

ΔΟΜΙΚΗ ΕΙΔΟΚΑΤΑΝΟΜΗ Co(II,III) ΜΕ ΑΜΙΝΟΑΛΚΟΟΛΕΣ ΣΤΗΝ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΜΑΓΝΗΤΟ-ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Σ. Μάτσια^{1,*}, Μ. Μενελάου¹, Α. Χατζηδημητρίου², Β. Ταγκούλης³, Α. Σαλίφογλου¹

¹Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Α.Π.Θ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

²Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

³Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

(*srmatsia@chemg.auth.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το κοβάλτιο είναι μεταβατικό μέταλλο με ευρεία παρουσία σε αβιοτικά και βιολογικά συστήματα. Από τα μεταλλοενζυμικά συστήματα μέχρι τα αβιοτικά κράματα που το περιέχουν, ο ρόλος το κοβαλτίου αναδύεται κυρίαρχος στην κατάλυση βιοχημικών διεργασιών και στον καθορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων υλικών με ποικίλες εφαρμογές στην τεχνολογική βιομηχανία. Στις δύο βασικές του οξειδωτικές καταστάσεις Co(II,III), το μεταλλοϊόν αυτό εμφανίζει εκτεταμένη ευελιξία στη χημεία συναρμογής του με υποκαταστάτες που προάγουν τη (βιο)χημική του δραστηριότητα και προσδίδουν στα προκύπτοντα σύμπλοκα είδη ιδιαίτερα σημαντικές ιδιότητες σε μικροσκοπική και μακροσκοπική κλίμακα. Μεταξύ αυτών των ιδιοτήτων συμπεριλαμβάνονται οι α) μαγνητικές ιδιότητες και β) οπτικές ηλεκτρονικές ιδιότητες με έμφαση τη φωταύγεια. Η διαμόρφωση των ιδιοτήτων αυτών στηρίζεται στην ανάπτυξη υλικών του κοβαλτίου με καλά καθορισμένους υποκαταστάτες στη σφαίρα συναρμογής του. Στην προσπάθεια, συνεπώς, να αναπτυχθούν προηγμένα υλικά που στηρίζονται στο κοβάλτιο και εμφανίζουν τις προαναφερθείσες ιδιότητες σε διακριτό ή διλειτουργικό επίπεδο, εκκίνησε ερευνητική προσπάθεια διερεύνησης της χημικής δραστηριότητας του κοβαλτίου σε τριαδικά συστήματα που περιλαμβάνουν α) αμινοαλκοόλες και β) αρωματικούς χηλικοποιητές συγκεκριμένης δοτικότητας. Η χημεία των υλικών αυτών σε καθορισμένο διαλυτικό μέσο (αλκοόλες) αντικατοπτρίζει την αναδυόμενη ειδοκατανομή και τη συμβολή της θερμοδυναμικής στην απομόνωση τέτοιων μεταλλο-πλειάδων διαφόρου πυρηνικότητας και άρα οπτικών και μαγνητικών ιδιοτήτων. Τα προκύπτοντα υλικά απομονώθηκαν σε κρυσταλλική κατάσταση δίνοντας την ευκαιρία μελέτης των ιδιοτήτων τους. Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός έλαβε χώρα με α) στοιχειακή ανάλυση, β) φασματοσκοπία FT-IR, φθορισμομετρία, κυκλική βολταμμετρία, β) θερμοσταθμική ανάλυση, δ) μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σε συνδυασμό με φασματοσκοπία EPR, και ε) κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων, καταδεικνύουν τη σημασία της καθορισμένης φύσης των τριαδικών αυτών υλικών δομικά και φασματοσκοπικά, ενισχύοντας έτσι τη διακριτή μαγνητική τους συμπεριφορά και οπτική ενεργότητα σε επίπεδο φωταύγειας, συλλογικά αντικατοπτρίζοντας το ρόλο του κοβαλτίου στις δύο ταυτόχρονα υφιστάμενες οξειδωτικές καταστάσεις με διαμορφωμένη συμβολή στο συσχετισμό δομής-οπτομαγνητικών ιδιοτήτων. Η συνολική προσπάθεια θέτει τις βάσεις για ανάπτυξη τεχνολογίας διλειτουργικών υλικών με καλά καθορισμένες και αλληλοσυσχετιζόμενες οπτομαγνητικές ιδιότητες σε τριαδικά υλικά κοβαλτίου με μεταβλητή δομική υπόσταση.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το κοβάλτιο είναι ένα άφθονο μεταλλικό στοιχείο που συναντάται στον αβιοτικό και βιολογικό κόσμο. Ως ιχνοστοιχείο περιέχεται στα συμπλέγματα βιταμίνης B₁₂ ως μεταλλικός συμπαράγοντας ^[1-4] και σε μεταλλοενζυμικά συστήματα, όπως η αμινοπεπτιδάση μεθειονίνης ^[5,6], οι υδρατάσες νιτριλίου ^[7], κ.ά. ^[8]. Στη μορφή του Co(II), το μεταλλοϊόν μπορεί να αντιδράσει με υποκαταστάτες ποικίλης μοριακής μάζας, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται δυαδικά-τριαδικά υβριδικά υλικά ποικίλης πυρηνικότητας που μπορούν να συνεισφέρουν στην κατανόηση της χημικής δραστηριότητας των ανόργανων-οργανικών υλικών με εφαρμογές στη μαγνητική και

