

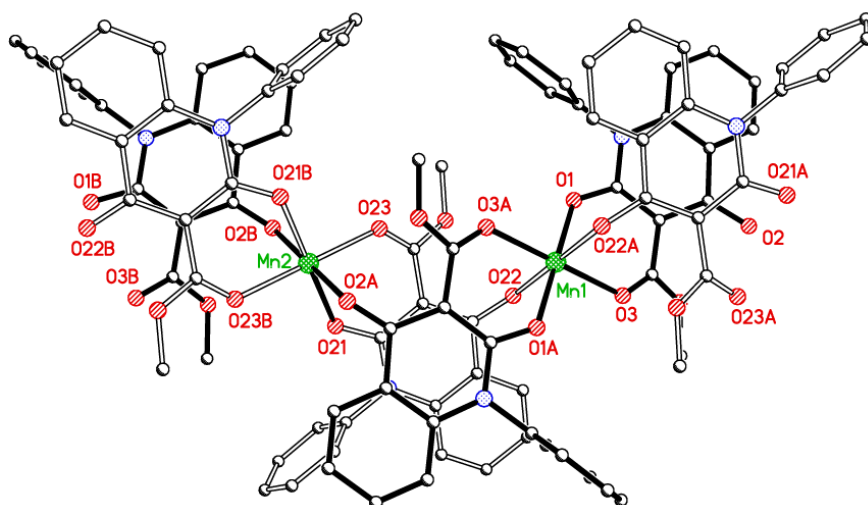


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΒΑΛΕΝΤΙΝΑ ΣΤΕΦΑΝΟΥ
ΧΗΜΙΚΟΣ ΕΘΝΙΚΟΥ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟΥ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ

*Σχεδιασμός και σύνθεση υπερμοριακών δομών β,β'- τρικαρβόνυλο-
ετεροκυκλικών συστημάτων: μελέτη δομής με φασματοσκοπικές
μεθόδους και X-Ray κρυσταλλογραφική ανάλυση*

Διδακτορική Διατριβή



Αθήνα 2016

Στην Οικογένειά μου και
στους Φίλους μου

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

ΟΛΓΑ ΙΓΓΛΕΣΗ-ΜΑΡΚΟΠΟΥΛΟΥ - Ομ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΙΩΑΝΝΗΣ ΜΑΡΚΟΠΟΥΛΟΣ - Αν. Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ ΧΑΜΗΛΑΚΗΣ - Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

ΟΛΓΑ ΙΓΓΛΕΣΗ-ΜΑΡΚΟΠΟΥΛΟΥ- Ομ. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ ΚΟΛΙΑ - Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΜΑΡΓΑΡΙΤΑ ΜΠΕΑΖΗ - ΚΑΤΣΙΩΤΗ - Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΣΠΥΡΟΣ ΚΟΪΝΗΣ - Αν Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΚΟΡΔΑΤΟΣ - Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΙΩΑΝΝΗΣ ΜΑΡΚΟΠΟΥΛΟΣ - Αν. Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ ΧΑΜΗΛΑΚΗΣ - Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστώ πολύ θερμά την καθηγήτριά μου, κα Όλγα Ιγγλέση-Μαρκοπούλου για την μεγάλη τιμή που μου έκανε αναθέτοντάς μου το θέμα αυτό, την καθοδήγηση, την στήριξή της καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διδακτορικής μου διατριβής, τις γνώσεις που μου έδωσε, μα κυρίως και πάνω απ' όλα για την πολύ όμορφη, ειλικρινή και ανθρώπινη σχέση που αναπτύξαμε στη διάρκεια αυτών των ετών.

Ευχαριστώ πολύ θερμά τα μέλη της συμβουλευτικής μου επιτροπής, τον κ. Ιωάννη Μαρκόπουλο Αναπληρωτή καθηγητή του τμήματος Χημείας του ΕΚΠΑ και τον κ. Στυλιανό Χαμηλάκη, Αναπληρωτή καθηγητή του τμήματος Χημικών μηχανικών του ΕΜΠ των οποίων η παρουσία με τιμά.

Ευχαριστώ από καρδιάς τον κ. Μαρκόπουλο για την πολύτιμη βοήθεια και τη στήριξή του κατά τη διάρκεια όλων αυτών των ετών, τις επικοινωνητικές συζητήσεις μας, τις συμβουλές και την στήριξη που μου παρείχε όποτε τη χρειάστηκα και φυσικά για την πολύτιμη συμβολή του και βοήθεια σε ότι αφορά το γνωστικό αντικείμενο της Ανόργανης Χημείας.

Ευχαριστώ πολύ θερμά τον κύριο Χαμηλάκη, για τις πολύτιμες συμβουλές που μου έδινε, τις οποίες σε κάθε βήμα μου θυμάμαι και ακολουθώ, τις πολύ ενδιαφέρουσες συζητήσεις και ανταλλαγή απόψεων και πάνω απ' όλα για το ανθρώπινο ενδιαφέρον του και την στήριξή του προς εμένα όποτε τη χρειάστηκα.

Ιδιαίτερα ευχαριστώ την κα Κωνσταντίνα Κόλια, Καθηγήτρια του τμήματος Χημικών μηχανικών του ΕΜΠ, την κα Μαργαρίτα Μπεάζη – Κατσιώτη, Καθηγήτρια του τμήματος Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, τον κ. Σπύρο Κοΐνη, Αναπληρωτή Καθηγητή του τμήματος Χημείας του ΕΚΠΑ και τον κ. Κωνσταντίνο Κορδάτο, Αναπληρωτή Καθηγητή του τμήματος Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, που με τα μέλη της συμβουλευτικής επιτροπής αποτέλεσαν την επταμελή μου επιτροπή. Η παρουσία όλων με τιμά ιδιαίτερα.

Από καρδιάς και ιδιαιτέρως ευχαριστώ τον κ. Κωνσταντίνο Μουτζούρη, Καθηγητή του τμήματος Πολιτικών Μηχανικών και Πρύτανη του ΕΜΠ για το

ανθρώπινο ενδιαφέρον του για μένα και γιατί με στήριζε σε ότι κι αν χρειάστηκα καθ' όλη τη διάρκεια της διδακτορικής διατριβής μου. Είναι από τους ανθρώπους που μετά την οικογένειά μου, τους οφείλω πραγματικά πάρα πολλά!!!

Ιδιαίτερως ευχαριστώ την κα Vickie McKee (Prof. of Inorganic Chemistry, Loughborough University) που διεξήγαγε όλες τις κρυσταλλογραφικές αναλύσεις που παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία.

Ευχαριστώ θερμά τον κ. Ανδρέα Αφαντίτη και την κα Γεωργία Μελαγράκη για την διεξαγωγή θεωρητικών υπολογισμών DFT.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ Νικόλαο Χατζηνικολάου καθηγητή του Τμήματος Βιολογίας του ΕΚΠΑ για τον έλεγχο της βιολογικής δραστηριότητας παραγώγων.

Ευχαριστώ τον κ. Πέτρο Σχοινά για την λήψη των φωτογραφιών των κρυσταλλικών μορφών σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

Αισθάνομαι μεγάλη ευγνωμοσύνη και ιδιαίτερως ευχαριστώ την κα Ζαμπία Κατσανεβάκη, για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε όποτε τη χρειάστηκα.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους και συνεργάτες μου στο εργαστήριο Κυριάκο Προυσή, Χρήστο Καραϊσκό, Στέφανο Κικιώνη, Δημήτρη Ματιάδη, Δημήτρη Τσιρώνη, Κατερίνα Μάρκου, Μυρτώ Φουσέκη, Μαρίνα Ρουσάκη, Ιωάννα Δεληγκιόζη, Ραφαέλο Παπαδάκη, για τις ευχάριστες ώρες που περάσαμε στο εργαστήριο.

Ιδιαίτερως θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Κυριάκο Προυσή, Στέφανο Κικιώνη και Χρήστο Καραϊσκό, Δημήτρη Ματιάδη, οι οποίοι, όλοι στο ξεκίνημά μου, μου προσέφεραν τη συμβουλή και τη βοήθειά τους όποτε τους τη ζήτησα.

Τέλος το μεγαλύτερο ευχαριστώ ανήκει στην οικογένειά μου για την μεγάλη στήριξη που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια εκπόνησης της διδακτορικής μου διατριβής. Τους οφείλω τα πάντα!

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας διατριβής αποτέλεσε η κατασκευή υπερμοριακών και μεταλλο υπερμοριακών δομών. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν ως υποκαταστάτες κουμαρίνες και κινολινόνες, ετεροκυκλικές ενώσεις που περιέχουν στο μόριό τους β, β' τρικαρβόνυλο σύστημα και αρωματικούς δακτυλίους, ώστε να είναι δυνατές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις που οδηγούν αυτοοργάνωση (self assembly) και επιπλέον, χάρη στο β, β' δικαρβόνυλο σύστημα να καθίσταται δυνατή η σύνδεσή τους με μεταλλικά ιόντα, δημιουργώντας έτσι τις δομικές μονάδες των μεταλλο υπερμορίων.

Παρασκευάστηκαν επίσης νέες ετεροκυκλικές ενώσεις που περιέχουν β,β' τρικαρβόνυλο συστήματα, που τις καθιστούν δυνητικούς υποκαταστάτες για την κατασκευή υπερμορίων.

Οι κουμαρίνες, οι κινολινόνες και τα παράγωγά τους παρουσιάζουν αξιοσημείωτες βιολογικές και φαρμακολογικές ιδιότητες και για το σκοπό αυτό μελετήθηκε η βιολογική δραστηριότητα ορισμένων παραγώγων.

Πραγματοποιήθηκαν ανακρυσταλλώσεις, διεξήχθησαν κρυσταλλογραφικές αναλύσεις και προσδιορίστηκαν οι χαρακτηριστικές αλληλεπιδράσεις που κατευθύνουν τις δομικές αυτές μονάδες σε υπερμοριακές και μεταλλοϋπερμοριακές δομές. Έγιναν παραθέσεις-συγκρίσεις των αποτελεσμάτων ελεύθερων και συμπλεγμένων υποκαταστατών, συμπλόκων του ίδιου υποκαταστάτη με διαφορετικά μέταλλα και συμπλόκων του ίδιου συστήματος μετάλλου υποκαταστάτη ανακρυσταλλωμένου σε διαφορετικό σύστημα διαλυτών όπου μόρια του διαλύτη λειτουργούν και εκείνα ως υποκαταστάτες επηρεάζοντας και καθορίζοντας ουσιαστικά την γεωμετρία του συμπλόκου που προκύπτει.

Χάρη στη δομή τους τα υπερμόρια βρίσκουν πολλές εφαρμογές σε πολλά και διαφορετικά πεδία, από την αποθήκευση ενέργειας (energy storing/conversion), σε βιοδραστικά υλικά καθώς επίσης και στα self healing materials (αυτοϊάσιμα υλικά). Βρίσκουν εφαρμογές στον τομέα της κατάλυσης, ως υλικά προσρόφησης - αποθήκευσης αερίων, ως μοριακοί ανιχνευτές, χημικοί αισθητήρες (chemosensors, fluorescence chemosensors), μεταλλοένζυμα ενώ ορισμένες υπερμοριακές δομές παρουσιάζουν μαγνητικές ιδιότητες.

Οι δυνάμεις που ενώνουν τις δομικές μονάδες οδηγώντας σε υπερμοριακές δομές είναι φυσικά αποτέλεσμα των δομικών χαρακτηριστικών των συστατικών αυτών και έτσι επιλέγοντας συστατικά με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά προκύπτουν υπερμοριακές δομές με ανάλογη δομή, (δηλαδή επιμέρους τμήματα και δυνάμεις που τα συγκρατούν ενωμένα), και κατ' επέκταση ιδιότητες.

Όταν τα κατάλληλα συστατικά αναμιγνύονται στις κατάλληλες συνθήκες τότε πραγματοποιείται self assembly.

Το ζητούμενο είναι πάντοτε ποια χαρακτηριστικά και ποιες συνθήκες. Δηλαδή ποιος είναι ο καλύτερος συνδυασμός μετάλλου, υποκαταστάτη και πειραματικών συνθηκών ανακρυστάλλωσης ώστε να κατασκευαστεί μια “κατά παραγγελία” υπερμοριακή δομή με συγκεκριμένες επιθυμητές ιδιότητες.

Πληροφορίες που απαντούν σ' αυτό το ερώτημα μπορούν να δοθούν με μελέτη πολλών δεδομένων κρυσταλλικών δομών και ιδιοτήτων των υλικών και στη συνέχεια προσπάθεια συσχέτισης δομής ή χαρακτηριστικών δομής και ιδιοτήτων.

Λέξεις κλειδιά: υπερμόρια, μεταλλοϋπερμόρια, συνθόνες, αυτοοργάνωση, κρύσταλλος, σύμπλοκα, πολυμερή σύμπλεξης, ετεροκυκλικές ενώσεις, κουμαρίνες, κινολινόνες

SUMMARY

This PhD Thesis aims to the design and synthesis of supramolecules and metal supramolecules.

Supramolecules are created by non conventional bonds and interactions between two or more chemical species. Such interactions are hydrogen bonds, π - π interactions , anion- π , cation- π , metal-ligand, Wan der Waals.

Supramolecules can be used as MOFs, OLEDs, self healing materials, magnetic materials, catalysts, chemosensors, fluorescence chemosensors. They can also be used in Nanotechnology and for energy storing/conversion.

In this Thesis we used coumarin and quinolinone ligands to form supramolecular structures.

Coumarins and quinolinones are heterocyclic compounds. They contain aromatic rings which can develop π interactions and β,β' tricarbonyl system and thus they can develop hydrogen bonds. Additionally, due to β,β' tricarbonyl system they can create complexes with metal ions. These complexes due to self assembly are forming metal supramolecules.

Coumarins and quinolinones which are natural products and their derivatives, exhibit very interesting biological properties as antibacterial, anticancer, cytotoxic, antithrombotic and against HIV.

In this PhD Thesis we present novel methodologies for the synthesis of functionalized 4-hydroxy coumarins , N-H quinolinones and benzoyl quinolinones with out protection of the $-NH_2$ group.

The crystallization and recrystallization procedures which lead to the formation of the crystals are described in detail.

DFT calculations have been performed for the tautomers of a product.

Biological evaluation has been tested for ligands and their complexes with metal ions.

