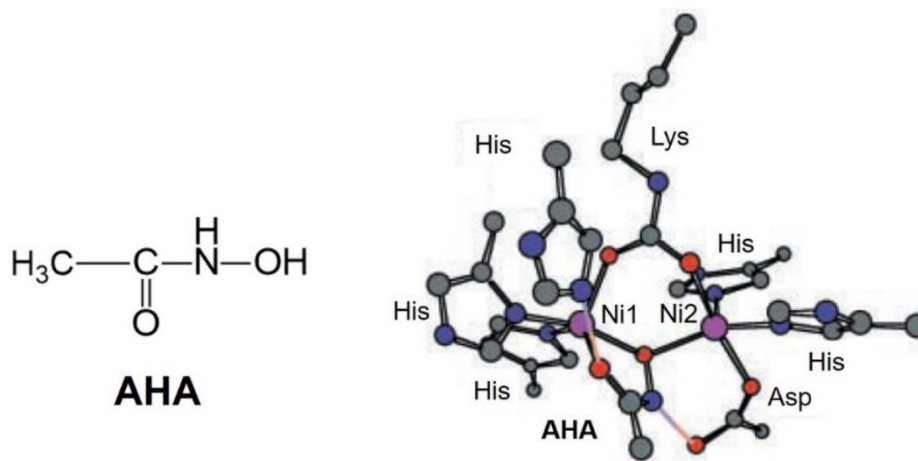


Σχήμα 26: Προτεινόμενος μηχανισμός λειτουργίας ουρεάσης (BPU) από τον Ciurli.

Άλλοι γνωστοί αναστολείς του ενζύμου είναι τα υδροξυαμικά οξέα, με γενικό τύπο:



(R= αρυλο- ή αλκυλο-ομάδα). Το 2000 λύθηκε κρυσταλλογραφικά η δομή του ενεργού κέντρου της ουρεάσης BPU παρουσία του αναστολέα ακετοϋδροξυαμικό οξύ (AHA) (Σχήμα 27).²² Από το παρακάτω σχήμα γίνεται φανερό ότι και ο αναστολέας AHA λειτουργεί ως γεφυρωτικός και χηλικός υποκαταστάτης (όπως η BME), καθώς μέσω του οξυγόνου της υδροξυλικής του ομάδας γεφυρώνει συμμετρικά τα δύο μεταλλικά κέντρα, ενώ μέσω του καρβονυλικού οξυγόνου εντάσσεται στη σφαίρα συναρμογής του Ni1.

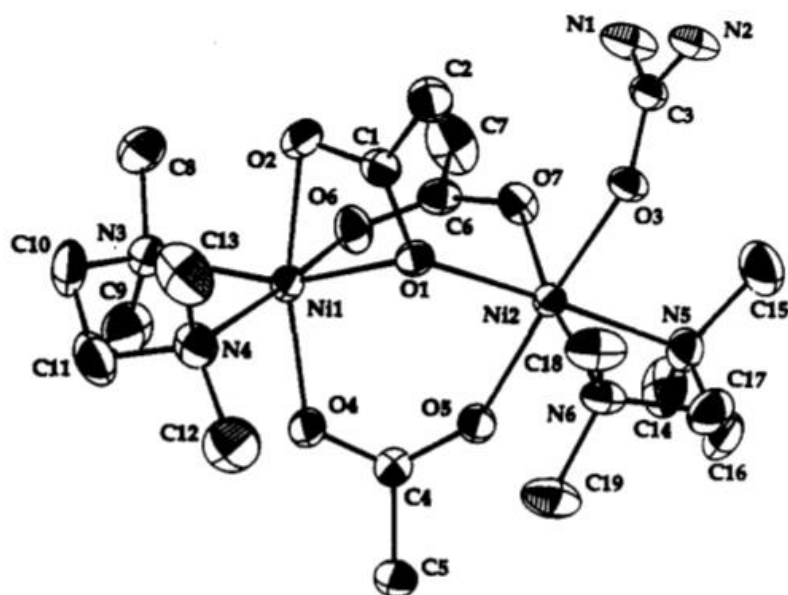


Σχήμα 27: Σχηματική αναπαράσταση του AHA (αριστερά) και η δομή του ενεργού κέντρου της ουρεάσης (BAU) παρουσία του αναστολέα AHA (δεξιά). Με κόκκινες/μπλε γραμμές εμφανίζονται οι δεσμοί υδρογόνου.

Κατά τη διάρκεια των μακροχρόνιων προσπαθειών κατανόησης της χημείας του ενεργού κέντρου της ουρεάσης, συντέθηκαν ορισμένες διπυρηνικές ενώσεις του νικελίου με στόχο την προσομοίωση του ενεργού κέντρου του ενζύμου. Η ομοιότητά τους με αυτό αφορά δομικά χαρακτηριστικά των σφαιρών ένταξης του διμεταλλικού πυρήνα καθώς και φασματοσκοπικές ιδιότητες. Ταυτόχρονα έγιναν και εξακολουθούν να γίνονται απόπειρες σύνθεσης τέτοιων διπυρηνικών ενώσεων-μοντέλων παρουσία κάποιου αναστολέα του ενζύμου της ουρεάσης.

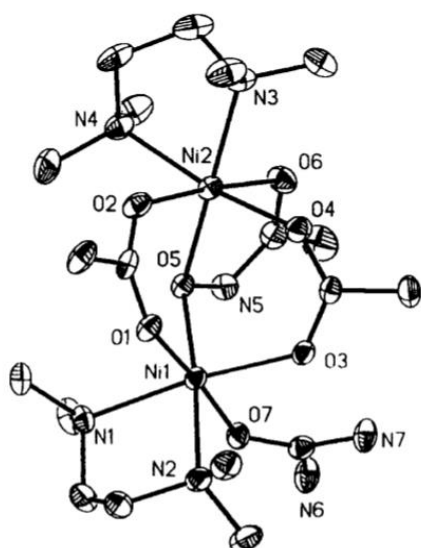
Ένα τέτοιο μοντέλο είναι το διπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Ni}_2(\text{OAc})_4(\text{tmen})_2(\text{H}_2\text{O})]$ το οποίο περιέχει μια γέφυρα H_2O και δύο ασετάτο γέφυρες. Επίσης υπάρχουν δυο τερματικοί

ασετάτο υποκαταστάτες και δύο χηλικά συναρμοσμένα μόρια tmen, ένα σε κάθε ιόν νικελίου. Από την αντίδραση της παραπάνω ένωσης με ουρία προέκυψε το σύμπλοκο $[\text{Ni}_2(\text{OAc})_3(\text{urea})(\text{tmen})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})$ **XVI**²³. Σε αυτό το σύμπλοκο τα δύο μεταλλικά κέντρα γεφυρώνονται με δύο $\eta^1: \eta^1: \mu$ και μια $\eta^2: \eta^1: \mu$ ασετάτο γέφυρες, ενώ η ουρία είναι μονοδοντικά ενταγμένη μέσω του ατόμου του οξυγόνου της στο Ni2. Τέλος οι σφαίρες ένταξης των δύο νικελίων συμπληρώνονται από δύο χηλικά συναρμοσμένα μόρια tmen.

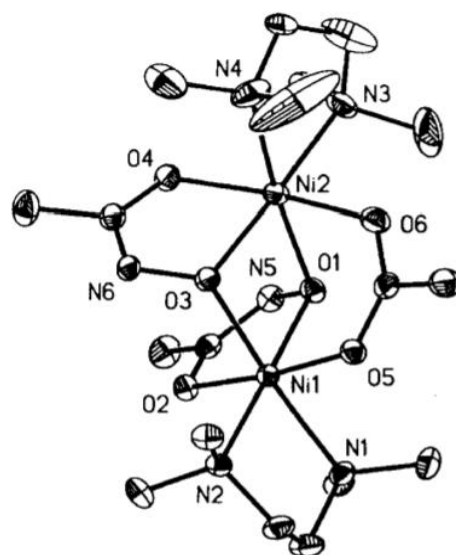


XVI

Περαιτέρω αντίδραση του **XVI** με ΑΗΑ οδήγησε στο σχηματισμό του συμπλόκου $[\text{Ni}_2(\text{OAc})_2(\text{urea})(\text{AA})(\text{tmen})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{OTf})$ **XVII**, ενώ απευθείας αντίδραση του $[\text{Ni}_2(\text{OAc})_4(\text{tmen})_2(\text{H}_2\text{O})]$ με ΑΗΑ οδήγησε στην απομόνωση του συμπλόκου $[\text{Ni}_2(\text{OAc})(\text{AA})_2(\text{tmen})_2](\text{OAc})$ **XVIII**²⁴.



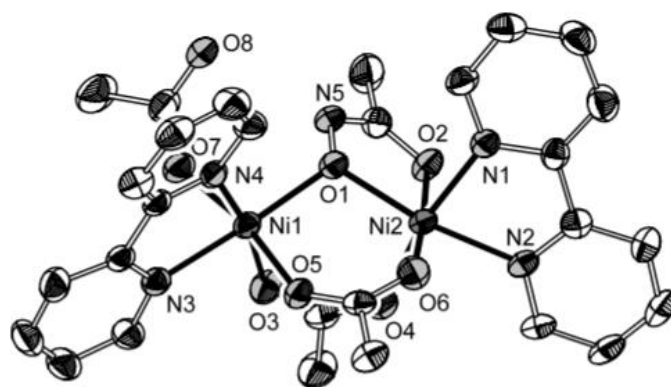
XVII



XVIII

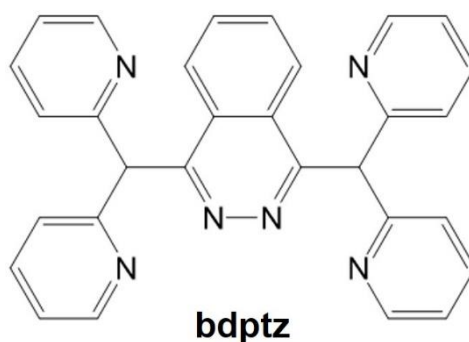
Στην πρώτη περίπτωση η $\eta^2: \eta^1$: μ ασετάτο γέφυρα έχει αντικατασταθεί από ένα $\eta^2: \eta^1$: μ ιόν AA^- , ενώ η ουρία είναι μονοδοντικά ενταγμένη μέσω του ατόμου του οξυγόνου στο Ni1. Στη δεύτερη περίπτωση παρατηρείται η αντικατάσταση ενός γεφυρωτικού OAc^- , του γεφυρωτικού μορίου H_2O και των δύο τερματικών ασετάτο υποκαταστατών από δύο γεφυρωτικά ιόντα AA^- , ενταγμένα με τον ίδιο τρόπο στο **XVII**. Από τις παραπάνω δομικές μελέτες εξάγεται το συμπέρασμα ότι ένα ανιόν AA^- μπορεί να αντικαταστήσει γεφυρωτικά OAc^- ή και γέφυρες H_2O .

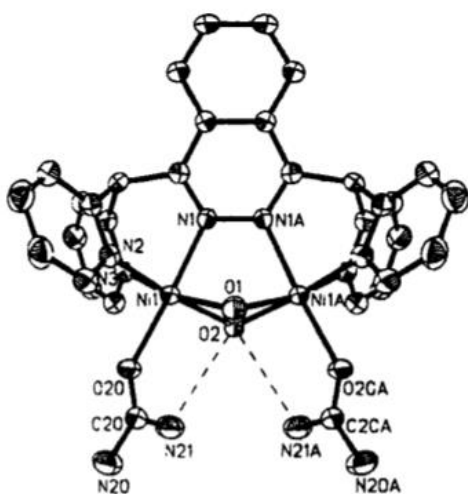
Μία άλλη ένωση η οποία έχει χαρακτηριστεί με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X είναι το σύμπλοκο $[Ni_2(OAc)_3(bpy)_2(AA)] \cdot EtOH$ **XIX**²⁵. Στο σύμπλοκο **XIX** τα δύο μεταλλικά κέντρα γεφυρώνονται από δύο $\eta^1: \eta^1$: μ ασετάτο γέφυρες και ένα $\eta^1: \eta^1$: μ ιόν AA^- . Η σφαίρα συναρμογής των δύο ιόντων νικελίου συμπληρώνεται από ένα μόριο bpy στο καθένα και ένα τερματικό ασετάτο ιόν στο Ni1.



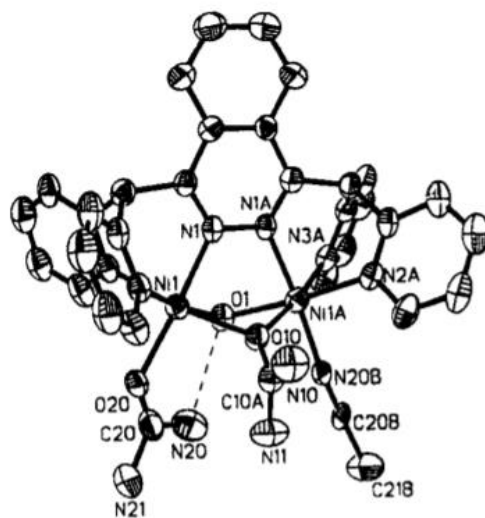
XIX

Δυο επίσης σύμπλοκα που μπορούν να χαρακτηριστούν ως δομικά μοντέλα του ενεργού κέντρου της ουρεάσης είναι τα σύμπλοκα $[\text{Ni}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{bdptz})(\text{urea})_2](\text{ClO}_4)_3$ **XX** και $[\text{Ni}_2(\text{OH})(\text{urea})_2(\text{bdptz})(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)_3$ **XXI**²⁶. Και στα δυο αυτά σύμπλοκα ο υποκαταστάτης γεφυρώνει τα δύο μεταλλικά κέντρα και συναρμόζεται χηλικά μέσω των πυριδικών αζώτων στα δύο ιόντα νικελίου. Στο σύμπλοκο **XX** τα δυο μεταλλικά κέντρα γεφυρώνονται επίσης από ένα μόριο H_2O και ένα ιόν υδροξειδίου, ενώ την σφαίρα ένταξης του εκάστοτε ιόντος νικελίου συμπληρώνει ένα τερματικό μόριο ουρίας, συναρμοσμένης από το καρβονυλικό της οξυγόνο. Αντίθετα, στο σύμπλοκο **XXI** τα δύο μεταλλικά κέντρα γεφυρώνονται από ένα ιόν υδροξειδίου και από ένα μόριο ουρίας, μέσω του καρβονυλικού της οξυγόνου, ενώ τη σφαίρα συναρμογής των δύο νικελίων συμπληρώνουν ένα τερματικό μόριο ακετονιτριλίου και ένα τερματικό μόριο ουρίας, συναρμοσμένης μέσω του καρβονυλικού της οξυγόνου.



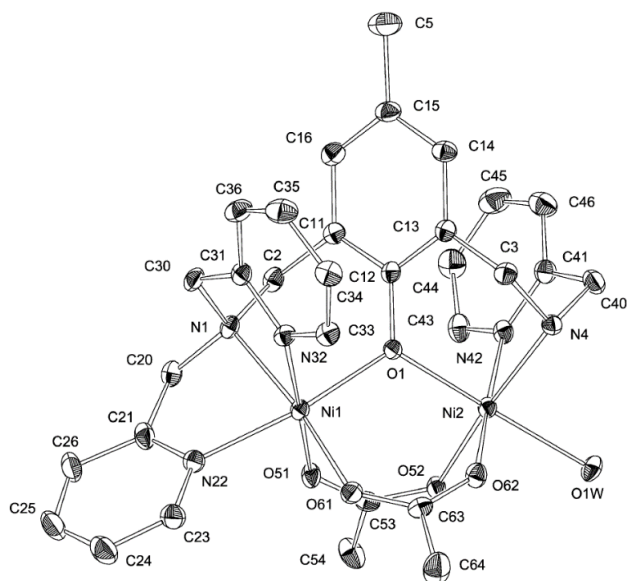


XX



XXI

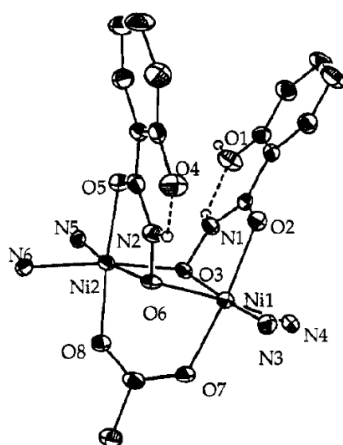
Ένα πρόσφατο μοντέλο του ενεργού κέντρου της ουρεάσης αποτελεί η διπυρηνική ένωση νικελίου $[\text{Ni}_2(\text{L})(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ **XXII**²⁷. Στο σύμπλοκο **XXII** ο υποκαταστάτης HL παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον καθώς αφήνει μια «ελεύθερη» θέση ένταξης στο Ni2, η οποία μπορεί να καταληφθεί από έναν ευκίνητο υποκαταστάτη (στην περίπτωση αυτή το μόριο νερού) το οποίο μπορεί να αντικατασταθεί σχετικά εύκολα από το υπόστρωμα. Τα δύο μεταλλικά κέντρα γεφυρώνονται από το φαινολικό άτομο οξυγόνου του αποπρωτονιωμένου υποκαταστάτη L⁻ και από δύο η¹: η¹: μ ασετάτο γέφυρες. Η σφαίρα συναρμογής του Ni1 συμπληρώνεται από τα τρία άτομα αζώτου του υποκαταστάτη, ενώ του Ni2 από δύο άτομα αζώτου του υποκαταστάτη και ένα τερματικό μόριο νερού.



XXII

Τέλος, το διπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Ni}_2(\text{HSHA})(\text{H}_2\text{SHA})(\text{pyr})_4(\text{OAc})]$ **XXIII**²⁸ είναι το μοναδικό σύμπλοκο νικελίου το οποίο έχει χαρακτηριστεί κρυσταλλογραφικώς και φέρει τον αναστολέα salicylhydroxamic acid (H_3SHA).

Τα δύο μεταλλικά κέντρα γεφυρώνονται από μία $\eta^1: \eta^1$: μασετάτο γέφυρα και τα δύο υδροξαμικά οξυγόνα των αναστολέων. Κάθε αναστολέας μέσω του κετονικού και του υδροξαμικού του οξυγόνου συναρμόζεται χηλικά στο κάθε μεταλλικό κέντρο νικελίου σχηματίζοντας έναν πενταμελή δακτύλιο, ενώ τη σφαίρα συναρμογής του κάθε Ni^{II} συμπληρώνουν δύο μόρια πυριδίνης.

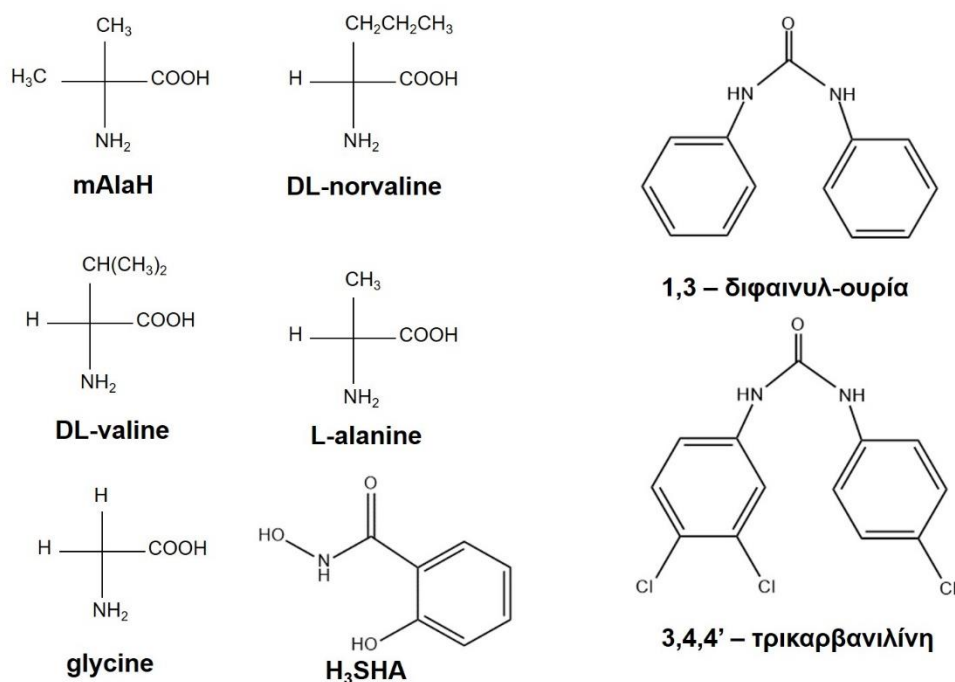


XXIII

II. ΣΤΟΧΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο στόχος της παρούσας Εργασίας ήταν η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός συμπλόκων Ni(II) με βιολογικό ενδιαφέρον. Όπως ήδη αναφέρθηκε στην Εισαγωγή, η χημεία των συμπλόκων Ni(II) παρουσιάζει τεράστιο ενδιαφέρον εξαιτίας της παρουσίας τους στο ενεργό κέντρο διαφόρων ενζύμων με το ενεργό κέντρο της ουρεάσης να εμφανίζει τεράστιο ενδιαφέρον εξαιτίας της παρουσίας ενός διπυρηνικού συμπλόκου Ni(II) σε αυτό. Συνεπώς, ο σκοπός της Εργασίας ήταν διπλός: 1) η σύνθεση συμπλόκων Ni^{II} με βιολογικούς υποκαταστάτες, όπως αμινοξέα, και 2) η σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη διπυρηνικών συμπλόκων Ni(II) τα οποία θα μπορούσαν να λειτουργήσουν ως δομικά ή/και λειτουργικά μοντέλα του ενεργού κέντρου της ουρεάσης.

Αναφορικά με τον πρώτο στόχο, χρησιμοποιήθηκαν ως υποκαταστάτες με βιολογικό ενδιαφέρον διάφορα αμινοξέα, ενώ αναφορικά με το δεύτερο στόχο χρησιμοποιήθηκαν αμινοξέα, διάφορες ουρίες και αναστολείς του ενζύμου ουρεάση (Σχήμα 28).



Σχήμα 28: Υποκαταστάτες με βιολογικό ενδιαφέρον οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της Εργασίας.

III. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

A. Αντιδραστήρια

Τα άλατα του Ni(II) που χρησιμοποιήθηκαν ως αρχικά αντιδραστήρια, η en, οι διάφορες ουρίες και τα αμινοξέα που χρησιμοποιήθηκαν ελήφθησαν από την εταιρεία Alfa-Aesar.

Ο αναστολέας της ουρέασης (H₃SHA), η tmen, η σαλικυλική αλδεΐδη, η 5-βρωμοσαλικυλική αλδεΐδη και οι οργανικοί διαλύτες προήλθαν από την εταιρεία Sigma-Aldrich.

B. Παρασκευή των Συμπλόκων

[Ni(mAla)]_{2n} (1)

Σε 15ml MeOH/H₂O (σε αναλογία 3:1) διαλύθηκαν NiCl₂·6H₂O (238 mg, 1 mmol), mAlaH (206 mg, 2 mmol) και tmen (116 mg, 1 mmol) παρουσία βάσης NEt₃ (~2 mmol). Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο (Parr) αποτελούμενο από τeflόν και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 110 °C για 12 ώρες. Εν συνεχεία, το διάλυμα αφέθηκε να επανέλθει σταδιακά σε θερμοκρασία δωματίου, διηθήθηκε και αφέθηκε σε ηρεμία προς εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Γαλάζιοι καλοσχηματισμένοι κρύσταλλοι [Ni(mAla)₂]_{2n} (1) σχηματίστηκαν μετά από ~2 ημέρες, σε απόδοση 30%. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκαν με Et₂O (10 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα.

[Ni₂L¹₂(MeOH)₂]_{2n} (glycine: 2, L-alanine: 3)

Σε 15ml MeOH διαλύθηκαν Ni(OAc)₂·4H₂O (249 mg, 1 mmol), το αντίστοιχο αμινοξύ (1 mmol) και σαλικυλική αλδεΐδη (122mg, 1mmol). Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο (Parr) αποτελούμενο από τeflόν και τοποθετήθηκε σε φούρνο

στους 110 °C για 12 ώρες. Εν συνεχεία, το διάλυμα αφέθηκε να επανέλθει σταδιακά σε θερμοκρασία δωματίου, διηθήθηκε και αφέθηκε σε ηρεμία προς εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Πράσινοι καλοσχηματισμένοι κρύσταλλοι $[\text{Ni}_2\text{L}^1_2(\text{MeOH})_2]_{2n}$ (glycine: **2**, L-alanine: **3**) σχηματίστηκαν μετά από ~4 ημέρες και για τις δύο ενώσεις, σε απόδοση 30%. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκαν με Et_2O (10 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα.

$[\text{Ni}_2\text{L}^1_2(\text{MeOH})_4]$ (mAlaH: **4, DL-valine: **5**, DL-norvaline: **6**)**

Σε 15ml MeOH διαλύθηκαν $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (249 mg, 1 mmol), το αντίστοιχο αμινοξύ (1 mmol) και σαλικυλική αλδεΐδη (122mg, 1mmol). Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο (Parr) αποτελούμενο από τεφλόν και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 110 °C για 12 ώρες. Εν συνεχεία, το διάλυμα αφέθηκε να επανέλθει σταδιακά σε θερμοκρασία δωματίου, διηθήθηκε και αφέθηκε σε ηρεμία προς εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Πράσινοι καλοσχηματισμένοι κρύσταλλοι $[\text{Ni}_2\text{L}^1_2(\text{MeOH})_4]$ (mAlaH: **4**, DL-valine: **5**, DL-norvaline: **6**) σχηματίστηκαν μετά από ~4 ημέρες και για τις τρεις ενώσεις, σε απόδοση 45% για την **4** και 30% για τις **5** και **6**. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκαν με Et_2O (10 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα.

$[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{SHA})_2(\text{tmen})_2(\text{OAc})]$ (7**)**

Σε 15ml MeOH διαλύθηκαν $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (249 mg, 1 mmol), H_3SHA (153 mg, 1 mmol), tmen (232 mg, 2 mmol) και ουρία (60 mg, 1 mmol) παρουσία βάσης NEt_3 (~2 mmol). Το διάλυμα αφέθηκε προς ανάδευση για ~30' αποκτώντας σκούρο πράσινο χρώμα. Στη συνέχεια ακολούθησε διήθηση και αφέθηκε σε ηρεμία προς εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Πράσινοι καλοσχηματισμένοι κρύσταλλοι $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{SHA})_2(\text{tmen})_2(\text{OAc})]$ (**7**) σχηματίστηκαν μετά από ~3 ημέρες, σε απόδοση 30%. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκαν με Et_2O (2 x 5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα.

[Ni₂(H₂SHA)₂(tmen)₂(salicylate)](NO₃)·MeOH (8)

Σε 15ml MeOH διαλύθηκαν Ni(NO₃)₂·6H₂O (291 mg, 1 mmol), H₃SHA (153 mg, 1 mmol), tmen (232 mg, 2 mmol) και ουρία (60 mg, 1 mmol). Το διάλυμα αφέθηκε προς ανάδευση για ~30' αποκτώντας σκούρο πράσινο χρώμα. Στη συνέχεια ακολούθησε διήθηση και αφέθηκε σε ηρεμία προς εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Πράσινοι καλοσχηματισμένοι κρύσταλλοι [Ni₂(H₂SHA)₂(tmen)₂(salicylate)](NO₃)·MeOH (8) σχηματίστηκαν μετά από ~3 ημέρες, σε απόδοση 30%. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκαν με Et₂O (2 x 5 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα.

[Ni₂L¹₂(aniline)₂(MeOH)₂] (9)

Σε 15ml MeOH προστέθηκε το σύμπλοκο 4 (656 mg, 1 mmol) και 1,3-διφαινυλ-ουρία (212 mg, 1 mmol). Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο (Parr) αποτελούμενο από τεφλόν και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 110 °C για 12 ώρες. Εν συνεχεία, το διάλυμα αφέθηκε να επανέλθει σταδιακά σε θερμοκρασία δωματίου, διηθήθηκε και αφέθηκε σε ηρεμία προς εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Μπλε καλοσχηματισμένοι κρύσταλλοι [Ni₂L¹₂(aniline)₂(MeOH)₂] (9) σχηματίστηκαν μετά από ~4 ημέρες, σε απόδοση 40%. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκαν με Et₂O (10 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα.

[Ni₂L¹₂(4-chloroaniline)₂(MeOH)₂] (10)

Σε 15ml MeOH προστέθηκε το σύμπλοκο 4 (656 mg, 1 mmol) 3,4,4'-τρικαρβανιλίνη (212 mg, 1 mmol). Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο (Parr) αποτελούμενο από τεφλόν και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 110 °C για 12 ώρες. Εν συνεχεία, το διάλυμα αφέθηκε να επανέλθει σταδιακά σε θερμοκρασία δωματίου, διηθήθηκε και αφέθηκε σε ηρεμία προς εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Μπλε καλοσχηματισμένοι κρύσταλλοι [Ni₂L¹₂(4-chloroaniline)₂(MeOH)₂] (10) σχηματίστηκαν μετά από ~4 ημέρες, σε απόδοση 40%. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με

διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκαν με Et₂O (10 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα.

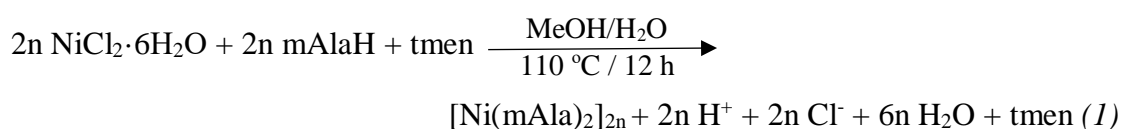
[Ni₂L²₂(aniline)₂(MeOH)₂] (11)

Σε 15ml MeOH διαλύθηκαν Ni(OAc)₂·4H₂O (249 mg, 1 mmol), mAlaH (103 mg, 1 mmol), 5-βρωμο-σαλικυλική αλδεΰδη (122 mg, 1 mmol) και 1,3-διφαινυλ-ουρία (212 mg, 1 mmol). Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο δοχείο (Parr) αποτελούμενο από τεφλόν και τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 110 °C για 12 ώρες. Εν συνεχεία, το διάλυμα αφέθηκε να επανέλθει σταδιακά σε θερμοκρασία δωματίου, διηθήθηκε και αφέθηκε σε ηρεμία προς εξάτμιση σε θερμοκρασία δωματίου. Μπλε καλοσχηματισμένοι κρύσταλλοι [Ni₂L²₂(aniline)₂(MeOH)₂] (**11**) σχηματίστηκαν μετά από ~4 ημέρες, σε απόδοση 35%. Οι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με διήθηση υπό κενό, εκπλύθηκαν με Et₂O (10 ml) και αφέθηκαν προς ξήρανση στον αέρα.