οπτική κάλυψη έξυπνων στοιχείων. Ουσιαστικά, η αρχιτεκτονική των υποστρωμάτων γύρω από το μεταλλικό κέντρο αποτελούν το επίκεντρο της χημείας συναρμογής, για πολλές δεκαετίες, με στόχο την ανάπτυξη υλικών με συγκεκριμένες οπτικές ή/και μαγνητικές ιδιότητες. Εξέλιξη στο πεδίο αυτό, αποτελεί η φύση του οργανικού υποστρώματος και το επίπεδο δραστικότητάς του με το μεταλλικό κέντρο για την ανάπτυξη πλειάδων (clusters). Προς το σκοπό αυτό, αναδεικνύεται η ανάγκη ανάπτυξης νέων προηγμένων υλικών κοβαλτίου, τα οποία α) περιλαμβάνουν τις δύο οξειδωτικές βαθμίδες αυτού Co(II,III), β) κατάλληλα διαμορφωμένους οργανικούς υποκαταστάτες ικανούς να διαμορφώσουν τη συναρμογή γύρω από τα κέντρα κοβαλτίου προσδίδοντας σε αυτά τις προσδοκώμενες ιδιότητες, γ) πλειάδες συμπλόκου μορφής και τριαδικής φύσεως με διαφορετική πυρηνικότητα, στηρίζοντας έτσι τη διακριτή και ταυτόχρονα καθορισμένη αρχιτεκτονική πλεγμάτων που προσδίδουν οπτομαγνητικές ιδιότητες, και δ) προσφέρουν καθορισμένο συσχετισμό οπτικών και μαγνητικών ιδιοτήτων με τη δομική φύση των κέντρων κοβαλτίου που απαρτίζουν τις πλειάδες αυτές. Συλλογικά, στοιχειοθετείται η βάση ανάπτυξης της χημείας τριαδικών συστημάτων κοβαλτίου με δύο ταυτόχρονους οργανικούς υποκαταστάτες-χηλικοποιητές που αναμένονται να διαμορφώνουν τη δομή και αρχιτεκτονική πλεγμάτων που στηρίζουν τις στοχευμένες ιδιότητες σε φως και μαγνητισμό.

ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Στο πλαίσιο ανάπτυξης καλά καθορισμένων υβριδικών τριαδικών υλικών κοβαλτίου με διακριτές και διλειειτουργικές ιδιότητες, η χρήση των (N,O)-υποκαταστατών με ταυτόχρονη εισαγωγή N,N'-αρωματικών χηλικοποιητών και η ικανότητα εμφάνισης του κοβαλτίου στις οξειδωτικές καταστάσεις Co(II,III) αποτελούν βάση για τη διερεύνηση δραστικότητάς τους. Για τα τριαδικά συστήματα, η χρήση και (N,N')-υποκαταστατών οδηγεί στην ανάπτυξη υλικών με α) μεγάλο εύρος δομικής κατανομής, και β) συγκεκριμένες φυσικοχημικές ιδιότητες. Ξεκινώντας, λοιπόν, από τη σημαντικότητα της φύσης του οργανικού υποκαταστάτη, έγινε επιλογή από την κατηγορία των αμινο-αλκοολών (1,1-ιμινο-προπανοδιόλη-2) και (N,N')-υποκαταστάτες που αντιπροσωπεύουν ισχυρούς χηλικοποιητικούς παράγοντες (2,2'-διπυριδίνη, 4,4'-διπυριδίνη και 1,10-φαινανθρολίνη). Η διερεύνηση της αλληλεπίδρασής τους σε αλκοολικό περιβάλλον σηματοδοτεί την πολυπλοκότητα του επιδιωκόμενου συστήματος κοβαλτίου, μελετώντας τη δομική ειδοκατανομή των προαναφερθέντων τριαδικών συστημάτων σε αλκοολικά διαλύματα. Έτσι, στοχοποιούνται δυαδικές και τριαδικές πλειάδες (κυρίως τετραπυρηνικά συγκροτήματα). Η υλοποίηση αυτής της προσπάθειας επιτυγχάνεται με τη διερεύνηση της χημικής δραστικότητας των προαναφερθέντων τριαδικών συστημάτων και απομόνωση κρυσταλλικών υλικών για περαιτέρω διερεύνηση των δομικών φασματοσκοπικών και μαγνητικών ιδιοτήτων. Η μελέτη στοχεύει να επιτύχει την ανάπτυξη των επιδιωκόμενων υλικών τριαδικής φύσεων που συνδυάζουν α) τη μεταβλητή αλλά διακριτή πυρηνικότητα των πλειάδων κοβαλτίου, β) την παρουσία όλων των συμμετεχόντων υποκαταστατών που διαμορφώνουν το περιβάλλον συναρμογής των κέντρων κοβαλτίου και προσφέρουν διακριτότητα στην ανάπτυξη των οπτικών και μαγνητικών τους ιδιοτήτων, και γ) το διακριτό συσχετισμό δομής-οπτομαγνητικών ιδιοτήτων που αναδεικνύει τη χρησιμότητα τέτοιων προηγμένων υλικών σε εφαρμογές τεχνολογικής φύσεως σε αισθητήρες και μαγνητικές εφαρμογές.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τα βασικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν αντικατοπτρίζουν την προσπάθεια ανάπτυξης μεταλλοσυμπλόκων πλειάδων κοβαλτίου με (N,O)- και (N,N')-υποκαταστάτες. Ως υποκαταστάτες χρησιμοποιήθηκαν 1,1-ιμινο-προπανοδιόλη-2, 2,2'-διπυριδίνη, 4,4'-διπυριδίνη και 1,10-φαινανθρολίνη, με την διαλκοόλη να αποτελεί τριδοντικό υποκαταστάτη χηλικοποιητή μεγάλης ευελιξίας και την 2,2'-διπυριδίνη να είναι έντονος χηλικοποιητής συγκεκριμένης δοτικότητας (denticity) και χηλικοποιητικής ισχύος. Οι μεταλλοσύμπλοκες αυτές αναπτύχθηκαν