Key words: supramolecules, metal supramolecules, tectons, synthons, self assembly, crystal, X-ray, polymer, complex, heterocycles, coumarins, quinolinones

Επιστημονικές Ανακοινώσεις και Δημοσιεύσεις που προέκυψαν από τη Διδακτορική Διατριβή

Δημοσιεύσεις σε Επιστημονικά Περιοδικά

1. Stefanou, Valentina; Matiadis, Dimitris; Melagraki, Georgia; Afantitis, Antreas; Athanasellis, Giorgos; Igglessi-Markopoulou, Olga; McKee, Vickie; Markopoulos, John; Functionalized 4-hydroxy coumarins: novel synthesis, crystal structure and DFT calculations; *Molecules* (2011), 16, 384-402
2. Dimitris Matiadis; Valentina Stefanou ; Giorgos Athanasellis; Stylianos Hamilakis; Vickie McKee; Olga Igglessi-Markopoulou; John Markopoulos.;Synthesis, X-ray crystallographic study, and biological evaluation of coumarin and quinolinone carboxamides as anticancer agents; *Monatsh Chem* (2013) 144:1063–1069
3. Teli-Kokalari E.; ,Stefanou,V. Matiadis, D., Athanasellis, G.,Igglessi-Markopoulou, O. Hamilakis S., Markopoulos, J. _Synthesis of six membered fused and five membered heterocycles, possessing the ββ'-tricarbonyl functionality: coordination mode against selected environmental ions *Fresenius Environmental Bulletin* (2012), 21, 3215-322
4. Stefanou, V.; Prousis, K.; Athanasellis, G.; Matiadis, D.; Kokalari, E.; Igglessi-Markopolou, O.; McKee, V.; Markopoulos, J; Synthesis, characterization and X-ray crystallographic investigation of Zn(II) β-diketo tetrionic acid complexes ; EUROBIC10, European Biological Inorganic Chemistry Conference, 10th, Thessaloniki, Greece, June 22-26, 2010 (2010), 59-62.

5. Prousis, K. C.; Athanasellis, G.; Stefanou, V.; Matiadis, D.; Kokalari, E.; Igglessi-Markopoulou, O; McKee, V.; Markopoulos J. Synthesis and crystal structure characterization of zinc(II) tetronic acid complexes; Bioinorganic Chemistry and Applications (2010), ID 651652.
6. Dimitrios Matiadis, Dimitrios Tsironis, Valentina Stefanou, Olga Igglessi-Markopoulou, Vickie MacKee, Yiannis Sanakis, Katerina N. Lazarou, Athanasios Chrissanthopoulos, Spyros N. Yannopoulos, John M. Markopoulos; X-Ray chryystallographic analysis, EPR studies and computational calculations of a Cu(II) tetramic acid complex. (Submitted, 2016).

Δημοσιεύσεις σε Εθνικά και Διεθνή Συνέδρια

1. V.Stefanou, M. Ehsani, G. Melagraki, A. Afantitis, J. Markopoulos. O. Igglessi-Markopoulou "A novel synthetic route and Density Functional Theory Study of 3-functionalised coumarin-2,4-dione derivatives" 3rd Hellenic Symposium On Organic Synthesis, 15-17 October 2009, Athens, Greece.
2. M. Ehsani, V. Stefanou, G. Melagraki, A. Afantitis, J. Markopoulos, O. Igglessi-Markopoulou "Synthesis and computation studiew of fused heterocycles with amines" 3rd Hellenic Symposium On Organic Synthesis, 15-17 October 2009, Athens, Greece.
3. E. Teli-Kokalari, C. Karaiskos, V. Stefanou, D. Matiadis, O. Igglessi-Markopoulou, Markopoulos J. Catalytic Homogenous Hydrogenation of 5-Arylidene pyrrolidine-2,4-diones, IV international symposium of ecologists of the Republic of Montenegro, 6-10 Οκτωβρίου 2010, Budva, Montenegro.

4. J.Markopoulos, D. Matiadis, G. Athanasellis, V. Stefanou, F. Kokalari, V. Mc Kee, O. Igglessi-Markopoulou, Synthesis, X-Ray Crystallographic Investigation and Coordination Chemistry of 3-Carboxamide Quinolinone Ligands, 5th EuCheMS Nitrogen Ligands Conference, 4-8 Σεπτεμβρίου 2011, Granada, Spain.
5. E. Teli-Kokalari, V. Stefanou, D. Matiadis, G. Athanasellis, O. Igglessi-Markopoulou, J. Markopoulos, Synthesis of some n-, o-Ligands, and their Coordination Behaviour against Selected Environmental Ions, 16th International Symposium on Environmental Pollution and its Impact on Life in the Mediterranean Region, 24-25 Σεπτεμβρίου 2011, Ιωάννινα, Greece.
6. D. Matiadis, D. Tsironis, V. Stefanou, S. Boussias, V. McKee, J. Markopoulos, Olga Igglessi-Markopoulou “Metal complexes with arylidene tetramic acids derived from N-acetyl glycine: anticancer activity, X-Ray crystal structure, and DFT studies”, September 2016, Leipzig, Germany.
7. Σ. Μπούσιας, Ι. Μαρκόπουλος, Ο. Ιγγλέσση - Μαρκοπούλου, V. McKee, Δ.Τσιρώνης. Β. Στεφάνου, Δ. Ματιάδης, «Σχεδιασμός, σύνθεση και μελέτη δομής βιολογικά δραστικών μορίων και ενώσεων συναρμογής τους με στοιχεία μεταπτώσεως», 22^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Ένωσης Ελλήνων Χημικών (Ε.Ε.Χ), 3-4 Σεπτεμβρίου 2016, Θεσσαλονίκη.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....1

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ I

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΥΠΕΡΜΟΡΙΑ.....9

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΚΟΥΜΑΡΙΝΕΣ-ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....25

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΚΙΝΟΛΙΝΟΝΕΣ-ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....47

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ II

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΝΕΑ ΜΕΘΟΔΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΟΥΜΑΡΙΝΩΝ: ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ, ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ 3- ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΩΝ -4- ΥΔΡΟΞΥΚΟΥΜΑΡΙΝΩΝ ΜΕΣΩ ΤΟΥ Ν-ΥΔΡΟΞΥ ΗΛΕΚΤΡΙΜΙΔΕΣΤΕΡΑ ΤΟΥ ΑΚΕΤΥΛΟΣΑΛΙΚΥΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ.....56

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ 3-BENZOYΛΟ-4-ΥΔΡΟΞΥΚΟΥΜΑΡΙΝΗΣ ΜΕΣΩ ΤΟΥ ΕΣΤΕΡΑ ΤΟΥ Ν-ΥΔΡΟΞΥΒΕΝΖΟΤΡΙΑΖΟΛΙΟΥ ΜΕ ΤΟ ΑΚΕΤΥΛΟΣΑΛΙΚΥΛΙΚΟ ΟΞΥ.....66

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ 3-ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΩΝ ΚΙΝΟΛΙΝΟΝΩΝ.....74

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΣΥΝΘΕΣΗ Ν-Η ΚΙΝΟΛΙΝΟΝΩΝ ΧΩΡΙΣ ΝΑ ΓΙΝΕΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ Ν-Η ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΝΙΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ.....82

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ, ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΒΕΝΖΟΚΙΝΟΛΙΝΟΝΩΝ ΜΕΣΩ ΤΟΥ ΕΣΤΕΡΑ ΤΟΥ 3-ΑΜΙΝΟ-2-ΝΑΦΘΟΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΜΕ ΤΟ Ν-ΥΔΡΟΞΥΒΕΝΖΟΤΡΙΑΖΟΛΙΟ.....	89
---	----

ΣΥΝΘΕΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ III

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΟΥΣ.....	103
ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΗΣ 3-ΒΕΝΖΟΥΛΟ-4-ΥΔΡΟΞΥ ΚΟΥΜΑΡΙΝΗΣ.....	123
ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΗΣ Ν-ΜΕΘΥΛΟ- 3 -ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ - 4 - ΥΔΡΟΞΥ-ΚΙΝΟΛΙΝΟΝΗΣ-2.....	131
ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΗΣ Ν-ΦΑΙΝΥΛΟ-3-ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥ-ΚΙΝΟΛΙΝΟΝΗΣ-2.....	139
ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΗΣ Ν-Η-3-ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥ-ΚΙΝΟΛΙΝΟΝΗΣ-2.....	151

ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΟ ΜΕΡΟΣ IV

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

11.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	161
11.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ.....	168
11.3 ΓΕΝΙΚΟΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΙ ΚΑΙ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗΝ ΜΟΡΦΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ.....	175
11.4 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ 3-ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥ-ΚΟΥΜΑΡΙΝΗΣ.....	184
DFT (DENSITY FUNCTIONAL THEORY) ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΓΙΑ ΤΟ ΜΟΡΙΟ ΤΗΣ 3-ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥ-ΚΟΥΜΑΡΙΝΗΣ.....	192
11.5 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ Ν- ΜΕΘΥΛΟ-3-ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥ-ΚΙΝΟΛΙΝΟΝΗΣ-2	197
11.6 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ 3-ΒΕΝΖΟΥΛΟ-4-ΥΔΡΟΞΥ ΚΟΥΜΑΡΙΝΗΣ.....	205

11.7	ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ Ν-Η-3-ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥ-ΚΙΝΟΛΙΝΟΝΗΣ 2.....	220
11.8	ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ Ν-ΦΑΙΝΥΛΟ-3-ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥ-ΚΙΝΟΛΙΝΟΝΗΣ-2	230
11.9	ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΕΤΗΥΛ-2-ΕΤΗΟΧΥ-4-ΗΥΔΡΟΧΥΚΙΝΟΛΙΝΕ-3-CARBOXYLATE.....	242
11.10	ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ ΤΗΣ 3-BENZOΥΛΟ-4-ΥΔΡΟΞΥΚΟΥΜΑΡΙΝΗΣ ΜΕ Zn.....	250
11.11	ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ ΤΗΣ 3-BENZOΥΛΟ-4-ΥΔΡΟΞΥ ΚΟΥΜΑΡΙΝΗΣ ΜΕ Mn.....	261
11.12	ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ ΤΗΣ Ν-ΦΑΙΝΥΛΟ -3-ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥΚΙΝΟΛΙΝΟΝΗΣ-2 ΜΕ Zn.....	274
11.13	ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ ΤΗΣ Ν-ΦΑΙΝΥΛΟ -3-ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥΚΙΝΟΛΙΝΟΝΗΣ-2 ΜΕ Zn.....	285
11.14	ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ ΤΗΣ Ν-ΦΑΙΝΥΛΟ -3-ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥΚΙΝΟΛΙΝΟΝΗΣ-2 ΜΕ Mn.....	298
11.15	ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ ΤΗΣ Ν-ΦΑΙΝΥΛΟ -3-ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥΚΙΝΟΛΙΝΟΝΗΣ-2 ΜΕ Ca....	315

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ - ΣΥΜΠΛΕΓΜΕΝΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΟΥ ΙΔΙΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ ΜΕ ΜΕΤΑΛΛΑ. ΥΠΕΡΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΟΜΕΣ331

12.1 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΟΥ Zn ΜΕ ΤΗΝ Ν-ΦΑΙΝΥΛΟ -3-ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥ-ΚΙΝΟΛΙΝΟΝΗΣ-2.....331

12.2 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΗΣ Ν-ΦΑΙΝΥΛΟ -3-ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥΚΙΝΟΛΙΝΟΝΗΣ-2 ΜΕ Mn ΚΑΙ Zn.....343

12.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΤΗΣ Ν-ΦΑΙΝΥΛΟ -3-ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥΚΙΝΟΛΙΝΟΝΗΣ-2 ΜΕ Ca ΚΑΙ Mn.360

12.4 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΗΣ 3 - ΒΕΝΖΟΥΛΟ-4-ΥΔΡΟΞΥ
ΚΟΥΜΑΡΙΝΗΣ ΜΕ Zn(II) ΚΑΙ Mn(II).....373

12.5 ΥΠΕΡΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΟΜΕΣ.....379

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13

ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ, ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ
.....401

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 14

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....410

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση υπερμορίων και μεταλλοϋπερμορίων. Για την κατασκευή των δομών αυτών χρησιμοποιήθηκαν ετεροκυκλικές ενώσεις με κατάλληλη δομή, ούτως ώστε να μπορούν να αναπτύξουν μεταξύ τους τις κατάλληλες αλληλεπιδράσεις που οδηγούν στο σχηματισμό υπερμοριακών δομών. Οι ενώσεις αυτές, οι οποίες ανήκουν στην κατηγορία των κουμαρινών και των κινολινονών, περιέχουν αρωματικούς δακτυλίους και β,β'- τρικαρβόνυλο συστήματα ώστε να υπάρχει δυνατότητα π-π αλληλεπιδράσεων, δημιουργίας δεσμών υδρογόνου μα και σύνδεσης αυτών των υποκαταστατών με μέταλλα σχηματίζοντας ενώσεις συναρμογής με αυτά, που αποτελούν τις δομικές μονάδες των μεταλλοϋπερμοριακών δομών.

Στην προσπάθεια σύνθεσης των οργανικών υποκαταστατών αναπτύχθηκαν νέες μέθοδοι σύνθεσης των μορίων αυτών και συγκεκριμένα αναπτύχθηκε νέα μέθοδος σύνθεσης 4-υδροξυ κουμαρινών μέσω του N-υδροξυ-ηλεκτριμιδεστέρα του ακετυλοσαλικυλικού οξέος και νέα μέθοδος σύνθεσης N-H κινολινονών. Οι μέθοδοι αυτές έχουν χαμηλό κόστος πρώτων υλών, πολύ ήπιες συνθήκες, μικρούς χρόνους αντίδρασης και καλές αποδόσεις.

Πραγματοποιήθηκε σύνθεση νέων ενώσεων με αρωματικούς δακτυλίους και δι και τρικαρβόνυλο συστήματα που τα καθιστούν δυνητικούς υποκαταστάτες για τον σχηματισμό νέων υπερμοριακών δομών.

Πραγματοποιήθηκαν ανακρυσταλλώσεις, διεξήχθησαν κρυσταλλογραφικές αναλύσεις και προσδιορίστηκαν οι χαρακτηριστικές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις όπως δεσμοί υδρογόνου, π-π αλληλεπιδράσεις που κατευθύνουν τις ενώσεις σε υπερμοριακές δομές.

Η κρυσταλλογραφική μελέτη των υπερμοριακών δομών παίζει κυρίαρχο ρόλο στην μελέτη της δομής τους, δεδομένου ότι η χαμηλή ενέργεια των μη

συμβατικών δεσμών και αλληλεπιδράσεων των δομικών μονάδων των υπερμορίων δυσχεραίνει τη μελέτη τους με άλλους τρόπους.

Τα υπερμόρια χάρη στη δομή και τις ιδιότητές τους, παρουσιάζουν ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών που κυμαίνονται από την αποθήκευση ενέργειας (energy storing/ conversion), σε βιοδραστικά υλικά καθώς επίσης και στα self healing materials (αυτοϊάσιμα υλικά). Βρίσκουν επίσης εφαρμογή ως MOFs, OLEDs, καταλύτες, μοριακοί ανιχνευτές, χημικοί αισθητήρες (chemosensors) και φθορίζοντες χημικοί αισθητήρες (fluorescence chemosensors), μεταλλοένζυμα, μαγνητικά υλικά και ως υλικά προσρόφησης- αποθήκευσης αερίων.