IV. ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

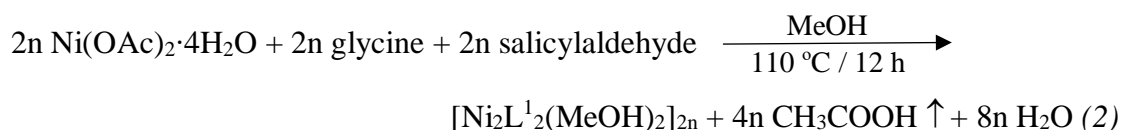
A. Συνθετική Προσέγγιση

Το συνθετικό σύστημα που αρχικά αποφασίσαμε να μελετήσουμε ήταν το δυαδικό σύστημα $\{\text{Ni}^{\text{II}}/\text{AA}\}$ (AA: αμινοξέα) με στόχο τη σύνθεση συμπλόκων Ni^{II} με βιολογικά ενδιαφέροντες υποκαταστάτες. Δυστυχώς, δεν καταφέραμε να απομονώσουμε κάποιο κρυσταλλικό προϊόν από το παραπάνω σύστημα αντιδράσεων, παρά το γεγονός ότι πραγματοποιήθηκε πληθώρα αντιδράσεων, αλλάζοντας όλες τις επιμέρους συνθετικές συνθήκες του συστήματος (χρόνος αντίδρασης, αναλογίες αντίδρασης, θερμοκρασία-πίεση). Έτσι στραφήκαμε στο τριαδικό σύστημα $\{\text{Ni}^{\text{II}}/\text{AA}/\text{chelates}\}$ (AA: αμινοξέα, chelates: en, tmen) ελπίζοντας ότι η παρουσία των χηλικών υποκαταστατών θα οδηγούσε στη σταθεροποίηση των προϊόντων, καθώς είναι γνωστή η σταθερότητα συμπλόκων τα οποία περιέχουν χηλικούς υποκαταστάτες. Πράγματι, από την αντίδραση $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mAlaH, και tmen σε διαλύτη MeOH/H₂O (3:1), παρουσία βάσης και κάτω από διαλυτοθερμικές συνθήκες, καταφέραμε να απομονώσουμε το πολυμερές $[\text{Ni}(\text{mAla})_2]_{2n}$ (**1**) σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση 1:



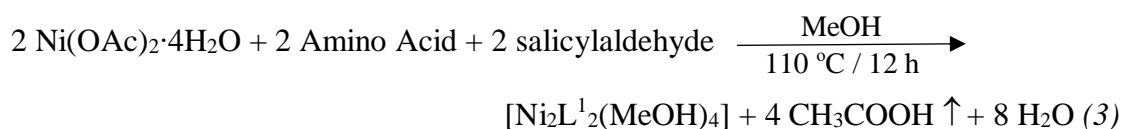
1

Στη συνέχεια τα αντιδραστήρια en και tmen αντικαταστάθηκαν από τη σαλικυλική αλδεΐδη και μελετήθηκε το τριαδικό σύστημα $\{\text{Ni}^{\text{II}}/\text{AA}/\text{sal}\}$, ελπίζοντας ότι η παρουσία της σαλικυλικής αλδεΐδης θα οδηγούσε στη δημιουργία βάσεων Schiff με τα αμινοξέα και τη σταθεροποίηση των προϊόντων. Πράγματι, από την αντίδραση $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, glycine και salicylaldehyde σε διαλύτη MeOH, κάτω από διαλυτοθερμικές συνθήκες, καταφέραμε να απομονώσουμε το πολυμερές $[\text{Ni}_2\text{L}^1_2(\text{MeOH})_2]_{2n}$ (**2**), σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση 2:



2

Με την επίλυση της κρυσταλλικής δομής του **2** επιβεβαιώσαμε ότι όντως η χρήση της salicylaldehyde οδήγησε στο σχηματισμό της βάσης Schiff με το αμινοξύ, L. Ισοδομικό προϊόν με το **2** απομονώθηκε όταν το αμινοξύ που προστέθηκε στην αντίδρασή ήταν L-alanine (**3**). Ωστόσο προς έκπληξή μας, η αντικατάσταση του αμινοξέος L-alanine από mAlaH, DL-valine και DL-norvaline οδήγησε στη σύνθεση μίας νέας οικογένειας διπυρηνικών συμπλόκων (mAlaH: **4**, DL-valine: **5** και DL-norvaline: **6**), η οποία περιγράφεται από τη στοιχειομετρική εξίσωση 3.



4, 5, 6

Αρχικά θεωρήσαμε ότι η αλλαγή της ταυτότητας των προϊόντων (από πολυμερή σε διπυρηνικά σύμπλοκα) οφείλεται στη διαφορετική τιμή pK_a των αμινοξέων που χρησιμοποιήθηκαν, ωστόσο το μικρό εύρος των τιμών αυτών (2.32 – 2.36) αποκλείει την αρχική μας θεώρηση (Πίνακας 4).

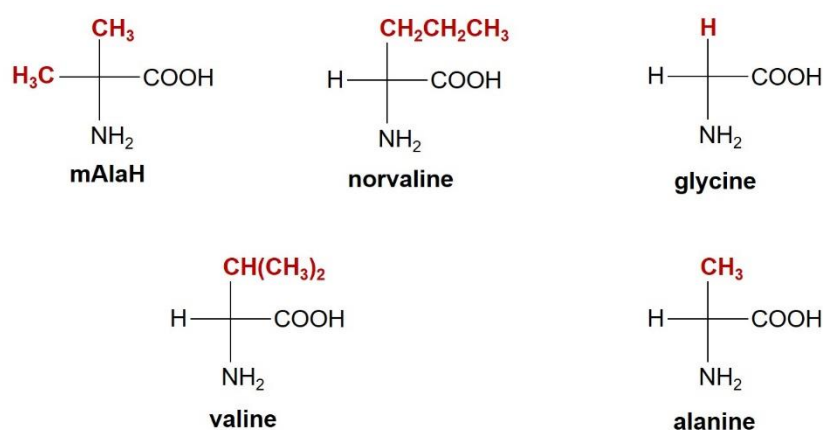
Πίνακας 4: Τιμές pK_a για τα αμινοξέα gly, ala, mAlaH, val και norvaline.

Αμινοξύ	Τιμή pK_a
glycine	2.34
alanine	2.34
2-methyl-alanine	2.36
valine	2.32
norvaline	2.36

Επομένως, υποθέτουμε ότι πιθανόν ο επικρατέστερος λόγος για την αλλαγή της ταυτότητας των προϊόντων ίσως είναι οι διαφορετικές στερεοχημικές παρεμποδίσεις που φέρουν τα διάφορα αμινοξέα. Στα τρία διπυρηνικά σύμπλοκα **4**, **5** και **6** η καρβοξυλική ομάδα του αμινοξέος συναρμόζεται μονοδοντικά στο μεταλλικό ιόν, ενώ

στα πολυμερή ένταξης **2** και **3** η καρβοξυλική ομάδα εντάσσεται διδοντικά γεφυρώνοντας τα μεταλλικά ιόντα «γειτονικών συμπλόκων», προκαλώντας με αυτόν τον τρόπο τον πολυμερισμό που παρατηρείται.

Παρατηρώντας τη δομή των αμινοξέων που χρησιμοποιήθηκαν (Σχήμα 29), διαπιστώνουμε πως αυτά με τις λιγότερο ογκώδεις πλευρικές ομάδες είναι αυτά τα οποία οδηγούν στο σχηματισμό των πολυμερών ένταξης. Συνεπώς εικάζουμε ότι οι μικρότερες στερικές παρεμποδίσεις επιτρέπουν στο γειτονικό ιόν νικελίου να συναρμοστεί στο ελεύθερο άτομο οξυγόνου της καρβοξυλικής ομάδας του διπυρηνικού συμπλόκου.

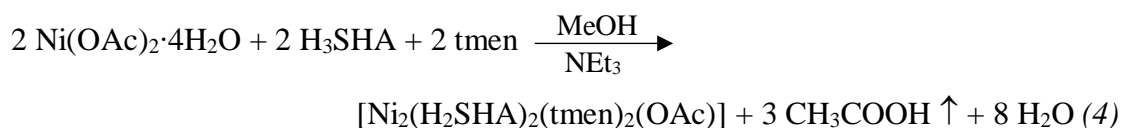


Σχήμα 29: Δομές των αμινοξέων που χρησιμοποιήθηκαν.

Τα διπυρηνικά σύμπλοκα **4**, **5** και **6** μπορούν να θεωρηθούν ως δομικά μοντέλα του ενεργού κέντρου της ουρεάσης (βλ. παρακάτω).

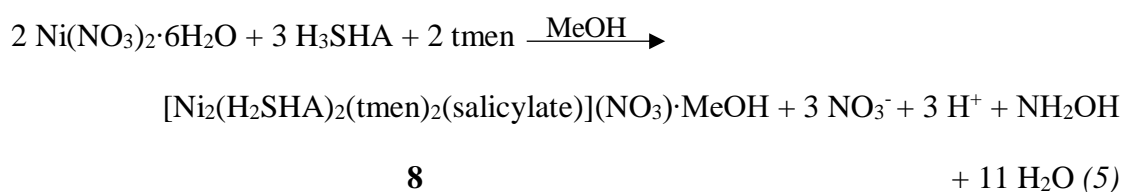
Επόμενος στόχος ήταν η απομόνωση συμπλόκων του νικελίου που να φέρουν ως υποκαταστάτη το σαλικυλικό υδροξυαμικό οξύ (H_3SHA) το οποίο αποτελεί αναστολέα της ουρεάσης, για να μοντελοποιήσουμε τον τρόπο ένταξης του αναστολέα στο ενεργό κέντρο του ενζύμου. Το συνθετικό σύστημα που αρχικά επιλέξαμε να διερευνήσουμε ήταν το τριαδικό σύστημα $\{\text{Ni}^{\text{II}}/\text{H}_3\text{SHA}/\text{chelates}\}$ (chelates: en, tmen) ελπίζοντας ότι η παρουσία των χηλικών υποκαταστατών θα οδηγούσε στο «μπλοκάρισμα» δύο θέσεων ένταξης ανά μεταλλικό ιόν, αποτρέποντας έτσι τον πολυμερισμό ή τον σχηματισμό πολυπυρηνικών συμπλόκων. Κατά την αντίδραση $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, H_3SHA και tmen σε διαλύτη MeOH, παρουσία βάσης NEt_3 , καταφέραμε να

απομονώσουμε το διπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{SHA})_2(\text{tmen})_2(\text{OAc})]$ (**7**), σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση 4:



7

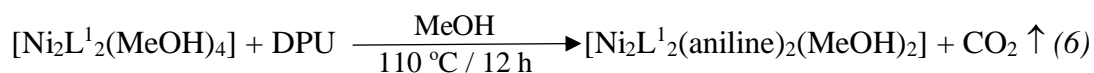
Αντικαθιστώντας στην παραπάνω αντίδραση το άλας νικελίου με $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και πραγματοποιώντας την αντίδραση απουσία βάσης, καταφέραμε να απομονώσουμε το διπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{SHA})_2(\text{tmen})_2(\text{salicylate})]$ (**8**), σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση 5:



8

Με την επίλυση της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου **8** (βλ. παρακάτω), παρατηρήσαμε τη γεφύρωση των δύο μεταλλικών κέντρων μέσω της καρβοξυλομάδας ενός σαλικυλικού οξέος, το οποίο όμως δεν είχε προστεθεί στην αρχική αντίδραση, και σχηματίστηκε μέσω της υδρόλυσης ποσότητας του σαλικυλικού υδροξαμικού οξέος, όπως έχει παρατηρηθεί και προηγουμένως στη βιβλιογραφία.²⁹

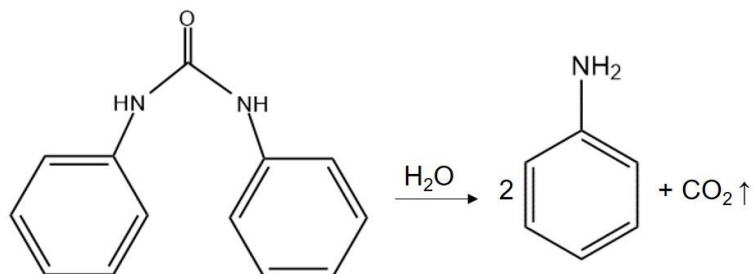
Τελευταίο μας βήμα ήταν η μελέτη της δραστηριότητας των διπυρηνικών συμπλόκων που απομονώθηκαν με διάφορα υποστρώματα ουρίας. Έτσι, από την αντίδραση του **4** με 1,3-διφαινυλ-ουρία (DPU) σε διαλύτη MeOH, κάτω από διαλυτοθερμικές συνθήκες, απομονώθηκε το διπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Ni}_2\text{L}^1_2(\text{aniline})_2(\text{MeOH})_2]$ (**9**), σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση 6:



9

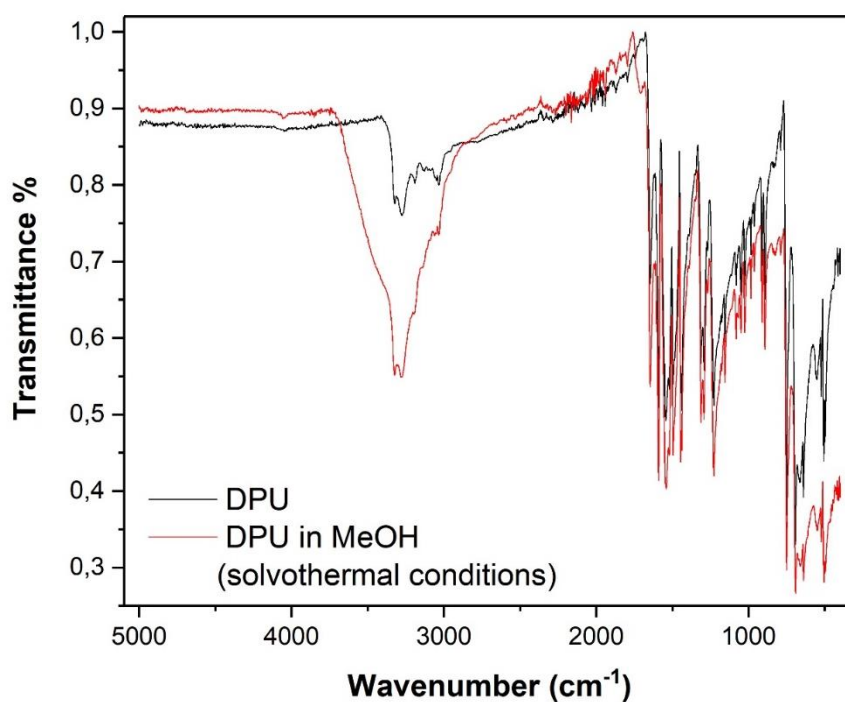
Με την επίλυση της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου **9** διαπιστώσαμε προς μεγάλη μας έκπληξη και χαρά ότι το σύμπλοκο **9** φέρει ως υποκαταστάτη δυο μόρια ανιλίνης, τα οποία αποτελούν το προϊόν υδρόλυσης της DPU. Συγκεκριμένα, σε κάθε μεταλλικό κέντρο νικελίου, ένα τερματικό μόριο μεθανόλης του αρχικού διπυρηνικού συμπλόκου

4 έχει αντικατασταθεί από ένα μόριο ανιλίνης (PhNH₂). Υποθέτουμε λοιπόν ότι η διφαινυλοουρία που προστέθηκε στην αντίδραση υδrolύθηκε παρουσία του συμπλόκου **4** προς ανιλίνη (Σχήμα 30), η οποία στη συνέχεια συναρμόστηκε στο σύμπλοκο.



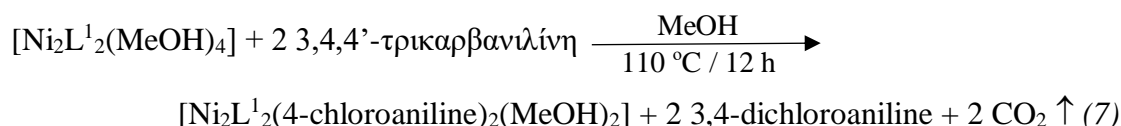
Σχήμα 30: Υδρόλυση της DPU.

Για να ελέγξουμε αν το σύμπλοκο **4** λαμβάνει μέρος στην υδρόλυση του υποστρώματος DPU, επαναλάβουμε την αντίδραση απουσία του. Έτσι, προσθέσαμε DPU σε MeOH, και τοποθετήσαμε το αυτόκλειστο δοχείο στους 110 °C για 12 ώρες, οδηγώντας στο σχηματισμό κρυσταλλικού προϊόντος το οποίο ταυτοποιήθηκε μέσω IR φασματοσκοπίας ως το αρχικό αντιδραστήριο DPU (Σχήμα 31). Αυτό λοιπόν μας οδήγησε στο συμπέρασμα ότι το διπυρηνικό σύμπλοκο **4** είναι αποκλειστικά υπεύθυνο για την υδρόλυση της DPU και την παραγωγή ανιλίνης στην αντίδραση 5.



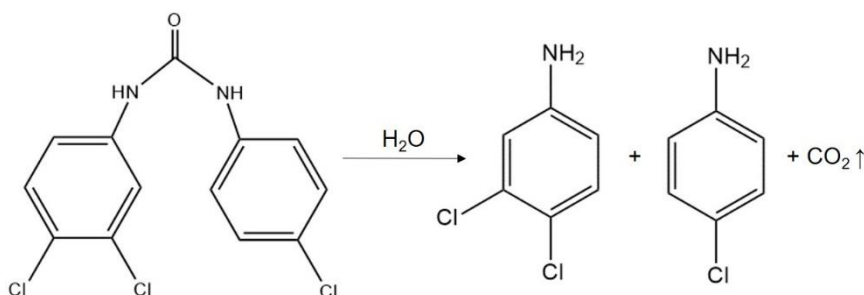
Σχήμα 31: Συγκριτικό φάσμα IR του υποκαταστάτη DPU και της κρυσταλλωμένης DPU.

Για να διαπιστώσουμε την ικανότητα υδρόλυσης του συμπλόκου **4** και άλλων υποστρωμάτων ουρίας, μελετήσαμε αντίστοιχες αντιδράσεις με διάφορες ουρίες. Έτσι, αντικαθιστώντας την DPU με 3,4,4'-τρικαρβανιλίνη και πραγματοποιώντας την αντίστοιχη αντίδραση, καταφέραμε να απομονώσουμε το ανάλογο διπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Ni}_2\text{L}^1_2(4\text{-chloroaniline})_2(\text{MeOH})_2]$ (**10**), σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση 7.



10

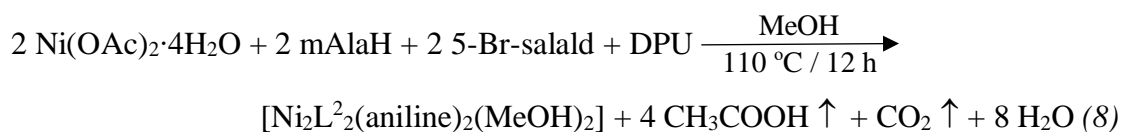
Με την επίλυση της κρυσταλλικής δομής του συμπλόκου **10** διαπιστώσαμε ξανά πως έλαβε χώρα υδρόλυση του υποστρώματος ουρίας το οποίο χρησιμοποιήθηκε στην αντίδραση. Ξανά, όπως στην περίπτωση του συμπλόκου **9**, σε κάθε μεταλλικό κέντρο, ένα τερματικό μόριο μεθανόλης έχει αντικατασταθεί από ένα μόριο 4-χλωρο-ανιλίνης, το οποίο αποτελεί προϊόν υδρόλυσης της τρικαρβανιλίνης (Σχήμα 32).



Σχήμα 32: Υδρόλυση της 3,4,4'-τρικαρβανιλίνης.

Εν συνεχεία θελήσαμε να διερευνήσουμε αν η υδρόλυση που παρατηρούμε να λαμβάνει χώρα επηρεάζεται από τη φύση της βάσης Schiff του διπυρηνικού συμπλόκου. Σε αυτό το σημείο θα θέλαμε να προσθέσουμε ότι το σύμπλοκο **9** απομονώνεται και *in situ* όταν πραγματοποιούμε την αντίδραση $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *mAlaH*, σαλικυλική αλδεΐδη και 1,3-διαφαινυλ-ουρία σε διαλύτη MeOH, κάτω από διαλυτοθερμικές συνθήκες. Λόγω του ότι μέχρι τώρα δεν έχουμε καταφέρει να απομονώσουμε κάποιο αντίστοιχο διπυρηνικό σύμπλοκο Ni^{II} με κάποια υποκατεστημένη σαλικυλική αλδεΐδη, πραγματοποιήσαμε τις αντιδράσεις με τους διαφορετικούς υποκαταστάτες σαλικυλικής αλδεΐδης *in situ*. Έτσι, από την αντίδραση

Ni(OAc)₂·4H₂O, mAlaH, 5-βρομο-σαλικυλική αλδεΰδη και DPU σε διαλύτη MeOH, κάτω από διαλυτοθερμικές συνθήκες, απομονώθηκε το διπυρηνικό σύμπλοκο [Ni₂L²₂(aniline)₂(MeOH)₂] (**11**), σύμφωνα με τη στοιχειομετρική εξίσωση 8:

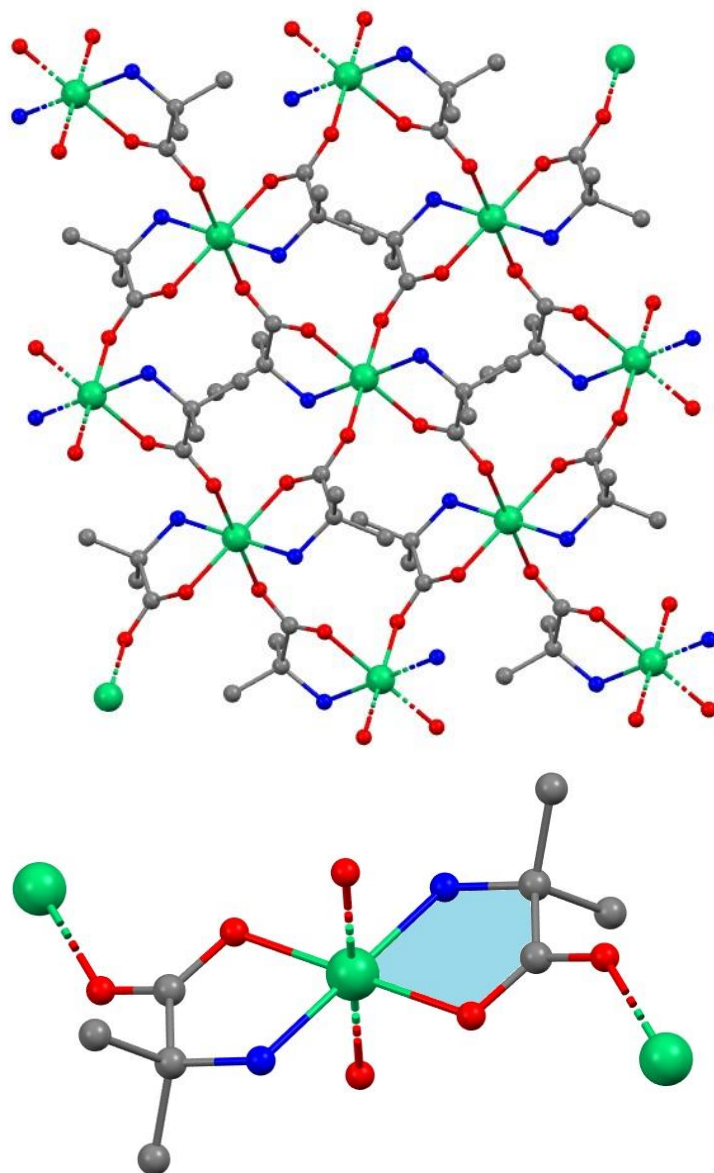


11

B. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΟΜΩΝ

[Ni(mAla)₂]_{2n} (**1**)

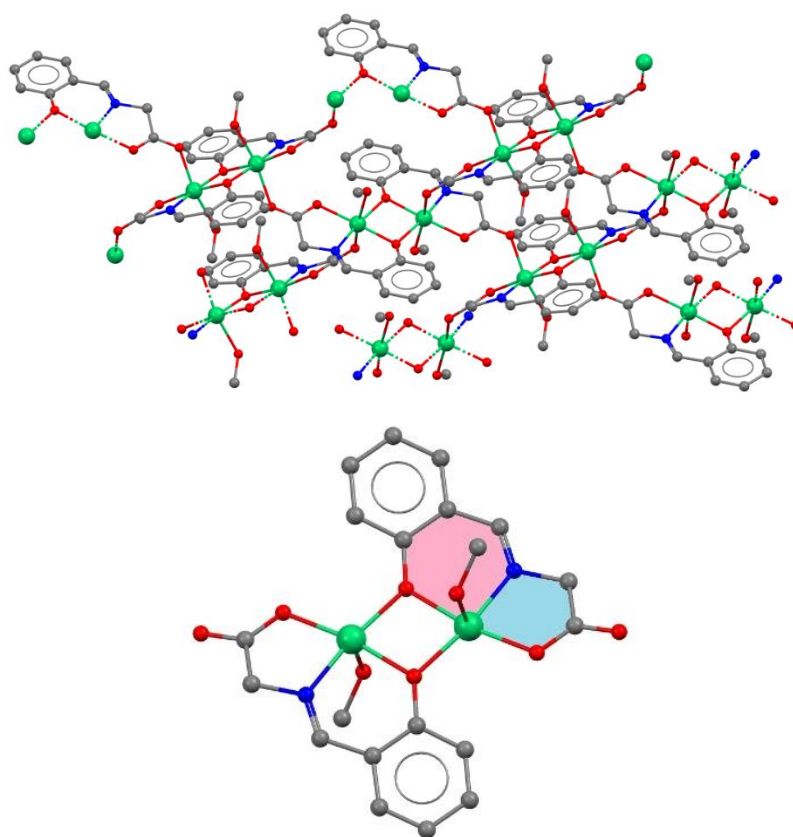
Η μοριακή δομή του συμπλόκου **1** παρουσιάζεται στο Σχήμα 33, ενώ επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις και γωνίες δίνονται στον Πίνακα 6. Το σύμπλοκο κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου συμμετρίας P2₁/c και η βασική επαναλαμβανόμενη μονάδα του αποτελείται από το μονοπυρηνικό σύμπλοκο [Ni(mAla)₂]. Σε κάθε επαναλαμβανόμενη μονάδα, υπάρχουν δυο αποπρωτονωμένοι υποκαταστάτες mAla⁻, οι οποίοι σχηματίζουν έκαστος έναν πενταμελή χηλικό δακτύλιο με το κεντρικό μεταλλοϊόν, μέσω του αμινικού ατόμου αζώτου και ενός εκ των οξυγόνων της καρβοξυλομάδας. Το δεύτερο οξυγόνο της καρβοξυλομάδας του κάθε mAla υποκαταστάτη είναι υπεύθυνο για την ένταξη σε μεταλλικό κέντρο το οποίο ανήκει σε γειτονική μονάδα [Ni(mAla)₂], οδηγώντας στο σχηματισμό του 2D-πολυμερούς ένταξης στο επίπεδο *bc*. Ο μονοανιονικός υποκαταστάτης mAla⁻ εντάσσεται με τρόπο 2.111 (Harris notation).³⁰ Κάθε μεταλλικό κέντρο Ni^{II} είναι εξα-ενταγμένο υιοθετώντας οκταεδρική γεωμετρία, ενώ η απόσταση μεταξύ γειτονικών κέντρων Ni^{II} είναι ~ 5.7 Å. Τέλος, στο κρυσταλλικό πλέγμα γειτονικά φύλλα του **1** απέχουν ~ 7.7 Å και είναι διευθετημένα με head-to-head τρόπο στον άξονα *a*.



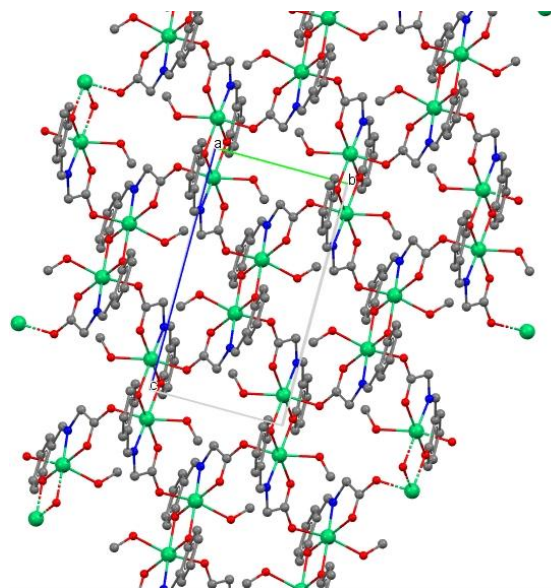
Σχήμα 33: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **1** (πάνω) και η βασική μονάδα του πολυμερούς (κάτω), με σκιασμένο τον πενταμελή (γαλάζιο) χηλικό δακτύλιο. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Ni = πράσινο, O = κόκκινο, N = μπλε, C = γκρι.

$[\text{Ni}_2\text{L}^1_2(\text{MeOH})_2]_{2n}$. (glycine: **2**, L-alanine: **3**)

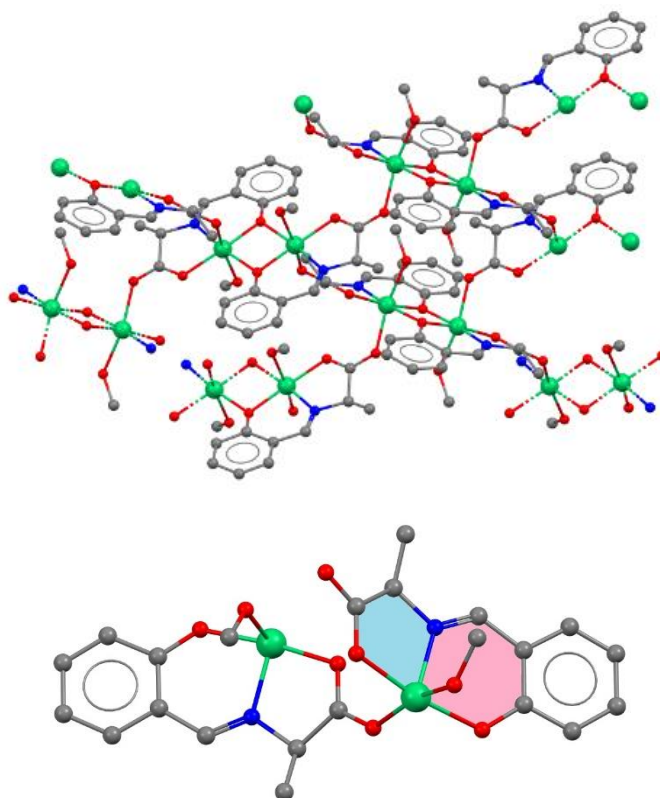
Οι μοριακές δομές των συμπλόκων **2** και **3** παρουσιάζονται στα Σχήματα 34 και 36 αντίστοιχα, ενώ επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις και γωνίες δίνονται στους Πίνακες 7 και 8 αντίστοιχα. Το σύμπλοκο **2** κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου συμμετρίας $P2_1/n$, ενώ το σύμπλοκο **3** κρυσταλλώνει στην τρικλινή ομάδα χώρου συμμετρίας $P\bar{1}$. Και στα δύο σύμπλοκα η βασική επαναλαμβανόμενη μονάδα αποτελείται από το διπυρηνικό σύμπλοκο $[\text{Ni}_2\text{L}^1_2(\text{MeOH})_2]$, όπου L^1 η βάση Schiff η οποία σχηματίζεται από τη σαλικυλική αλδεΐδη και το αντίστοιχο αμινοξύ.



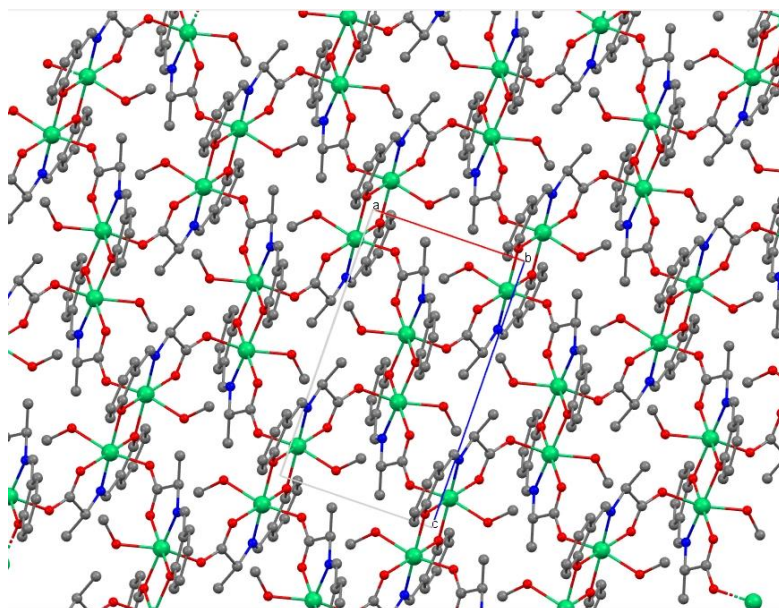
Σχήμα 34: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **2** (πάνω) και η βασική μονάδα του πολυμερούς (κάτω), με σκιασμένο τον εξαμελή (ροζ) και πενταμελή (γαλάζιο) χηλικό δακτύλιο. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Ni = πράσινο, O = κόκκινο, N = μπλε, C = γκρι.