συνθετικά σε αλκοολικό περιβάλλον, στη βάση της δομικής ειδοκατανομής που εξελίχθηκε ως συστηματική μέθοδος σύνθεσης διαλυτών-ειδών, ομομεταλλικών και ετερομεταλλικών που έχουν αναπτυχθεί στο Εργαστήριο (Σχήμα 1). Η διερεύνηση της χημικής δραστικότητας των επιλεγμένων τριαδικών συστημάτων κοβαλτίου(II)-(N,N')-/(N,O)-υποκαταστάτης πραγματοποιήθηκε με ταυτόχρονη εξέταση της θερμοκρασιακής εξάρτησης κρυστάλλωσης και απομόνωσης των παραγόμενων προϊόντων από τα μίγματα των διεξαχθέντων αντιδράσεων.

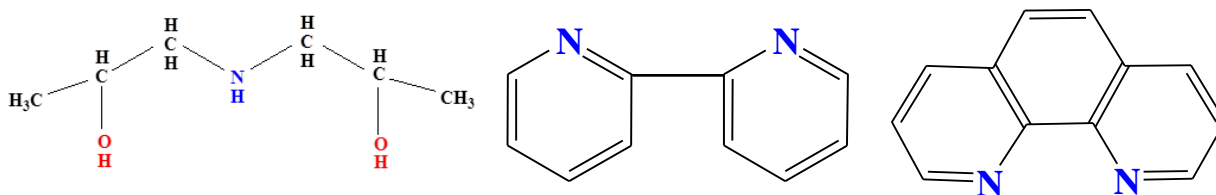
Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των υλικών με α) στοιχειακή ανάλυση, β) φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR), και γ) κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ πραγματοποιήθηκε για να προάγει την ανακάλυψη και αποσαφήνιση της τρισδιάστατης δομής. Έτσι, στη στερεά κατάσταση και στο διάλυμα, η εξέταση επεκτάθηκε ώστε να συμπεριλάβει τη φασματοσκοπία UV-Visible, την κυκλική βολταμετρία (βανάδιο), TGA-DTG, και φωταύγεια.

Στην επακολουθούσα μελέτη μέσω φασματοσκοπίας EPR στη στερεά κατάσταση και στο διάλυμα ήταν αποφασιστικής σημασίας στη διαλεύκανση των ιδιοτήτων των παραχθέντων υλικών σε συσχετισμό με τις άλλες φασματοσκοπίες. Παράλληλα η συγκεκριμένη μέθοδος αποτέλεσε βάση επιβεβαίωσης των δομικών και φασματοσκοπικών ιδιοτήτων των νέων υλικών σε συνδυασμό με την εκτεταμένη μελέτη της μαγνητικής επιδεκτικότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Η αποτίμηση των πειραματικών αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε μέσω των κατάλληλων πακέτων λογισμικών που χρησιμοποιούνται στις δομικές (X-rays) και φασματοσκοπικές τεχνικές ανάλυσης προηγμένων μοριακών υλικών.

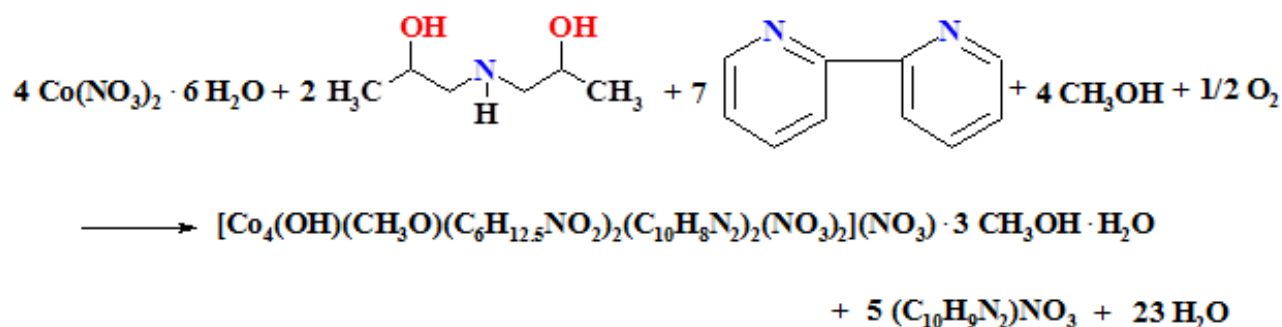
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η συγκεκριμένη μελέτη βασίσθηκε σε καλά σχεδιασμένα τριαδικά μεταλλοσύμπλοκα είδη του κοβαλτίου με καλά καθορισμένους οργανικούς υποκαταστάτες διαφόρου χηλικότητας (Σχήμα 1).