Οι κουμαρίνες και οι κινολιόνες είναι ετεροκυκλικές ενώσεις που υπάρχουν σε φυσικά προϊόντα και εμφανίζουν πολύ ενδιαφέρουσες βιολογικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα εμφανίζουν ιδιότητες αντιϊικές, αντικαρκινικές, αντιφλεγμονώδεις, αντιπηκτικές, αντιβακτηριδιακές, αντιοξειδωτικές και επίσης εμφανίζουν δραστικότητα κατά του ιού του HIV. Επιπλέον είναι φθορίζουσες ουσίες και χρησιμοποιούνται ως ανιχνευτές φθορισμού και τριπλοευαισθητοποιητές. Λειτουργούν χάρη στην δομή τους πολύ καλά ως DNA intercalators. Βρίσκουν επίσης εφαρμογή ως αντιπαρασιτικά και ζιζανιοκτόνα.

Η σύμπλεξη των μορίων αυτών με μέταλλα έχει ως αποτέλεσμα την τροποποίηση και πολλές φορές την αύξηση της βιολογικής τους δραστικότητας, ενώ επίσης χάρη στην παρουσία του μετάλλου, οι ενώσεις συναρμογής διαπερνούν ευκολότερα την κυτταρική μεμβράνη σε σχέση με τους ελεύθερους υποκαταστάτες.

Πραγματοποιήθηκε έλεγχος της βιολογικής δραστικότητας επιλεγμένων μορίων και ενώσεων συναρμογής τους έναντι μιας σειράς μικροοργανισμών και διεξήχθη ανάλυση DFT για ένα από τα προϊόντα που παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία όπου φάνηκε πως η προτεινόμενη από την DFT ανάλυση σταθερότερη δομή συντονισμού συμπίπτει με εκείνη που προέκυψε από την κρυσταλλογραφική ανάλυση του προϊόντος.

Στο συνθετικό μέρος, στο κεφάλαιο 10 αναφέρονται λεπτομερειακά οι πειραματικές διαδικασίες σύνθεσης των υποκαταστατών και στη συνέχεια των ενώσεων συναρμογής τους με μέταλλα.

Στο κρυσταλλογραφικό μέρος, στο κεφάλαιο 11 αναφέρονται λεπτομερειακά όλες οι διαδικασίες ανακρυστάλλωσης των δειγμάτων που ακολουθήθηκαν, καταγράφονται όλες οι παρατηρήσεις και σχολιασμοί σχετικά με τις πορείες αυτές και τις μορφές των παραγόμενων κρυστάλλων και παρουσιάζονται φωτογραφίες των κρυστάλλικών μορφών που προέκυψαν σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

Η κρυσταλλογραφική ανάλυση με ακτίνες Χ παρέχει την πλήρη περιγραφή των ενώσεων με τον ακριβή καθορισμό των ατόμων στο χώρο, των γεωμετρικών χαρακτηριστικών (μήκη και γωνίες δεσμών) και των αλληλεπιδράσεων (κυρίως π-π και δεσμών υδρογόνου) που οδηγούν στο σχηματισμό υπερμοριακών δομών. Παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα όλων των ενώσεων για τις οποίες διεξήχθησαν κρυσταλλογραφικές αναλύσεις.

Με παράθεση των κρυσταλλογραφικών αποτελεσμάτων των ελεύθερων και συμπλεγμένων με μέταλλα υποκαταστατών στο κεφάλαιο 12 γίνεται εμφανής ο τρόπος που η σύμπλεξη επηρεάζει το μόριο του υποκαταστάτη μεταβάλλοντας τα μήκη και τις γωνίες των δεσμών του, λόγω της μετακίνησης-αλλαγής των ηλεκτρονιακών νεφών που προκαλούνται από τη σύνδεση. Οι μεταβολές αυτές των ηλεκτρονιακών νεφών είναι πολλές φορές αρκετά έντονες με αποτέλεσμα την μεταβολή του “χαρακτήρα” του δεσμού για παράδειγμα από διπλό σε απλό.

Συγκρίσεις των γεωμετρικών χαρακτηριστικών ενός υποκαταστάτη όταν βρίσκεται ενωμένος με διάφορα μέταλλα και επίσης σύγκριση των μηκών των δεσμών μετάλλου οξυγόνου δείχνουν τον τρόπο με τον οποίο η σύνδεση με διάφορα μέταλλα επηρεάζει τον ίδιο υποκαταστάτη, και δείχνουν επίσης την ισχύ των δεσμών μετάλλου - οξυγόνου διαφορετικών μετάλλων με τον ίδιο υποκαταστάτη.

Πραγματοποιείται σύγκριση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών (μηκών και γωνιών δεσμών) των ενώσεων συναρμογής και της συνολικής δομής και γεωμετρίας των υπερμοριακών αλυσίδων του ίδιου συστήματος μετάλλου - υποκαταστάτη ανακρυσταλλωμένου σε διαφορετικούς διαλύτες. Ο διαλύτης συμμετέχει στη σφαίρα σύνταξης του μετάλλου λειτουργώντας και εκείνος ως υποκαταστάτης. Διαφορετικοί υποκαταστάτες με διαφορετικά ηλεκτρονιακά νέφη και διαφορετική ηλεκτραρνητικότητα έχουν ως αποτέλεσμα διαφορετική γεωμετρία του συμπλόκου με ότι αυτό φυσικά μπορεί να συνεπάγεται στην χρήση της ένωσης είτε ως φαρμακευτική ένωση (με βάση το πρότυπο φάρμακο-υπόστρωμα, κλειδί-κλειδαριά) είτε ως υπερμόριο - υλικό.

Παρατίθενται οι κρυσταλλικές-υπερμοριακές δομές των υποκαταστατών και των ενώσεων συναρμογής τους και επισημαίνονται οι μεταξύ των μορίων αλληλεπιδράσεις που οδηγούν στο σχηματισμό των υπερμοριακών δομών πριν και μετά την παρεμβολή των μεταλλικών ιόντων.

Στο κεφάλαιο 13 γίνεται συζήτηση των αποτελεσμάτων και αναφέρονται οι σημαντικότερες παρατηρήσεις και συμπεράσματα των πειραματικών διαδικασιών και αποτελεσμάτων.

Στο κεφάλαιο 14 αναφέρονται προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

Στο πειραματικό μέρος καταγράφονται όλες οι παρατηρήσεις που έγιναν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και κατά την ανάλυση και μελέτη των αποτελεσμάτων.

Σε όλες τις περιπτώσεις έγιναν προσπάθειες εξήγησης των παρατηρήσεων και στις περιπτώσεις όπου η ερμηνεία τους χρειάζεται περαιτέρω πειραματική διερεύνηση (με στόχο πλέον να ερμηνευθεί ένα φαινόμενο ή μια παρατήρηση που έγινε κατά την πειραματική διαδικασία) ή και μελέτη των πειραματικών αποτελεσμάτων από διαφορετική σκοπιά, αυτό επίσης αναφέρεται.

Βέβαια θα πρέπει ν' αναφέρει κανείς ότι κατά τη διάρκεια ενός πειράματος μα και κατά τη μελέτη των πειραματικών αποτελεσμάτων στη συνέχεια, πολλές

πληροφορίες είναι παρούσες, που απαντούν σε πολλά και διαφορετικά ερωτήματα που πολλές φορές μάλιστα άπτονται διαφορετικών αντικειμένων. Αυτές όμως που τελικά θα εντοπιστούν και θα παρατηρηθούν είναι εκείνες που στην πραγματικότητα αναζητώνται.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΥΠΕΡΜΟΡΙΑ

Υπερμόρια

Ως υπερμόρια χαρακτηρίζονται οι δομές που έχουν δημιουργηθεί από τη σύνδεση δύο ή περισσότερων χημικών ειδών με μη συμβατικούς δεσμούς. Ο σχηματισμός τους οφείλεται σε διαμοριακές αλληλεπιδράσεις όπως είναι οι αλληλεπιδράσεις ιόντος –ιόντος, ιόντος- διπόλου, διπόλου- διπόλου, δεσμοί υδρογόνου, οι αλληλεπιδράσεις π-π, κατιόντος-π, ανιόντος-π, μετάλλου-υποκαταστάτη, δυνάμεις Wan der Waals και υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις [1],[2].

Υπερμοριακή Χημεία

Σύμφωνα με τον Jean-Marie Lehn η υπερμοριακή χημεία μπορεί να χαρακτηριστεί ως “η χημεία πέρα από αυτή των μορίων” που αναφέρεται σε οργανωμένες “οντότητες” υψηλής πολυπλοκότητας που προκύπτουν από τη σύνδεση δύο ή περισσότερων χημικών ειδών ενωμένων μεταξύ τους με διαμοριακές δυνάμεις [2] [3].

Οι υπερμοριακές δομές χαρακτηρίζονται από την διευθέτηση στο χώρο των συστατικών μερών τους, την αρχιτεκτονική τους (υπερδομές) και από την φύση των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων - δυνάμεων - δεσμών που συγκρατούν αυτά τα συστατικά μέρη μαζί [2].

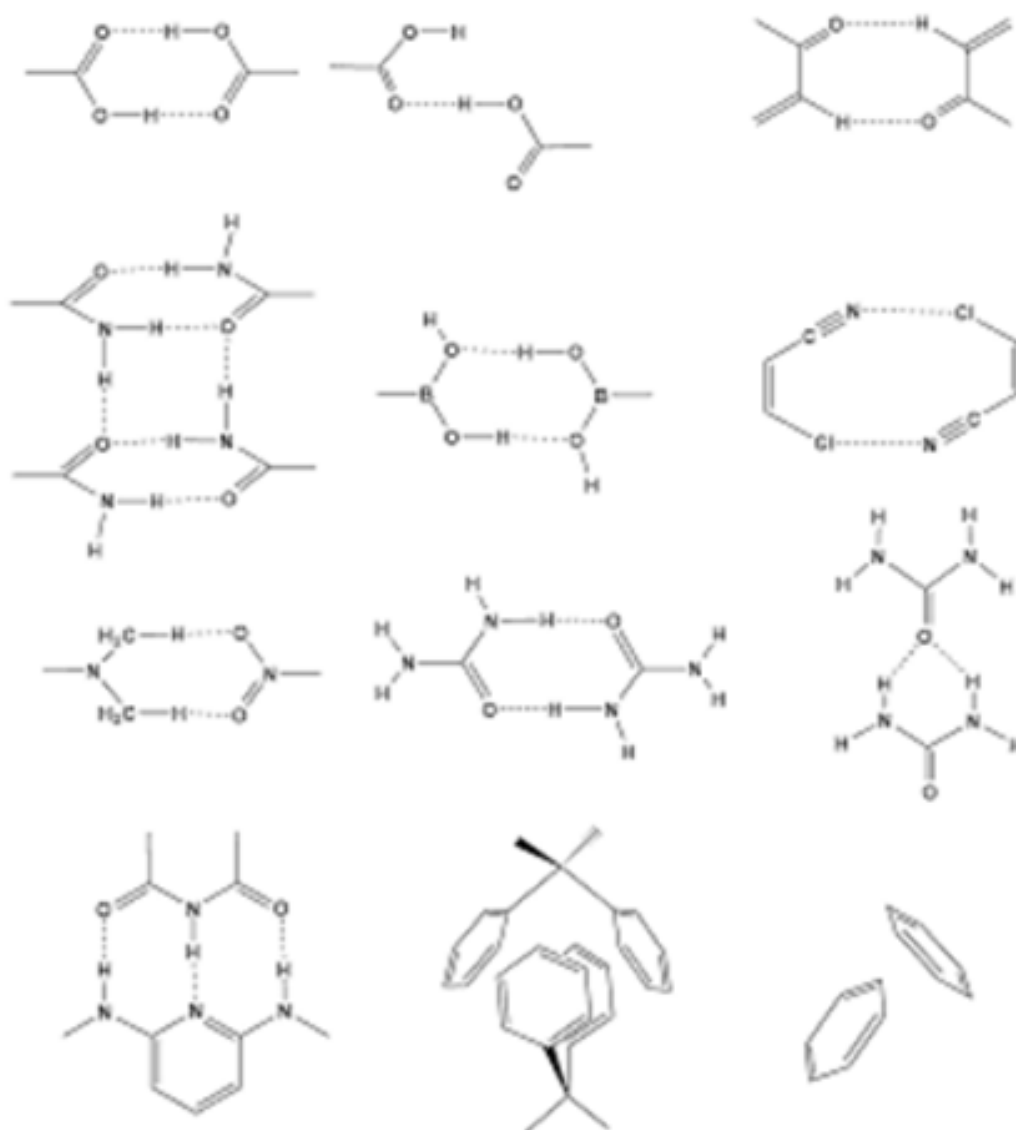
Τα μοριακά συστατικά μέρη ενός κρυστάλλου (ή ενός υπερμορίου γενικότερα) αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως υπερμοριακά δομικά συστατικά (tectons) [1].

Υπερμοριακές μονάδες (synthons) είναι τα επαναλαμβανόμενα “μοτίβα” μέσα στην στερεή δομή που σχηματίζεται από tectons [1].

Ως υπερμοριακές μονάδες (synthons) συνθόνες, αναφέρονται οι συνδεσμοί μεταξύ των δομικών μονάδων των υπερμορίων. Για παράδειγμα συνθόνες

χαρακτηρίζονται οι δεσμοί υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των δομικών μονάδων του κρυστάλλου οι οποίοι τις συγκρατούν σε μια υπερμοριακή αλυσίδα.

Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζονται διάφοροι τύποι συνθονών (δεσμών υδρογόνου, π αλληλεπιδράσεων) που συγκρατούν τα μόρια ενωμένα και τοποθετημένα σε συγκεκριμένες θέσεις το ένα ως προς το άλλο, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό υπερμοριακών δομών [4].



Σχήμα 2.1. Τύποι συνθονών - διαμοριακών αλληλεπιδράσεων που οδηγούν στο σχηματισμό υπερμοριακών δομών [4]

Ως μοριακοί υποδοχείς (molecular receptors) χαρακτηρίζονται οι οργανικές δομές που συγκρατούνται με συμβατικούς (covalent) δεσμούς που είναι ικανοί να συνδέουν εκλεκτικά , ιονικά ή μοριακά υποστρώματα ή και τα δύο διαμέσου ποικίλων διαμοριακών αλληλεπιδράσεων οδηγώντας σε ένα οργανωμένο συσσωμάτωμα αποτελούμενο από δύο ή περισσότερα είδη, το υπερμόριο [1].

Η σύνδεση των δομικών συστατικών μεταξύ τους βασίζεται στις αρχές της μοριακής αναγνώρισης [2].