Σχήμα 35: Η διεύθετηση των μορίων του συμπλόκου **2** στο κρυσταλλικό πλέγμα.

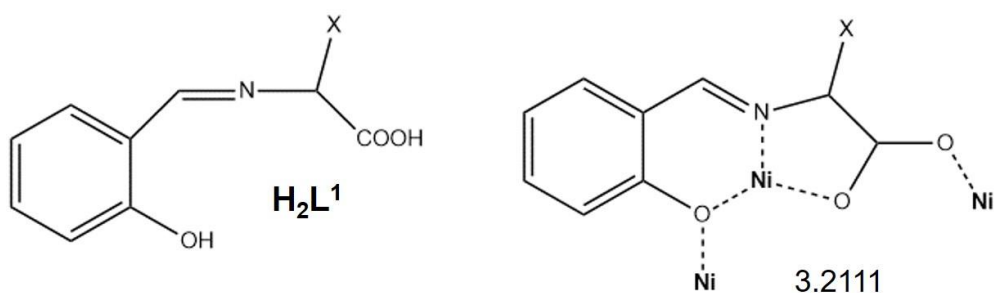


Σχήμα 36: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **3** (πάνω) και η βασική μονάδα του πολυμερούς (κάτω), με σκιασμένο τον εξαμελή (ροζ) και πενταμελή (γαλάζιο) χηλικό δακτύλιο. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Ni = πράσινο, O = κόκκινο, N = μπλε, C = γκρι.



Σχήμα 37: Η διεύθετηση των μορίων του συμπλόκου **3** στο κρυσταλλικό πλέγμα.

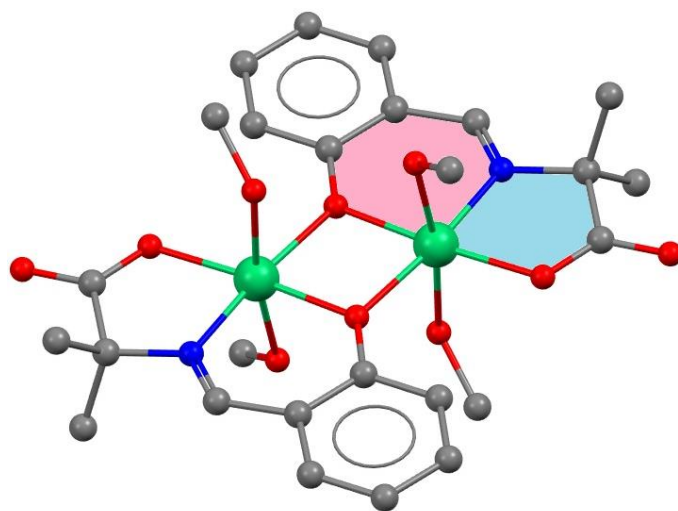
Στα πολυμερή ένταξης **2** και **3** οι δύο διανιονικοί υποκαταστάτες της βάσης Schiff υιοθετούν τρόπο ένταξης 3.2111 μέσω των ατόμων N και O σχηματίζοντας έναν εξαμελή και έναν πενταμελή χηλικό δακτύλιο σε κάθε μεταλλικό κέντρο. Πιο συγκεκριμένα, εντός της κάθε διπυρηνικής μονάδας, η κάθε βάση Schiff γεφυρώνει τα δυο μεταλλικά κέντρα σε απόσταση $\sim 3 \text{ \AA}$ μέσω του αποπρωτονιωμένου υδροξυλίου της, ενώ σχηματίζει ένα χηλικό εξαμελή δακτύλιο μέσω του αποπρωτονιωμένου υδροξυλίου και του N, και έναν πενταμελή χηλικό δακτύλιο μέσω του N και ενός εκ των οξυγόνων της καρβοξυλομάδας. Τέλος, το «ελεύθερο» άτομο οξυγόνου της καρβοξυλομάδας εντάσσεται σε ένα γειτονικό διπυρηνικό σύμπλοκο και είναι υπεύθυνο για το σχηματισμό του 2D πολυμερούς ένταξης. Τα μεταλλικά κέντρα Ni^{II} είναι εξα-ενταγμένα και υιοθετούν οκταεδρική γεωμετρία.



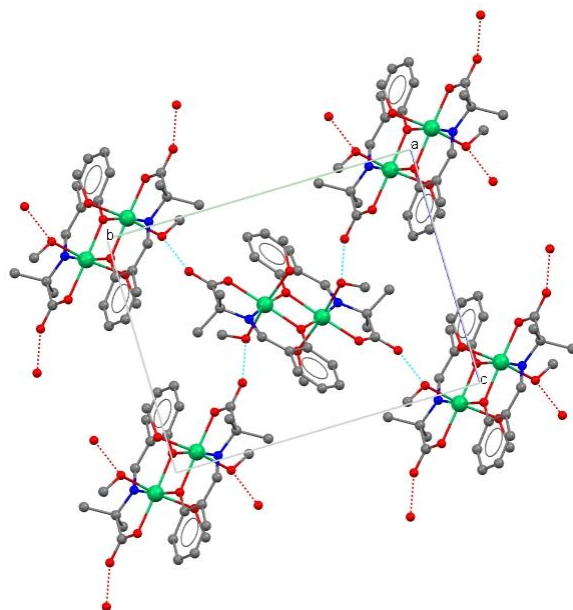
Σχήμα 38: Δομή και τρόπος συναρμογής του υποκαταστάτη H_2L^1 στα σύμπλοκα **2** ($X = H$) και **3** ($X = CH_3$) (κατά Harris notation).

$[Ni_2L^1_2(MeOH)_4]$, (mAlaH: **4**, DL-valine: **5**, DL-norvaline: **6**)

Τα σύμπλοκα **4**, **5** και **6** είναι ισοδομικά και κρυσταλλώνουν στη μονοκλινή ομάδα χώρου συμμετρίας $P2_1/c$. Για λόγους οικονομίας, θα γίνει σχολιασμός μόνο της δομής του συμπλόκου **4**. Η μοριακή δομή του συμπλόκου παρουσιάζεται στο Σχήμα 39, ενώ επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις και γωνίες για τις ενώσεις **4**, **5** και **6** δίνονται στους Πίνακες 9, 10 και 11 αντίστοιχα.

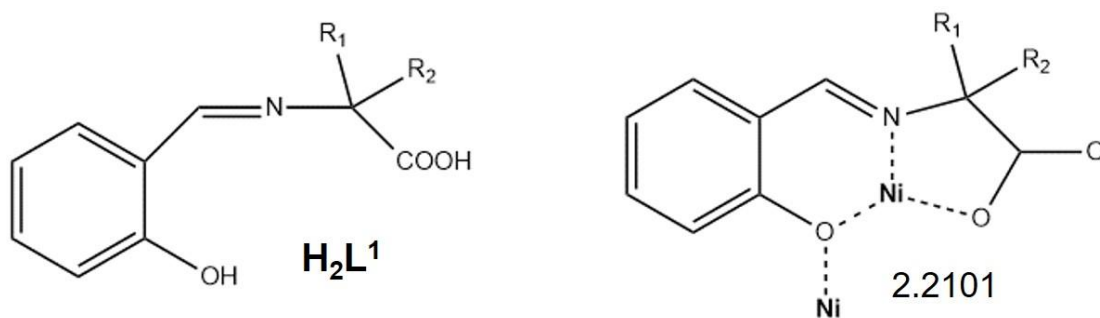


Σχήμα 39: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **4**, με σκιασμένο τον εξαμελή (ροζ) και πενταμελή (γαλάζιο) χηλικό δακτύλιο. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Ni = πράσινο, O = κόκκινο, N = μπλε, C = γκρι.



Σχήμα 40: Η διευθέτηση των μορίων του συμπλόκου **4** στο κρυσταλλικό πλέγμα. Με μπλε και κόκκινες τελείες φαίνονται οι δεσμοί υδρογόνου.

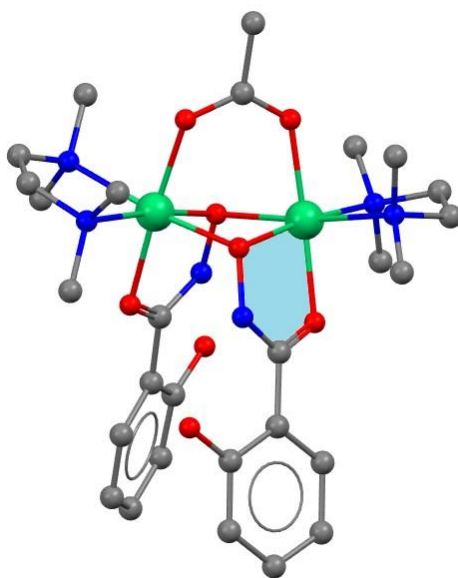
Στα σύμπλοκα **4**, **5** και **6** οι δύο διανιονικοί υποκαταστάτες της βάσης Schiff υιοθετούν τρόπο ένταξης 2.2101 μέσω των ατόμων N και O σχηματίζοντας έναν εξαμελή και έναν πενταμελή χηλικό δακτύλιο σε κάθε μεταλλικό κέντρο. Πιο συγκεκριμένα, η κάθε βάση Schiff γεφυρώνει τα δυο μεταλλικά κέντρα σε απόσταση ~ 3 Å μέσω του αποπρωτονιωμένου υδροξυλίου της, ενώ σχηματίζει ένα χηλικό εξαμελή δακτύλιο μέσω του αποπρωτονιωμένου υδροξυλίου και του N, και έναν πενταμελή χηλικό δακτύλιο μέσω του N και ενός εκ των οξυγόνων της καρβοξυλομάδας. Τα μεταλλικά κέντρα Ni^{II} είναι εξα-ενταγμένα και υιοθετούν οκταεδρική γεωμετρία.



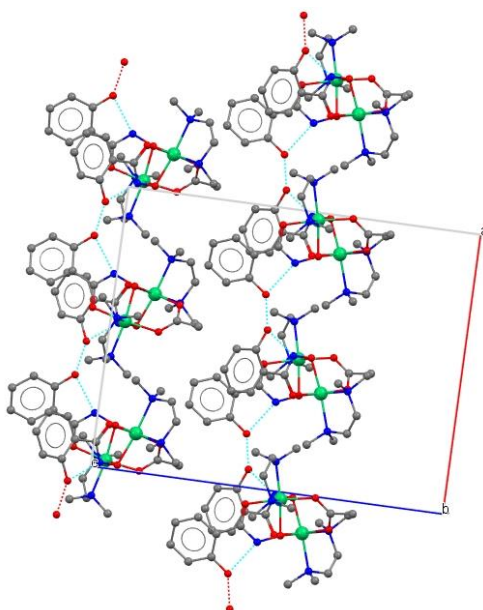
Σχήμα 41: Δομή και τρόπος συναρμογής του υποκαταστάτη H_2L^1 στα σύμπλοκα **4** ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$), **5** ($\text{R}_1 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{R}_2 = \text{H}$) και **6** ($\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{H}$) (Harris notation).

[Ni₂(H₂SHA)₂(tmen)₂(OAc)] (7)

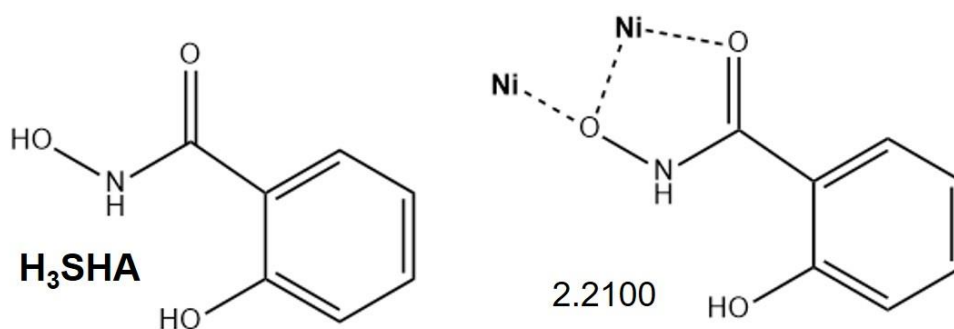
Η μοριακή δομή του συμπλόκου **7** παρουσιάζεται στο Σχήμα 42, ενώ επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις και γωνίες για την ένωση δίνονται στον Πίνακα 12. Το σύμπλοκο κρυσταλλώνει στην ορθορομβική ομάδα χώρου συμμετρίας Pna2₁. Στο σύμπλοκο **7** οι δύο μονοανιονικοί υποκαταστάτες H₂SHA⁻ εντάσσονται με τρόπο 2.2100 και σχηματίζουν έκαστος έναν πενταμελή χηλικό δακτύλιο με το κεντρικό μεταλλοϊόν, μέσω των δύο ατόμων οξυγόνου. Τα δύο μεταλλοϊόντα γεφυρώνονται μέσω του αποπρωτονιωμένου υδροξαμικού υδροξυλίου του μονοανιονικού υποκαταστάτη και μιας ασετάτο γέφυρας, με την απόστασή τους να είναι ~ 3 Å. Κάθε μεταλλικό κέντρο Ni^{II} είναι εξα-ενταγμένο, με τη σφαίρα συναρμογής του εκάστοτε μεταλλοϊόντος να συμπληρώνεται από ένα μόριο tmen, και υιοθετεί οκταεδρική γεωμετρία.



Σχήμα 42: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **7**, με σκιασμένο τον πενταμελή (γαλάζιο) χηλικό δακτύλιο. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Ni = πράσινο, O = κόκκινο, N = μπλε, C = γκρι.



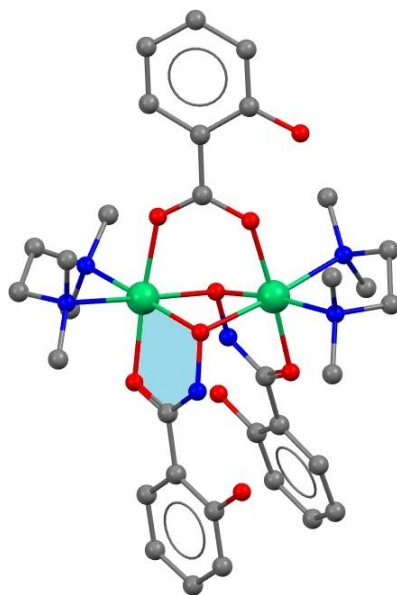
Σχήμα 43: Η διεύθετηση των μορίων του συμπλόκου **7** στο κρυσταλλικό πλέγμα. Με μπλε και κόκκινες τελείες φαίνονται οι δεσμοί υδρογόνου.



Σχήμα 44: Δομή και τρόπος συναρμογής του υποκαταστάτη H₃SHA στο σύμπλοκο **7** (Harris notation).

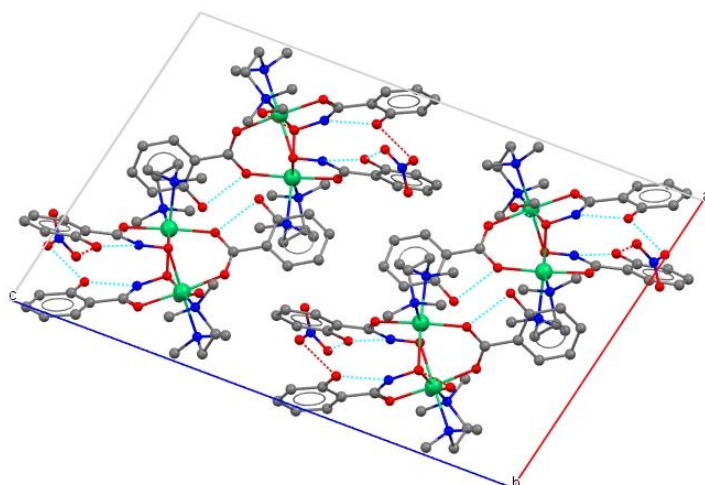
[Ni₂(H₂SHA)₂(tmen)₂(salicylic)](NO₃)·MeOH (**8**)

Η μοριακή δομή του συμπλόκου **8** παρουσιάζεται στο Σχήμα 45, ενώ επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις και γωνίες για την ένωση δίνονται στον Πίνακα 13. Το σύμπλοκο κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου συμμετρίας P2₁/c.

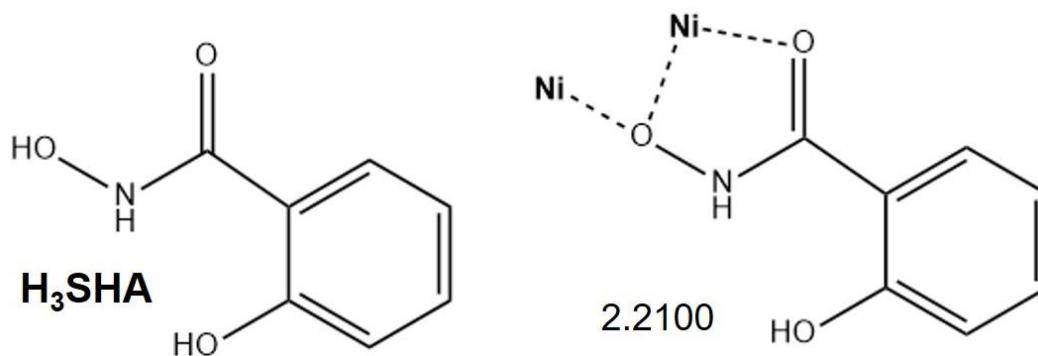


Σχήμα 45: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **8**, με σκιασμένο τον πενταμελή (γαλάζιο) χηλικό δακτύλιο. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Ni = πράσινο, O = κόκκινο, N = μπλε, C = γκρι.

Στο σύμπλοκο **8** οι δύο μονοανιονικοί υποκαταστάτες H_2SHA^- εντάσσονται με τρόπο 2.2100 και σχηματίζουν έκαστος έναν πενταμελή χηλικό δακτύλιο με το κεντρικό μεταλλοϊόν, μέσω των δύο ατόμων οξυγόνου. Τα δύο μεταλλοϊόντα γεφυρώνονται μέσω του αποπρωτονιωμένου υδροξαμικού υδροξυλίου του μονοανιονικού υποκαταστάτη και μιας καρβοξυλικής γέφυρας, με την απόστασή τους να είναι $\sim 3 \text{ \AA}$. Κάθε μεταλλικό κέντρο Ni^{II} είναι εξα-ενταγμένο, με τη σφαίρα συναρμογής του εκάστοτε μεταλλοϊόντος να συμπληρώνεται από ένα μόριο tmep , και υιοθετεί οκταεδρική γεωμετρία. Το θετικό φορτίο του συμπλόκου ισοσταθμίζει ένα νιτρικό ιόν, ενώ στο σύμπλοκο βρίσκεται συγκρυσταλλωμένο ένα μόριο μεθανόλης.



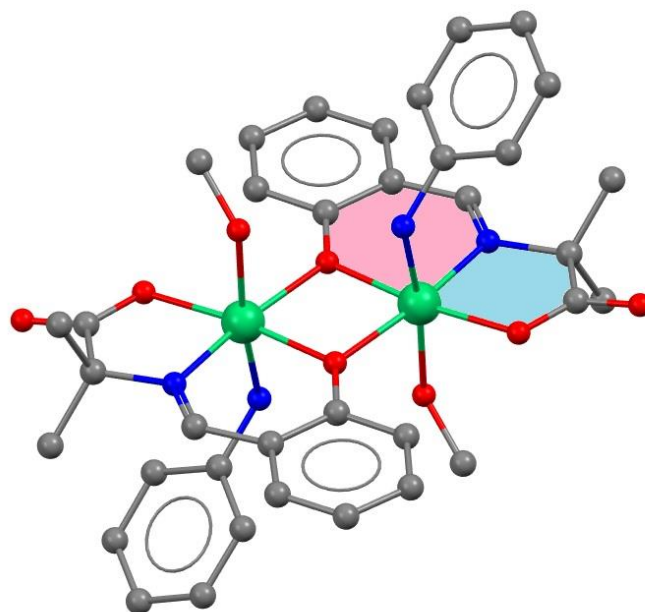
Σχήμα 46: Η διεύθετηση των μορίων του συμπλόκου **8** στο κρυσταλλικό πλέγμα. Με μπλε και κόκκινες τελείες φαίνονται οι δεσμοί υδρογόνου.



Σχήμα 47: Δομή και τρόπος συναρμογής του υποκαταστάτη H_3SHA στο σύμπλοκο **8** (Harris notation).

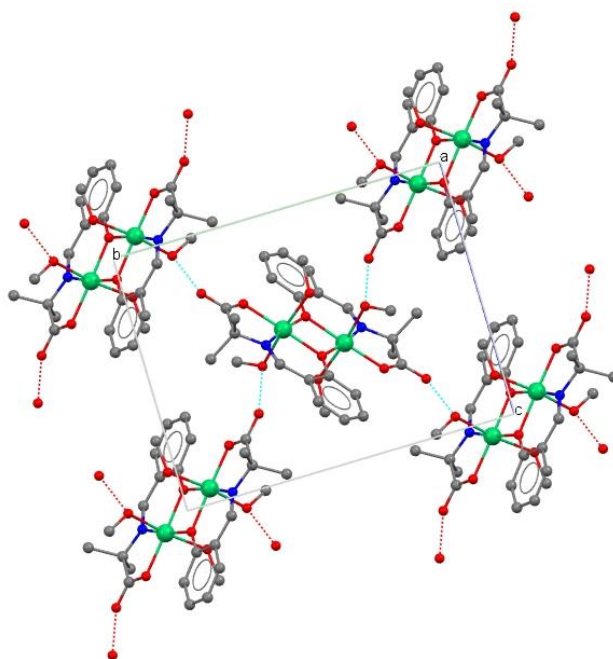
$[Ni_2L^1_2(aniline)_2(MeOH)_2]$ (**9**)

Η μοριακή δομή του συμπλόκου **9** παρουσιάζεται στο Σχήμα 48, ενώ επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις και γωνίες για την ένωση δίνονται στον Πίνακα 14. Το σύμπλοκο κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου συμμετρίας $P2_1/c$.

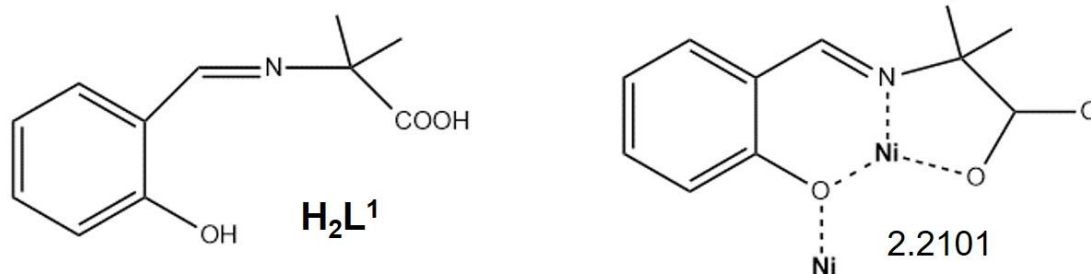


Σχήμα 48: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **9**, με σκιασμένο τον εξαμελή (ροζ) και πενταμελή (γαλάζιο) χηλικό δακτύλιο. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Ni = πράσινο, O = κόκκινο, N = μπλε, C = γκρι.

Στο σύμπλοκο **9** οι δύο διανιονικοί υποκαταστάτες της βάσης Schiff υιοθετούν τρόπο ένταξης 2.2101 μέσω των ατόμων N και O σχηματίζοντας έναν εξαμελή και έναν πενταμελή χηλικό δακτύλιο σε κάθε μεταλλικό κέντρο. Πιο συγκεκριμένα, η κάθε βάση Schiff γεφυρώνει τα δυο μεταλλικά κέντρα σε απόσταση ~ 3 Å μέσω του αποπρωτονιωμένου υδροξυλίου της, ενώ σχηματίζει ένα χηλικό εξαμελή δακτύλιο μέσω του αποπρωτονιωμένου υδροξυλίου και του N, και έναν πενταμελή χηλικό δακτύλιο μέσω του N και ενός εκ των οξυγόνων της καρβοξυλομάδας. Τα μεταλλικά κέντρα Ni^{II} είναι εξα-ενταγμένα, με τη σφαίρα συναρμογής του εκάστοτε μεταλλοϊόντος να συμπληρώνεται από ένα τερματικό μόριο μεθανόλης και ένα τερματικό μόριο ανιλίνης, ενώ τέλος υιοθετούν οκταεδρική γεωμετρία.



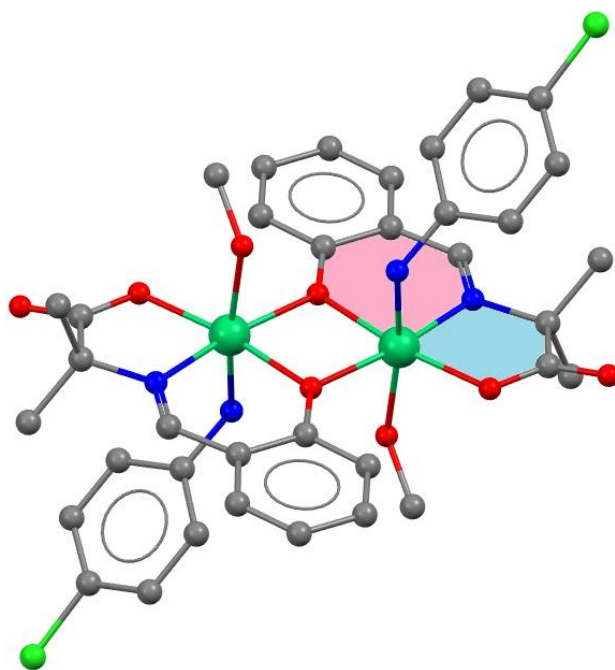
Σχήμα 49: Η διεύθετηση των μορίων του συμπλόκου **9** στο κρυσταλλικό πλέγμα. Με μπλε και κόκκινες τελείες φαίνονται οι δεσμοί υδρογόνου.



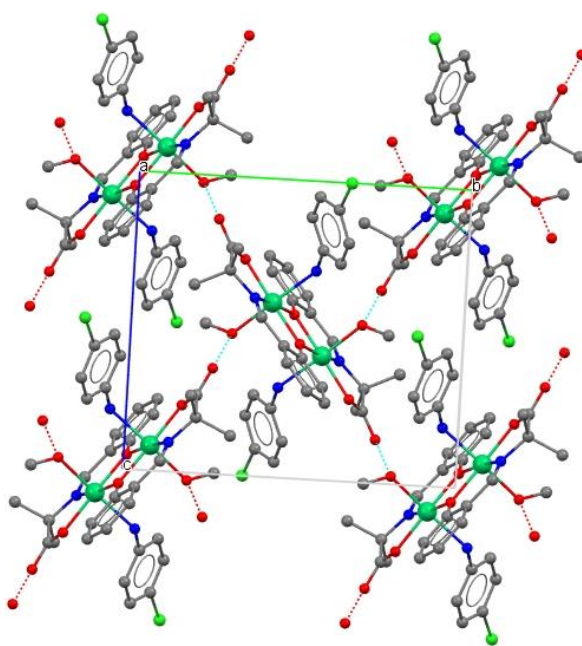
Σχήμα 50: Δομή και τρόπος συναρμογής του υποκαταστάτη H_2L^1 στο σύμπλοκο **9** (Harris notation).

$[Ni_2L^1_2(4\text{-chloroaniline})_2(\text{MeOH})_2]$ (**10**)

Η μοριακή δομή του συμπλόκου **10** παρουσιάζεται στο Σχήμα 51, ενώ επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις και γωνίες για την ένωση δίνονται στον Πίνακα 15. Το σύμπλοκο κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου συμμετρίας $P2_1/c$.

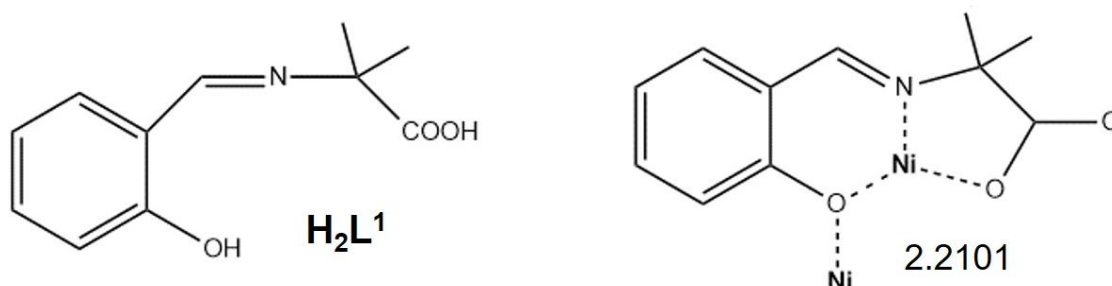


Σχήμα 51: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **10**, με σκιασμένο τον εξαμελή (ροζ) και πενταμελή (γαλάζιο) χηλικό δακτύλιο. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Ni = πράσινο, O = κόκκινο, N = μπλε, C = γκρι.



Σχήμα 52: Η διεύθετηση των μορίων του συμπλόκου **10** στο κρυσταλλικό πλέγμα. Με μπλε και κόκκινες τελείες φαίνονται οι δεσμοί υδρογόνου.

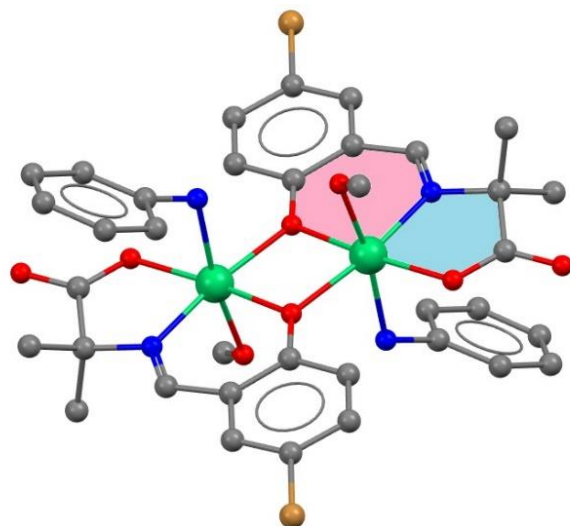
Στο σύμπλοκο **10** οι δύο διανιονικοί υποκαταστάτες της βάσης Schiff υιοθετούν τρόπο ένταξης 2.2101 μέσω των ατόμων N και O σχηματίζοντας έναν εξαμελή και έναν πενταμελή χηλικό δακτύλιο σε κάθε μεταλλικό κέντρο. Πιο συγκεκριμένα, η κάθε βάση Schiff γεφυρώνει τα δυο μεταλλικά κέντρα σε απόσταση $\sim 3 \text{ \AA}$ μέσω του αποπρωτονιωμένου υδροξυλίου της, ενώ σχηματίζει ένα χηλικό εξαμελή δακτύλιο μέσω του αποπρωτονιωμένου υδροξυλίου και του N, και έναν πενταμελή χηλικό δακτύλιο μέσω του N και ενός εκ των καρβοξυλάτο ατόμων οξυγόνων. Τα μεταλλικά κέντρα Ni^{II} είναι εξα-ενταγμένα, με τη σφαίρα συναρμογής του εκάστοτε μεταλλοϊόντος να συμπληρώνεται από ένα τερματικό μόριο μεθανόλης και ένα τερματικό μόριο 4-χλωρο-ανιλίνης, και υιοθετούν οκταεδρική γεωμετρία.