Σχήμα 1. Δομή οργανικών υποκαταστατών χηλικοποιητών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη τριαδικών συστημάτων του κοβαλτίου.

Η εμπλεκόμενη χημική δραστικότητα των συστημάτων αυτών διερευνήθηκε σε αλκοολικά διαλύματα μεθανόλης κάτω από διαφορετικές συνθήκες μοριακής στοιχειομετρίας των συμμετεχόντων αντιδραστηρίων. Αξίζει να σημειωθεί ότι η επιλεγμένη αρχική μορφή του κοβαλτίου ήταν εκείνη του νιτρικού κοβαλτίου εξαυδατωμένου (Co(II)), με άλλες μορφές να έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί αλλά χωρίς από αποτέλεσμα (*vide infra*). Η Απόδοση της διερευνητικής αυτής προσπάθειας σε χημικό επίπεδο αντικατοπτρίζεται στην παρακάτω στοιχειομετρική αντίδραση (Σχήμα 2):



Σχήμα 2. Στοιχειομετρική αντίδραση συνθετικής παρασκευής τριαδικών πλειάδων κοβαλτίου σε αλκοολικό διάλυμα.

Τα προκύπτοντα υλικά από τη μελέτη αυτή απομονώθηκαν σε κρυσταλλική μορφή. Όλα τα υλικά που απομονώθηκαν είναι τριαδικά και χαρακτηρίζονται από συγκεκριμένη στοιχειομετρία στη σύστασή τους. Η φύση των υποκαταστατών-χηλικοποιητών που χρησιμοποιήθηκαν καθόρισε αποφασιστικά τη δομική σύσταση των προκύπτων υλικών. Αξιοσημείωτη ως προς αυτό είναι η χημική δραστικότητα του υποκαταστάτη 4,4'-διπυριδίνη, ο οποίος αν και συγγενής προς τη 2,2'-διπυριδίνη, δεν αποτελεί χηλικοποιητή. Έτσι, στην περίπτωση αυτή δεν παρατηρείται ανάπτυξη ολιγοπυρηνικών πλειάδων κάτω από οποιεσδήποτε συνθήκες αντίδρασης. Ο συγκεκριμένος χηλικοποιητής δρα ως γέφυρα και δίνει τη δυνατότητα ανάπτυξης πολυμερικής αλυσίδας στη μία διάσταση της πλεγματικής αρχιτεκτονικής. Στη συγκεκριμένη χημική δραστικότητα, η αναδυόμενη σύμπλοκη μονάδα αποτελεί μονοπυρηνικό σύμπλοκο.

Σε όλες τις περιπτώσεις που αναδύονται τριαδικές τριπυρηνικές και τετραπυρηνικές πλειάδες στα απομονωθέντα υλικά, παρατηρείται κατανομή κέντρων κοβαλτίου με δύο οξειδωτικές βαθμίδες, Co(II) και Co(III), μαρτυρώντας έτσι τη διαπίστωση ότι κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες μελέτης (αεροβικές), παρατηρείται οξείδωση του κοβαλτίου από Co(II) σε Co(III) και εισαγωγή αμφοτέρων οξειδωτικών βαθμίδων στην τελική τριαδική πλειάδα που απομονώνεται και κρυσταλλώνεται.