Με τον ίδιο τρόπο που υπάρχει πεδίο μοριακής χημείας βασισμένο στους συμβατικούς δεσμούς, έτσι υπάρχει ένα πεδίο της υπερμοριακής χημείας , η χημεία των μοριακών οργανωμένων συσσωματωμάτων και διαμοριακών δεσμών καλύπτοντας τη δομή και τις λειτουργίες των “οντοτήτων” που σχηματίστηκαν από τη σύνδεση δύο ή περισσότερων χημικών ειδών [2].

Τα υπερμόρια λόγω των μη συμβατικών αλληλεπιδράσεων έχουν μια εν δυνάμει αστάθεια δηλαδή είναι δυνατόν να διασπαστούν στα επιμέρους συστατικά τους (με σπάσιμο των δεσμών αυτών), κάτι που δεν μπορεί να συμβεί στην περίπτωση των πολυμερών αλυσίδων.

Οι διαμοριακές δυνάμεις είναι γενικά ασθενέστερες απ’ ότι οι συμβατικοί δεσμοί οπότε τα υπερμόρια είναι θερμοδυναμικά λιγότερο σταθερά, κινητικά περισσότερο ευκίνητα και δυναμικά πιο “εύκαμπτα” από μόρια με μόνον συμβατικούς δεσμούς [2].

Μεταλλο υπερμόρια

Η μεταλλο-υπερμοριακή χημεία (metallo supramolecular chemistry) περιγράφει την οδηγούμενη από τα μέταλλα διεργασία αυτοοργάνωσης.

Η ενσωμάτωση μεταλλικών κέντρων στον κεντρικό κορμό των πολυμερών οδήγησε στην ανάπτυξη ενός ευρέος φάσματος οργανομεταλλικών και συμπλόκων παραγώγων με χαρακτηριστικές ιδιότητες – δυναμικές εφαρμογές σε ποικίλες περιοχές έρευνας που κυμαίνονται από την αποθήκευση

ενέργειας (energy storing/ conversion), σε βιοδραστικά υλικά καθώς επίσης και στα self healing materials (αυτοϊάσιμα υλικά). Τα αυτοϊούμενα υλικά είναι μια καινοτομία που βρίσκεται στο νηπιακό της στάδιο και προδιαγράφει πολλά για το μέλλον, όχι μόνο για το από τι θα κατασκευάζονται τα υλικά αλλά για το πώς αυτά θα συμπεριφέρονται ώστε να μπορούν να αναπλαστούν από μόνα τους, Αυτή είναι η νέα εποχή των αυτοϊούμενων υλικών, υλικά που μπορούν να δημιουργήσουν ξανά τη δομή τους [5].

Οι υπερμοριακές δομές που έχουν δημιουργηθεί από μεταλλικά σύμπλοκα προσελκύουν έντονο ενδιαφέρον για τη δημιουργία νέων υλικών που χάρη στις δομές τους παρουσιάζουν δυναμικές εφαρμογές στην κατάλυση [6], ως μοριακοί ανιχνευτές [7], μεταλλοένζυμα [8], μαγνητικές ιδιότητες [9] και υλικά προσρόφησης – αποθήκευσης αερίων [10].

Οι ενώσεις δημιουργούνται (και σε αυτή την περίπτωση) μέσω μη συμβατικών (ομοιοπολικών) αλληλεπιδράσεων μεταξύ των δομικών μονάδων όπως είναι οι δεσμοί υδρογόνου [11], οι π-π αλληλεπιδράσεις [12] και οι C-H-π αλληλεπιδράσεις [12c]. Δημιουργούνται χάρη σ' αυτές τις αλληλεπιδράσεις υπερμοριακές δομές από 1-D αλυσίδες σε 3-D υπερμοριακά συγκροτήματα.

Για να προκύψουν σταθερές υπερμοριακές ενώσεις που ενώνονται με ενδο/διαμοριακές αλληλεπιδράσεις αξιοποιούμε τη δυνατότητα τμημάτων της ύλης που παρουσιάζουν αυτοοργάνωση και επιλέγουμε ενώσεις με δομές και χαρακτηριστικές ομάδες τέτοιες ώστε να υφίστανται παραπάνω αλληλεπιδράσεις που οδηγούν στο σχηματισμό υπερμοριακών δομών [13].

Ως παραδείγματα μέταλλο – υπερμοριακών δομών θα μπορούσαν ν' αναφερθούν τα παρακάτω:

Σύμπλοκο αζαμαχρωκυκλικού Ni(II) που περιλαμβάνει ομάδες butyl pendant με τρία παράγωγα καρβοξυλικών οξέων, 2,7-ναφθαλενοδικαρβοξυλικό οξύ (2,7-NCD), 1,3,5 βενζοτρίκαρβοξυλικό οξύ (1,3,5- BCT) και νικοτινικό οξύ ως οργανικές δομικές μονάδες [13].

Τα παράγωγα καρβοξυλικών οξέων, ακριβώς επειδή μπορούν να αποπρωτονιωθούν μερικώς ή πλήρως και να λειτουργήσουν ως δότες ή δέκτες για το σχηματισμό δεσμών υδρογόνου, αποτελούν καλή επιλογή

οργανικών υποκαταστατών για το σχηματισμό υπερμοριακών δομών με ενδιαφέρουσες ιδιότητες [13].

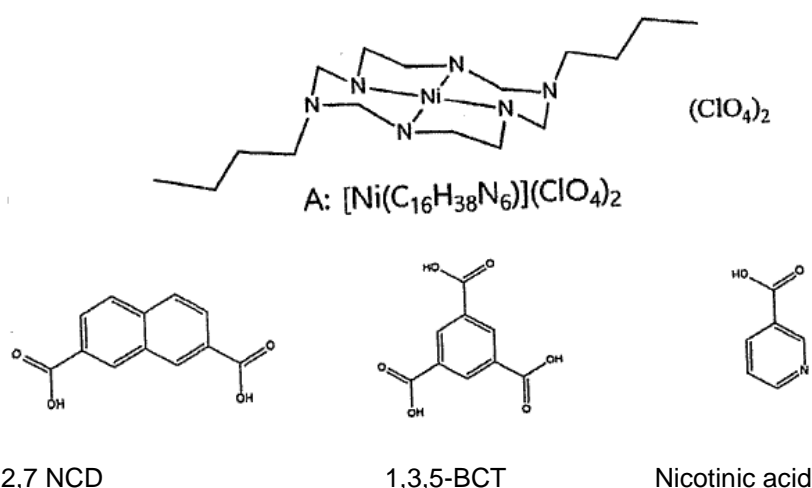
Ως παραδείγματα μεταλλο υποερμοριακών δομών θα μπορούσαν ν' αναφερθούν οι ενώσεις $[\text{Ni}(\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_8)_3[\text{C}_6\text{H}_9(\text{COO})_3]_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ [14] και $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{R,R}})]_3[\text{C}_6\text{H}_3(\text{COO})_3]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{L}^{\text{R,R}} = 1,8$ bis [(R)- α-μεθυλοβενζυλο-1,3,6,8,10,13-εξακυκλοτετραδεκάνιο) [15] τα οποία εμφανίζουν 2-D υπερμοριακή δομή.

Επίσης ενδιαφέρουσες υπερμοριακές δομές είναι οι: $[\text{Ni}(\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_6)(2,7\text{-NDC})]$ (A), $[\text{Ni}(\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_6)(\text{H}_2\text{O})_2]$ $[\text{Ni}(\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_6)(1,3,5\text{-BTC})_2]$ (B), $[\text{Ni}(\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_6)(\text{nicotinate})_2]$ (C).

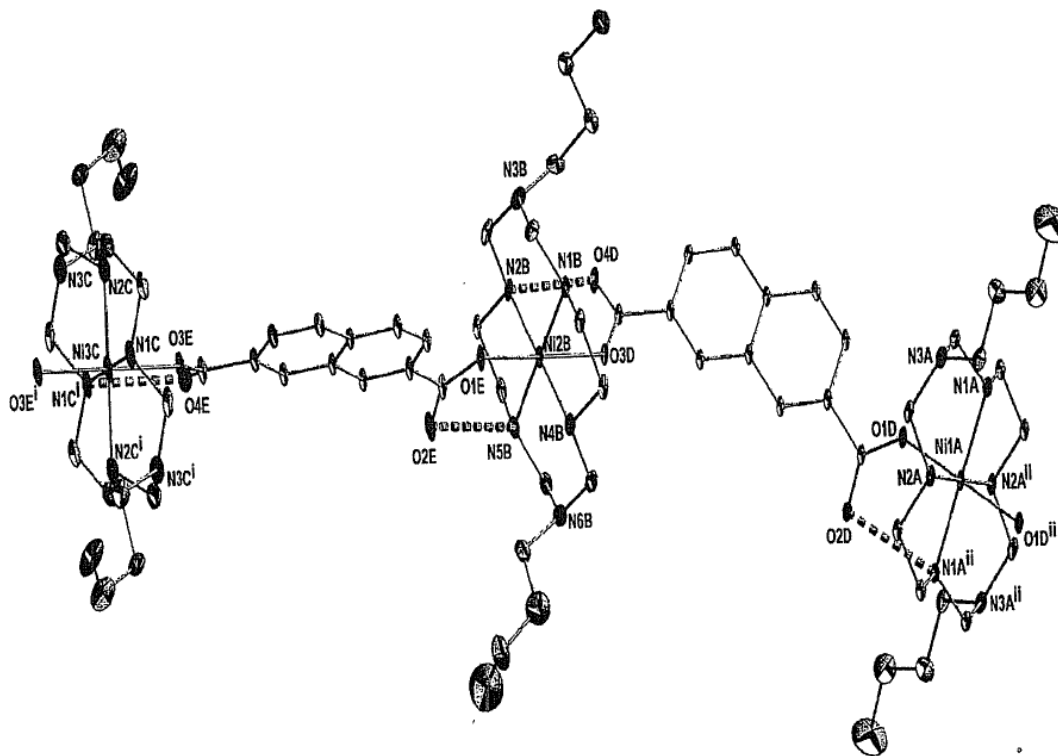
Οι δομές A, B και C παρασκευάστηκαν μέσω self assembly χρησιμοποιώντας ένα αζωμακροκυκλικό σύμπλοκο του Ni(II)[13].

Στα ακόλουθα σχήματα 2.2, 2.3, και 2.4, 2.5 φαίνεται βήμα βήμα η κατασκευή της υπερμοριακής δομής της ένωσης A.

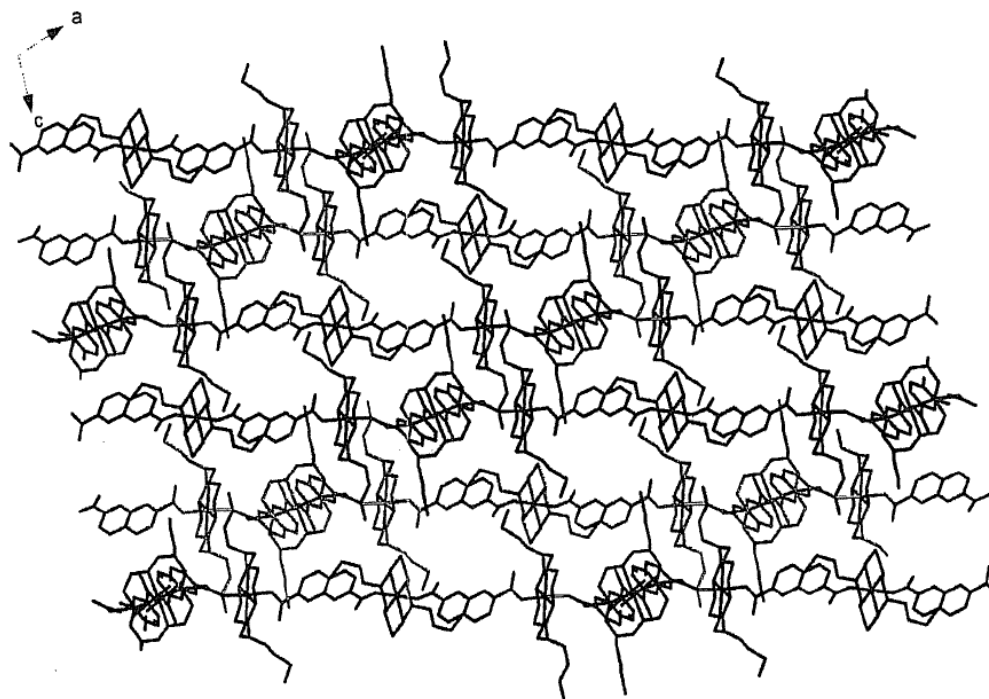
Στο σχήμα 2.2 φαίνεται η δομική μονάδα της υπερμοριακής δομής $[\text{Ni}(\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_6)(2,7\text{-NDC})]$. Οι υποκαταστάτες περιέχουν κατάλληλες ομάδες ώστε να αναπτύσσονται μεταξύ τους δεσμούς υδρογόνου που οδηγούν στο σχηματισμό υπερμοριακών αλυσίδων (σχήμα 2.3). Μεταξύ των αλυσίδων αναπτύσσονται π-π αλληλεπιδράσεις που οδηγούν στον σχηματισμό του 2-D υπερμοριακού πλέγματος (σχήμα 2.5)



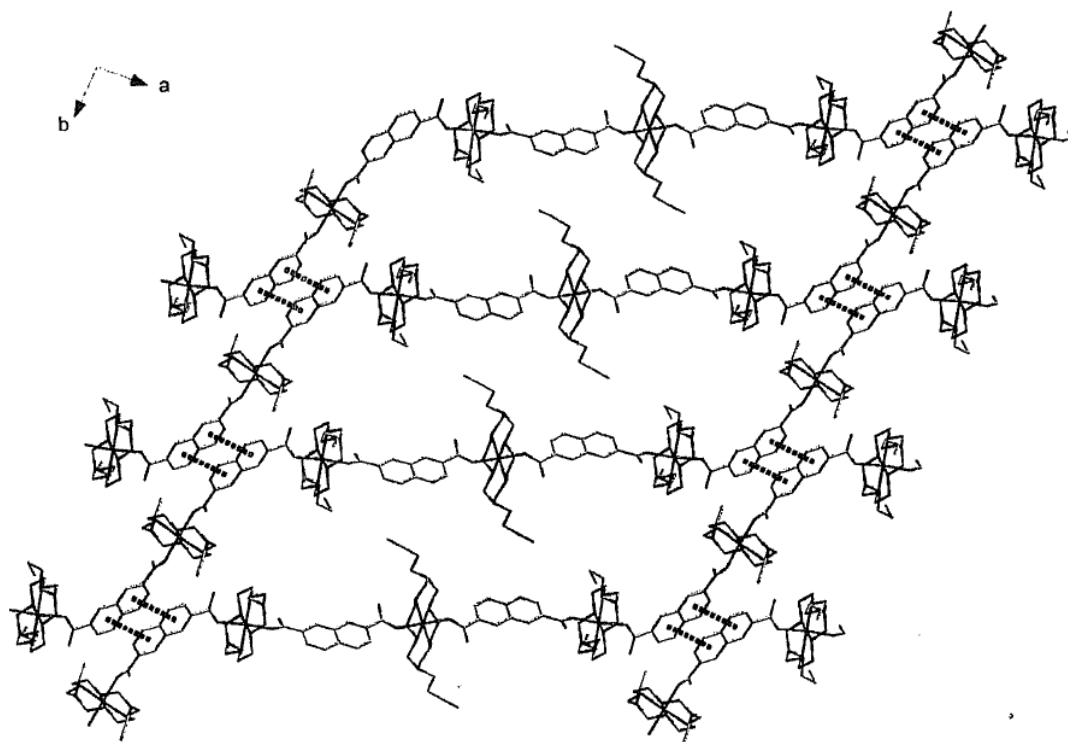
Σχήμα 2.2. Δομές συμπλόκων αζωμακροκυκλικού νικελίου(II) και μόρια οργανικών υποκαταστατών [13].