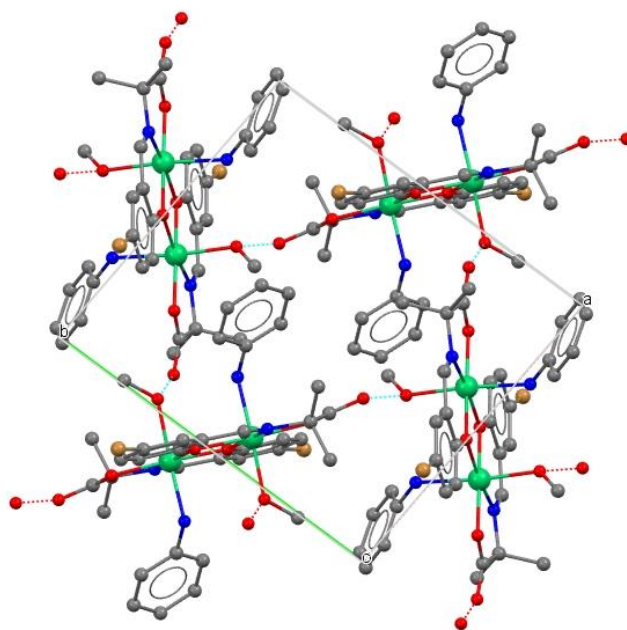
Σχήμα 53: Δομή και τρόπος συναρμογής του υποκαταστάτη H_2L^1 στο σύμπλοκο **10** (Harris notation).

$\text{Ni}_2\text{L}^2_2(\text{aniline})_2(\text{MeOH})_2$ (**11**)

Η μοριακή δομή του συμπλόκου **11** παρουσιάζεται στο Σχήμα 54, ενώ επιλεγμένες διατομικές αποστάσεις και γωνίες για την ένωση δίνονται στον Πίνακα 16. Το σύμπλοκο κρυσταλλώνει στη μονοκλινή ομάδα χώρου συμμετρίας $\text{P}2_1/\text{c}$.

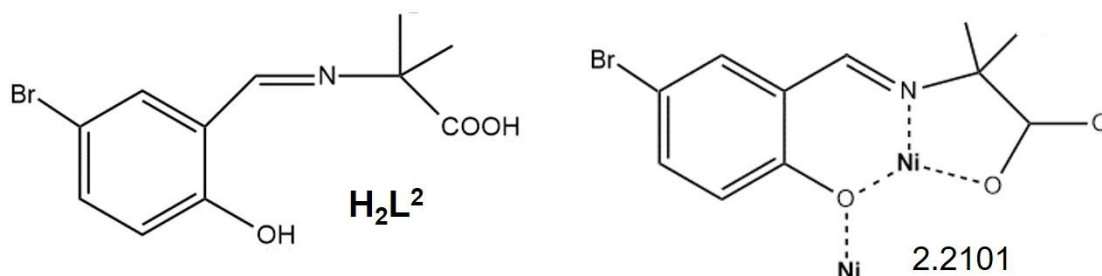


Σχήμα 54: Η μοριακή δομή του συμπλόκου **11**, με σκιασμένο τον εξαμελή (ροζ) και πενταμελή (γαλάζιο) χηλικό δακτύλιο. Χρωματικός κώδικας συμπλόκου: Ni = πράσινο, O = κόκκινο, N = μπλε, C = γκρι, Br = κίτρινο.



Σχήμα 55: Η διεύθετηση των μορίων του συμπλόκου **11** στο κρυσταλλικό πλέγμα. Με μπλε και κόκκινες τελείες φαίνονται οι δεσμοί υδρογόνου.

Στο σύμπλοκο **11** οι δυο διανιονικοί υποκαταστάτες της βάσης Schiff υιοθετούν τρόπο ένταξης 2.2101 μέσω των ατόμων N και O σχηματίζοντας έναν εξαμελή και έναν πενταμελή χηλικό δακτύλιο σε κάθε μεταλλικό κέντρο. Πιο συγκεκριμένα, η κάθε βάση Schiff γεφυρώνει τα δυο μεταλλικά κέντρα σε απόσταση $\sim 3 \text{ \AA}$ μέσω του αποπρωτονιωμένου υδροξυλίου της, ενώ σχηματίζει ένα χηλικό εξαμελή δακτύλιο μέσω του αποπρωτονιωμένου υδροξυλίου και του N, και έναν πενταμελή χηλικό δακτύλιο μέσω του N και ενός εκ των οξυγόνων της καρβοξυλομάδας. Τα μεταλλικά κέντρα Ni^{II} είναι εξα-ενταγμένα, με τη σφαίρα συναρμογής του εκάστοτε μεταλλοϊόντος να συμπληρώνεται από ένα τερματικό μόριο μεθανόλης και ένα τερματικό μόριο ανιλίνης, και υιοθετούν οκταεδρική γεωμετρία.



Σχήμα 56: Δομή και τρόπος συναρμογής του υποκαταστάτη H_2L^2 στο σύμπλοκο **11** (Harris notation).

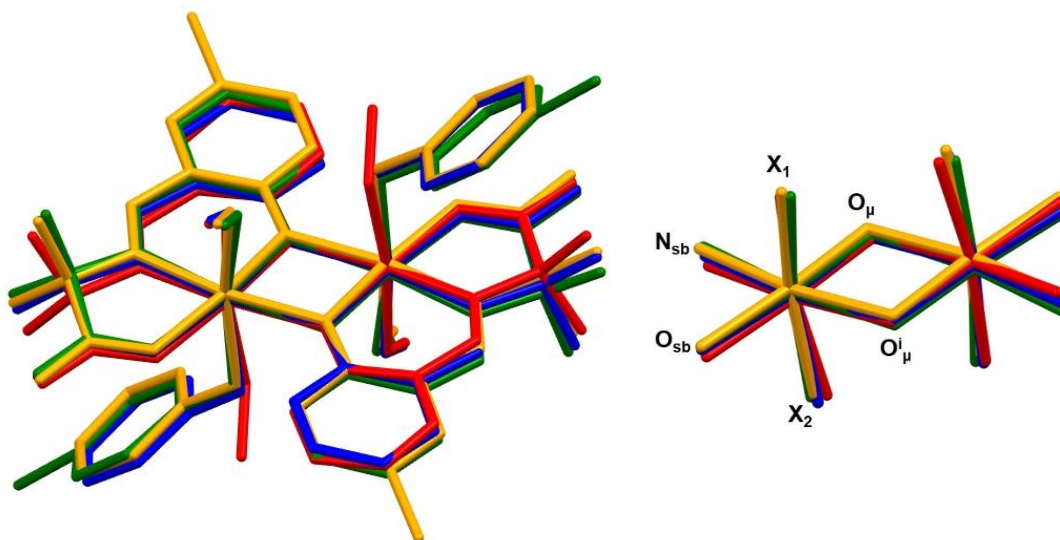
Συγκρίνοντας τα σύμπλοκα **4**, **9**, **10** και **11** μπορεί βγει το ασφαλές συμπέρασμα πως παρά την αντικατάσταση των τερματικών μορίων μεθανόλης από ανιλίνη, αλλά και των διαφορετικών υποστρωμάτων αλδεΐδης/ουρίας, δεν παρατηρείται κάποια ιδιαίτερη διαφορά στη δομή των μοριακών δομών (αποστάσεις και γωνίες).

Πίνακας 5: Σύγκριση αποστάσεων και γωνιών του μεταλλικού πυρήνα των συμπλόκων **4**, **9**, **10** και **11**.

Σύμπλοκο	4	9	10	11
<i>Αποστάσεις (\AA)</i>				
Ni – Ni	3.105	3.157	3.163	3.171
Ni – O_μ	2.018	2.030	2.,036	2.032
Ni – O_μ^i ^a	2.056	2.079	2.082	2.085
Ni – N_{sb} ^b	1.988	2.004	2.004	2.003
Ni – O_{sb}	2.019	2.035	2.045	2.038

Ni – O _{slv} ^c	2.147	2.128	2108	2.118
Ni – O ⁱ _{slv}	2.148	-	-	-
Ni – N _{an} ^d	-	2.155	2.146	2.139
<i>Γωνίες (°)</i>				
Ni – O _μ – Ni	99.28	100.40	100.34	100.74
O _μ – Ni – O ⁱ _μ	80.72	79.60	79.66	79.26
O _μ – Ni – O _{slv}	86.13	90.52	90.64	90.41
O _μ – Ni – O ⁱ _{slv}	88.55	-	-	-
O _μ – Ni – N _{an}	-	90.96	91.15	91.04
O _μ – Ni – N _{sb}	92.12	91.59	91.44	91.75
O ⁱ _μ – Ni – O _{sb}	105.40	107.36	107.60	107.75
O ⁱ _μ – Ni – O _{slv}	86.12	86.27	86.01	86.06
O ⁱ _μ – Ni – O ⁱ _{slv}	86.05	-	-	-
O ⁱ _μ – Ni – N _{an}	-	82.73	81.56	82.24
N _{sb} – Ni – O _{sb}	81.75	81.52	81.31	81.32
N _{sb} – Ni – O _{slv}	93.03	92.09	93.67	92.36
N _{sb} – Ni – O ⁱ _{slv}	94.23	-	-	-
N _{sb} – Ni – N _{an}	-	99.33	99.24	99.77
O _{sb} – Ni – O _{slv}	92.53	92.37	93.03	92.75
O _{sb} – Ni – O ⁱ _{slv}	93.51	-	-	-
O _{sb} – Ni – N _{an}	-	87.57	86.86	87.28

^aμ = bridge, ^bsb = schiff base, ^cslv = solvent (MeOH), ^dan = aniline.



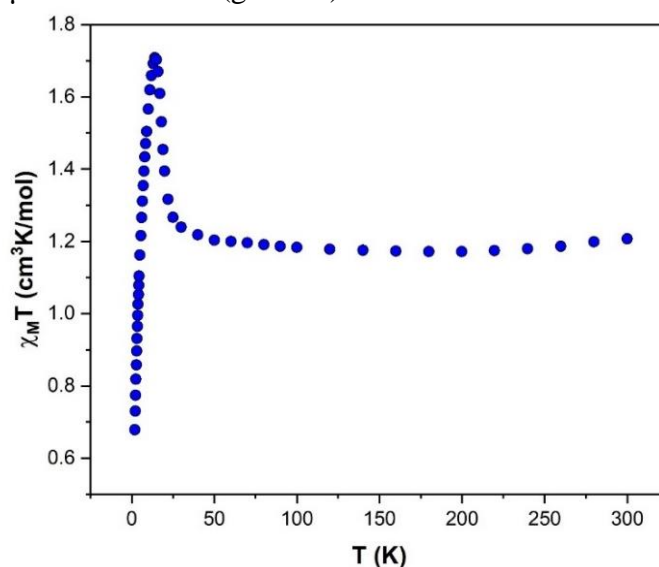
Σχήμα 57: Overlay απεικόνιση των συμπλόκων **4**, **9**, **10** και **11** (αριστερά), καθώς και του μεταλλικού τους πυρήνα (δεξιά). Χρωματικός κώδικας συμπλόκων: **4** = κόκκινο ($X_1 = O_{slv}$, $X_2 = O_{slv}^i$), **9** = μπλε ($X_1 = O_{slv}$, $X_2 = N_{an}$), **10** = πράσινο ($X_1 = O_{slv}$, $X_2 = N_{an}$) και **11** = κίτρινο ($X_1 = O_{slv}$, $X_2 = N_{an}$).

V. ΜΕΛΕΤΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

Η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων πραγματοποιήθηκε για τα σύμπλοκα **1**, **4** και **7** με τη μέτρηση του γινομένου της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία ($\chi_M T$) συναρτήσει της θερμοκρασίας (T). Στα σύμπλοκα τα οποία ήταν εφικτό, έγινε εκτός από ποιοτική μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων και υπολογισμός των σταθερών σύζευξης (παραμέτρων ανταλλαγής) J μεταξύ των μαγνητικών κέντρων. Η ποσοτική αυτή μελέτη, η οποία αποσκοπούσε στην προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων σε θεωρητικά μοντέλα πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του υπολογιστικού προγράμματος Phi.

[Ni(mAla)₂]_{2n} (1)

Για το σύμπλοκο **1** πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις (dc) μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό σταθερό πεδίο ($B = 0.1$ T). Το γινόμενο της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, $\chi_M T$, συναρτήσει της θερμοκρασίας T , παρουσιάζεται στο Σχήμα 58. Η πειραματική τιμή $\chi_M T$ σε θερμοκρασία δωματίου βρέθηκε να είναι πολύ κοντά με τη θεωρητική τιμή η οποία αναμένεται για ένα μονοπυρηνικό σύμπλοκο του Ni^{II} ($g = 2.13$).

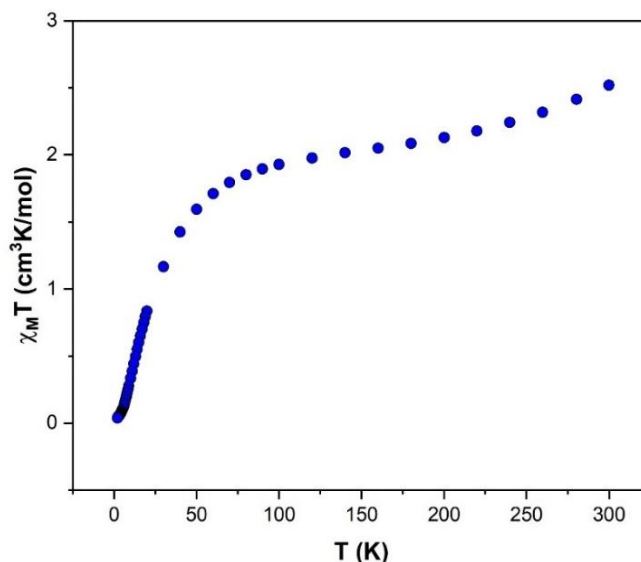


Σχήμα 58: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για το σύμπλοκο **1**.

Αναλυτικότερα, η τιμή $\chi_M T$ του συμπλόκου **1** στους 300 K βρέθηκε $1.21 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, πολύ κοντά στη θεωρητική τιμή $1.13 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ ένα ιόν Ni^{II} . Η τιμή του γινομένου παραμένει σχεδόν αμετάβλητη μέχρι τους $\sim 50 \text{ K}$ και έπειτα αυξάνεται απότομα με μείωση της θερμοκρασίας, λαμβάνοντας την μέγιστη τιμή $1.71 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, στους 14 K. Τέλος με περαιτέρω ψύξη η τιμή μειώνεται απότομα φτάνοντας την τελική ελάχιστη τιμή $0.68 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ στους 2 K. Δεδομένου της πολυπλοκότητας του συστήματος (2D πολυμερές ένταξης) η προσομοίωση/προσαρμογή των μαγνητικών του ιδιοτήτων είναι αρκετά πολύπλοκη και εκτός των πλαισίων της παρούσας Εργασίας καθώς δεν παρουσιάζει αξιοσημείωτο βιοανόργανο ενδιαφέρον.

[Ni₂L¹₂(MeOH)₄] (4)

Για το σύμπλοκο **4** πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις (dc) μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό σταθερό πεδίο ($B = 0.1 \text{ T}$). Το γινόμενο της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, $\chi_M T$, συναρτήσει της θερμοκρασίας T , παρουσιάζεται στο Σχήμα 59. Η πειραματική τιμή $\chi_M T$ σε θερμοκρασία δωματίου βρέθηκε να είναι πολύ κοντά με τη θεωρητική τιμή η οποία αναμένεται για ένα διπυρηνικό σύμπλοκο του Ni^{II} ($g = 2.13$).



Σχήμα 59: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για το σύμπλοκο **4**.

Αναλυτικότερα, η τιμή χ_{MT} του συμπλόκου **4** στους 300 K βρέθηκε $2.52 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, σχετικά κοντά στην θεωρητική τιμή $2.26 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ για δύο ιόντα Ni^{II} . Η τιμή του γινομένου παραμένει σχεδόν αμετάβλητη στην περιοχή 250 - 100 K, και εν συνεχεία μειώνεται σταδιακά με μείωση της θερμοκρασίας, λαμβάνοντας την ελάχιστη τιμή $0.04 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 2 K. Η συμπεριφορά αυτή υποδηλώνει την ύπαρξη αντισιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων.

Οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας στο σύμπλοκο **4** προσομοιώθηκαν προκειμένου να ερμηνεύσουμε τα πειραματικά δεδομένα σε ένα θεωρητικό μοντέλο με τη μέθοδο Kambe χρησιμοποιώντας μια παράμετρο ανταλλαγής, $1J$ -model. Έτσι στην παρακάτω εξίσωση θεωρούμε ότι τα δύο ιόντα Ni^{II} ($S_{\text{Ni1}} = S_{\text{Ni2}} = 1$) επικοινωνούν μεταξύ τους μέσω μιας οξο-γέφυρας.

$$\hat{H} = -2J(\hat{S}_1 \hat{S}_2) \quad (1)$$

Ορίζουμε ως:

$$\hat{S}_T = \hat{S}_1 + \hat{S}_2 \quad (2) \text{ και } \hat{S}_1 = \hat{S}_2 = \hat{S}$$

και εφαρμόζοντας την ιδιότητα $(\hat{S})^2 = S(S+1)$ στην εξίσωση (2) προκύπτει η παρακάτω εξίσωση:

$$2(\hat{S}_1 \hat{S}_2) = S_T(S_T+1) - 2S(S+1) \quad (3)$$

Τότε, από τις εξισώσεις (1) και (3) προκύπτει η τελική εξίσωση (4):

$$\hat{H} = (E_{ST}, S) = -J [S_T(S_T+1) - 2S(S+1)] \quad (4)$$

Από την εξίσωση (4) βρίσκουμε την ενέργεια E_{ST} για κάθε κατάσταση S_T .

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

Για να επιβεβαιώσουμε την ορθότητα του μοντέλου μας, ελέγξαμε το άθροισμα $\sum E_{ST} (2S_T + 1)$ το οποίο πρέπει να είναι ίσο με μηδέν, το οποίο ισχύει στην περίπτωση μας.

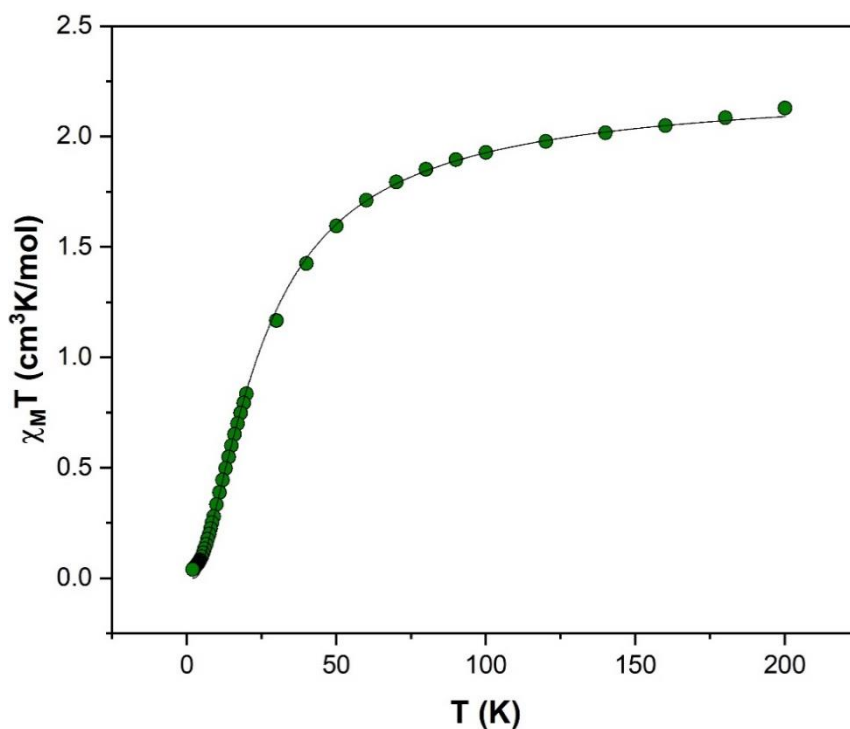
Επομένως, εφαρμόζοντας την κατανομή Maxwell- Boltzmann για το διμερές του νικελίου προκύπτει η τελική μορφή της εξίσωσης Van Vleck:

$$x = C \times \frac{\sum S_T(S_T + 1)(2S_T + 1)e^{-\frac{E_{ST}}{kT}}}{\sum (2S_T + 1)e^{-\frac{E_{ST}}{kT}}} \quad (5)$$

Αντικαθιστώντας τις τιμές S_T και τις αντίστοιχες E_{ST} , τις οποίες υπολογίσαμε παραπάνω, στην εξίσωση (5) προκύπτει η τελική μορφή της εξίσωσης Van Vleck:

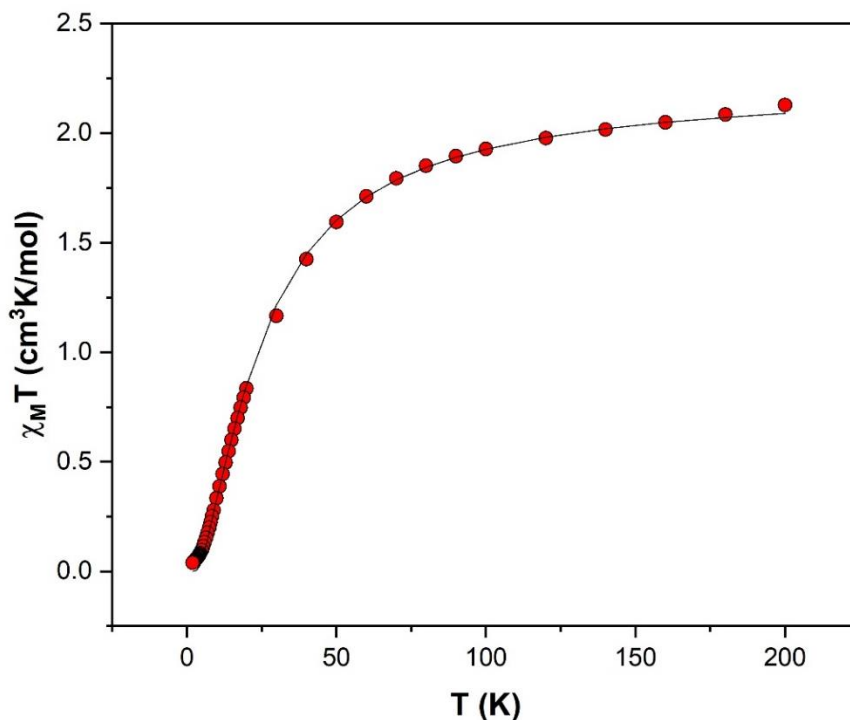
$$\chi_M T = C \times \frac{30e^{2J/kT} + 6e^{-2J/kT}}{5e^{2J/kT} + 3e^{-2J/kT} + e^{-4J/kT}} \quad (6)$$

Εφαρμόζοντας την εξίσωση αυτή στις πειραματικές μας μετρήσεις (από 200 K έως 2 K) προέκυψε το διάγραμμα που φαίνεται στο Σχήμα 60, με τις παραμέτρους J και g να προσδιορίστηκαν -7.24 cm^{-1} και 2.12 αντίστοιχα.



Σχήμα 60: Διάγραμμα του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο 4, με τη χρήση της κατάλληλης εξίσωσης Van Vleck.

Πραγματοποιήθηκε επίσης προσαρμογή των πειραματικών μας δεδομένων με το υπολογιστικό πρόγραμμα Phi, από το οποίο προέκυψε το διάγραμμα που φαίνεται στο Σχήμα 61 και προσδιορίστηκαν οι παράμετροι αλληλεπίδρασης $J = -7.21 \text{ cm}^{-1}$ και $g = 2.12$.

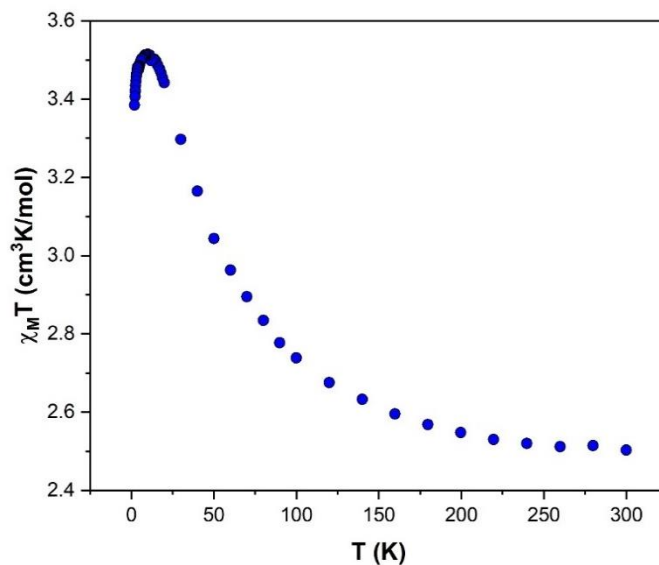


Σχήμα 61: Διάγραμμα του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο **4**, μέσω του προγράμματος Phi.

Οι αρνητικές τιμές J οι οποίες προέκυψαν από τη χρήση των δυο διαφορετικών μεθόδων προσαρμογής, επιβεβαιώνουν την ύπαρξη αντισιδηρομαγνητικής αλληλεπίδρασης ανάμεσα στα μεταλλικά κέντρα, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως.

[Ni₂(H₂SHA)₂(tmen)₂(OAc)] (7)

Για το σύμπλοκο **7** πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις (dc) μαγνητικής επιδεκτικότητας υπό σταθερό πεδίο ($B = 0.1 \text{ T}$). Το γινόμενο της γραμμομοριακής μαγνητικής επιδεκτικότητας επί τη θερμοκρασία, $\chi_M T$, συναρτήσει της θερμοκρασίας T , παρουσιάζεται στο Σχήμα 62. Η πειραματική τιμή $\chi_M T$ σε θερμοκρασία δωματίου βρέθηκε να είναι σχετικά κοντά με την αναμενόμενη θεωρητική τιμή για ένα διπυρηνικό σύμπλοκο του Ni^{II} ($g = 2.13$).

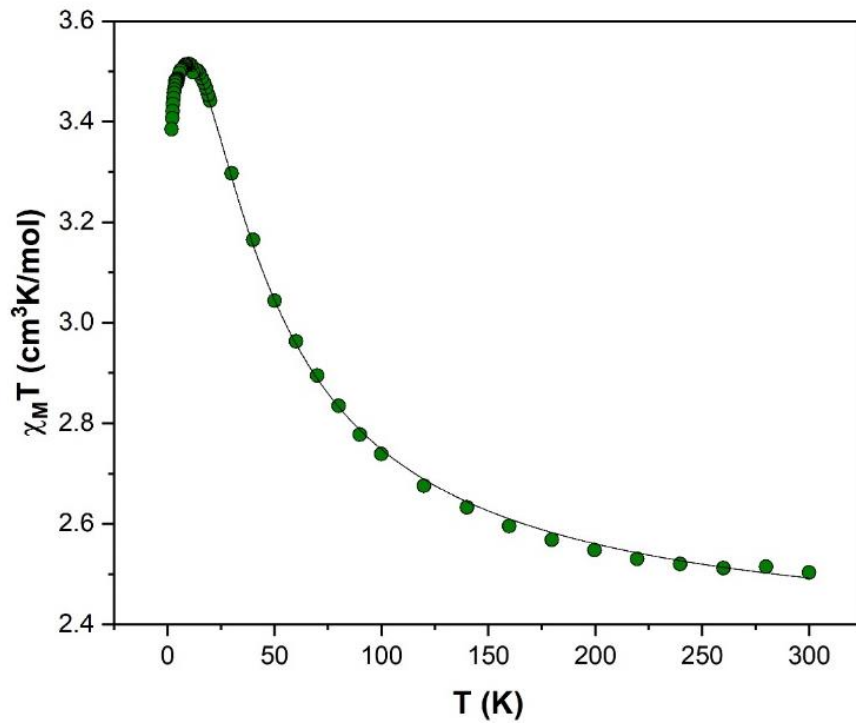


Σχήμα 62: Η γραφική παράσταση του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει της θερμοκρασίας T για το σύμπλοκο **7**.

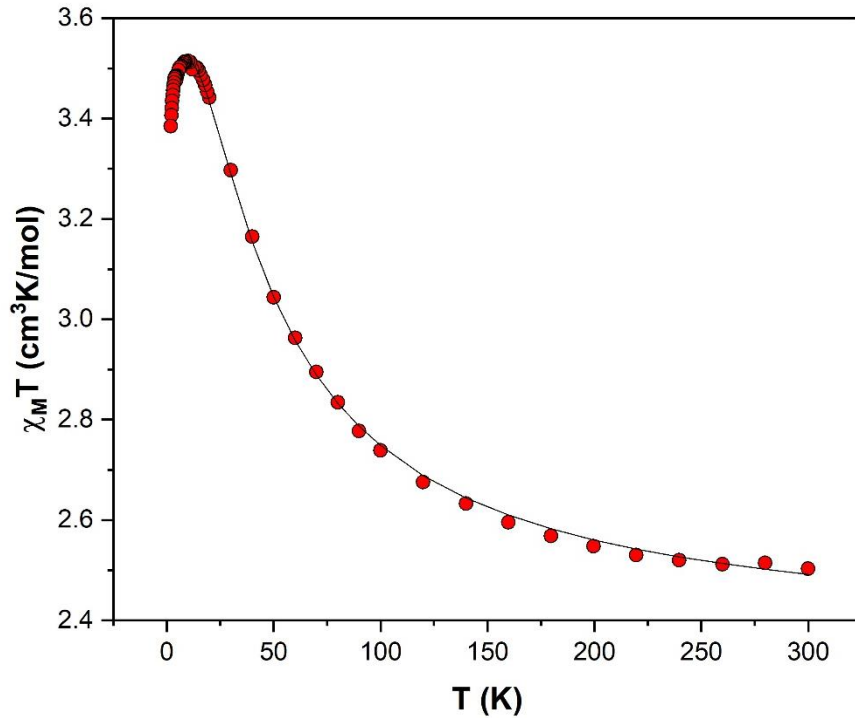
Αναλυτικότερα, η τιμή $\chi_M T$ του συμπλόκου **7** στους 300 K βρέθηκε $2.50 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, πολύ κοντά στην θεωρητική τιμή $2.26 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ δυο ανεξάρτητα ιόντα Ni^{II} . Η τιμή του γινομένου αυξάνεται σταδιακά ήδη από την αρχή της ψύξης, λαμβάνοντας τη μέγιστη τιμή $3.51 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 10 K. Έπειτα μειώνεται ελαφρώς με περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας, φτάνοντας την τελική τιμή $3.38 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ στους 2 K. Η συμπεριφορά αυτή, υποδηλώνει την ύπαρξη σιδηρομαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μεταλλικών κέντρων. Η πτώση της καμπύλης η οποία παρατηρείται μετά τους 10 K πιθανόν οφείλεται σε διαμοριακές αλληλεπιδράσεις (δεσμοί H) ή στην εμφάνιση μαγνητικής ανισοτροπίας του νικελίου.

Οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας στο σύμπλοκο **7** προσομοιώθηκαν με τη βοήθεια της εξίσωσης Van Vleck (**6**) και προέκυψε το διάγραμμα το οποίο φαίνεται στο Σχήμα 63, με τις παραμέτρους J και g να προσδιορίζονται 9.75 cm^{-1} και 2.16 αντίστοιχα.

Πραγματοποιήθηκε επίσης προσομοίωση των πειραματικών μας δεδομένων με το υπολογιστικό πρόγραμμα Phi, από το οποίο προέκυψε το διάγραμμα που φαίνεται στο Σχήμα 64 και προσδιορίστηκαν οι παράμετροι αλληλεπίδρασης $J = 9.74 \text{ cm}^{-1}$ και $g = 2.17$.



Σχήμα 63: Διάγραμμα του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο 7, με τη χρήση της κατάλληλης εξίσωσης Van Vleck.



Σχήμα 64: Διάγραμμα του γινομένου $\chi_M T$ συναρτήσει T για το σύμπλοκο 7, μέσω του προγράμματος Phi.

Οι θετικές τιμές J οι οποίες προέκυψαν και από τις δυο μεθόδους, επιβεβαιώνουν την ύπαρξη σιδηρομαγνητικής επικοινωνίας μεταξύ των μεταλλικών κέντρων, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως.