Η δομική ανάλυση με ακτίνες X ανέδειξε την τριδιάστατη μορφή των μοριακών αυτών υλικών με λεπτομέρειες της σφαίρας συναρμογής των κέντρων κοβαλτίου Co(II) και Co(III). Από τη μελέτη αυτή διαφαίνεται καθαρά ότι α) η μοριακή στοιχειομετρία των αντιδρώντων του τριαδικού συστήματος που ερευνάται διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην τελική μορφή των πλειάδων κοβαλτίου που συντίθενται και απομονώνονται σε κρυσταλλική κατάσταση, β) η θερμοκρασία που κρυσταλλώνονται τα προκύπτοντα τριαδικά υλικά διαδραματίζει ρόλο στην απομόνωση του συμπλόκου είδους που υπάρχει μέσα στο μίγμα αντίδρασης ως αποτέλεσμα της ειδοκατανομής που αναδύεται, και γ) υπάρχει σε συγκεκριμένα εξεταζόμενα τριαδικά συστήματα Co(II)-(N,N')/(N,O)-υποκαταστάτης συσχετισμός δομής του υλικού που απομονώνεται και θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Ο μοναδικός αυτός συνδυασμός παραγόντων δηλώνει τη σημασία των συνθηκών που επηρεάζουν τη χημική δραστικότητα του συστήματος που εξετάζεται και άρα την τρισδιάστατη δομή του απομονωθέντος υλικού και τη σύστασή του.

Δομικά, η μελέτη έδειξε ότι βάσει των συνθηκών μελέτης της χημικής δραστικότητας, αναδύονται (τρι)τετραπυρηνικά σύμπλοκα-πλειάδες κοβαλτίου. Οι συνθήκες αντίδρασης αποδίδουν συγκεκριμένη γεωμετρία στα απομονωθέντα προϊόντα, προβάλλοντας έτσι συγκεκριμένη χωροθέτηση των δύο ειδών υποκαταστατών (1,1-ιμινο-προπανοδιόλη-2, 2,2'-διπυριδίνη, 4,4'-διπυριδίνη και 1,10-φαινανθρολίνη) που χρησιμοποιήθηκαν. Οι πλειάδες (clusters) που αναπτύσσονται είναι (τρι)τετραπυρηνικά είδη. Η διευθέτηση των κέντρων κοβαλτίου στις πλειάδες αυτές είναι τέτοια που προδιαθέτει για διευθέτηση χωρική που οδηγεί τελικά σε δύο

συντηγμένους κύβους με α) τα κέντρα κοβαλτίου να βρίσκονται στις κορυφές του διπλού κουβανίου, και β) δύο αντιδιαμετρικά κείμενες κορυφές να είναι κενές.

Ως προς τη δομική αυτή σύσταση, τα κέντρα κοβαλτίου παρουσιάζουν ιδιαίτερη χωρική κατανομή στην αναδυόμενη δομή των συμπλόκων, με τα ιόντα Co(III) να βρίσκονται στην περιφέρεια και τα ιόντα Co(II) να βρίσκονται στο μέσο. Ανάλογη, φυσικά είναι η διαμόρφωση της σφαίρας συναρμογής γύρω από κάθε κέντρο κοβαλτίου αναφορικά με τη φύση του χηλικοποιητή-υποκαταστάτη που χρησιμοποιείται στη σύνθεση.