Σχήμα 2.3. Αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δομικών μονάδων $[\text{Ni}(\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_6)(2,7\text{-NDC})]$ οδηγούν στο σχηματισμό υπερμοριακής αλυσίδας [13]

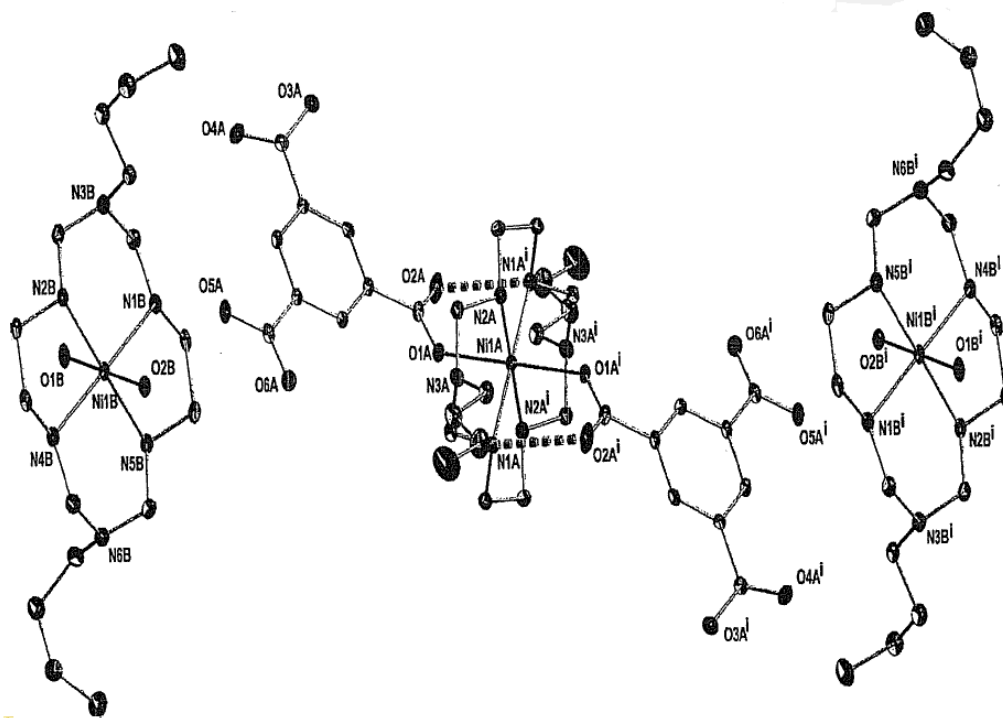


Σχήμα 2.4. Τρία είδη 1-D ζικ ζακ υπερμοριακών αλυσίδων της ένωσης A κατά μήκος του άξονα b.[13]

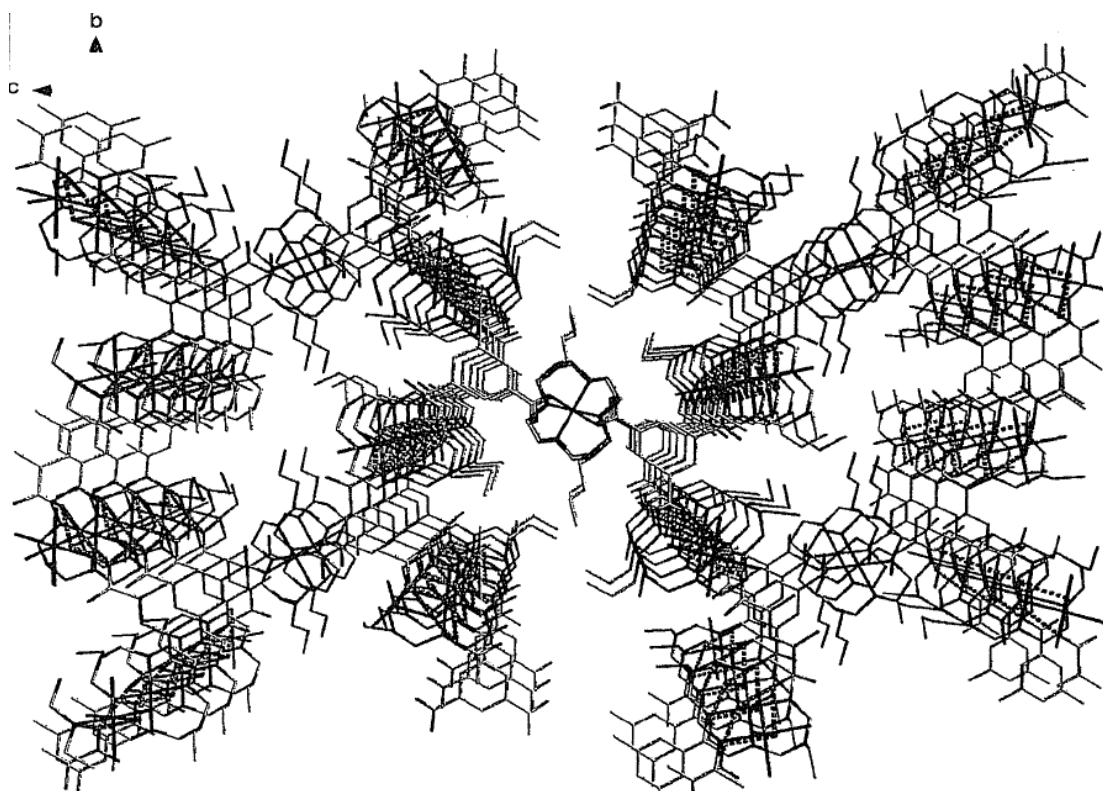


Σχήμα 2.5. Οι υπερμοριακές αλυσίδες της δομής A εμφανίζουν αλληλεπιδράσεις π-π stacking με αποτέλεσμα τη δημιουργία 2-D υπερμοριακού δικτύου [13]

Οι αλληλεπιδράσεις των υπερμοριακών αλυσίδων της δομής $[\text{Ni}(\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_6)(\text{H}_2\text{O})_2]$ $[\text{Ni}(\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_6)(1,3,5\text{-BTC})_2]$ (B), οδηγούν στο σχηματισμό 3-D υπερμοριακού πλέγματος.



Σχήμα 2.6. Δομή του $[\text{Ni}(\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_6)(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_6)(1,3,5\text{-BTC})_2]$ (B). [13]



Σχήμα 2.7. Υπερμοριακή 3-D δομή που σχηματίζεται από διαμοριακές αλληλεπιδράσεις των ενώσεων $[\text{Ni}(\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_6)(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{N}_6)(1,3,5\text{-BTC})_2]$ (B) [13]

Πολυμερή σύμπλεξης

Πολύ ενδιαφέρουσες δομές είναι τα πολυμερή σύμπλεξης (Coordination polymers) που είναι αλυσίδες μεταλλικών ιόντων ενωμένων μεταξύ προς με υποκαταστάτες γέφυρες.

Τα metal – organic frameworks προς αναφέρονται στη διεθνή βιβλιογραφία είναι πορρώδη 3-D σύμπλοκα πολυμερή συνήθως metal-cluster-nodes [1].

Εντυπωσιακά παραδείγματα είναι τα υπερμοριακά πολυμερή υλικά. Σε αυτά, οι οργανικές πρόδρομες ενώσεις μπορούν να αυτοοργανωθούν με δεσμούς υδρογόνου προς δομές- στήλες (columns) ή κορδέλες (ribbons) [1].

Υπερμοριακές δομές βρίσκουν εφαρμογή επίσης ως χημικοί αισθητήρες (chemosensors). Ένας χημικός αισθητήρας είναι ένα παράγωγο το οποίο προσφέρει σημαντική αλλαγή σε ηλεκτρικό, ηλεκτρονικό, μαγνητικό ή οπτικό σήμα όταν δένεται σε κατάλληλο ειδικό υποδοχέα [14].

Οι φθορίζοντες χημικοί αισθητήρες (fluorescence chemosensors) έχουν σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες μεθόδους ανίχνευσης που οφείλονται στην ευαισθησία, εξειδίκευση και πραγματικό χρόνο παρακολούθησης και καταγραφής με μικρό χρόνο ανταπόκρισης [14].

Ο σχεδιασμός φθορίζοντων χημικών αισθητήρων είναι ένα ενεργό πεδίο έρευνας για βιολογικούς, αναλυτικούς σκοπούς όπου απαιτείται εκλεκτική ανίχνευση. Η εκλεκτική ανίχνευση Na, K, Mg, Ca είναι ιδιαίτερα σημαντική για τη φυσιολογία του κυττάρου στα βιολογικά συστήματα. Με αυτή την έννοια η ανίχνευση Mg παρουσία Na, K, Ca όπως και στοιχείων μετάπτωσης με βιολογικό ρόλο είναι εξαιρετικής σημασίας [14], [15]. Η επιλογή του κουμαρινικού μορίου για την κατασκευή fluorescence chemosensors βασίζεται στο γεγονός ότι έχει επιθυμητές φωτοφυσικοχημικές ιδιότητες όπως μεγάλες μετατοπίσεις στη γραμμή Stock (φάσμα Raman) και εκπεμπόμενα μήκη κύματος στο ορατό φάσμα [15].

Τα υπερμόρια βρίσκουν επίσης εφαρμογή στην νανοτεχνολογία

Στην νανοτεχνολογία μελετάται ο σχηματισμό λειτουργικών υλικών με χαρακτηριστικά μεγέθους στην περιοχή 0.1-500 nm. (Νανοκλίμακα) [1].

Δυο βασικές μέθοδοι με τις οποίες πραγματοποιείται σύνθεση νανοσωματιδίων είναι η Bottom up προσέγγιση και top-down approach

Bottom up προσέγγιση είναι η σύνθεση των δομών νανοκλίμακας με δόμηση από μοριακό επίπεδο [1].

Top-down approach είναι η χρήση micro fabrication τεχνικών που μειώνουν ογκώδη αντικείμενα σε μικρότερα τμήματα ώστε να σχηματιστούν δομές ή αντικείμενα νανοκλίμακας [1].

Κατασκευή υπερμορίων

Η δυνατότητα σύνδεσης μεταξύ των δομικών μονάδων είναι απαραίτητη για τη υπερμοριακότητα. Πίσω από τον σχηματισμό υπερμοριακών self assembly συστημάτων βρίσκεται ο σχεδιασμός προγραμματισμένων συστημάτων που αυτοοργανώνονται δια μέσου σαφών χειρισμών των χαρακτηριστικών μοριακής αναγνώρισης. Επιλέγουμε μέταλλα και υποκαταστάτες με κατάλληλες γεωμετρίες ώστε τα σχήματα να “κλειδώνουν” και τα μέταλλα να ενώνονται με τους υποκαταστάτες [2].

Η ύπαρξη συγκεκριμένων ομάδων και χαρακτηριστικών στις δομικές μονάδες, όπως είναι λόγου χάρη τα δικαρθόνυλο ή τρικαρθόνυλο συστήματα, το ακέτο ακέτο σύστημα, $-COCH_2CO$ που μπορούν να συνδεθούν με μέταλλα, καθώς επίσης η δυνατότητα σχηματισμού δεσμών υδρογόνου και η δυνατότητα π-αλληλεπιδράσεων, οδηγούν στο σχηματισμό μεταλλο υπερμορίων [2].

Ο όρος tecton (builder) έχει προταθεί για το σχηματισμό ενώσεων που έχουν τα κατάλληλα δομικά χαρακτηριστικά ώστε να υφίστανται self- assembly. Η υπερμοριακή αυτοοργάνωση απαιτεί αντιστρεπτότητα στη σύνδεση των δομικών μονάδων, κινητικά ευέλικτες αλληλεπιδράσεις M-L. Κινητικά ευκίνητοι είναι οι δεσμοί μετάλλου –υποκαταστάτη [16].

Η απόσπαση των δομικών μονάδων της υπερμοριακής δομής και η επανένωσή τους (dissociate –associate) γίνεται υπό την επίδραση φυσικών ή χημικών συνθηκών στον περιβάλλοντα χώρο [16].

Η αυτοοργάνωση (self assembly) χαρακτηρίζεται από τον Whiteside ως μια διεργασία όπου κατάλληλα επιλεγμένα ή σχεδιασμένα συστατικά συναθροίζονται σε μια προκαθορισμένη δομή χωρίς ανθρώπινη παρέμβαση [16].

Η αυτοοργάνωση (self assembly) δομικών μονάδων προς το σχηματισμό μιας υπερμοριακής αρχιτεκτονικής είναι μια διεργασία πολλών βημάτων που επιτρέπει την αυθόρμητη αλλά ελεγχόμενη διεργασία πολλών βημάτων που επιτρέπει την αυθόρμητη αλλά ελεγχόμενη δημιουργία οργανικής ή ανόργανης δομής (υπερμοριακής δομής που αποτελείται αποκλειστικά από οργανικά μόρια ή περιέχει και ανόργανα συστατικά όπως μεταλλικά ιόντα) γίνεται με βάση την αρχιτεκτονική δομή των εκάστοτε συστατικών [17].

Η υπερμοριακή σύνθεση -η δημιουργία υπερμορίων- απαιτεί αντιστρεψιμότητα, δηλαδή να υπάρχει η δυνατότητα οι δομικές μονάδες να συνδεθούν μεταξύ τους μα και να αποκολληθούν. Αυτό σημαίνει πρακτικά κινητική ευκινησία δηλαδή υπό προϋποθέσεις αστάθεια και την ύπαρξη μάλλον ασθενών δεσμών και δυνάμεων “συγκόλλησης” των υπερμοριακών μονάδων μεταξύ τους σε σχέση με τους συμβατικούς δεσμούς και κυρίως δυνατότητα (dissociation association) υπό την επίδραση φυσικών και χημικών συνθηκών του περιβάλλοντος [17].