VI. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Κατά τη μελέτη των συστημάτων αντιδράσεων Ni/AA, Ni/salald/AA, όπου AA: τεχνητά ή φυσικά αμινοξέα, Ni/H₂SHA/tmen και Ni/DPU (ή 3,4,4'-τρικαρβανιλίνη)/salald (ή 5-Br-salald)/mAlaH καταφέραμε να συνθέσουμε 11 καινούργιες σύμπλοκες ενώσεις, πολυμερή ένταξης και διπυρηνικά σύμπλοκα, με αισθητικά όμορφες δομές. Οι κρυσταλλογραφικές δομές των ενώσεων ταυτοποιήθηκαν μέσω Κρυσταλλογραφίας Ακτίνων Χ, ενώ μελετήθηκαν οι μαγνητικές ιδιότητες τριών από αυτές.

Οι τύποι των συμπλόκων που απομονώθηκαν κατά τη διάρκεια της παρούσης Εργασίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.

Πίνακας 6: Τα σύμπλοκα που παρασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν κρυσταλλογραφικά κατά την παρούσα Εργασία.

Συντακτικός Τύπος Συμπλόκου
$[\text{Ni}(\text{mAla})_2]_{2n}$ (1)
$[\text{Ni}_2\text{L}^1_2(\text{MeOH})_2]_{2n}$, AA: glycine (2)
$[\text{Ni}_2\text{L}^1_2(\text{MeOH})_2]_{2n}$, AA: L-alanine (3)
$[\text{Ni}_2\text{L}^1_2(\text{MeOH})_4]$, AA: mAlaH (4)
$[\text{Ni}_2\text{L}^1_2(\text{MeOH})_4]$, AA: DL-valine (5)
$[\text{Ni}_2\text{L}^1_2(\text{MeOH})_4]$, AA: DL-norvaline (6)
$[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{SHA})_2(\text{tmen})_2(\text{OAc})]$ (7)
$[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{SHA})_2(\text{tmen})_2(\text{salicylate})](\text{NO}_3) \cdot \text{MeOH}$ (8)
$[\text{Ni}_2\text{L}^1_2(\text{aniline})_2(\text{MeOH})_2]$, AA: mAlaH (9)
$[\text{Ni}_2\text{L}^1_2(4\text{-chloroaniline})_2(\text{MeOH})_2]$, AA: mAlaH (10)
$[\text{Ni}_2\text{L}^2_2(\text{aniline})_2(\text{MeOH})_2]$, AA: mAlaH (11)

Από τα συστήματα αντιδράσεων παρουσία μόνο αμινοξέων απομονώθηκε το δισδιάστατο πολυμερές ένταξης $[\text{Ni}(\text{mAla})_2]_{2n}$ (**1**). Παρουσία του αλδεϋδικού υποκαταστάτη salicylaldehyde και διάφορων αμινοξέων απομονώθηκαν τα δισδιάστατα πολυμερή ένταξης $[\text{Ni}_2\text{L}^1_2(\text{MeOH})_2]_{2n}$ (**2**, **3**), με τα αμινοξέα glycine και L-alanine, και τα διπυρηνικά σύμπλοκα $[\text{Ni}_2\text{L}^1_2(\text{MeOH})_4]$ (**4**, **5**, **6**), με τα αμινοξέα

mAlaH, DL-valine και DL-norvaline. Ο υποκαταστάτης H_2L^1 είναι η βάση Schiff που σχηματίζεται ανάμεσα στην αλδεΐδη και το εκάστοτε αμινοξύ.

Από το σύστημα αντιδράσεων παρουσία του αναστολέα του ενζύμου της ουρεάσης H_3SHA απομονώθηκαν τα διπυρηνικά σύμπλοκα $[Ni_2(H_2SHA)_2(tmen)_2(OAc)]$ (**7**) και $[Ni_2(H_2SHA)_2(tmen)_2(salicylate)](NO_3) \cdot MeOH$ (**8**).

Με την περαιτέρω προσθήκη διαφόρων παραγώγων ουρίας (DPU και 3,4,4'-τρικαρβανιλίνη) στο ήδη υπάρχον διπυρηνικό σύμπλοκο **4** απομονώθηκαν τα σύμπλοκα $[Ni_2L^1_2(aniline)_2(MeOH)_2]$ (**9**) και $[Ni_2L^1_2(4-chloroaniline)_2(MeOH)_2]$ (**10**), αντίστοιχα. Τα ίδια σύμπλοκα μπορούν να απομονωθούν και *in situ* από το σύστημα Ni/DPU (ή 3,4,4'-τρικαρβανιλίνη)/salald/mAlaH.

Τέλος, η αντικατάσταση του αλδεϋδικού υποκαταστάτη από 5-Br-salicylaldehyde στο παραπάνω σύστημα *in situ*, παρουσία DPU, οδήγησε στην απομόνωση του διπυρηνικού συμπλόκου $[Ni_2L^2_2(aniline)_2(MeOH)_2]$ (**11**). Ο υποκαταστάτης H_2L^2 είναι η βάση Schiff που σχηματίζεται ανάμεσα στην αλδεΐδη και το αμινοξύ.

Για το σύμπλοκο **1** δεν έγινε εκτενής μελέτη των μαγνητικών του ιδιοτήτων, καθώς αποτελεί πολυμερές ένταξης χωρίς κάποιο ιδιαίτερο βιολογικό ενδιαφέρον. Ωστόσο, η μελέτη των μαγνητικών ιδιοτήτων των συμπλόκων **4** και **7** έδειξε ότι σε αυτά τα σύμπλοκα επικρατούν αντισιδηρομαγνητικές και σιδηρομαγνητικές αλληλεπιδράσεις ανταλλαγής μεταξύ γειτονικών μεταλλικών κέντρων αντίστοιχα.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί ότι τα σύμπλοκα **9**, **10** και **11** είναι τα πρώτα παραδείγματα διπυρηνικών συμπλόκων νικελίου τα οποία έχουν συναρμοσμένο στην σφαίρα ένταξής τους το προϊόν υδρόλυσης της εκάστοτε υποκατεστημένης ουρίας που χρησιμοποιήθηκε, και τα οποία σχηματίστηκαν από τις αντιδράσεις προσχηματισμένων διπυρηνικών συμπλόκων Ni^{II} με τα αντίστοιχα υποστρώματα ουρίας.

VII. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ¹ P. W. Atkins, *Shriver & Atkins' inorganic chemistry*. Oxford; New York: Oxford University Press, 2010.
- ² F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced inorganic chemistry. A comprehensive text. 4th ed.*, Wiley, New York, 1980.
- ³ H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, *Advances in inorganic chemistry and radiochemistry. Vol. 29, 1985*. Orlando, Fla.; London: Academic Press, 1985.
- ⁴ Νικόλαος Κατζαγιαννάκης, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα, 2013.
- ⁵ G. Dyer and D. W. MEEK, *Inorganic Chemistry*, **1965**, 4, 1398.
- ⁶ F. Gutzeit *et al.*, *Inorganic Chemistry*, **2019**, 58, 12542.
- ⁷ S. Kundu *et al.*, *Journal of the American Chemical Society*, **2019**, 141, 1415.
- ⁸ C. Fiolka, I. Pantenburg, and G. Meyer, *Crystal Growth & Design*, **2011**, 11, 5159.
- ⁹ A. K. Bar *et al.*, *Chemistry - A European Journal*, **2017**, 23, 4380.
- ¹⁰ P. J. Burns, J. M. Cox, and J. R. Morrow, *Inorganic Chemistry*, **2017**, 56, 4545
- ¹¹ J. Nishigaki, T. Matsumoto, and K. Tatsumi, *Inorganic Chemistry*, 2012, 51, 3690.
- ¹² H. Saarinen *et al.*, *Acta Chemica Scandinavica*, **1980**, 34a, 443.
- ¹³ J. L. Boer, S. B. Mulrooney, and R. P. Hausinger, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, **2014**, 544, 142.
- ¹⁴ M. J. Maroney and S. Ciurli, *Chemical Reviews*, **2013**, 114, 4206.
- ¹⁵ S. W. Ragsdale, *Journal of Biological Chemistry*, **2009**, 284, 18571.
- ¹⁶ H. Ogata, W. Lubitz, and Y. Higuchi, *Journal of Biochemistry*, **2016**, 160, 251.
- ¹⁷ M. Can, F. A. Armstrong, and S. W. Ragsdale, *Chemical Reviews*, **2014**, 114, 4149.
- ¹⁸ L. Mazzei, M. Cianci, S. Benini, and S. Ciurli, *Angewandte Chemie*, **2019**, 131, 7493.
- ¹⁹ B. Zambelli, F. Musiani, S. Benini, and S. Ciurli, *Accounts of Chemical Research*, **2011**, 44, 520.
- ²⁰ S. Benini, W. R. Rypniewski, K. S. Wilson, S. Ciurli, and S. Mangani, *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, **1998**, 3, 268.

-
- ²¹ S. Benini, W. R. Rypniewski, K. S. Wilson, S. Miletta, S. Ciurli, and S. Mangani, *Structure*, **1999**, 7, 205.
- ²² F. Musiani, E. Arnofi, R. Casadio, and S. Ciurli, *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, **2001**, 6, 300.
- ²³ H. E. Wages, K. L. Taft, and S. J. Lippard, *Inorganic Chemistry*, **1993**, 32, 4985.
- ²⁴ M. Arnold *et al.*, *Inorganic Chemistry*, **1998**, 37, 2920.
- ²⁵ S. Jedner, H. Schwöppe, H. Nimir, A. Rompel, D. Brown, and B. Krebs, *Inorganica Chimica Acta*, **2002**, 340, 181.
- ²⁶ A. M. Barrios and S. J. Lippard, *Journal of the American Chemical Society*, **2000**, 122, 9172.
- ²⁷ A. Greatti, M. A. de Brito, A. J. Bortoluzzi, and A. S. Ceccato, *Journal of Molecular Structure*, **2004**, 688, 185.
- ²⁸ A. J. Stemmler, J. W. Kampf, M. L. Kirk, and V. L. Pecoraro, *Journal of the American Chemical Society*, **1995**, 117, 6368.
- ²⁹ C. M. Zaleski, J. W. Kampf, T. Mallah, M. L. Kirk, and V. L. Pecoraro, *Inorganic Chemistry*, **2007**, 46, 1954.
- ³⁰ R. A. Conall, S. G. Harris, D. K. Henderson, S. Parsons, P. A. Tasker, and R. E. P. Winpenny, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **2000**, 14, 2349.

VIII. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας 6: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 1.

Ni01—O002 ⁱ	2.143 (3)	N004—C006	1.491 (5)
Ni01—O002 ⁱⁱ	2.143 (3)	C005—C006	1.552 (6)
Ni01—O003	2.054 (3)	C006—C007	1.538 (5)
Ni01—O003 ⁱⁱⁱ	2.054 (3)	C006—C008	1.520 (6)
Ni01—N004	2.054 (3)	C007—H00C	0.9800
Ni01—N004 ⁱⁱⁱ	2.054 (3)	C007—H00D	0.9800
O002—C005	1.247 (5)	C007—H00E	0.9800
O003—C005	1.266 (5)	C008—H00F	0.9800
N004—H00A	0.9100	C008—H00G	0.9800
N004—H00B	0.9100	C008—H00H	0.9800
O002 ⁱⁱ —Ni01—O002 ⁱ	180.00 (13)	C006—N004—H00B	109.1
O003 ⁱⁱⁱ —Ni01—O002 ⁱ	94.57 (12)	O002—C005—O003	125.0 (4)
O003 ⁱⁱⁱ —Ni01—O002 ⁱⁱ	85.43 (12)	O002—C005—C006	116.5 (4)
O003—Ni01—O002 ⁱ	85.43 (12)	O003—C005—C006	118.5 (4)
O003—Ni01—O002 ⁱⁱ	94.57 (12)	N004—C006—C005	109.0 (3)
O003—Ni01—O003 ⁱⁱⁱ	180.0	N004—C006—C007	109.7 (3)
N004—Ni01—O002 ⁱⁱ	93.34 (12)	N004—C006—C008	109.9 (3)
N004 ⁱⁱⁱ —Ni01—O002 ⁱ	93.34 (12)	C007—C006—C005	105.9 (3)
N004 ⁱⁱⁱ —Ni01—O002 ⁱⁱ	86.66 (12)	C008—C006—C005	110.7 (4)
N004—Ni01—O002 ⁱ	86.66 (12)	C008—C006—C007	111.5 (4)
N004—Ni01—O003 ⁱⁱⁱ	99.01 (12)	C006—C007—H00C	109.5
N004 ⁱⁱⁱ —Ni01—O003 ⁱⁱⁱ	80.99 (12)	C006—C007—H00D	109.5
N004 ⁱⁱⁱ —Ni01—O003	99.01 (12)	C006—C007—H00E	109.5
N004—Ni01—O003	80.99 (12)	H00C—C007—H00D	109.5
N004 ⁱⁱⁱ —Ni01—N004	180.0	H00C—C007—H00E	109.5
C005—O002—Ni01 ^{iv}	132.9 (3)	H00D—C007—H00E	109.5
C005—O003—Ni01	114.4 (3)	C006—C008—H00F	109.5
Ni01—N004—H00A	109.1	C006—C008—H00G	109.5
Ni01—N004—H00B	109.1	C006—C008—H00H	109.5

H00A—N004—H00B	107.8	H00F—C008—H00G	109.5
C006—N004—Ni01	112.5 (3)	H00F—C008—H00H	109.5
C006—N004—H00A	109.1	H00G—C008—H00H	109.5

Πίνακας 7: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 2.

Ni01—O1	2.0169 (12)	C7—H7	0.98 (3)
Ni01—O1 ⁱ	2.0598 (12)	C9—C8	1.522 (2)
Ni01—O4	2.1180 (12)	C8—H8A	0.96 (3)
Ni01—O2	2.0536 (12)	C8—H8B	1.00 (2)
Ni01—O3 ⁱⁱ	2.0787 (12)	C6—C5	1.407 (3)
Ni01—N006	1.9986 (15)	C2—C3	1.377 (3)
O1—C1	1.320 (2)	C2—H2	0.94 (2)
O4—H4	0.881 (9)	C5—C4	1.376 (3)
O4—C10	1.425 (2)	C5—H5	0.98 (2)
O2—C9	1.250 (2)	C3—C4	1.396 (3)
O3—C9	1.262 (2)	C3—H3	0.93 (2)
N006—C7	1.275 (3)	C10—H10A	0.9800
N006—C8	1.463 (2)	C10—H10B	0.9800
C1—C6	1.427 (3)	C10—H10C	0.9800
C1—C2	1.414 (3)	C4—H4A	0.95 (2)
C7—C6	1.452 (3)		
O1—Ni01—O1 ⁱ	81.62 (5)	C6—C7—H7	113.8 (14)
O1—Ni01—O4	88.97 (5)	O2—C9—O3	125.16 (16)
O1 ⁱ —Ni01—O4	81.78 (5)	O2—C9—C8	118.94 (15)
O1—Ni01—O2	170.87 (5)	O3—C9—C8	115.90 (15)
O1 ⁱ —Ni01—O3 ⁱⁱ	83.16 (5)	N006—C8—C9	109.34 (14)
O1—Ni01—O3 ⁱⁱ	90.55 (5)	N006—C8—H8A	110.7 (15)
O2—Ni01—O1 ⁱ	105.50 (5)	N006—C8—H8B	112.4 (13)
O2—Ni01—O4	86.47 (5)	C9—C8—H8A	101.9 (15)
O2—Ni01—O3 ⁱⁱ	95.92 (5)	C9—C8—H8B	110.5 (13)
O3 ⁱⁱ —Ni01—O4	164.83 (5)	H8A—C8—H8B	112 (2)
N006—Ni01—O1	91.07 (6)	C1—C6—C7	124.57 (16)
N006—Ni01—O1 ⁱ	172.38 (5)	C5—C6—C1	119.03 (16)
N006—Ni01—O4	95.99 (6)	C5—C6—C7	116.34 (16)

N006—Ni01—O2	81.56 (6)	C1—C2—H2	118.4 (13)
N006—Ni01—O3 ⁱⁱ	99.17 (6)	C3—C2—C1	121.56 (17)
Ni01—O1—Ni01 ⁱ	98.38 (5)	C3—C2—H2	120.0 (13)
C1—O1—Ni01 ⁱ	131.30 (11)	C6—C5—H5	117.7 (13)
C1—O1—Ni01	125.93 (11)	C4—C5—C6	122.47 (18)
Ni01—O4—H4	112.4 (11)	C4—C5—H5	119.8 (13)
C10—O4—Ni01	125.96 (11)	C2—C3—C4	121.19 (17)
C10—O4—H4	104.4 (11)	C2—C3—H3	118.8 (14)
C9—O2—Ni01	114.81 (11)	C4—C3—H3	120.0 (14)
C9—O3—Ni01 ⁱⁱⁱ	130.52 (11)	O4—C10—H10A	109.5
C7—N006—Ni01	126.31 (13)	O4—C10—H10B	109.5
C7—N006—C8	120.09 (16)	O4—C10—H10C	109.5
C8—N006—Ni01	113.29 (12)	H10A—C10—H10B	109.5
O1—C1—C6	122.94 (15)	H10A—C10—H10C	109.5
O1—C1—C2	119.61 (16)	H10B—C10—H10C	109.5
C2—C1—C6	117.43 (16)	C5—C4—C3	118.31 (17)
N006—C7—C6	126.15 (17)	C5—C4—H4A	120.1 (14)
N006—C7—H7	119.9 (14)	C3—C4—H4A	121.5 (15)

Πίνακας 8: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **3**.

Ni1—O3	2.006 (4)	C2—H2	0.9500
Ni1—O3 ⁱ	2.069 (4)	C2—C3	1.353 (10)
Ni1—O4	2.137 (4)	C16—C15	1.402 (10)
Ni1—O6 ⁱⁱ	2.103 (4)	C7—H7	0.9500
Ni1—O1	2.045 (4)	C7—C6	1.461 (9)
Ni1—N1	2.003 (5)	C6—C5	1.396 (10)
Ni2—O7 ⁱⁱⁱ	2.064 (4)	C15—H15	0.9500
Ni2—O7	2.016 (4)	C15—C14	1.373 (10)
Ni2—O2	2.085 (4)	C12—H12	0.9500
Ni2—O5	2.042 (4)	C12—C13	1.376 (10)
Ni2—O8	2.117 (4)	C5—H5	0.9500
Ni2—N2	2.003 (5)	C5—C4	1.388 (10)
O3—C1	1.312 (8)	C3—H3	0.9500
O7—C11	1.318 (8)	C3—C4	1.409 (11)
O2—C10	1.257 (7)	C18—H18A	0.9800

O5—C20	1.242 (8)	C18—H18B	0.9800
O4—H4	0.879 (10)	C18—H18C	0.9800
O4—C00S	1.433 (8)	C13—H13	0.9500
O6—C20	1.265 (7)	C13—C14	1.389 (11)
O1—C10	1.272 (8)	C00S—H00A	0.9800
O8—H8	0.876 (10)	C00S—H00B	0.9800
O8—C18	1.425 (8)	C00S—H00C	0.9800
N2—C17	1.257 (9)	C14—H14	0.9500
N2—C19	1.476 (8)	C8—H8A	1.0000
N1—C7	1.258 (9)	C8—C9	1.462 (12)
N1—C8	1.490 (8)	C4—H4A	0.9500
C11—C16	1.430 (9)	C9—H9A	0.9800
C11—C12	1.414 (8)	C9—H9B	0.9800
C1—C2	1.420 (8)	C9—H9C	0.9800
C1—C6	1.426 (9)	C19—H19	1.0000
C20—C19	1.539 (11)	C19—C21	1.409 (12)
C17—H17	0.9500	C21—H21A	0.9800
C17—C16	1.454 (8)	C21—H21B	0.9800
C10—C8	1.536 (10)	C21—H21C	0.9800
O3—Ni1—O3 ⁱ	80.32 (18)	C3—C2—C1	122.4 (6)
O3—Ni1—O4	88.92 (17)	C3—C2—H2	118.8
O3 ⁱ —Ni1—O4	81.89 (17)	C11—C16—C17	124.4 (6)
O3—Ni1—O6 ⁱⁱ	91.20 (17)	C15—C16—C11	119.1 (6)
O3 ⁱ —Ni1—O6 ⁱⁱ	82.87 (17)	C15—C16—C17	116.5 (6)
O3—Ni1—O1	170.98 (18)	N1—C7—H7	117.0
O6 ⁱⁱ —Ni1—O4	164.51 (18)	N1—C7—C6	126.0 (6)
O1—Ni1—O3 ⁱ	106.13 (16)	C6—C7—H7	117.0
O1—Ni1—O4	85.84 (17)	C1—C6—C7	125.1 (6)
O1—Ni1—O6 ⁱⁱ	95.81 (17)	C5—C6—C1	119.3 (6)
N1—Ni1—O3	91.90 (19)	C5—C6—C7	115.5 (6)
N1—Ni1—O3 ⁱ	171.71 (19)	C16—C15—H15	118.5
N1—Ni1—O4	95.2 (2)	C14—C15—C16	122.9 (7)
N1—Ni1—O6 ⁱⁱ	100.3 (2)	C14—C15—H15	118.5
N1—Ni1—O1	81.29 (19)	C11—C12—H12	119.0

O7—Ni2—O7 ⁱⁱⁱ	80.62 (18)	C13—C12—C11	122.1 (6)
O7—Ni2—O2	90.57 (17)	C13—C12—H12	119.0
O7 ⁱⁱⁱ —Ni2—O2	83.98 (17)	C6—C5—H5	118.6
O7—Ni2—O5	170.88 (18)	C4—C5—C6	122.9 (7)
O7 ⁱⁱⁱ —Ni2—O8	80.86 (17)	C4—C5—H5	118.6
O7—Ni2—O8	89.20 (17)	C2—C3—H3	119.3
O2—Ni2—O8	164.66 (18)	C2—C3—C4	121.5 (6)
O5—Ni2—O7 ⁱⁱⁱ	106.10 (17)	C4—C3—H3	119.3
O5—Ni2—O2	96.22 (17)	O8—C18—H18A	109.5
O5—Ni2—O8	85.86 (17)	O8—C18—H18B	109.5
N2—Ni2—O7 ⁱⁱⁱ	171.54 (19)	O8—C18—H18C	109.5
N2—Ni2—O7	91.62 (19)	H18A—C18—H18B	109.5
N2—Ni2—O2	99.6 (2)	H18A—C18—H18C	109.5
N2—Ni2—O5	81.27 (19)	H18B—C18—H18C	109.5
N2—Ni2—O8	95.8 (2)	C12—C13—H13	119.5
Ni1—O3—Ni1 ⁱ	99.68 (18)	C12—C13—C14	121.1 (6)
C1—O3—Ni1	125.7 (4)	C14—C13—H13	119.5
C1—O3—Ni1 ⁱ	130.3 (3)	O4—C00S—H00A	109.5
Ni2—O7—Ni2 ⁱⁱⁱ	99.38 (18)	O4—C00S—H00B	109.5
C11—O7—Ni2 ⁱⁱⁱ	130.7 (3)	O4—C00S—H00C	109.5
C11—O7—Ni2	125.9 (3)	H00A—C00S—H00B	109.5
C10—O2—Ni2	134.2 (4)	H00A—C00S—H00C	109.5
C20—O5—Ni2	115.8 (4)	H00B—C00S—H00C	109.5
Ni1—O4—H4	119.2 (17)	C15—C14—C13	118.1 (7)
C00S—O4—Ni1	127.2 (4)	C15—C14—H14	120.9
C00S—O4—H4	107.7 (17)	C13—C14—H14	120.9
C20—O6—Ni1 ^{iv}	133.4 (4)	N1—C8—C10	107.0 (5)
C10—O1—Ni1	115.4 (4)	N1—C8—H8A	105.9
Ni2—O8—H8	120.1 (17)	C10—C8—H8A	105.9
C18—O8—Ni2	127.4 (4)	C9—C8—N1	115.8 (7)
C18—O8—H8	107.9 (17)	C9—C8—C10	115.6 (7)
C17—N2—Ni2	125.5 (4)	C9—C8—H8A	105.9
C17—N2—C19	121.1 (6)	C5—C4—C3	117.2 (7)
C19—N2—Ni2	113.3 (5)	C5—C4—H4A	121.4
C7—N1—Ni1	125.6 (4)	C3—C4—H4A	121.4

C7—N1—C8	121.2 (6)	C8—C9—H9A	109.5
C8—N1—Ni1	113.1 (4)	C8—C9—H9B	109.5
O7—C11—C16	123.0 (5)	C8—C9—H9C	109.5
O7—C11—C12	120.3 (6)	H9A—C9—H9B	109.5
C12—C11—C16	116.7 (6)	H9A—C9—H9C	109.5
O3—C1—C2	120.3 (6)	H9B—C9—H9C	109.5
O3—C1—C6	122.9 (5)	N2—C19—C20	107.9 (6)
C2—C1—C6	116.8 (6)	N2—C19—H19	101.9
O5—C20—O6	125.3 (6)	C20—C19—H19	101.9
O5—C20—C19	118.4 (5)	C21—C19—N2	120.2 (7)
O6—C20—C19	116.2 (6)	C21—C19—C20	119.4 (7)
N2—C17—H17	116.4	C21—C19—H19	101.9
N2—C17—C16	127.2 (6)	C19—C21—H21A	109.5
C16—C17—H17	116.4	C19—C21—H21B	109.5
O2—C10—O1	124.4 (6)	C19—C21—H21C	109.5
O2—C10—C8	117.6 (6)	H21A—C21—H21B	109.5
O1—C10—C8	117.7 (5)	H21A—C21—H21C	109.5
C1—C2—H2	118.8	H21B—C21—H21C	109.5

Πίνακας 9: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο 4.

Ni1—O1	2.018 (3)	C7—H7	0.9300
Ni1—O1 ⁱ	2.056 (3)	C2—C3	1.407 (6)
Ni1—O2	2.019 (3)	C00C—C8	1.540 (5)
Ni1—O5	2.148 (3)	C4—H4A	0.9300
Ni1—O4	2.147 (4)	C4—C3	1.387 (6)
Ni1—N1	1.988 (3)	C8—C9	1.521 (7)
O1—C2	1.331 (4)	C8—C10	1.530 (7)
O2—C00C	1.257 (5)	C3—H3	0.9300
O5—H5	0.862 (10)	C6—H6	0.9300
O5—C12	1.416 (7)	C9—H9A	0.9600
O4—H4	0.859 (9)	C9—H9B	0.9600
O4—C11	1.435 (7)	C9—H9C	0.9600
N1—C7	1.281 (5)	C10—H10A	0.9600
N1—C8	1.476 (5)	C10—H10B	0.9600

O3—C00C	1.241 (5)	C10—H10C	0.9600
C1—C7	1.448 (6)	C11—H11A	0.9600
C1—C2	1.415 (5)	C11—H11B	0.9600
C1—C6	1.412 (5)	C11—H11C	0.9600
C5—H5A	0.9300	C12—H12A	0.9600
C5—C4	1.380 (7)	C12—H12B	0.9600
C5—C6	1.370 (7)	C12—H12C	0.9600
O1—Ni1—O1 ⁱ	80.72 (11)	O3—C00C—O2	124.1 (4)
O1—Ni1—O2	173.64 (12)	O3—C00C—C8	116.2 (4)
O1—Ni1—O5	88.56 (13)	C5—C4—H4A	119.4
O1 ⁱ —Ni1—O5	86.03 (13)	C5—C4—C3	121.3 (4)
O1 ⁱ —Ni1—O4	86.13 (13)	C3—C4—H4A	119.4
O1—Ni1—O4	86.13 (14)	N1—C8—C00C	107.2 (3)
O2—Ni1—O1 ⁱ	105.41 (11)	N1—C8—C9	109.7 (4)
O2—Ni1—O5	93.53 (15)	N1—C8—C10	111.8 (4)
O2—Ni1—O4	92.52 (15)	C9—C8—C00C	107.0 (4)
O4—Ni1—O5	171.14 (14)	C9—C8—C10	111.3 (4)
N1—Ni1—O1	92.11 (12)	C10—C8—C00C	109.7 (4)
N1—Ni1—O1 ⁱ	172.82 (12)	C2—C3—H3	119.3
N1—Ni1—O2	81.75 (12)	C4—C3—C2	121.4 (4)
N1—Ni1—O5	94.25 (13)	C4—C3—H3	119.3
N1—Ni1—O4	93.02 (14)	C1—C6—H6	118.8
Ni1—O1—Ni1 ⁱ	99.28 (11)	C5—C6—C1	122.4 (4)
C2—O1—Ni1 ⁱ	133.7 (3)	C5—C6—H6	118.8
C2—O1—Ni1	127.0 (2)	C8—C9—H9A	109.5
C00C—O2—Ni1	115.7 (3)	C8—C9—H9B	109.5
Ni1—O5—H5	121.8 (17)	C8—C9—H9C	109.5
C12—O5—Ni1	123.9 (4)	H9A—C9—H9B	109.5
C12—O5—H5	105.9 (16)	H9A—C9—H9C	109.5
Ni1—O4—H4	125.3 (18)	H9B—C9—H9C	109.5
C11—O4—Ni1	121.8 (4)	C8—C10—H10A	109.5
C11—O4—H4	106.2 (17)	C8—C10—H10B	109.5
C7—N1—Ni1	125.6 (3)	C8—C10—H10C	109.5
C7—N1—C8	119.1 (3)	H10A—C10—H10B	109.5

C8—N1—Ni1	115.3 (2)	H10A—C10—H10C	109.5
C2—C1—C7	125.3 (3)	H10B—C10—H10C	109.5
C6—C1—C7	115.5 (4)	O4—C11—H11A	109.5
C6—C1—C2	119.2 (4)	O4—C11—H11B	109.5
C4—C5—H5A	120.8	O4—C11—H11C	109.5
C6—C5—H5A	120.8	H11A—C11—H11B	109.5
C6—C5—C4	118.3 (4)	H11A—C11—H11C	109.5
N1—C7—C1	126.9 (4)	H11B—C11—H11C	109.5
N1—C7—H7	116.5	O5—C12—H12A	109.5
C1—C7—H7	116.5	O5—C12—H12B	109.5
O1—C2—C1	122.8 (3)	O5—C12—H12C	109.5
O1—C2—C3	119.8 (4)	H12A—C12—H12B	109.5
C3—C2—C1	117.3 (3)	H12A—C12—H12C	109.5
O2—C00C—C8	119.7 (4)	H12B—C12—H12C	109.5

Πίνακας 10: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **5**.