Η δομική διευθέτηση των κέντρων κοβαλτίου και των υποκαταστατών των τριαδικών πλειάδων αποτελεί τη βάση, στην οποία στηρίζονται οι πειραματικά προσδιοριζόμενες φασματοσκοπικές ιδιότητες των ενώσεων που έχουν απομονωθεί, με ιδιαίτερη έμφαση στη φωταύγεια και στις μαγνητικές ιδιότητες. Η συλλογική πειραματική διαδικασία προσέφερε ολοκληρωμένη εικόνα για την αποτύπωση της εξεταζόμενης χημικής δραστηριότητας των μελετηθέντων τριαδικών συστημάτων, προσφέροντας συγκεκριμένες πληροφορίες δομικού συσχετισμού οπτικών και μαγνητικών ιδιοτήτων που απορρέουν από τη διευθέτηση της αρχιτεκτονικής των νέων ειδών που έχουν συντεθεί και απομονωθεί.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα μελέτη περιελάμβανε δομημένες προσεγγίσεις σύνθεσης, απομόνωσης, φυσικοχημικού χαρακτηρισμού και αποτίμησης των ιδιοτήτων των νέων υλικών κοβαλτίου με διδοντικούς και τριδοντικούς οργανικούς χηλικοποιητές. Στα βασικά χαρακτηριστικά των συμπλόκων πλειάδων περιλαμβάνονταν α) η πυρηνικότητα της συναρμογής του μετάλλου με τον οργανικό υποκαταστάτη, β) η μοριακή στοιχειομετρία των εξεταζόμενων δυαδικών και τριαδικών συστημάτων, γ) το διαλυτικό σύστημα, δ) η οξειδωτική κατάσταση του μεταλλικού ιόντος σε κάθε πλειάδα (Co(II) και Co(III)), και ε) η εσωτερική σφαίρα συναρμογής του κοβαλτίου. Ως εκ τούτου, τα αναδυόμενα καλά χαρακτηρισμένα υλικά χρησιμοποιήθηκαν περαιτέρω για διερεύνηση των φθορισμομετρικών και μαγνητικών ιδιοτήτων τους σε στερεά και υγρή κατάσταση με α) φασματοσκοπία υπεριώδους ορατού (UV/Visible), β) φωταύγεια (Photoluminescence), γ) EPR, και δ) μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας. Τα αποτελέσματα δηλώνουν το συσχετισμό δομής, πυρηνικότητας, οξειδωτικής βαθμίδας και μαγνητο-οπτικών ιδιοτήτων θέτοντας τις βάσεις για την ανάπτυξη προηγμένων υλικών κοβαλτίου. Ταυτόχρονα, επιβεβαιώνεται η χρησιμότητα της στρατηγικής και των προσεγγίσεων ανάπτυξης νέων προηγμένων υλικών τριαδικής φύσεως (πολύπλοκης συμπλοκομετρίας) που θέτει τα θεμέλια σχεδίασης και ανάπτυξης τεχνολογία μοριακών ενώσεων με διακριτές αλλά και ταυτόχρονα διλειειτουργικές ιδιότητες με βάση το φως και το μαγνητισμό.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η συγγραφέας Σ.Μ. εκφράζει τις θερμές ευχαριστίες προς το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών για τη χορήγηση υποτροφίας στο πλαίσιο της Πράξης «Ενίσχυση του ανθρώπινου ερευνητικού δυναμικού μέσω της υλοποίησης διδακτορικής έρευνας» - 2ος Κύκλος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Taylor DM, Williams, DR (1995). *Royal Society of Chemistry*, Cambridge.
- [2] Balachandran S, Vishwakarma RA, Monaghan SM, et al. (1994). *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 487.
- [3] Battersby AR (1993). *Acc. Chem. Res.*, 26: 15.
- [4] Debussche L, Couder M, Thibaut D, Cameron B, Crouzet J, Blanche F (1992). *J. Bacteriol.*, 22:7445.
- [5] Roderick SL, Matthews BW (1993). *Biochemistry*, 32:3907.
- [6] Ben-Bassat A, Bauer K, Chang SY, Myambo K, Boosman A, Chang S (1987). *J. Bacteriol.*, 169:751.
- [7] Payne MS, Wu S, Fallon RD, Tudor G, Stieglitz B, Turner IM, Nelson M (1997). *J. Biochem.*, 36:5447.
- [8] Lippard SJ, Berg JM (1994). *Principles of Bioinorganic Chemistry*, U. Science Books, M. Valley, CA.