Το γεγονός της εν διαλύσει αποσύνδεσης (και επανασύνδεσης ενίοτε με διαφορετικό τρόπο) μετάλλου-υποκαταστάτη θα μπορούσε να αναφερθεί ως ένα παράδειγμα κινητικά ασταθούς δεσμού.

Η αυτοοργάνωση (self assembly) είναι βέβαια μια διαδικασία που οδηγεί σε υπερμοριακές δομές χωρίς παρέμβαση του ανθρώπινου παράγοντα, είναι όμως ταυτόχρονα και μια διαδικασία που μπορεί να σχεδιαστεί και να καθοδηγηθεί ώστε να προκύψει υπερμοριακή δομή με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά [17]. Οι δυνάμεις που ενώνουν τις δομικές μονάδες

οδηγώντας σε υπερμοριακές δομές είναι φυσικά αποτέλεσμα συγκεκριμένων δομικών χαρακτηριστικών των συστατικών αυτών και επιλέγοντας συστατικά με ορισμένα χαρακτηριστικά προκύπτουν υπερμοριακές δομές με ανάλογη δομή (επιμέρους τμήματα και δυνάμεις που τα συγκρατούν ενωμένα) και ιδιότητες. Όταν τα κατάλληλα συστατικά αναμιγνύονται στις κατάλληλες συνθήκες τότε πραγματοποιείται self assembly [17].

Το ζητούμενο είναι πάντοτε ποια χαρακτηριστικά και σε ποιες συνθήκες.

Ο δρόμος στην διαδικασία παρασκευής υπερμοριακών δομών πρέπει να είναι απόλυτα αντιστρεπτός και τα παράγωγα πρέπει να είναι θερμοδυναμικά σταθερά. Τα συστατικά που επιλέγονται για να αποτελέσουν τις δομικές μονάδες της υπερμοριακής δομής πρέπει να περιλαμβάνουν όλες τις απαραίτητες “πληροφορίες” προϋποθέσεις για την σωστή –αποτελεσματική αυτοοργάνωση [17].

Η αυτοοργάνωση της διπλής έλικας του DNA από δύο συμπληρωματικά ολιγονουκλεοτίδια είναι πιθανώς το πιο καλά αναγνωρισμένο και έντονα μελετημένο βιολογικό παράδειγμα του “αυστηρού” self assembly.

Η μη αυστηρή αυτοοργάνωση προϋποθέτει συμβατικούς δεσμούς και μετατροπές είτε σε φυσικά είτε σε μη φυσικά συστήματα [17].

Οι όροι μοριακή και υπερμοριακή αυτοοργάνωση είναι παρόμοιες έννοιες που είναι αλληλένδετες, ωστόσο είναι διαφορετικές. Η μοριακή αυτοοργάνωση είναι στατική (ισχυροί δεσμοί) που μπορεί να προχωρήσει στο σχηματισμό εξαιρετικά πολύπλοκων και όμορφων αρχιτεκτονικών. Από την άλλη μεριά, η υπερμοριακή αυτοοργάνωση είναι δυναμική και αντιστρεπτή με ασθενείς/ασταθείς δεσμούς που προκύπτουν αναμιγνύοντας κατάλληλα σχεδιασμένα συστατικά σε διάλυμα με τις διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ τους να καθορίζουν τη διευθέτησή τους στο χώρο οδηγώντας έτσι σε αντιστρεπτή αυτοοργάνωση των συστατικών μερών στην ανάλογη- κατάλληλη υπερμοριακή δομή [19].

Δεδομένου ότι για την κατασκευή ενός συστήματος χρησιμοποιούνται υλικά του φυσικού κόσμου, ένας καλός τρόπος είναι η λεπτομερής παρατήρηση αυτών ή παρόμοιων υλικών και των αλληλεπιδράσεών τους σε ήδη υπάρχοντα συστήματα. Λαμβάνονται δηλαδή πληροφορίες για την κατασκευή

υπερμοριακού συστήματος με τη μελέτη σε ήδη υπάρχοντα συστήματα, των αιτιών που οδήγησαν τα δομικά τους συστατικά να “συνεργαστούν” και να αποτελέσουν ένα σταθερό σύστημα, καθώς επίσης και των αφορμών ή ικανών συνθηκών που τα οδήγησαν να σχηματίσουν το σύστημα [1].

Επίσης όταν θέλουμε να δημιουργήσουμε σύστημα παρόμοιο με κάποιο ήδη υπάρχον, τότε ο ευκολότερος δρόμος είναι να επιλεγούν πρώτες ύλες με ομοιότητες με αυτές του πρότυπου συστήματος, με μίμηση δηλαδή των επιλογών και μηχανισμών της φύσης [1].

Ο καλύτερος τρόπος λοιπόν για την κατασκευή οποιουδήποτε συστήματος, μάλιστα σε όλα τα επίπεδα όχι απαραίτητα στη χημεία, είναι η παρατήρηση υπάρχοντων συστημάτων του φυσικού κόσμου. Μελέτη των αιτιών στις οποίες οφείλουν την ύπαρξή τους, των αφορμών ενδεχομένως που σχηματίστηκαν, της σταθερότητας και των λειτουργιών τους. Αξιοποίηση των παρατηρήσεων αυτών στη συνέχεια. Επομένως το καλύτερο πράγμα που μπορούμε να κάνουμε όταν θέλουμε να φτιάξουμε κάτι είναι η παρατήρηση – αντιστοίχιση και αναλογική μίμηση αυτών που παρατηρούμε στον φυσικό κόσμο. (Εντοπισμός των αναλογιών του συστήματος πρότυπο (των δομικών συστατικών του και αλληλεπιδράσεων τους) και του δικού μας αυτού που κατασκευάζουμε) [1].

Τα υλικά που θα χρησιμοποιήσουμε είναι κομμάτια του φυσικού κόσμου, διέπονται από τους νόμους του και έτσι μελετώντας υπάρχοντα συστήματα του φυσικού κόσμου μπορούμε να καταλάβουμε καλύτερα τους τρόπους με τους όποιους τα κομμάτια που έχουμε στα χέρια μας θα ενωθούν και θα αποτελέσουν ένα σταθερό σύστημα.

Κρυσταλλική Μηχανική (crystal engineering) .

Μηχανική σχηματισμού κρυστάλλων: Είναι ο προβλεπόμενος σχεδιασμός και σύνθεση νέων συνθετικών κρυστάλλων γνωρίζοντας τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις που οδηγούν στις υπερμοριακές δομές [1].

Αναφέρεται δηλαδή στη συστηματική μελέτη των αλληλεπιδράσεων των δομικών συστατικών κρυστάλλων και στην συνέχεια στην προσπάθεια κατασκευής κρυσταλλικών δομών αξιοποιώντας αυτές τις αλληλεπιδράσεις (επιλέγοντας “συστατικά” που μπορούν μεταξύ τους να αναπτύξουν αλληλεπιδράσεις ικανές να εξαναγκάσουν τα δομικά συστατικά να διευθετηθούν με συγκεκριμένο τρόπο μεταξύ τους στο χώρο) [1].

Μελετώντας δηλαδή τις πτυχές της φυσικής ανάπτυξης ενός κρυστάλλου, κατασκευάζονται κρύσταλλοι χρησιμοποιώντας τη γνωστή χημική ομοιότητα του συστήματος, επιλέγοντας “πρώτες ύλες” που έχουν δυνατότητα για ανάπτυξη κατάλληλων αλληλεπιδράσεων που να οδηγούν σε αυτοοργάνωση των δομικών συστατικών στο χώρο με αποτέλεσμα το σχηματισμό κρυσταλλικού πλέγματος [1].

Στοιχεία μετάπτωσης συχνά χρησιμοποιούνται ως κόμβοι (nodes) ανάμεσα στους οργανικούς υποκαταστάτες [1].

Ο Ag(I) χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό 1-D πολυμερών με γραμμικούς υποκαταστάτες. Σύνδεση του Ag(I) με μη γραμμικούς υποκαταστάτες μπορεί να οδηγήσει σε δομές περισσότερων διαστάσεων.[1].

Επίπεδα τετραγωνικά ιόντα, γενικά σχηματίζουν 2-D φύλλα όταν ενώνονται με δισχιδείς υποκαταστάτες [1].

Εάν χρησιμοποιηθούν ως κόμβοι μέταλλα με τετραεδρική ή οκταεδρική γεωμετρία, τότε σχηματίζονται 3-D πλέγματα [1].

Το μέγεθος και το σχήμα του χώρου μεταξύ των κόμβων (μετάλλων) παίζει έναν εξίσου σημαντικό ρόλο με αυτόν του μετάλλου. Μικροί, στενοί χώροι, θα οδηγήσουν σε μικρές ή μη υπαρκτές κοιλότητες. Τέτοιες δομές δημιουργούνται όταν οι υποκαταστάτες γέφυρες είναι αλογόνα, γέφυρες –OH ή γέφυρες ιόντων κυανίου [1].

Μεγαλύτεροι υποκαταστάτες δημιουργούν αλυσίδες με μεγάλη απόσταση μεταξύ των κόμβων και κατ επέκταση μεγάλες κοιλότητες [1].

Βιοέμπνευση - Σχεδιασμός υλικών

Αναμφίβολα η φύση αποτελεί πηγή έμπνευσης για τον σχεδιασμό και την κατασκευή του οποιουδήποτε συστήματος και στην συγκεκριμένη περίπτωση των υλικών. Μια πραγματικά πολύ καλή πηγή έμπνευσης είναι τα βιολογικά υλικά. Τα οργανίδια, οι ιστοί, τα όργανα περιβάλλονται από μεμβράνες ή δομικά films. Έμπνευση πολλών ερευνητικών ομάδων αποτελούν οι αξιοσημείωτα self assembled διπλοστιβάδες των κυττάρων που προκύπτουν από αυτοοργάνωση φωσφολιπιδίων με τρόπο ώστε να σχηματίζουν τείχη [20].

Ο Whitesides και η ερευνητική του ομάδα, βασισμένοι στην δομή της διπλοστιβάδας και δουλεύοντας με απλούστερα δομικά χαρακτηριστικά συνέθεσαν monolayer films, μεμβράνες δηλαδή αποτελούμενες από μια μόνο στρώση συστατικών μερών στην επιφάνεια πολλών μετάλλων ενώ επίσης ασχολήθηκαν με τα μέταλλο οξειδία όταν απορροφούν N-αλκυλο ομάδες, τελικές λειτουργικές ομάδες που αλληλεπιδρούν ισχυρά με τις επιφάνειες των μετάλλων. Η χημεία αυτών των συστημάτων λέγεται Self Assembled Monolayers, SAMs και είναι έτσι μέχρι τώρα γνωστή [21].

Ένα χαρακτηριστικό που κάνει τα SAMs ενδιαφέροντα είναι η έννοια της βιοέμπνευσης. Βασίζονται στην αυτοοργάνωση και την μη συμβατική σύνθεση [22]. Η αυτοοργάνωση και οι μη συμβατικοί δεσμοί είναι πανταχού παρόντα χαρακτηριστικά σε όλα τα βιολογικά συστήματα. Με βάση αυτά, προτείνεται μια άλλου τύπου συνθετική στρατηγική [22].

Συνθετική στρατηγική

Όπως διδάσκει η βιολογία, οι δομές SAMs όπως και άλλες βιοεμπνευόμενες δομές επιβεβαιώνουν ότι η αυτοοργάνωση μπορεί να δημιουργήσει εύκολα και πρακτικά δομές πολύ μεγαλύτερες απ' αυτές που μπορούν να δημιουργηθούν με την κλασσική χημική σύνθεση και έτσι η αυτοοργάνωση αποτελεί μια γέφυρα μεταξύ μορίων και μακροσκοπικής ύλης [22].

Τα SAMs αποτελούν μεταξύ άλλων παραδειγμάτων υλικών, “by design” υλικά δηλαδή κατά παραγγελία σχεδιαζόμενα υλικά που με παραλλαγές στις δομές των εύκολα συντεθειμένων χαμηλού μοριακού βάρους δομικών μονάδων ελέγχονται και ρυθμίζονται η δομή και οι λειτουργίες – ιδιότητες τους σε μακροσκοπικό επίπεδο. Ενδεικτικά αναφέρεται πως για το σχηματισμό επιφάνειας 1-100 cm² ενώνονται 10¹⁴ – 10¹⁶ μεμονωμένα μόρια [22].

Χάρη στην απλότητα και την εξαιρετική ευκολία με την οποία μπορούν να συναθροιστούν οι δομικές μονάδες μα και την δυνατότητα να ελεγχθεί ή να καθοδηγηθεί η διαδικασία αυτή, η αξία των SAMs στην επιστήμη των επιφανειών είναι πολύ υψηλή [22].

Η βιοέμπνευση είναι μια επιστροφή στις κλασσικές αρχές της επιστήμης. Είναι ένα πεδίο βασισμένο στην παρατήρηση αξιοσημείωτων λειτουργιών που χαρακτηρίζουν τους ζωντανούς οργανισμούς την κατανόησή τους και στην συνέχεια στην προσπάθεια μίμησής τους [22].

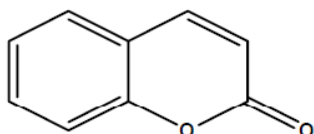
Όλες αυτές οι ιδέες έχουν εξελιχθεί και καταγράφονται στη βιολογία πολύ πριν εμφανιστεί η επιστήμη των υλικών και αποτελούν παραδείγματα βιοέμπνευσης [22] όπου παρατηρώντας τις αξιοσημείωτες λειτουργίες των βιολογικών συστημάτων και γνωρίζοντας κατά το δυνατόν περισσότερο τις ιδιότητες της ύλης μπορούμε να σχεδιάσουμε και να καθοδηγήσουμε τον σχηματισμό υπερμοριακών δομών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΚΟΥΜΑΡΙΝΕΣ

Οι κουμαρίνες (2-Η-βενζοπυραν-2-όνες), μια κατηγορία ενώσεων με δύο συμπυκνωμένους δακτυλίους είναι από τις πλέον ενδιαφέρουσες δομές που σε αφθονία υπάρχουν στη φύση [23-25].

Οι κουμαρίνες είναι ετεροκυκλικές ενώσεις που αποτελούνται από δύο συμπυκνωμένους εξαμελείς δακτυλίους, έναν αρωματικό και έναν ετεροκυκλικό στις οποίες το ετεροάτομο είναι το οξυγόνο.



Σχήμα 3.1. Το απλούστερο μόριο κουμαρίνης. Η δομή της προκύπτει από τη συμπύκνωση ενός βενζολικού δακτυλίου με έναν πυρονικό δακτύλιο.