Ni1—O1	2.017 (2)	C1—H1	0.9300
Ni1—O1 ⁱ	2.070 (2)	C1—C2	1.364 (5)
Ni1—O4	2.132 (2)	C2—H2	0.9300
Ni1—O2	2.026 (2)	C2—C3	1.380 (5)
Ni1—O5	2.161 (2)	C4—H4A	0.9300
Ni1—N1	2.000 (3)	C4—C3	1.377 (5)
O1—C5	1.323 (3)	C10—H10	0.9800
O4—H4	0.868 (9)	C10—C11	1.540 (6)
O4—C13	1.417 (4)	C10—C12	1.506 (6)
O2—C9	1.260 (4)	C3—H3	0.9300
O5—H5	0.868 (9)	C14—H14A	0.9600
O5—C14	1.422 (4)	C14—H14B	0.9600
O3—C9	1.236 (4)	C14—H14C	0.9600
N1—C7	1.279 (4)	C13—H13A	0.9600
N1—C8	1.477 (4)	C13—H13B	0.9600
C6—C5	1.418 (4)	C13—H13C	0.9600
C6—C7	1.450 (5)	C11—H11A	0.9600
C6—C1	1.404 (4)	C11—H11B	0.9600
C5—C4	1.393 (4)	C11—H11C	0.9600

C7—H7	0.9300	C12—H12A	0.9600
C9—C8	1.531 (4)	C12—H12B	0.9600
C8—H8	0.9800	C12—H12C	0.9600
C8—C10	1.523 (5)		
O1—Ni1—O1 ⁱ	79.98 (8)	C10—C8—C9	109.9 (3)
O1 ⁱ —Ni1—O4	86.90 (9)	C10—C8—H8	107.4
O1—Ni1—O4	88.12 (9)	C6—C1—H1	118.9
O1—Ni1—O2	173.07 (9)	C2—C1—C6	122.2 (3)
O1 ⁱ —Ni1—O5	85.65 (9)	C2—C1—H1	118.9
O1—Ni1—O5	84.79 (9)	C1—C2—H2	120.8
O4—Ni1—O5	170.51 (9)	C1—C2—C3	118.4 (3)
O2—Ni1—O1 ⁱ	105.12 (8)	C3—C2—H2	120.8
O2—Ni1—O4	96.75 (10)	C5—C4—H4A	118.9
O2—Ni1—O5	90.88 (10)	C3—C4—C5	122.2 (3)
N1—Ni1—O1 ⁱ	171.90 (10)	C3—C4—H4A	118.9
N1—Ni1—O1	92.88 (9)	C8—C10—H10	106.8
N1—Ni1—O4	96.77 (10)	C8—C10—C11	111.2 (4)
N1—Ni1—O2	81.68 (10)	C11—C10—H10	106.8
N1—Ni1—O5	89.90 (10)	C12—C10—C8	114.5 (4)
Ni1—O1—Ni1 ⁱ	100.02 (8)	C12—C10—H10	106.8
C5—O1—Ni1 ⁱ	133.5 (2)	C12—C10—C11	110.3 (4)
C5—O1—Ni1	126.3 (2)	C2—C3—H3	119.5
Ni1—O4—H4	117.9 (14)	C4—C3—C2	120.9 (3)
C13—O4—Ni1	125.2 (2)	C4—C3—H3	119.5
C13—O4—H4	104.6 (14)	O5—C14—H14A	109.5
C9—O2—Ni1	115.2 (2)	O5—C14—H14B	109.5
Ni1—O5—H5	117.0 (15)	O5—C14—H14C	109.5
C14—O5—Ni1	123.3 (3)	H14A—C14—H14B	109.5
C14—O5—H5	103.2 (15)	H14A—C14—H14C	109.5
C7—N1—Ni1	123.8 (2)	H14B—C14—H14C	109.5
C7—N1—C8	119.2 (3)	O4—C13—H13A	109.5
C8—N1—Ni1	114.32 (19)	O4—C13—H13B	109.5
C5—C6—C7	125.1 (3)	O4—C13—H13C	109.5
C1—C6—C5	119.3 (3)	H13A—C13—H13B	109.5

C1—C6—C7	115.5 (3)	H13A—C13—H13C	109.5
O1—C5—C6	123.3 (3)	H13B—C13—H13C	109.5
O1—C5—C4	119.8 (3)	C10—C11—H11A	109.5
C4—C5—C6	116.9 (3)	C10—C11—H11B	109.5
N1—C7—C6	127.0 (3)	C10—C11—H11C	109.5
N1—C7—H7	116.5	H11A—C11—H11B	109.5
C6—C7—H7	116.5	H11A—C11—H11C	109.5
O2—C9—C8	119.2 (3)	H11B—C11—H11C	109.5
O3—C9—O2	124.7 (3)	C10—C12—H12A	109.5
O3—C9—C8	116.1 (3)	C10—C12—H12B	109.5
N1—C8—C9	108.3 (3)	C10—C12—H12C	109.5
N1—C8—H8	107.4	H12A—C12—H12B	109.5
N1—C8—C10	116.3 (3)	H12A—C12—H12C	109.5
C9—C8—H8	107.4	H12B—C12—H12C	109.5

Πίνακας 11: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **6**.

Ni1—O4	2.0262 (11)	C2—H2	0.9500
Ni1—O4 ⁱ	2.0549 (11)	C2—C3	1.382 (2)
Ni1—O5	2.1301 (11)	C5—H5A	0.9500
Ni1—O1	2.0472 (11)	C5—C4	1.375 (3)
Ni1—O3	2.1448 (12)	C3—H3A	0.9500
Ni1—N1	1.9889 (13)	C3—C4	1.392 (3)
O4—C1	1.3290 (18)	C4—H4	0.9500
O5—H5	0.885 (9)	C10—H10A	0.9900
O5—C13	1.429 (2)	C10—H10B	0.9900
O1—C9	1.266 (2)	C10—C11	1.531 (3)
O3—H3	0.888 (9)	C13—H13A	0.9800
O3—C14	1.429 (2)	C13—H13B	0.9800
O2—C9	1.241 (2)	C13—H13C	0.9800
N1—C8	1.467 (2)	C11—H11A	0.9900
N1—C7	1.278 (2)	C11—H11B	0.9900
C1—C6	1.424 (2)	C11—C12	1.512 (3)
C1—C2	1.406 (2)	C14—H14A	0.9800
C6—C7	1.446 (2)	C14—H14B	0.9800
C6—C5	1.409 (2)	C14—H14C	0.9800

C9—C8	1.534 (2)	C12—H12A	0.9800
C8—H8	1.0000	C12—H12B	0.9800
C8—C10	1.521 (2)	C12—H12C	0.9800
C7—H7	0.9500		
O4—Ni1—O4 ⁱ	80.91 (4)	N1—C7—H7	116.8
O4 ⁱ —Ni1—O5	87.59 (5)	C6—C7—H7	116.8
O4—Ni1—O5	88.24 (4)	C1—C2—H2	119.2
O4—Ni1—O1	171.12 (5)	C3—C2—C1	121.69 (16)
O4—Ni1—O3	84.56 (5)	C3—C2—H2	119.2
O4 ⁱ —Ni1—O3	85.40 (4)	C6—C5—H5A	118.9
O5—Ni1—O3	170.66 (5)	C4—C5—C6	122.25 (16)
O1—Ni1—O4 ⁱ	105.80 (4)	C4—C5—H5A	118.9
O1—Ni1—O5	97.74 (5)	C2—C3—H3A	119.6
O1—Ni1—O3	90.11 (5)	C2—C3—C4	120.86 (16)
N1—Ni1—O4	91.56 (5)	C4—C3—H3A	119.6
N1—Ni1—O4 ⁱ	172.41 (5)	C5—C4—C3	118.60 (15)
N1—Ni1—O5	93.21 (5)	C5—C4—H4	120.7
N1—Ni1—O1	81.59 (5)	C3—C4—H4	120.7
N1—Ni1—O3	92.94 (5)	C8—C10—H10A	108.9
Ni1—O4—Ni1 ⁱ	99.09 (4)	C8—C10—H10B	108.9
C1—O4—Ni1 ⁱ	133.00 (10)	C8—C10—C11	113.58 (15)
C1—O4—Ni1	126.59 (10)	H10A—C10—H10B	107.7
Ni1—O5—H5	115.3 (10)	C11—C10—H10A	108.9
C13—O5—Ni1	124.86 (10)	C11—C10—H10B	108.9
C13—O5—H5	106.1 (11)	O5—C13—H13A	109.5
C9—O1—Ni1	113.85 (10)	O5—C13—H13B	109.5
Ni1—O3—H3	113.0 (11)	O5—C13—H13C	109.5
C14—O3—Ni1	119.91 (12)	H13A—C13—H13B	109.5
C14—O3—H3	103.9 (11)	H13A—C13—H13C	109.5
C8—N1—Ni1	114.08 (10)	H13B—C13—H13C	109.5
C7—N1—Ni1	126.40 (11)	C10—C11—H11A	109.5
C7—N1—C8	119.18 (14)	C10—C11—H11B	109.5
O4—C1—C6	122.86 (14)	H11A—C11—H11B	108.1
O4—C1—C2	119.58 (14)	C12—C11—C10	110.72 (17)

C2—C1—C6	117.56 (14)	C12—C11—H11A	109.5
C1—C6—C7	125.31 (14)	C12—C11—H11B	109.5
C5—C6—C1	119.04 (15)	O3—C14—H14A	109.5
C5—C6—C7	115.64 (15)	O3—C14—H14B	109.5
O1—C9—C8	117.59 (14)	O3—C14—H14C	109.5
O2—C9—O1	125.32 (15)	H14A—C14—H14B	109.5
O2—C9—C8	117.08 (15)	H14A—C14—H14C	109.5
N1—C8—C9	107.34 (13)	H14B—C14—H14C	109.5
N1—C8—H8	109.6	C11—C12—H12A	109.5
N1—C8—C10	111.04 (14)	C11—C12—H12B	109.5
C9—C8—H8	109.6	C11—C12—H12C	109.5
C10—C8—C9	109.62 (14)	H12A—C12—H12B	109.5
C10—C8—H8	109.6	H12A—C12—H12C	109.5
N1—C7—C6	126.31 (15)	H12B—C12—H12C	109.5

Πίνακας 12: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες ($^{\circ}$) δεσμών για το σύμπλοκο 7.

Ni01—O003	2.084 (3)	C00N—C00R	1.368 (8)
Ni01—O005	2.065 (3)	C00O—H00O	0.9300
Ni01—O006	2.040 (3)	C00O—C013	1.383 (9)
Ni01—O00A	2.025 (4)	C00P—H00P	0.9300
Ni01—N00G	2.164 (4)	C00P—C00T	1.381 (7)
Ni01—N00K	2.198 (5)	C00Q—H00A	0.9600
Ni02—O003	2.058 (3)	C00Q—H00D	0.9600
Ni02—O004	2.039 (3)	C00Q—H00E	0.9600
Ni02—O005	2.119 (3)	C00R—H00R	0.9300
Ni02—O00D	2.031 (4)	C00R—C00T	1.378 (8)
Ni02—N00F	2.144 (4)	C00S—H00F	0.9600
Ni02—N00J	2.172 (5)	C00S—H00G	0.9600
O003—N00C	1.375 (5)	C00S—H00H	0.9600
O004—C00I	1.270 (5)	C00T—H00T	0.9300
O005—N00B	1.377 (5)	C00U—H00U	0.9300
O006—C00E	1.257 (5)	C00U—C00X	1.380 (9)
O007—H007	0.8200	C00V—H00I	0.9600
O007—C00H	1.326 (5)	C00V—H00J	0.9600
O008—H008	0.8200	C00V—H00K	0.9600

O008—C00M	1.318 (6)	C00W—H00W	0.9300
C009—C00E	1.483 (6)	C00W—C016	1.333 (11)
C009—C00H	1.407 (6)	C00X—H00X	0.9300
C009—C00N	1.396 (6)	C00X—C013	1.361 (10)
O00A—C00Z	1.263 (8)	C00Y—H00Y	0.9300
N00B—C00E	1.307 (6)	C00Y—C011	1.322 (11)
N00B—H00B	0.86 (5)	C00Z—C015	1.511 (8)
N00C—C00I	1.308 (6)	C010—H01A	0.9600
N00C—H00C	0.84 (4)	C010—H01B	0.9600
O00D—C00Z	1.239 (8)	C010—H01C	0.9600
N00F—C00V	1.444 (9)	C011—H011	0.9300
N00F—C00Y	1.466 (9)	C012—H01D	0.9600
N00F—C012	1.450 (9)	C012—H01E	0.9600
N00G—C00S	1.464 (9)	C012—H01F	0.9600
N00G—C010	1.453 (8)	C013—H013	0.9300
N00G—C016	1.429 (9)	C014—H01G	0.9600
C00H—C00P	1.390 (7)	C014—H01H	0.9600
C00I—C00L	1.477 (6)	C014—H01I	0.9600
N00J—C00Q	1.461 (8)	C015—H01J	0.9600
N00J—C011	1.500 (10)	C015—H01K	0.9600
N00J—C1	1.434 (12)	C015—H01L	0.9600
N00K—C00W	1.457 (8)	C016—H016	0.9300
N00K—C014	1.444 (9)	C017—H01M	0.9600
N00K—C017	1.437 (8)	C017—H01N	0.9600
C00L—C00M	1.406 (6)	C017—H01O	0.9600
C00L—C00O	1.381 (6)	C1—H1A	0.9600
C00M—C00U	1.393 (8)	C1—H1B	0.9600
C00N—H00N	0.9300	C1—H1C	0.9600
O003—Ni01—N00G	94.86 (16)	C00R—C00N—H00N	119.5
O003—Ni01—N00K	172.85 (17)	C00L—C00O—H00O	119.1
O005—Ni01—O003	85.33 (13)	C00L—C00O—C013	121.8 (5)
O005—Ni01—N00G	173.46 (17)	C013—C00O—H00O	119.1
O005—Ni01—N00K	96.54 (15)	C00H—C00P—H00P	119.5
O006—Ni01—O003	93.23 (14)	C00T—C00P—C00H	121.0 (5)

O006—Ni01—O005	80.50 (12)	C00T—C00P—H00P	119.5
O006—Ni01—N00G	92.97 (16)	N00J—C00Q—H00A	109.5
O006—Ni01—N00K	93.88 (17)	N00J—C00Q—H00D	109.5
O00A—Ni01—O003	84.96 (16)	N00J—C00Q—H00E	109.5
O00A—Ni01—O005	95.52 (15)	H00A—C00Q—H00D	109.5
O00A—Ni01—O006	175.77 (16)	H00A—C00Q—H00E	109.5
O00A—Ni01—N00G	91.00 (18)	H00D—C00Q—H00E	109.5
O00A—Ni01—N00K	88.0 (2)	C00N—C00R—H00R	120.0
N00G—Ni01—N00K	84.08 (18)	C00N—C00R—C00T	120.0 (5)
O003—Ni02—O005	84.64 (12)	C00T—C00R—H00R	120.0
O003—Ni02—N00F	173.13 (17)	N00G—C00S—H00F	109.5
O003—Ni02—N00J	96.26 (16)	N00G—C00S—H00G	109.5
O004—Ni02—O003	80.77 (13)	N00G—C00S—H00H	109.5
O004—Ni02—O005	95.99 (14)	H00F—C00S—H00G	109.5
O004—Ni02—N00F	92.37 (16)	H00F—C00S—H00H	109.5
O004—Ni02—N00J	90.2 (2)	H00G—C00S—H00H	109.5
O005—Ni02—N00F	95.79 (16)	C00P—C00T—H00T	120.0
O005—Ni02—N00J	173.84 (19)	C00R—C00T—C00P	120.1 (5)
O00D—Ni02—O003	94.16 (16)	C00R—C00T—H00T	120.0
O00D—Ni02—O004	174.72 (15)	C00M—C00U—H00U	118.8
O00D—Ni02—O005	84.94 (15)	C00X—C00U—C00M	122.5 (5)
O00D—Ni02—N00F	92.71 (18)	C00X—C00U—H00U	118.8
O00D—Ni02—N00J	88.9 (2)	N00F—C00V—H00I	109.5
N00F—Ni02—N00J	84.05 (19)	N00F—C00V—H00J	109.5
Ni02—O003—Ni01	93.06 (13)	N00F—C00V—H00K	109.5
N00C—O003—Ni01	115.0 (3)	H00I—C00V—H00J	109.5
N00C—O003—Ni02	106.8 (3)	H00I—C00V—H00K	109.5
C00I—O004—Ni02	111.2 (3)	H00J—C00V—H00K	109.5
Ni01—O005—Ni02	91.84 (12)	N00K—C00W—H00W	118.8
N00B—O005—Ni01	106.4 (2)	C016—C00W—N00K	122.4 (7)
N00B—O005—Ni02	113.8 (3)	C016—C00W—H00W	118.8
C00E—O006—Ni01	111.5 (3)	C00U—C00X—H00X	120.0
C00H—O007—H007	109.5	C013—C00X—C00U	119.9 (6)
C00M—O008—H008	109.5	C013—C00X—H00X	120.0
C00H—C009—C00E	123.6 (4)	N00F—C00Y—H00Y	120.4

C00N—C009—C00E	117.1 (4)	C011—C00Y—N00F	119.3 (6)
C00N—C009—C00H	119.2 (4)	C011—C00Y—H00Y	120.4
C00Z—O00A—Ni01	126.0 (4)	O00A—C00Z—C015	116.4 (7)
O005—N00B—H00B	122 (4)	O00D—C00Z—O00A	126.4 (6)
C00E—N00B—O005	120.4 (4)	O00D—C00Z—C015	117.2 (7)
C00E—N00B—H00B	117 (4)	N00G—C010—H01A	109.5
O003—N00C—H00C	120 (3)	N00G—C010—H01B	109.5
C00I—N00C—O003	120.4 (4)	N00G—C010—H01C	109.5
C00I—N00C—H00C	118 (3)	H01A—C010—H01B	109.5
C00Z—O00D—Ni02	125.9 (4)	H01A—C010—H01C	109.5
O006—C00E—C009	121.2 (4)	H01B—C010—H01C	109.5
O006—C00E—N00B	121.0 (4)	N00J—C011—H011	120.8
N00B—C00E—C009	117.8 (4)	C00Y—C011—N00J	118.4 (8)
C00V—N00F—Ni02	112.1 (4)	C00Y—C011—H011	120.8
C00V—N00F—C00Y	110.8 (7)	N00F—C012—H01D	109.5
C00V—N00F—C012	106.3 (7)	N00F—C012—H01E	109.5
C00Y—N00F—Ni02	105.2 (4)	N00F—C012—H01F	109.5
C012—N00F—Ni02	113.4 (4)	H01D—C012—H01E	109.5
C012—N00F—C00Y	109.2 (7)	H01D—C012—H01F	109.5
C00S—N00G—Ni01	110.4 (4)	H01E—C012—H01F	109.5
C010—N00G—Ni01	112.5 (4)	C00O—C013—H013	120.5
C010—N00G—C00S	106.7 (6)	C00X—C013—C00O	119.1 (6)
C016—N00G—Ni01	104.7 (4)	C00X—C013—H013	120.5
C016—N00G—C00S	110.8 (7)	N00K—C014—H01G	109.5
C016—N00G—C010	111.8 (8)	N00K—C014—H01H	109.5
O007—C00H—C009	120.0 (4)	N00K—C014—H01I	109.5
O007—C00H—C00P	121.4 (4)	H01G—C014—H01H	109.5
C00P—C00H—C009	118.6 (4)	H01G—C014—H01I	109.5
O004—C00I—N00C	120.6 (4)	H01H—C014—H01I	109.5
O004—C00I—C00L	121.4 (4)	C00Z—C015—H01J	109.5
N00C—C00I—C00L	118.0 (4)	C00Z—C015—H01K	109.5
C00Q—N00J—Ni02	113.5 (4)	C00Z—C015—H01L	109.5
C00Q—N00J—C011	108.0 (7)	H01J—C015—H01K	109.5
C011—N00J—Ni02	103.1 (4)	H01J—C015—H01L	109.5
C1—N00J—Ni02	113.4 (6)	H01K—C015—H01L	109.5

C1—N00J—C00Q	105.4 (7)	N00G—C016—H016	117.8
C1—N00J—C011	113.5 (9)	C00W—C016—N00G	124.4 (6)
C00W—N00K—Ni01	103.7 (4)	C00W—C016—H016	117.8
C014—N00K—Ni01	112.4 (5)	N00K—C017—H01M	109.5
C014—N00K—C00W	109.2 (7)	N00K—C017—H01N	109.5
C017—N00K—Ni01	113.5 (4)	N00K—C017—H01O	109.5
C017—N00K—C00W	110.5 (7)	H01M—C017—H01N	109.5
C017—N00K—C014	107.4 (6)	H01M—C017—H01O	109.5
C00M—C00L—C00I	122.7 (4)	H01N—C017—H01O	109.5
C00O—C00L—C00I	117.7 (4)	N00J—C1—H1A	109.5
C00O—C00L—C00M	119.6 (5)	N00J—C1—H1B	109.5
O008—C00M—C00L	120.9 (4)	N00J—C1—H1C	109.5
O008—C00M—C00U	122.1 (4)	H1A—C1—H1B	109.5
C00U—C00M—C00L	117.0 (5)	H1A—C1—H1C	109.5
C009—C00N—H00N	119.5	H1B—C1—H1C	109.5
C00R—C00N—C009	120.9 (5)		

Πίνακας 13: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **8**.

Ni1—O7	2.0558 (10)	C7—C6	1.382 (2)
Ni1—O4	2.1673 (10)	C30—H30A	0.9900
Ni1—O8	2.0240 (10)	C30—H30B	0.9900
Ni1—O1	2.0420 (10)	C30—C31	1.513 (2)
Ni1—N1	2.1283 (12)	C28—H28A	0.9800
Ni1—N2	2.1766 (13)	C28—H28B	0.9800
Ni2—O7	2.1155 (10)	C28—H28C	0.9800
Ni2—O5	2.0343 (10)	C31—H31A	0.9900
Ni2—O4	2.0790 (10)	C31—H31B	0.9900
Ni2—O2	2.0320 (10)	C13—H13	0.9500
Ni2—N4	2.1154 (13)	C13—C12	1.376 (3)
Ni2—N3	2.1829 (14)	C19—H19	0.9500
O7—N5	1.3778 (15)	C19—C18	1.373 (3)
O5—C8	1.2635 (18)	C19—C20	1.381 (3)
O4—N00C	1.3881 (15)	C10—H10	0.9500
O8—C15	1.2658 (17)	C10—C11	1.384 (2)
O1—C1	1.2784 (17)	C4—H4	0.9500

O2—C1	1.2450 (17)	C4—C5	1.372 (3)
O6—H6	0.8400	C18—H18	0.9500
O6—C14	1.3575 (19)	C5—H5A	0.9500
O9—H9	0.8400	C5—C6	1.393 (3)
O9—C17	1.363 (2)	C20—H20	0.9500
O3—H3	0.8400	C6—H6A	0.9500
O3—C3	1.3516 (19)	C12—H12	0.9500
N00C—H00C	0.8800	C12—C11	1.381 (3)
N00C—C8	1.3218 (19)	C32—H32A	0.9800
N5—H5	0.8800	C32—H32B	0.9800
N5—C15	1.3165 (19)	C32—H32C	0.9800
N1—C30	1.485 (2)	C29—H29A	0.9800
N1—C28	1.481 (2)	C29—H29B	0.9800
N1—C29	1.4805 (18)	C29—H29C	0.9800
N2—C31	1.4826 (19)	O13—H13A	0.8400
N2—C32	1.476 (2)	O13—C34	1.385 (4)
N2—C33	1.484 (2)	C33—H33A	0.9800
N4—C26	1.475 (2)	C33—H33B	0.9800
N4—C25	1.499 (2)	C33—H33C	0.9800
N4—C27	1.464 (2)	C23—H23A	0.9800
N3—C23	1.472 (2)	C23—H23B	0.9800
N3—C24	1.477 (2)	C23—H23C	0.9800
N3—C22	1.482 (2)	C26—H26A	0.9800
O12—N6	1.252 (2)	C26—H26B	0.9800
C15—C16	1.4871 (19)	C26—H26C	0.9800
O11—N6	1.244 (2)	C11—H11	0.9500
C8—C9	1.481 (2)	C25—H25A	0.9900
C1—C2	1.4920 (19)	C25—H25B	0.9900
C16—C17	1.403 (2)	C25—C24	1.485 (3)
C16—C21	1.396 (2)	C24—H24A	0.9900
C2—C3	1.403 (2)	C24—H24B	0.9900
C2—C7	1.401 (2)	C22—H22A	0.9800
C9—C14	1.402 (2)	C22—H22B	0.9800
C9—C10	1.400 (2)	C22—H22C	0.9800
C14—C13	1.392 (2)	C27—H27A	0.9800

N6—O10	1.215 (2)	C27—H27B	0.9800
C3—C4	1.393 (2)	C27—H27C	0.9800
C17—C18	1.398 (2)	C34—H34A	0.9800
C21—H21	0.9500	C34—H34B	0.9800
C21—C20	1.383 (2)	C34—H34C	0.9800
C7—H7	0.9500		
O7—Ni1—O4	82.88 (4)	N1—C30—H30A	109.5
O7—Ni1—N1	171.86 (4)	N1—C30—H30B	109.5
O7—Ni1—N2	95.73 (4)	N1—C30—C31	110.93 (12)
O4—Ni1—N2	175.92 (4)	H30A—C30—H30B	108.0
O8—Ni1—O7	80.69 (4)	C31—C30—H30A	109.5
O8—Ni1—O4	92.21 (4)	C31—C30—H30B	109.5
O8—Ni1—O1	176.08 (4)	N1—C28—H28A	109.5
O8—Ni1—N1	91.21 (4)	N1—C28—H28B	109.5
O8—Ni1—N2	91.35 (5)	N1—C28—H28C	109.5
O1—Ni1—O7	95.83 (4)	H28A—C28—H28B	109.5
O1—Ni1—O4	85.53 (4)	H28A—C28—H28C	109.5
O1—Ni1—N1	92.25 (4)	H28B—C28—H28C	109.5
O1—Ni1—N2	90.80 (5)	N2—C31—C30	109.98 (13)
N1—Ni1—O4	96.76 (4)	N2—C31—H31A	109.7
N1—Ni1—N2	85.15 (5)	N2—C31—H31B	109.7
O7—Ni2—N3	178.79 (5)	C30—C31—H31A	109.7
O5—Ni2—O7	90.29 (4)	C30—C31—H31B	109.7
O5—Ni2—O4	81.20 (4)	H31A—C31—H31B	108.2
O5—Ni2—N4	96.95 (5)	C14—C13—H13	119.9
O5—Ni2—N3	90.77 (5)	C12—C13—C14	120.22 (16)
O4—Ni2—O7	83.61 (4)	C12—C13—H13	119.9
O4—Ni2—N4	177.28 (5)	C18—C19—H19	119.7
O4—Ni2—N3	97.11 (5)	C18—C19—C20	120.69 (15)
O2—Ni2—O7	88.20 (4)	C20—C19—H19	119.7
O2—Ni2—O5	173.94 (4)	C9—C10—H10	119.5
O2—Ni2—O4	92.80 (4)	C11—C10—C9	120.92 (17)
O2—Ni2—N4	89.02 (5)	C11—C10—H10	119.5
O2—Ni2—N3	90.80 (5)	C3—C4—H4	119.9

N4—Ni2—O7	94.43 (5)	C5—C4—C3	120.20 (16)
N4—Ni2—N3	84.88 (6)	C5—C4—H4	119.9
Ni1—O7—Ni2	94.59 (4)	C17—C18—H18	119.6
N5—O7—Ni1	106.35 (7)	C19—C18—C17	120.73 (16)
N5—O7—Ni2	117.71 (8)	C19—C18—H18	119.6
C8—O5—Ni2	111.30 (9)	C4—C5—H5A	119.7
Ni2—O4—Ni1	92.40 (4)	C4—C5—C6	120.55 (15)
N00C—O4—Ni1	111.30 (7)	C6—C5—H5A	119.7
N00C—O4—Ni2	105.76 (7)	C21—C20—H20	120.4
C15—O8—Ni1	111.86 (9)	C19—C20—C21	119.16 (17)
C1—O1—Ni1	127.48 (9)	C19—C20—H20	120.4
C1—O2—Ni2	129.80 (9)	C7—C6—C5	119.53 (15)
C14—O6—H6	109.5	C7—C6—H6A	120.2
C17—O9—H9	109.5	C5—C6—H6A	120.2
C3—O3—H3	109.5	C13—C12—H12	119.6
O4—N00C—H00C	120.0	C13—C12—C11	120.83 (16)
C8—N00C—O4	119.94 (12)	C11—C12—H12	119.6
C8—N00C—H00C	120.0	N2—C32—H32A	109.5
O7—N5—H5	119.9	N2—C32—H32B	109.5
C15—N5—O7	120.30 (11)	N2—C32—H32C	109.5
C15—N5—H5	119.9	H32A—C32—H32B	109.5
C30—N1—Ni1	103.37 (9)	H32A—C32—H32C	109.5
C28—N1—Ni1	111.37 (9)	H32B—C32—H32C	109.5
C28—N1—C30	109.00 (12)	N1—C29—H29A	109.5
C29—N1—Ni1	115.64 (9)	N1—C29—H29B	109.5
C29—N1—C30	110.09 (13)	N1—C29—H29C	109.5
C29—N1—C28	107.24 (13)	H29A—C29—H29B	109.5
C31—N2—Ni1	103.54 (10)	H29A—C29—H29C	109.5
C31—N2—C33	109.08 (13)	H29B—C29—H29C	109.5
C32—N2—Ni1	112.15 (10)	C34—O13—H13A	109.5
C32—N2—C31	110.55 (13)	N2—C33—H33A	109.5
C32—N2—C33	107.29 (14)	N2—C33—H33B	109.5
C33—N2—Ni1	114.19 (10)	N2—C33—H33C	109.5
C26—N4—Ni2	113.23 (10)	H33A—C33—H33B	109.5
C26—N4—C25	108.22 (15)	H33A—C33—H33C	109.5

C25—N4—Ni2	103.43 (10)	H33B—C33—H33C	109.5
C27—N4—Ni2	112.14 (11)	N3—C23—H23A	109.5
C27—N4—C26	109.07 (15)	N3—C23—H23B	109.5
C27—N4—C25	110.58 (15)	N3—C23—H23C	109.5
C23—N3—Ni2	112.65 (11)	H23A—C23—H23B	109.5
C23—N3—C24	110.32 (15)	H23A—C23—H23C	109.5
C23—N3—C22	106.62 (15)	H23B—C23—H23C	109.5
C24—N3—Ni2	103.98 (11)	N4—C26—H26A	109.5
C24—N3—C22	109.16 (16)	N4—C26—H26B	109.5
C22—N3—Ni2	114.10 (11)	N4—C26—H26C	109.5
O8—C15—N5	119.75 (12)	H26A—C26—H26B	109.5
O8—C15—C16	119.48 (13)	H26A—C26—H26C	109.5
N5—C15—C16	120.76 (13)	H26B—C26—H26C	109.5
O5—C8—N00C	120.97 (13)	C10—C11—H11	120.3
O5—C8—C9	120.47 (13)	C12—C11—C10	119.49 (17)
N00C—C8—C9	118.51 (13)	C12—C11—H11	120.3
O1—C1—C2	116.97 (12)	N4—C25—H25A	109.3
O2—C1—O1	124.52 (13)	N4—C25—H25B	109.3
O2—C1—C2	118.50 (12)	H25A—C25—H25B	108.0
C17—C16—C15	124.97 (14)	C24—C25—N4	111.40 (16)
C21—C16—C15	116.42 (13)	C24—C25—H25A	109.3
C21—C16—C17	118.60 (14)	C24—C25—H25B	109.3
C3—C2—C1	121.58 (13)	N3—C24—C25	110.93 (15)
C7—C2—C1	119.92 (13)	N3—C24—H24A	109.5
C7—C2—C3	118.44 (13)	N3—C24—H24B	109.5
C14—C9—C8	124.45 (13)	C25—C24—H24A	109.5
C10—C9—C8	116.68 (14)	C25—C24—H24B	109.5
C10—C9—C14	118.67 (14)	H24A—C24—H24B	108.0
O6—C14—C9	119.11 (13)	N3—C22—H22A	109.5
O6—C14—C13	121.01 (15)	N3—C22—H22B	109.5
C13—C14—C9	119.87 (15)	N3—C22—H22C	109.5
O11—N6—O12	118.50 (17)	H22A—C22—H22B	109.5
O10—N6—O12	120.42 (19)	H22A—C22—H22C	109.5
O10—N6—O11	121.08 (18)	H22B—C22—H22C	109.5
O3—C3—C2	122.14 (13)	N4—C27—H27A	109.5

O3—C3—C4	117.60 (14)	N4—C27—H27B	109.5
C4—C3—C2	120.25 (14)	N4—C27—H27C	109.5
O9—C17—C16	119.02 (13)	H27A—C27—H27B	109.5
O9—C17—C18	121.69 (15)	H27A—C27—H27C	109.5
C18—C17—C16	119.29 (16)	H27B—C27—H27C	109.5
C16—C21—H21	119.2	O13—C34—H34A	109.5
C20—C21—C16	121.53 (16)	O13—C34—H34B	109.5
C20—C21—H21	119.2	O13—C34—H34C	109.5
C2—C7—H7	119.5	H34A—C34—H34B	109.5
C6—C7—C2	121.04 (15)	H34A—C34—H34C	109.5
C6—C7—H7	119.5	H34B—C34—H34C	109.5

Πίνακας 14: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **9**.