Πολλά παράγωγα που περιλαμβάνουν αυτή την ετεροκυκλική δομή εμφανίζουν ενδιαφέρουσες βιολογικές και φαρμακολογικές ιδιότητες [26-36] και βρίσκουν εφαρμογή σε πολλά πεδία των επιστημών και της βιομηχανίας. Έχουν ιδιότητες αντιϊικές, αντιφλεγμονώδεις, αντιπηκτικές, αντιβακτηριδιακές, αντιοξειδωτικές και επίσης εμφανίζουν δραστικότητα κατά του ιού του HIV. Εμφανίζουν επίσης, αντιθρομβωτική, αντιβιοτική, αντιμυκητιακή, κυτοτοξική δράση [37-39].

Επιπροσθέτως, είναι ουσίες φθορίζουσες και χρησιμοποιούνται ως ανιχνευτές φθορισμού και τριπλοευαισθητοποιητές [40]. Χρησιμοποιούνται επίσης ως ζιζανιοκτόνα και ως αντικαρκινικά [41]. Επίσης, κουμαρίνες αποτελούν μια νέα κατηγορία αναστολέων του μεταλλοενζύμου καρβονική ανυδράση [42]. Επιπλέον ο Zheng Jian Qin και η ομάδα του, αναφέρεται στις κουμαρίνες ως ενδιαφέροντα, ελκυστικά χρωμοφόρα με εξαιρετικές ιδιότητες όπως υψηλή

ικανότητα φθορισμού, ελάχιστη τοξικότητα, ελάχιστες μετατοπίσεις Stokes, εκπομπή στο ορατό φάσμα [43].

Πρόσφατα, “η μοριακή υβριδική προσέγγιση” έχει αναδυθεί, παρέχοντας μόρια με επταυξημένες βιολογικές δράσεις [44].

Οι χαλκόνες (α-φαινυλο-β- βενζοϋλ –αιθυλένιο) είναι σημαντικοί δευτεροταγείς μεταβολίτες, πρόδρομες ενώσεις φλαβονοειδών και ισοφλαβονοειδών σε φυτά, εμφανίζοντας τεράστιο αριθμό βιολογικών δράσεων [45]. Μια σειρά 4-υδροξυ-υβριδίων κουμαρίνης-χαλκόνης έχει συντεθεί και οι βιολογικές τους δράσεις έχουν αποδειχθεί [46].

Καρβοξαμίδια κουμαρινών είναι δυνητικοί εκλεκτικοί FXIIa αναστολείς [47].

Τα β-καρβονυλο παράγωγα αποτελούν μια κατηγορία υποκαταστατών με πολλές εφαρμογές στη βιοανόργανη και φαρμακευτική χημεία [48, 49]. Οι 3-ακυλο-4-υδροξυ-κουμαρίνες διαθέτουν το β,β'-δικαρβονυλο σύστημα που παρέχει την δυνατότητα σύνδεσης με μεταλλικά ιόντα προς σχηματισμό σταθερών συμπλόκων με αυτά, χάρη στην ικανότητα να σχηματίζουν 5-μελείς χημικούς δακτυλίους.

Μεταλλικά σύμπλοκα 4-υδροξυ-3-νιτροκουμαρινών που συντέθηκαν πρόσφατα, βρέθηκε πως παρουσιάζουν αντιοξειδωτικές, αντιμικροβιακές και αντιπαρασιτικές ιδιότητες [50]. Ένα νέο σύμπλοκο κουμαρινικού παραγώγου με Pd(II) αποτελεί ενδιαφέρον ανάλογο της καρβοπλάτινας με υψηλή κυτοτοξικότητας έναντι τριών σειρών καρκινικών κυττάρων [51].

Επιπλέον, κουμαρινικά παράγωγα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φθορίζοντες ανιχνευτές μεταλλικών ιόντων, χάρη στο σχήμα-γεωμετρία τους, την τάση τους να είναι υδρόφοβα και να σχηματίζουν χηλικούς δεσμούς [52].

Η ικανότητα αυτών των μορίων να προσδένονται με μεταλλικά ιόντα παρέχει επιπλέον δυνατότητες αύξησης ή τροποποίησης των φαρμακολογικών τους δράσεων. Η ερευνητική ομάδα του Surupan ανέφερε ότι παράγωγα κουμαρινών αποτελούν μια νέα κατηγορία αναστολέων του μεταλλοενζύμου του ψευδαργύρου, καρβονική ανυδράση [53]. Ακόμη συντέθηκαν δυο νέα είδη

4- υδροξυκουμαρινών και χρησιμοποιήθηκαν ως αναστολείς του ενζύμου NADPH οξειδοεδοουκτάση της κινόνης-1 (NQO1) το οποίο εκφράζεται σε διαφόρων ειδών καρκινικά κύτταρα [54, 55]. Επίσης, αυτά τα μόρια σχηματίζουν σύμπλοκα εγκλεισμού ξενιστή- ξενιζομένου μορίου με ενώσεις των οποίων η δομή και τα άτομα είναι διευθετημένα με τέτοιο τρόπο στο χώρο, ώστε να σχηματίζουν έναν κλωβό (cage like molecules), όπως οι κυκλοδεξτρίνες [56].

Υπερμοριακές δομές κουμαρινών

Οι κουμαρίνες, χάρη στη δομή τους που τους παρέχει την δυνατότητα π-π και C-H[⋯]O (δεσμών υδρογόνου) αλληλεπιδράσεων, σχηματίζουν υπερμοριακές δομές. Έχει αναφερθεί πως οι π-π και οι C-H[⋯]O διαμοριακές αλληλεπιδράσεις σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα κουμαρινών σχετίζονται με την παράμετρο λιποφιλικότητας (logP) που καθορίζει τη διαπερατότητα τέτοιων ενώσεων σε κυτταρικές μεμβράνες [57, 58].

Έρευνες έδειξαν πως κουμαρίνες που απαντώνται στο φυτικό βασίλειο αναστέλλουν διάφορα στάδια του κύκλου αναπαραγωγής του HIV. Τα μόρια αυτά μπορεί είτε να παρεμποδίζουν την προσβολή από τον ιό, είτε την αντιγραφή του, είτε να αναστέλλουν ένζυμα, όπως οι πρωτεάσες οι οποίες καταλύουν ζωτικές για τον ιό ενζυμικές αντιδράσεις. Έχει επίσης βρεθεί , πως 4-υδροξυκουμαρίνες και άλλα παράγωγα με παρόμοια δομή εμφανίζουν βιολογική δραστικότητα κατά της HIV-1 πρωτεάσης [59].

Το απλούστερο μόριο κουμαρίνης (σχήμα 1), απομονώθηκε για πρώτη φορά από τους καρπούς του δέντρου *Dipteryx odorata* ή *cumaru* ή *kumaru* από τον Vogel το 1820.



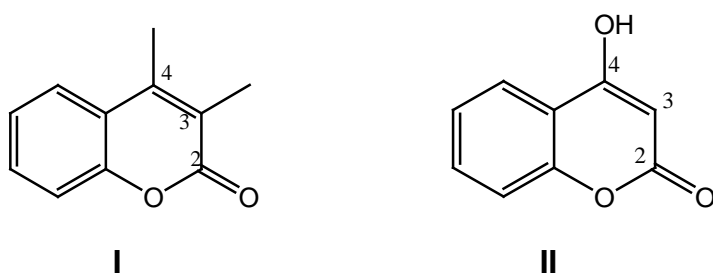
Σχήμα 3.2 Καρποί του δέντρου *Dipteryx odorata*

Οι κουμαρίνες συναντώνται σε πολύ μεγάλο αριθμό φυσικών προϊόντων, σε μικροοργανισμούς και σε φυτά είτε σε ελεύθερη κατάσταση είτε με τη μορφή παραγώγων τους. Περίπου 1000 είδη παραγώγων κουμαρίνης έχουν απομονωθεί από πάνω από 800 είδη φυτών και μικροοργανισμών και έχουν μελετηθεί εκτεταμένα λόγω των βιολογικών τους ιδιοτήτων και φυσικών τους χαρακτηριστικών. Βρίσκονται σε πολλές κατηγορίες δικοτυλίδων όπως τα *Apiaceae* (*Amri majus*), *Asteraceae* (*Trilisa odoratissima*), *Rosaceae* (*Prunus mahaleb* L) γνωστό και ως φυτό κουμαρίνης, *Fabeaceae* (*Melilotus officinalis*), *Rubiaceae* (*Asperula odora*), *Rutaceae* (*Ruta graveolens*), *Solanaceae* (*Atropa belladonna*) κτλ. Μεγάλες ποσότητες κουμαρίνης περιέχονται επίσης σε πολλά μονοκοτυλίδονα φυτά όπως τα *Graminae* και οι ορχιδέες και μπορεί να βρίσκονται σε διάφορα τμήματα των φυτων, παραδείγματος χάρη στον κορμό, τα κοτσάνια, το φύλλωμα, τα λουλούδια, τους καρπούς και τις ρίζες και συχνά απομονώνονται με εκχύλιση με κατάλληλους διαλύτες ή υδρατρική απόσταξη. Κουμαρίνες και παράγωγά τους, απαντώνται σε μεγάλες ποσότητες στο γρασίδι και το καλαμπόκι [60].

Τα παράγωγα κουμαρινών που ενδιαφέρουν περισσότερο θα μπορούσαν να ταξινομηθούν στις ακόλουθες κατηγορίες:

1) 3,4- διυποκατεστημένες κουμαρίνες (**I**).

II) 3- υποκατεστημένες-4- υδρόξυ κουμαρίνες (II).



Σχήμα 3.3 3,4- διυποκατεστημένες κουμαρίνες (I), 3- υποκατεστημένες-4- υδρόξυ κουμαρίνες (II).

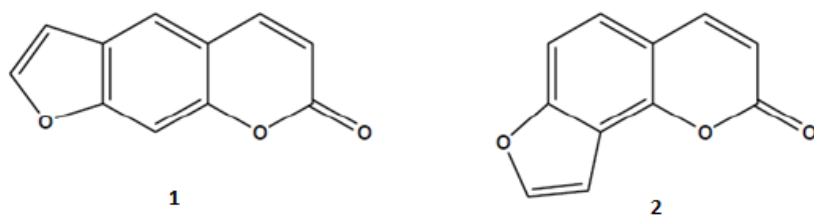
I) 3,4- διυποκατεστημένες κουμαρίνες

1. Απλές κουμαρίνες

Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει την απλούστερη κουμαρίνη (σχήμα 2.1) και ορισμένα παράγωγα με άλκυλο-, αλκόξυ-, γλυκόσυλο-, υδρόξυ- υποκαταστάτες στο βενζολικό δακτύλιο.

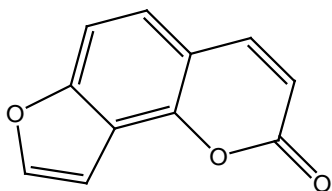
2. Φουροκουμαρίνες

Η δομή των ενώσεων αυτών περιλαμβάνει ένα φουρανικό δακτύλιο προσκολλημένο στον βενζολικό δακτύλιο της κουμαρίνης. Ανάλογα με τον τρόπο πρόσδεσης του φουρανικού δακτυλίου στην κουμαρινική δομή προκύπτουν οι γραμμικού τύπου φουροκουμαρίνες όπως είναι το ψωραλλένιο και οι γωνιακού τύπου, όπως είναι η αγγελικίνη Στην κατηγορία αυτή, εμπίπτουν επίσης και διάφορα παράγωγα των παραπάνω ενώσεων, με υποκαταστάτες στον φουρανικό, στο βενζολικό ή στον πυρονικό δακτύλιο.



Σχήμα 3.4. Γραμμικού και γωνιακού τύπου φουρανοκουμαρίνες. 1) ψωραλλένιο, 2) αγγελικίνη

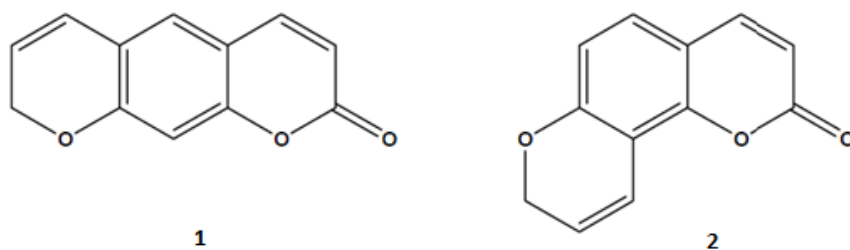
Η angelicin, είναι μια φουρανοκουμαρίνη που απομονώθηκε από το φυτό *Diplotaenia damavandica* και παρουσιάζει έντονη αντιμυκητιακή δράση [62]. Μια σειρά αναλόγων προϊόντων της angelicin έχουν συντεθεί, με σκοπό τη μελέτη της αντιμυκητιακής τους δράσης.



Σχήμα 3.5 Angelicin, φουρανοκουμαρίνη που απομονώθηκε από το φυτό *Diplotaenia damavandica*

3. Πυρανοκουμαρίνες

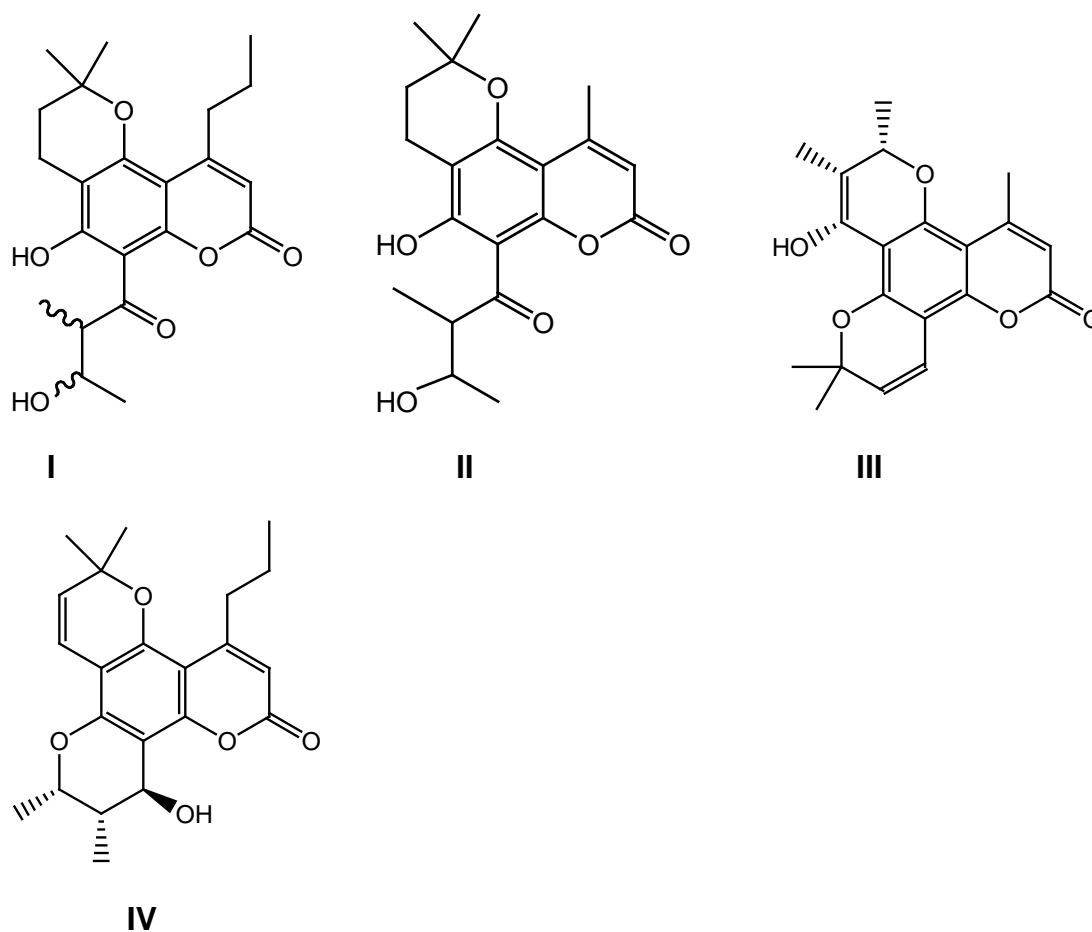
Οι πυρανοκουμαρίνες αποτελούν μια πολύ σημαντική κατηγορία ενώσεων λόγω της πολύ έντονης βιολογικής δραστηριότητας που εμφανίζουν. Περιλαμβάνουν έναν εξαμελή ετεροκυκλικό δακτύλιο οξυγόνου δηλαδή έχουν συμπυκνωμένο πυρανικό δακτύλιο και έχουν είτε γραμμική δομή όπως η ξανθυλετίνη είτε γωνιακή όπως η σεσελίνη.