Ni1—O1	2.0302 (10)	C10—H10	0.9400
Ni1—O1 ⁱ	2.0790 (10)	C10—C9	1.381 (2)
Ni1—O4	2.1280 (11)	C12—C13	1.390 (2)
Ni1—O3	2.0355 (10)	C12—C17	1.388 (3)
Ni1—N1	2.0042 (12)	C3—H3A	0.9700
Ni1—N2	2.1548 (13)	C3—H3B	0.9700
O1—C11	1.3239 (17)	C3—H3C	0.9700
O4—H4	0.873 (9)	C9—H9	0.9400
O4—C18	1.4250 (19)	C9—C8	1.391 (2)
O3—C4	1.2620 (19)	C8—H8	0.9400
N1—C5	1.2763 (19)	C2—H2C	0.9700
N1—C1	1.4829 (17)	C2—H2D	0.9700
O2—C4	1.2444 (18)	C2—H2E	0.9700
N2—H2A	0.9000	C18—H18A	0.9700
N2—H2B	0.9000	C18—H18B	0.9700
N2—C12	1.422 (2)	C18—H18C	0.9700
C11—C6	1.423 (2)	C13—H13	0.9400
C11—C10	1.408 (2)	C13—C14	1.394 (3)
C6—C5	1.450 (2)	C17—H17	0.9400
C6—C7	1.4075 (19)	C17—C16	1.385 (3)
C5—H5	0.9400	C14—H14	0.9400
C1—C4	1.541 (2)	C14—C15	1.371 (4)

C1—C3	1.532 (2)	C15—H15	0.9400
C1—C2	1.537 (2)	C15—C16	1.384 (4)
C7—H7	0.9400	C16—H16	0.9400
C7—C8	1.374 (2)		
O1—Ni1—O1 ⁱ	79.60 (4)	C6—C7—H7	118.8
O1 ⁱ —Ni1—O4	86.26 (4)	C8—C7—C6	122.46 (14)
O1—Ni1—O4	90.52 (4)	C8—C7—H7	118.8
O1—Ni1—O3	172.62 (4)	C11—C10—H10	119.1
O1 ⁱ —Ni1—N2	82.73 (4)	C9—C10—C11	121.70 (14)
O1—Ni1—N2	90.96 (5)	C9—C10—H10	119.1
O4—Ni1—N2	168.44 (5)	C13—C12—N2	120.64 (17)
O3—Ni1—O1 ⁱ	107.36 (4)	C17—C12—N2	119.55 (16)
O3—Ni1—O4	92.37 (4)	C17—C12—C13	119.71 (17)
O3—Ni1—N2	87.57 (5)	C1—C3—H3A	109.5
N1—Ni1—O1	91.59 (4)	C1—C3—H3B	109.5
N1—Ni1—O1 ⁱ	171.01 (4)	C1—C3—H3C	109.5
N1—Ni1—O4	92.09 (4)	H3A—C3—H3B	109.5
N1—Ni1—O3	81.52 (4)	H3A—C3—H3C	109.5
N1—Ni1—N2	99.34 (5)	H3B—C3—H3C	109.5
Ni1—O1—Ni1 ⁱ	100.40 (4)	C10—C9—H9	119.5
C11—O1—Ni1 ⁱ	132.12 (9)	C10—C9—C8	121.07 (14)
C11—O1—Ni1	127.45 (9)	C8—C9—H9	119.5
Ni1—O4—H4	115.6 (10)	C7—C8—C9	118.28 (14)
C18—O4—Ni1	124.65 (10)	C7—C8—H8	120.9
C18—O4—H4	107.1 (10)	C9—C8—H8	120.9
C4—O3—Ni1	115.55 (9)	C1—C2—H2C	109.5
C5—N1—Ni1	125.71 (10)	C1—C2—H2D	109.5
C5—N1—C1	119.30 (12)	C1—C2—H2E	109.5
C1—N1—Ni1	114.71 (9)	H2C—C2—H2D	109.5
Ni1—N2—H2A	106.9	H2C—C2—H2E	109.5
Ni1—N2—H2B	106.9	H2D—C2—H2E	109.5
H2A—N2—H2B	106.7	O4—C18—H18A	109.5
C12—N2—Ni1	121.62 (10)	O4—C18—H18B	109.5
C12—N2—H2A	106.9	O4—C18—H18C	109.5

C12—N2—H2B	106.9	H18A—C18—H18B	109.5
O1—C11—C6	122.84 (12)	H18A—C18—H18C	109.5
O1—C11—C10	119.81 (13)	H18B—C18—H18C	109.5
C10—C11—C6	117.35 (13)	C12—C13—H13	120.3
C11—C6—C5	125.16 (12)	C12—C13—C14	119.4 (2)
C7—C6—C11	119.11 (13)	C14—C13—H13	120.3
C7—C6—C5	115.71 (13)	C12—C17—H17	120.0
N1—C5—C6	127.11 (13)	C16—C17—C12	120.0 (2)
N1—C5—H5	116.4	C16—C17—H17	120.0
C6—C5—H5	116.4	C13—C14—H14	119.5
N1—C1—C4	107.34 (11)	C15—C14—C13	120.9 (2)
N1—C1—C3	112.04 (12)	C15—C14—H14	119.5
N1—C1—C2	109.79 (12)	C14—C15—H15	120.2
C3—C1—C4	109.78 (12)	C14—C15—C16	119.6 (2)
C3—C1—C2	110.66 (13)	C16—C15—H15	120.2
C2—C1—C4	107.05 (13)	C17—C16—H16	119.8
O3—C4—C1	119.37 (12)	C15—C16—C17	120.4 (2)
O2—C4—O3	124.48 (14)	C15—C16—H16	119.8
O2—C4—C1	116.13 (13)		

Πίνακας 15: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **10**.

Ni01—O3	2.0359 (13)	C12—C13	1.393 (3)
Ni01—O3 ⁱ	2.0823 (13)	C12—C17	1.388 (3)
Ni01—O1	2.0451 (14)	C5—H5	0.9400
Ni01—O4	2.1083 (14)	C10—H10	0.9400
Ni01—N2	2.0041 (16)	C10—C11	1.375 (3)
Ni01—N1	2.1462 (17)	C10—C9	1.395 (3)
C11—C15	1.744 (2)	C11—H11	0.9400
O3—C7	1.326 (2)	C13—H13	0.9400
O1—C1	1.259 (2)	C13—C14	1.386 (3)
O4—H4	0.872 (9)	C4—H4A	0.9700
O4—C18	1.426 (2)	C4—H4B	0.9700
O2—C1	1.247 (3)	C4—H4C	0.9700
N2—C2	1.479 (2)	C9—H9	0.9400
N2—C5	1.275 (3)	C3—H3A	0.9700

N1—H1A	0.9000	C3—H3B	0.9700
N1—H1B	0.9000	C3—H3C	0.9700
N1—C12	1.420 (3)	C14—H14	0.9400
C7—C6	1.425 (3)	C14—C15	1.372 (4)
C7—C8	1.410 (3)	C17—H17	0.9400
C6—C5	1.452 (3)	C17—C16	1.391 (4)
C6—C11	1.406 (3)	C18—H18A	0.9700
C1—C2	1.544 (3)	C18—H18B	0.9700
C2—C4	1.533 (3)	C18—H18C	0.9700
C2—C3	1.538 (3)	C15—C16	1.387 (4)
C8—H8	0.9400	C16—H16	0.9400
C8—C9	1.381 (3)		
O3—Ni01—O3 ⁱ	79.66 (5)	C13—C12—N1	120.7 (2)
O3—Ni01—O1	172.06 (5)	C17—C12—N1	119.9 (2)
O3 ⁱ —Ni01—O4	86.01 (5)	C17—C12—C13	119.4 (2)
O3—Ni01—O4	90.64 (5)	N2—C5—C6	127.15 (18)
O3 ⁱ —Ni01—N1	81.57 (6)	N2—C5—H5	116.4
O3—Ni01—N1	91.15 (6)	C6—C5—H5	116.4
O1—Ni01—O3 ⁱ	107.60 (5)	C11—C10—H10	120.9
O1—Ni01—O4	93.03 (6)	C11—C10—C9	118.19 (19)
O1—Ni01—N1	86.86 (6)	C9—C10—H10	120.9
O4—Ni01—N1	166.92 (6)	C6—C11—H11	118.8
N2—Ni01—O3	91.44 (6)	C10—C11—C6	122.46 (19)
N2—Ni01—O3 ⁱ	171.09 (6)	C10—C11—H11	118.8
N2—Ni01—O1	81.31 (6)	C12—C13—H13	119.8
N2—Ni01—O4	93.67 (6)	C14—C13—C12	120.3 (2)
N2—Ni01—N1	99.23 (7)	C14—C13—H13	119.8
Ni01—O3—Ni01 ⁱ	100.34 (5)	C2—C4—H4A	109.5
C7—O3—Ni01	127.41 (11)	C2—C4—H4B	109.5
C7—O3—Ni01 ⁱ	132.24 (12)	C2—C4—H4C	109.5
C1—O1—Ni01	115.29 (12)	H4A—C4—H4B	109.5
Ni01—O4—H4	117.3 (12)	H4A—C4—H4C	109.5
C18—O4—Ni01	124.72 (13)	H4B—C4—H4C	109.5
C18—O4—H4	106.8 (12)	C8—C9—C10	121.24 (19)

C2—N2—Ni01	114.81 (12)	C8—C9—H9	119.4
C5—N2—Ni01	126.02 (14)	C10—C9—H9	119.4
C5—N2—C2	119.02 (16)	C2—C3—H3A	109.5
Ni01—N1—H1A	106.4	C2—C3—H3B	109.5
Ni01—N1—H1B	106.4	C2—C3—H3C	109.5
H1A—N1—H1B	106.5	H3A—C3—H3B	109.5
C12—N1—Ni01	123.55 (13)	H3A—C3—H3C	109.5
C12—N1—H1A	106.4	H3B—C3—H3C	109.5
C12—N1—H1B	106.4	C13—C14—H14	120.3
O3—C7—C6	122.88 (16)	C15—C14—C13	119.4 (2)
O3—C7—C8	119.64 (17)	C15—C14—H14	120.3
C8—C7—C6	117.47 (17)	C12—C17—H17	119.8
C7—C6—C5	125.05 (17)	C12—C17—C16	120.3 (2)
C11—C6—C7	119.20 (18)	C16—C17—H17	119.8
C11—C6—C5	115.74 (18)	O4—C18—H18A	109.5
O1—C1—C2	119.04 (17)	O4—C18—H18B	109.5
O2—C1—O1	125.05 (19)	O4—C18—H18C	109.5
O2—C1—C2	115.89 (17)	H18A—C18—H18B	109.5
N2—C2—C1	107.20 (15)	H18A—C18—H18C	109.5
N2—C2—C4	112.42 (16)	H18B—C18—H18C	109.5
N2—C2—C3	109.72 (16)	C14—C15—C11	119.2 (2)
C4—C2—C1	109.95 (17)	C14—C15—C16	121.3 (2)
C4—C2—C3	110.73 (17)	C16—C15—C11	119.4 (2)
C3—C2—C1	106.60 (16)	C17—C16—H16	120.5
C7—C8—H8	119.3	C15—C16—C17	119.0 (2)
C9—C8—C7	121.44 (19)	C15—C16—H16	120.5
C9—C8—H8	119.3		

Πίνακας 16: Χαρακτηριστικά μήκη (Å) και γωνίες (°) δεσμών για το σύμπλοκο **11**.

Br01—C00Q	1.9011 (15)	C00R—C011	1.531 (2)
Br02—C00T	1.9031 (15)	C00S—H00S	0.9400
Ni03—O005	2.0318 (10)	C00S—C00T	1.387 (2)
Ni03—O005 ⁱ	2.0848 (10)	C00S—C00X	1.380 (2)
Ni03—O007	2.1179 (11)	C00U—C00W	1.543 (2)
Ni03—O00A	2.0384 (11)	C00U—C013	1.530 (2)

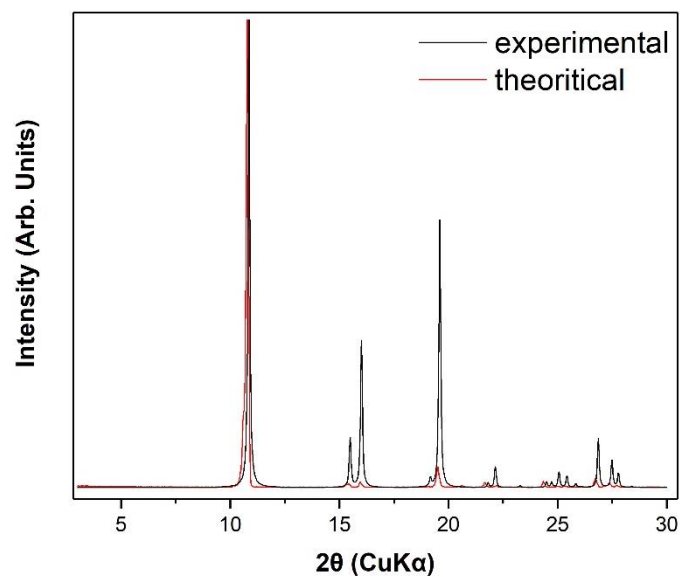
Ni03—N00C	2.0034 (12)	C00U—C015	1.536 (2)
Ni03—N00F	2.1388 (13)	C00V—H00V	0.9400
Ni04—O006	2.0293 (10)	C00V—C00Y	1.381 (2)
Ni04—O006 ⁱⁱ	2.0859 (10)	C00X—H00X	0.9400
Ni04—O008	2.0381 (11)	C00Y—H00Y	0.9400
Ni04—O009	2.1186 (11)	C00Z—H00E	0.9700
Ni04—N00B	2.0030 (12)	C00Z—H00F	0.9700
Ni04—N00G	2.1462 (14)	C00Z—H00G	0.9700
O005—C00L	1.3202 (17)	C010—C012	1.386 (3)
O006—C00M	1.3189 (17)	C010—C014	1.386 (2)
O007—H007	0.869 (9)	C011—H01L	0.9700
O007—C018	1.423 (2)	C011—H01M	0.9700
O008—C00P	1.2636 (19)	C011—H01N	0.9700
O009—H009	0.870 (9)	C012—H012	0.9400
O009—C019	1.425 (2)	C012—C01B	1.389 (3)
O00A—C00W	1.2649 (19)	C013—H01A	0.9700
N00B—C00J	1.2722 (19)	C013—H01B	0.9700
N00B—C00R	1.4843 (18)	C013—H01C	0.9700
N00C—C00O	1.275 (2)	C014—H014	0.9400
N00C—C00U	1.4853 (18)	C014—C017	1.392 (3)
O00D—C00W	1.2466 (19)	C015—H01D	0.9700
O00E—C00P	1.2471 (19)	C015—H01E	0.9700
N00F—H00A	0.9000	C015—H01F	0.9700
N00F—H00B	0.9000	C016—C01A	1.390 (3)
N00F—C010	1.426 (2)	C016—C01D	1.386 (3)
N00G—H00C	0.9000	C017—H017	0.9400
N00G—H00D	0.9000	C017—C01C	1.378 (3)
N00G—C016	1.426 (2)	C018—H01G	0.9700
C00H—H00H	0.9400	C018—H01H	0.9700
C00H—C00I	1.405 (2)	C018—H01I	0.9700
C00H—C00Q	1.371 (2)	C019—H01O	0.9700
C00I—C00L	1.424 (2)	C019—H01P	0.9700
C00I—C00O	1.455 (2)	C019—H01Q	0.9700
C00J—H00J	0.9400	C01A—H01R	0.9400
C00J—C00K	1.456 (2)	C01A—C01E	1.392 (3)

C00K—C00M	1.424 (2)	C01B—H01J	0.9400
C00K—C00N	1.407 (2)	C01B—C01C	1.384 (3)
C00L—C00Y	1.411 (2)	C01C—H01K	0.9400
C00M—C00X	1.409 (2)	C01D—H01S	0.9400
C00N—H00N	0.9400	C01D—C01G	1.386 (3)
C00N—C00T	1.369 (2)	C01E—H01T	0.9400
C00O—H00O	0.9400	C01E—C01F	1.377 (4)
C00P—C00R	1.543 (2)	C01F—H01U	0.9400
C00Q—C00V	1.385 (2)	C01F—C01G	1.381 (4)
C00R—C00Z	1.537 (2)	C01G—H01V	0.9400
O005—Ni03—O005 ⁱ	79.26 (4)	C011—C00R—C00Z	110.38 (13)
O005 ⁱ —Ni03—O007	86.06 (4)	C00T—C00S—H00S	120.3
O005—Ni03—O007	90.41 (4)	C00X—C00S—H00S	120.3
O005—Ni03—O00A	172.48 (4)	C00X—C00S—C00T	119.41 (14)
O005—Ni03—N00F	91.04 (5)	C00N—C00T—Br02	120.23 (12)
O005 ⁱ —Ni03—N00F	82.24 (5)	C00N—C00T—C00S	120.73 (14)
O007—Ni03—N00F	167.73 (5)	C00S—C00T—Br02	119.04 (12)
O00A—Ni03—O005 ⁱ	107.75 (4)	N00C—C00U—C00W	106.99 (12)
O00A—Ni03—O007	92.78 (5)	N00C—C00U—C013	112.24 (13)
O00A—Ni03—N00F	87.28 (5)	N00C—C00U—C015	109.70 (13)
N00C—Ni03—O005	91.75 (5)	C013—C00U—C00W	110.27 (13)
N00C—Ni03—O005 ⁱ	170.84 (5)	C013—C00U—C015	110.69 (14)
N00C—Ni03—O007	92.36 (5)	C015—C00U—C00W	106.74 (13)
N00C—Ni03—O00A	81.32 (5)	C00Q—C00V—H00V	120.2
N00C—Ni03—N00F	99.77 (5)	C00Y—C00V—C00Q	119.67 (14)
O006—Ni04—O006 ⁱⁱ	79.16 (4)	C00Y—C00V—H00V	120.2
O006—Ni04—O008	173.01 (4)	O00A—C00W—C00U	119.02 (13)
O006 ⁱⁱ —Ni04—O009	86.26 (4)	O00D—C00W—O00A	124.34 (15)
O006—Ni04—O009	89.09 (4)	O00D—C00W—C00U	116.59 (14)
O006 ⁱⁱ —Ni04—N00G	83.23 (5)	C00M—C00X—H00X	118.9
O006—Ni04—N00G	91.50 (5)	C00S—C00X—C00M	122.15 (14)
O008—Ni04—O006 ⁱⁱ	107.55 (4)	C00S—C00X—H00X	118.9
O008—Ni04—O009	93.24 (5)	C00L—C00Y—H00Y	119.0
O008—Ni04—N00G	87.45 (5)	C00V—C00Y—C00L	122.07 (14)

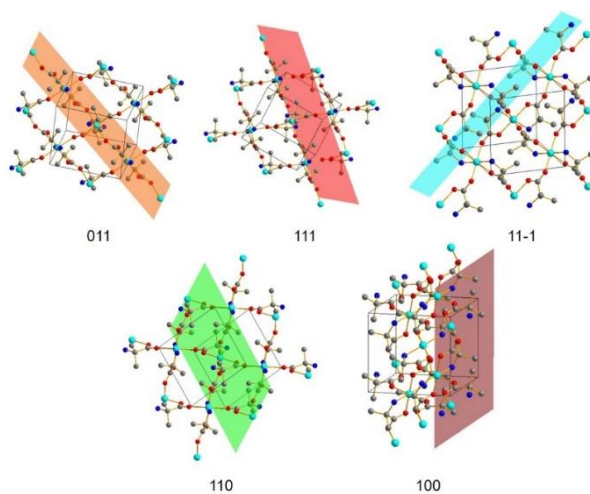
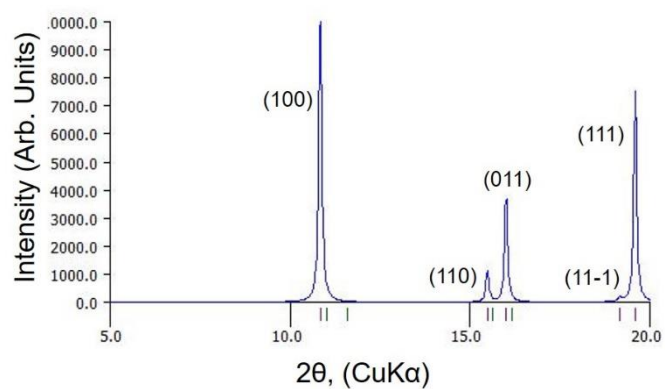
O009—Ni04—N00G	169.17 (5)	C00V—C00Y—H00Y	119.0
N00B—Ni04—O006	91.86 (4)	C00R—C00Z—H00E	109.5
N00B—Ni04—O006 ⁱⁱ	170.97 (5)	C00R—C00Z—H00F	109.5
N00B—Ni04—O008	81.46 (5)	C00R—C00Z—H00G	109.5
N00B—Ni04—O009	92.73 (5)	H00E—C00Z—H00F	109.5
N00B—Ni04—N00G	98.06 (5)	H00E—C00Z—H00G	109.5
Ni03—O005—Ni03 ⁱ	100.74 (4)	H00F—C00Z—H00G	109.5
C00L—O005—Ni03	127.26 (9)	C012—C010—N00F	119.40 (15)
C00L—O005—Ni03 ⁱ	131.73 (9)	C012—C010—C014	119.88 (16)
Ni04—O006—Ni04 ⁱⁱ	100.84 (4)	C014—C010—N00F	120.67 (16)
C00M—O006—Ni04 ⁱⁱ	132.02 (9)	C00R—C011—H01L	109.5
C00M—O006—Ni04	127.14 (9)	C00R—C011—H01M	109.5
Ni03—O007—H007	118.7 (11)	C00R—C011—H01N	109.5
C018—O007—Ni03	123.29 (10)	H01L—C011—H01M	109.5
C018—O007—H007	107.3 (11)	H01L—C011—H01N	109.5
C00P—O008—Ni04	115.46 (9)	H01M—C011—H01N	109.5
Ni04—O009—H009	117.8 (11)	C010—C012—H012	120.1
C019—O009—Ni04	124.18 (11)	C010—C012—C01B	119.86 (18)
C019—O009—H009	107.3 (11)	C01B—C012—H012	120.1
C00W—O00A—Ni03	115.53 (10)	C00U—C013—H01A	109.5
C00J—N00B—Ni04	125.96 (10)	C00U—C013—H01B	109.5
C00J—N00B—C00R	119.14 (12)	C00U—C013—H01C	109.5
C00R—N00B—Ni04	114.80 (9)	H01A—C013—H01B	109.5
C00O—N00C—Ni03	125.79 (10)	H01A—C013—H01C	109.5
C00O—N00C—C00U	118.91 (12)	H01B—C013—H01C	109.5
C00U—N00C—Ni03	115.06 (9)	C010—C014—H014	120.1
Ni03—N00F—H00A	107.0	C010—C014—C017	119.75 (18)
Ni03—N00F—H00B	107.0	C017—C014—H014	120.1
H00A—N00F—H00B	106.8	C00U—C015—H01D	109.5
C010—N00F—Ni03	121.17 (10)	C00U—C015—H01E	109.5
C010—N00F—H00A	107.0	C00U—C015—H01F	109.5
C010—N00F—H00B	107.0	H01D—C015—H01E	109.5
Ni04—N00G—H00C	107.1	H01D—C015—H01F	109.5
Ni04—N00G—H00D	107.1	H01E—C015—H01F	109.5
H00C—N00G—H00D	106.8	C01A—C016—N00G	120.81 (18)

C016—N00G—Ni04	121.00 (10)	C01D—C016—N00G	119.35 (17)
C016—N00G—H00C	107.1	C01D—C016—C01A	119.76 (18)
C016—N00G—H00D	107.1	C014—C017—H017	119.8
C00I—C00H—H00H	119.4	C01C—C017—C014	120.45 (18)
C00Q—C00H—H00H	119.4	C01C—C017—H017	119.8
C00Q—C00H—C00I	121.28 (14)	O007—C018—H01G	109.5
C00H—C00I—C00L	119.36 (13)	O007—C018—H01H	109.5
C00H—C00I—C00O	115.29 (13)	O007—C018—H01I	109.5
C00L—C00I—C00O	125.34 (13)	H01G—C018—H01H	109.5
N00B—C00J—H00J	116.7	H01G—C018—H01I	109.5
N00B—C00J—C00K	126.55 (13)	H01H—C018—H01I	109.5
C00K—C00J—H00J	116.7	O009—C019—H01O	109.5
C00M—C00K—C00J	125.42 (13)	O009—C019—H01P	109.5
C00N—C00K—C00J	115.02 (13)	O009—C019—H01Q	109.5
C00N—C00K—C00M	119.54 (13)	H01O—C019—H01P	109.5
O005—C00L—C00I	122.89 (13)	H01O—C019—H01Q	109.5
O005—C00L—C00Y	119.79 (13)	H01P—C019—H01Q	109.5
C00Y—C00L—C00I	117.32 (13)	C016—C01A—H01R	120.2
O006—C00M—C00K	123.00 (13)	C016—C01A—C01E	119.6 (2)
O006—C00M—C00X	119.67 (13)	C01E—C01A—H01R	120.2
C00X—C00M—C00K	117.33 (13)	C012—C01B—H01J	119.8
C00K—C00N—H00N	119.6	C01C—C01B—C012	120.34 (19)
C00T—C00N—C00K	120.83 (14)	C01C—C01B—H01J	119.8
C00T—C00N—H00N	119.6	C017—C01C—C01B	119.67 (18)
N00C—C00O—C00I	126.81 (14)	C017—C01C—H01K	120.2
N00C—C00O—H00O	116.6	C01B—C01C—H01K	120.2
C00I—C00O—H00O	116.6	C016—C01D—H01S	120.1
O008—C00P—C00R	119.09 (13)	C016—C01D—C01G	119.9 (2)
O00E—C00P—O008	124.50 (14)	C01G—C01D—H01S	120.1
O00E—C00P—C00R	116.36 (13)	C01A—C01E—H01T	119.7
C00H—C00Q—Br01	119.73 (12)	C01F—C01E—C01A	120.6 (2)
C00H—C00Q—C00V	120.29 (14)	C01F—C01E—H01T	119.7
C00V—C00Q—Br01	119.98 (12)	C01E—C01F—H01U	120.2
N00B—C00R—C00P	107.10 (11)	C01E—C01F—C01G	119.5 (2)
N00B—C00R—C00Z	109.18 (12)	C01G—C01F—H01U	120.2

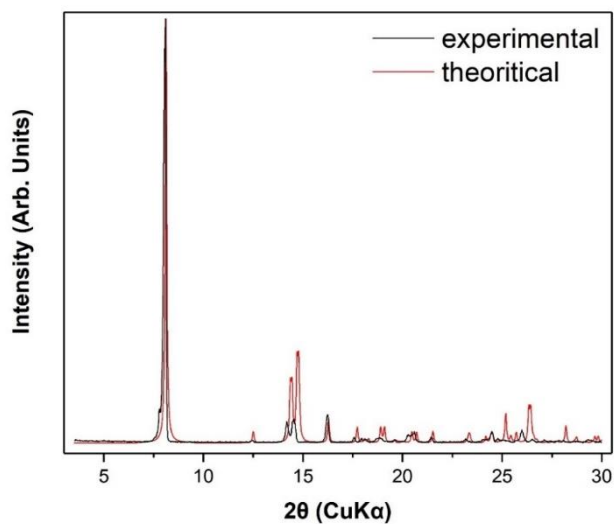
N00B—C00R—C011	112.78 (13)	C01D—C01G—H01V	119.7
C00Z—C00R—C00P	106.82 (13)	C01F—C01G—C01D	120.6 (3)
C011—C00R—C00P	110.35 (13)	C01F—C01G—H01V	119.7



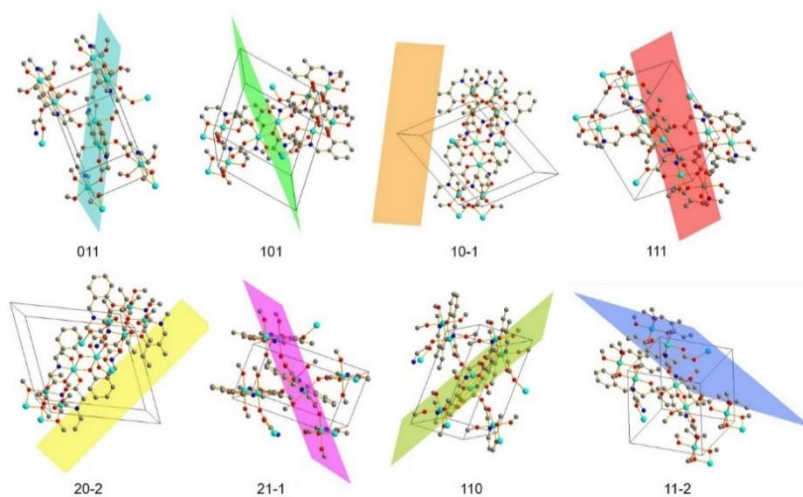
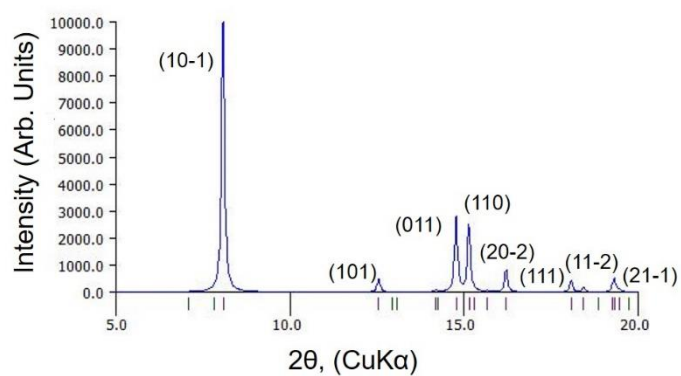
Σχήμα 65: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο **1**.



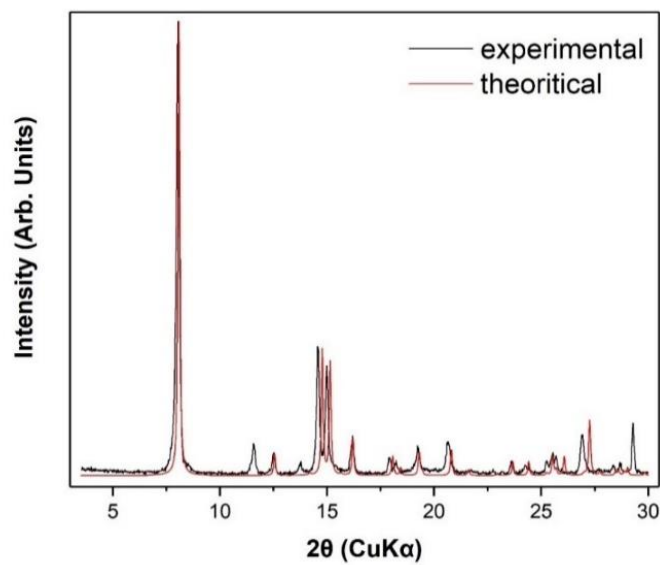
Σχήμα 66: Θεωρητικό διάγραμμα p-XRD του συμπλόκου **1** και αντιστοίχιση των πλεγματικών επιπέδων των οικογενειών (hkl) σε χαρακτηριστικές κορυφές 2θ : 5~20°.



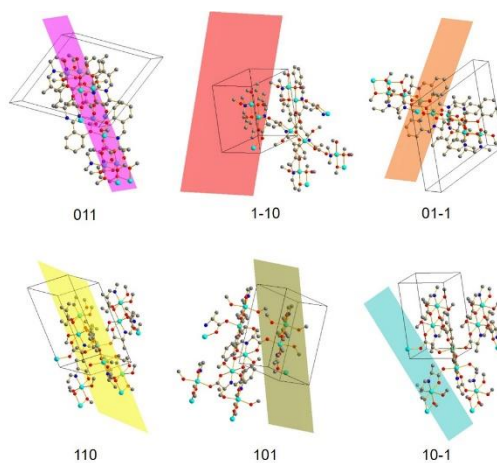
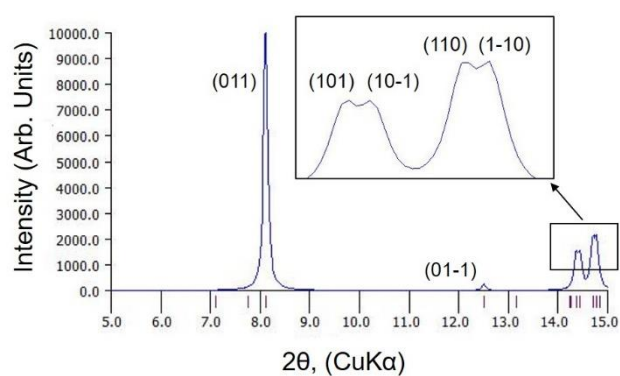
Σχήμα 67: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο 2.



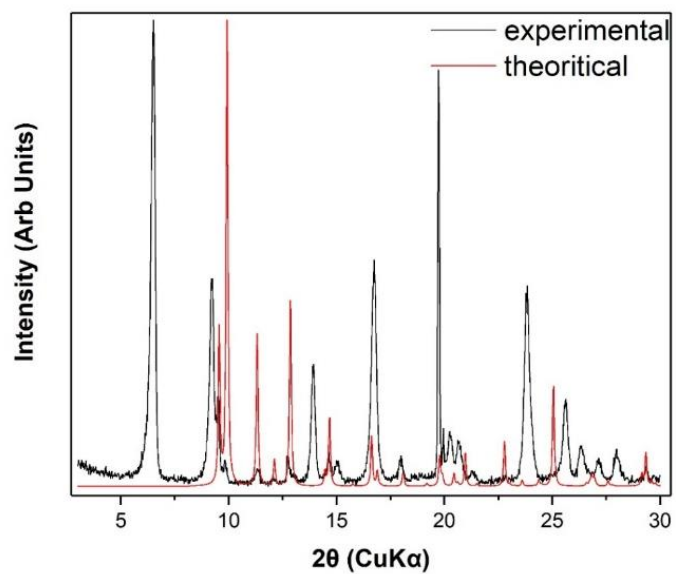
Σχήμα 68: Θεωρητικό διάγραμμα p-XRD του συμπλόκου 2 και αντιστοίχιση των πλεγματικών επιπέδων των οικογενειών (hkl) σε χαρακτηριστικές κορυφές 2θ : $5\sim 20^\circ$.



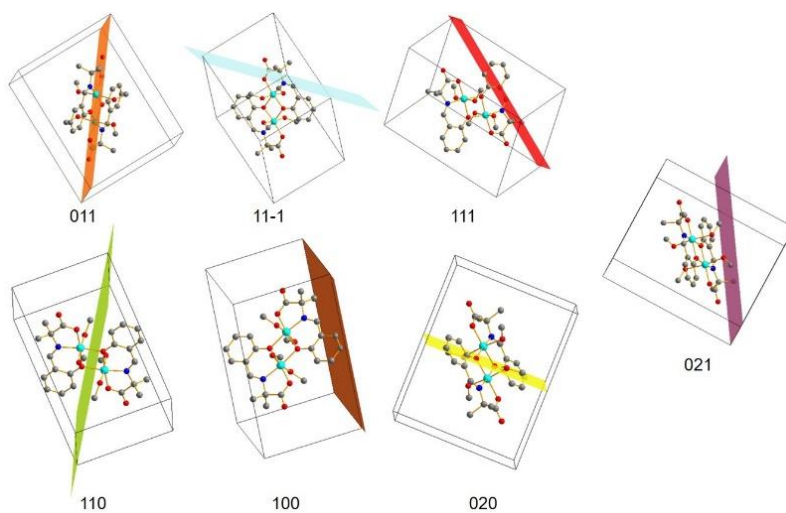
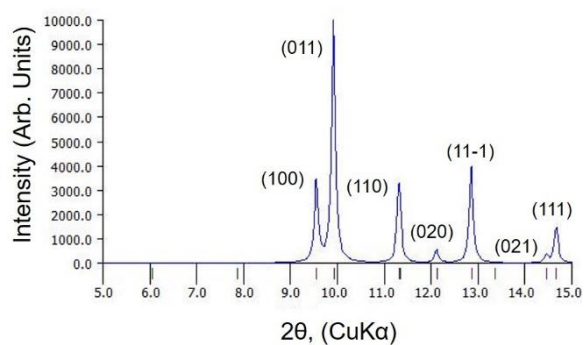
Σχήμα 69: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο **3**.



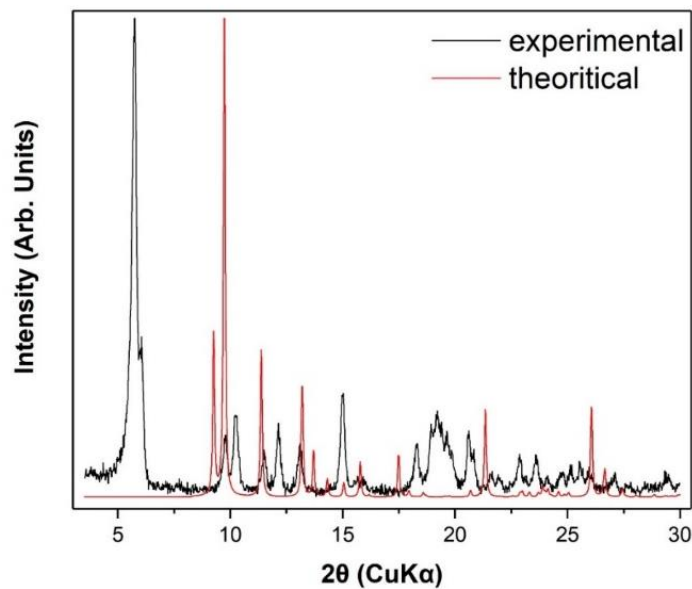
Σχήμα 70: Θεωρητικό διάγραμμα p-XRD του συμπλόκου **3** και αντιστοίχιση των πλεγματικών επιπέδων των οικογενειών (hkl) σε χαρακτηριστικές κορυφές 2θ : $5\sim 15^\circ$.



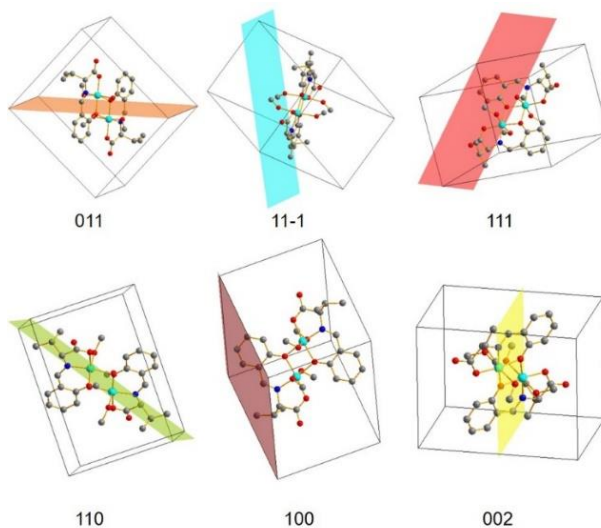
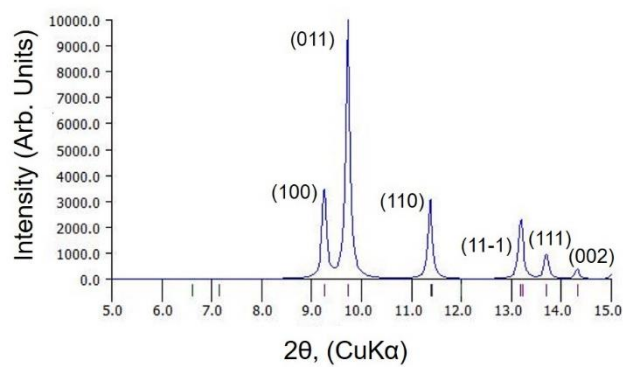
Σχήμα 71: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο **4**.



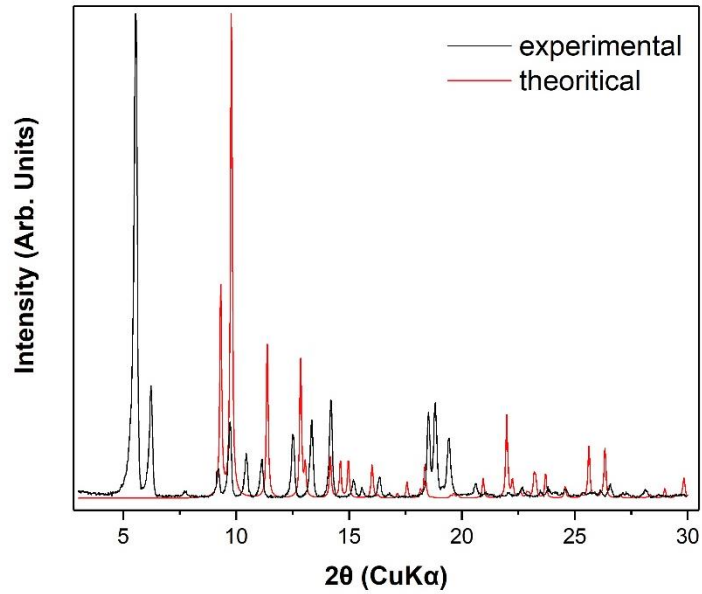
Σχήμα 72: Θεωρητικό διάγραμμα p-XRD του συμπλόκου **4** και αντιστοίχιση των πλεγματικών επιπέδων των οικογενειών (hkl) σε χαρακτηριστικές κορυφές 2θ : $5\sim 15^\circ$.



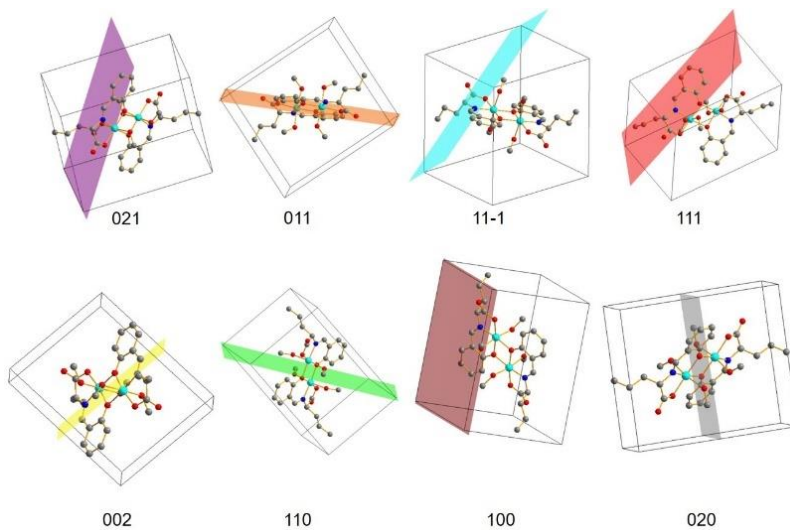
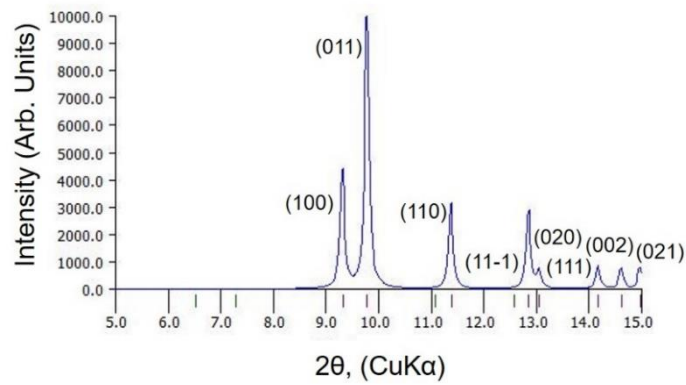
Σχήμα 73: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο 5.



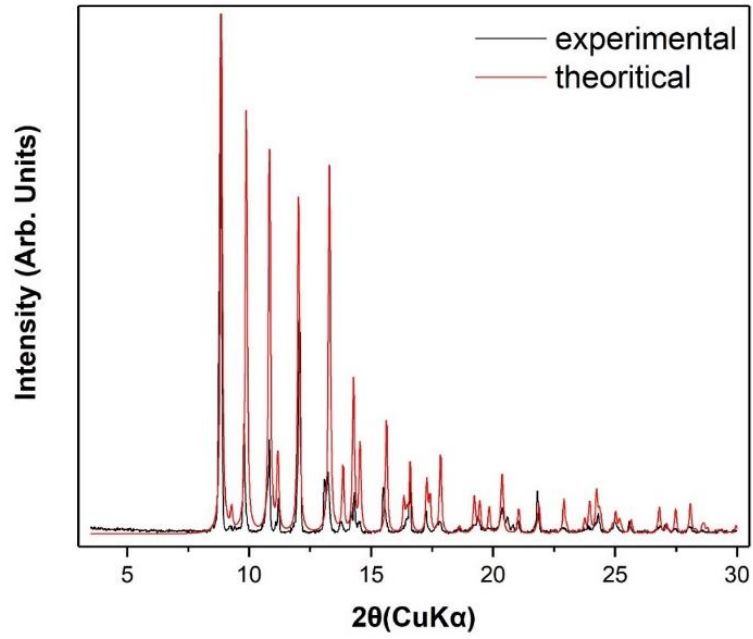
Σχήμα 74: Θεωρητικό διάγραμμα p-XRD του συμπλόκου 5 και αντιστοίχιση των πλεγματικών επιπέδων των οικογενειών (hkl) σε χαρακτηριστικές κορυφές 2θ : 5~15°.



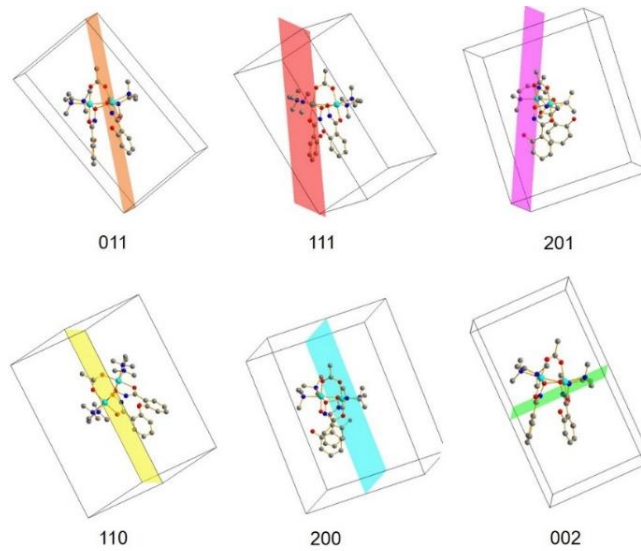
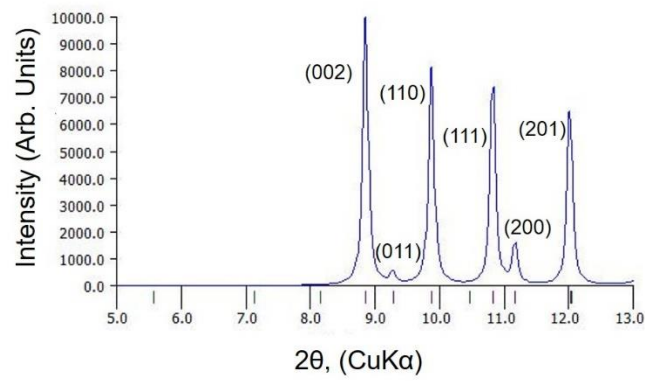
Σχήμα 75: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο **6**.



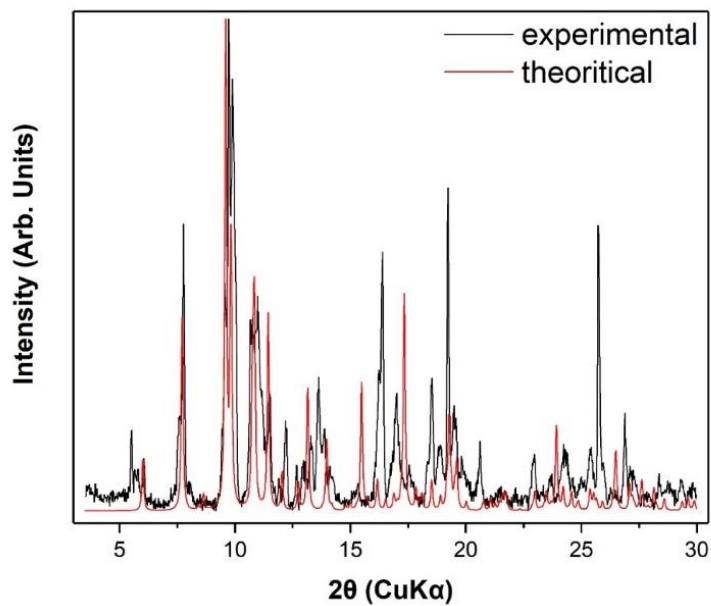
Σχήμα 76: Θεωρητικό διάγραμμα p-XRD του συμπλόκου **6** και αντιστοίχιση των πλεγματικών επιπέδων των οικογενειών (hkl) σε χαρακτηριστικές κορυφές 2θ : 5~15°.



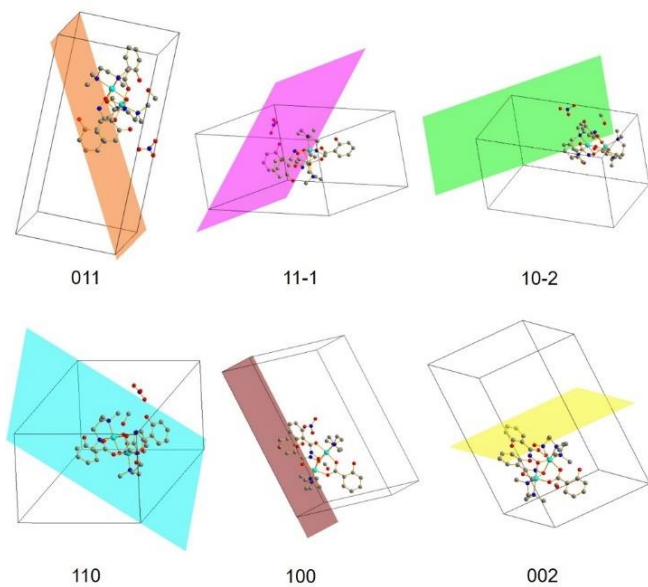
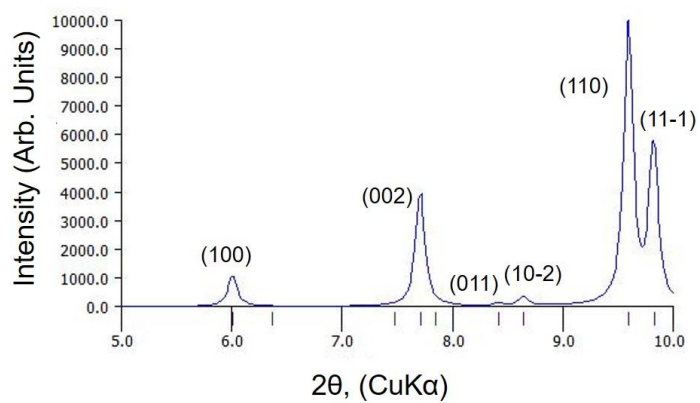
Σχήμα 77: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο 7.



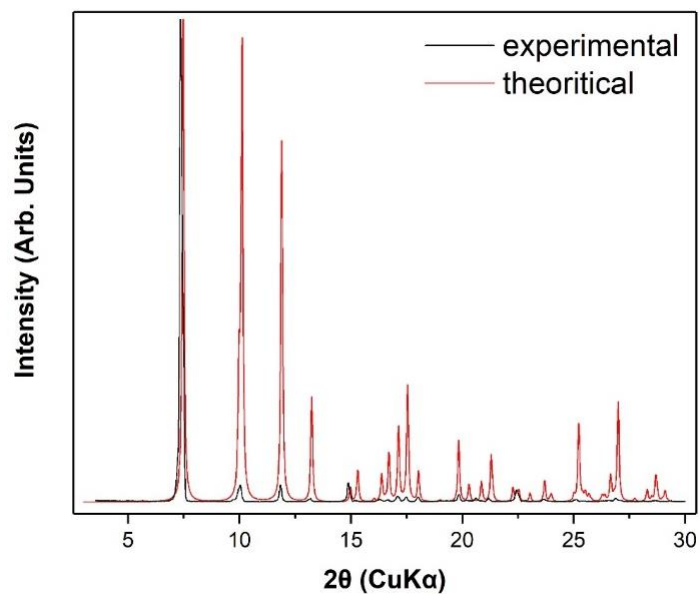
Σχήμα 78: Θεωρητικό διάγραμμα p-XRD του συμπλόκου 7 και αντιστοίχιση των πλεγματικών επιπέδων των οικογενειών (hkl) σε χαρακτηριστικές κορυφές 2θ : 5~13°.



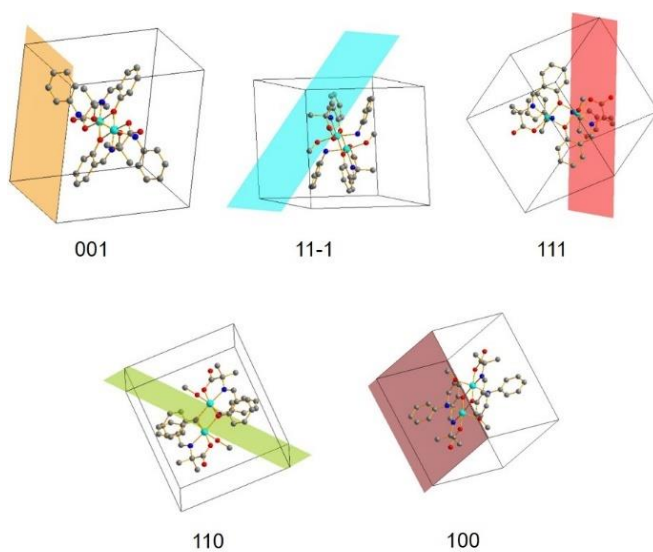
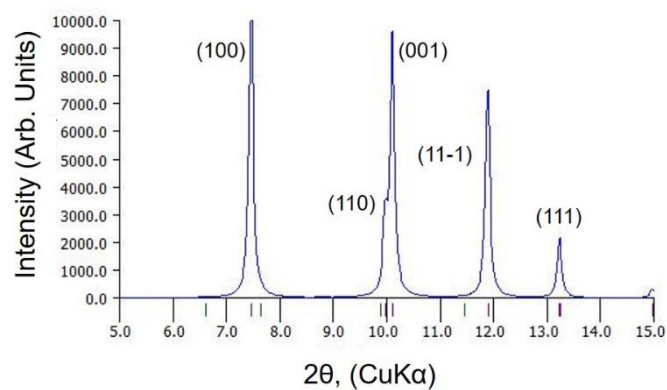
Σχήμα 79: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο **8**.



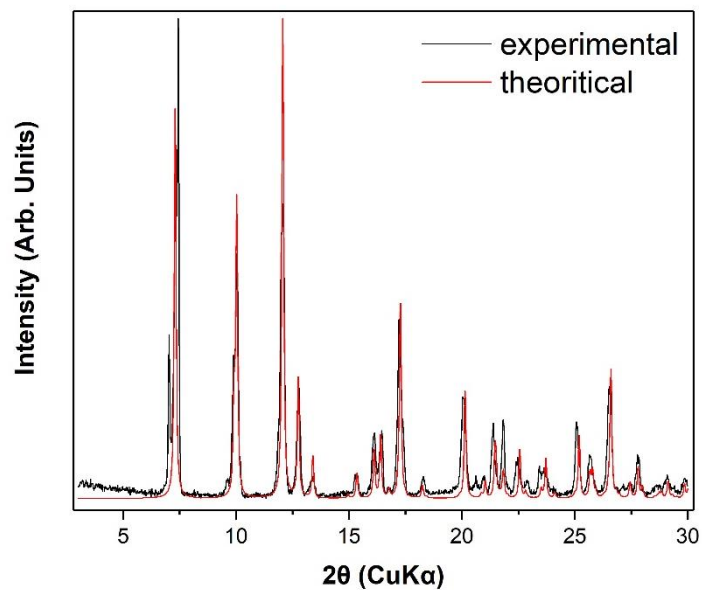
Σχήμα 80: Θεωρητικό διάγραμμα p-XRD του συμπλόκου **8** και αντιστοίχιση των πλεγματικών επιπέδων των οικογενειών (hkl) σε χαρακτηριστικές κορυφές 2θ : 5~10°



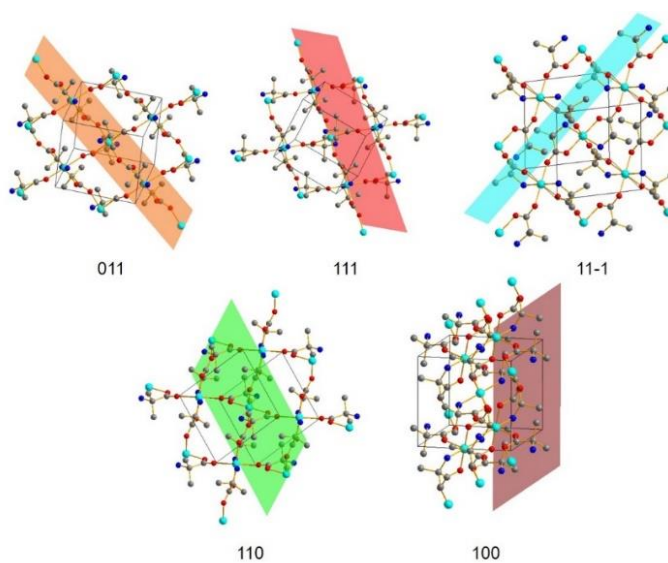
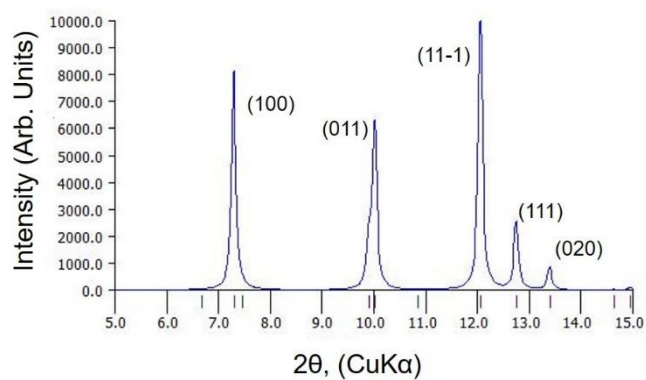
Σχήμα 81: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο **9**.



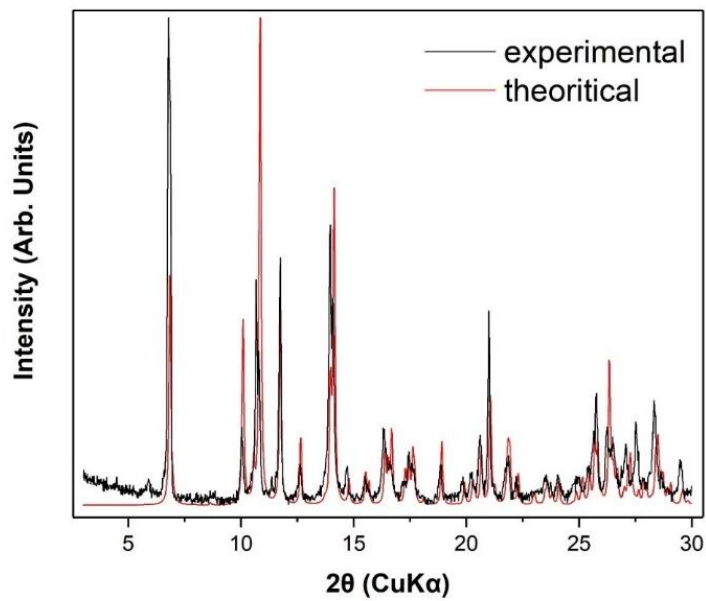
Σχήμα 82: Θεωρητικό διάγραμμα p-XRD του συμπλόκου **9** και αντιστοίχιση των πλεγματικών επιπέδων των οικογενειών (hkl) σε χαρακτηριστικές κορυφές 2θ : 5~15°.



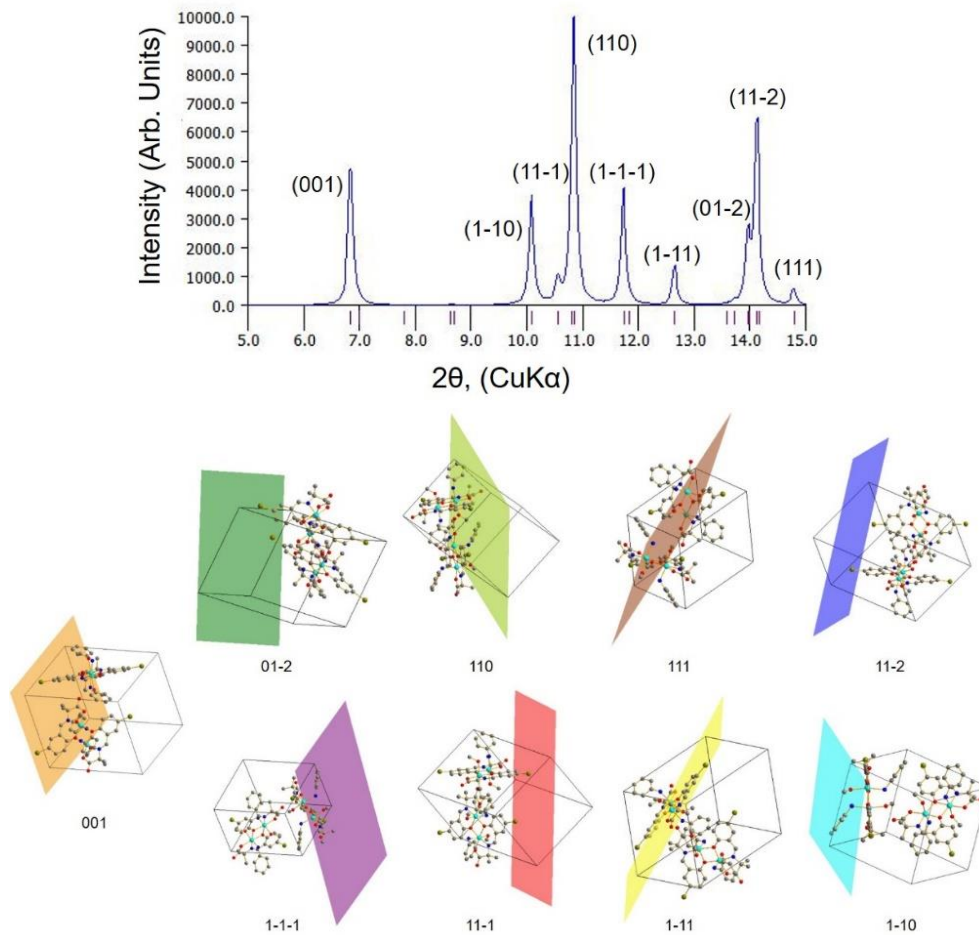
Σχήμα 83: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο **10**.



Σχήμα 84: Θεωρητικό διάγραμμα p-XRD του συμπλόκου **10** και αντιστοίχιση των πλεγματικών επιπέδων των οικογενειών (hkl) σε χαρακτηριστικές κορυφές 2θ : 5~15°.



Σχήμα 85: Σύγκριση θεωρητικού και πειραματικού διαγράμματος pXRD για το σύμπλοκο **11**.



Σχήμα 86: Θεωρητικό διάγραμμα p-XRD του συμπλόκου **11** και αντιστοίχιση των πλεγματικών επιπέδων των οικογενειών (hkl) σε χαρακτηριστικές κορυφές 2θ : 5~15°.