Σχήμα 3.6 Πυρανοκουμαρίνες

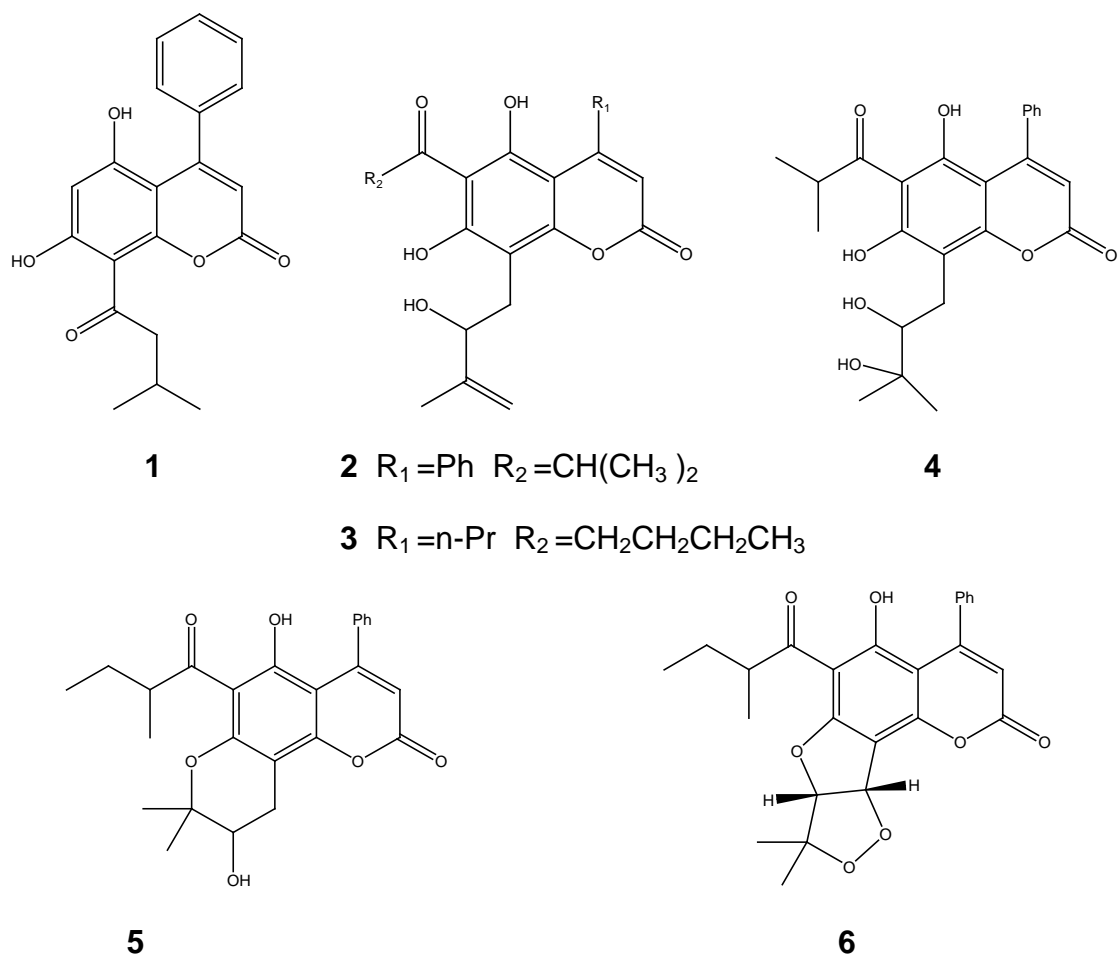
Μια σειρά πυρανοκουμαρινών απομονώθηκαν και μελετήθηκε η βιολογική τους δραστηριότητα από την ερευνητική ομάδα του Boyd [63].

Ανήκουν στην οικογένεια των καλανολιδών και απομονώθηκαν από το τροπικό δέντρο *Calophyllum lanigerum* Miq. var. *Austrocarieceum* ενώ παρουσιάζουν αξιοσημείωτη δράση κατά του ιού HIV-1. Ορισμένα από τα παράγωγα που έχουν απομονωθεί είναι η calanolide E2 (**I**), cordatolite E (**II**), pseudocordatolite C (**III**) και η calanolide F (**IV**)



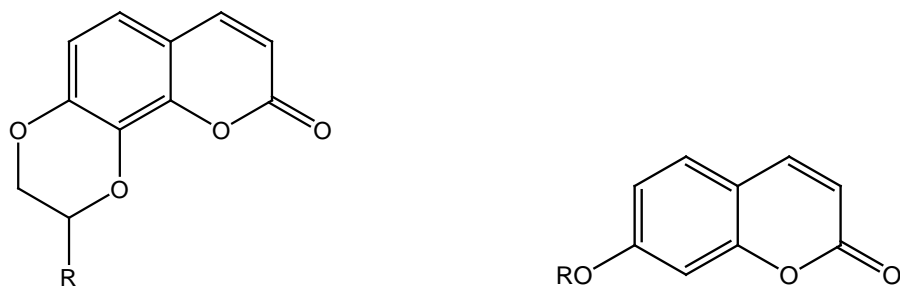
Σχήμα 3.7 Πυρανοκουμαρίνες.

Από την ίδια οικογένεια και συγκεκριμένα από το φυτό *Calophyllum dispar* απομονώθηκαν έξι παράγωγα κουμαρίνης [64] ορισμένα από τα οποία παρουσιάζουν αξιοσημείωτη κυτοτοξική δράση έναντι διαφόρων σειρών καρκινικών κυττάρων.



Σχήμα 3.8 Κουμαρίνες που απομονώθηκαν από το φυτό *Calophyllum dispar*.

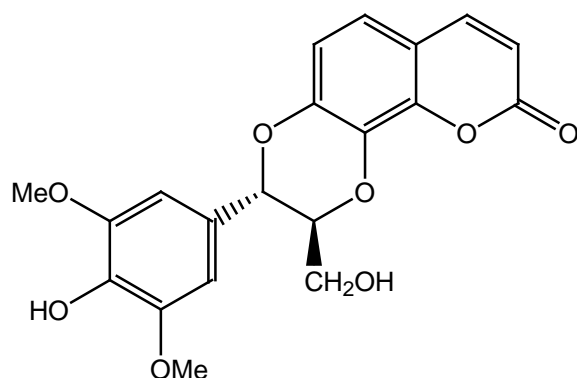
Χαρακτηριστικό παράδειγμα πυρανοκουμαρινών εκτός από τα παραπάνω, αποτελούν τα παράγωγα clauslactones τα οποία απομονώθηκαν από τα φύλλα του φυτού *Clausena excavate* και παρουσιάζουν αντιική δράση [61]. Έχουν απομονωθεί δέκα παράγωγα τα οποία διαφέρουν ως προς την αλκυλο ομάδα του βενζολικού δακτυλίου.



Σχήμα 3.9 Παράγωγα clauslactones τα οποία απομονώθηκαν από τα φύλλα του φυτού *Clausena excavate*

4. Κουμαρίνες υποκατεστημένες στον πυρονικό δακτύλιο

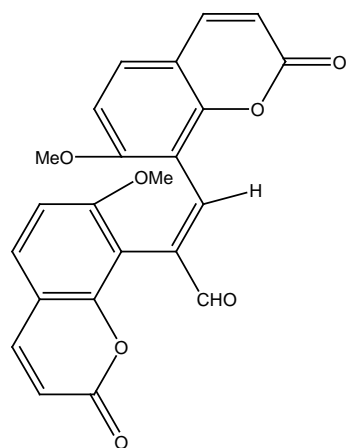
Η daphneticin είναι μια πολύ γνωστή 3,4 διυποκατεστημένη κουμαρίνη η οποία απομονώθηκε από τις ρίζες του φυτού *Daphne tangutica* ως ρακεμικό μίγμα και επέδειξε κυτοτοξική δράση. Ανήκει στην οικογένεια των κουμαρινολιγνοειδών, δηλαδή κουμαρινών που είναι συνδεδεμένες με φαινυλοπρότυλο ομάδες μέσω γέφυρας 1,4-διοξάνης [65].



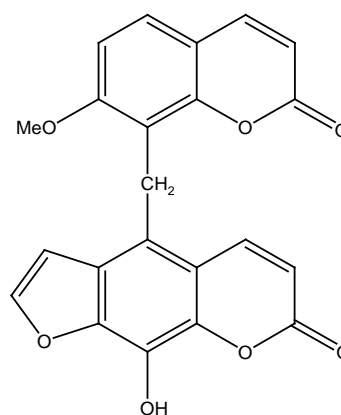
Σχήμα 3.10 Daphneticin

5. Κουμαρινικά διμερή ή δικουμαρίνες

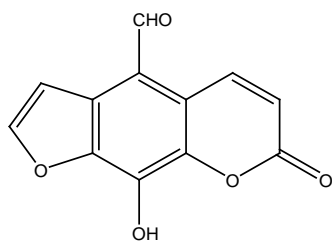
Στην κατηγορία αυτή εντάσσονται ενώσεις που αποτελούνται από δύο κουμαρινικές μονάδες ενωμένες μεταξύ τους [66] όπως οι δικουμαρίνες *cnidimonal* (I), *cnidimarin* (II) και τα παράγωγα 5- *formylxanthotoxol* (III) και 2' - *deoxymeranzin hydrate*(IV) που έχουν απομονωθεί από το φυτό *Cnidium monnieri*.



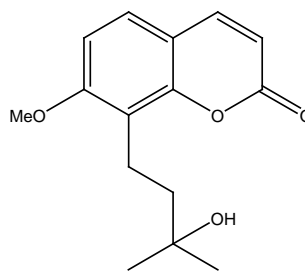
I



II



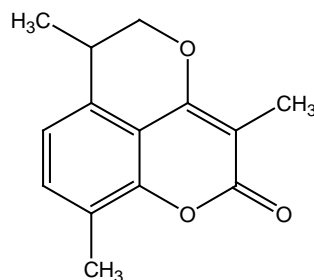
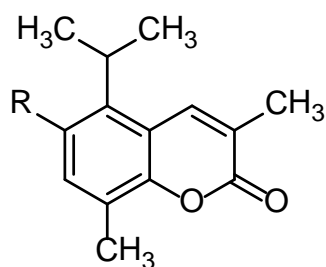
III



IV

Σχήμα 3.11 Οι δικουμαρίνες cnidimonal (I), cnidimarin (II) και τα παράγωγα 5-formylxanthotoxol (III) και 2' - deoxymeranzin hydrate(IV) που απομονώθηκαν από το φυτό *Cnidium monnieri*.

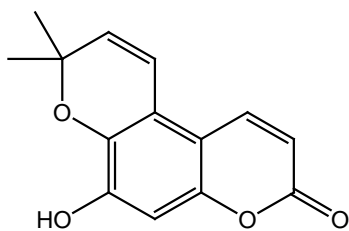
Κυτοτοξική δράση έναντι οικογένειας θαλασσίων ειδών που φανερώνει και δυνητική αντικαρκινική δράση, παρουσιάζουν τα παράγωγα mansorins A-C που απομονώθηκαν από το φυτό *Mansonia gagei* [67].



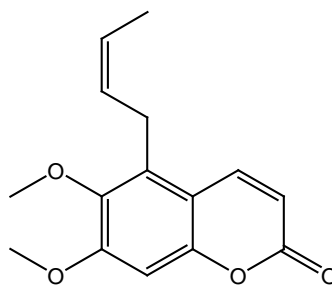
R=OCH₃, OH

Σχήμα 3.12 Παράγωγα mansorins A-C που απομονώθηκαν από το φυτό *Mansonia gagei*

Ενδιαφέροντα παράγωγα είναι επίσης οι cedrecoumarins A και B που απομονώθηκαν από το φυτό *Cedrelopsis grevei* [68]. Η cedrecoumarin A παρουσιάζει αντιφλεγμονώδη δράση.



cedrecoumarin A

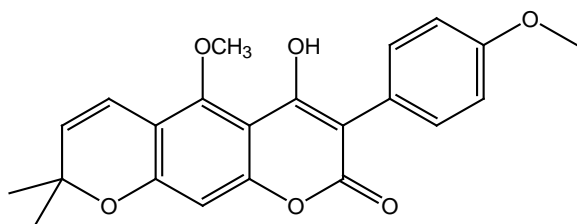


cedrecoumarin B

Σχήμα 3.13 Cedrecoumarins A και B που απομονώθηκαν από το φυτό *Cedrelopsis grevei*.

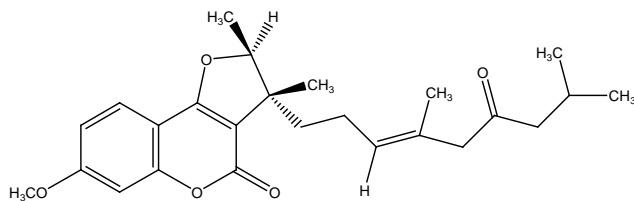
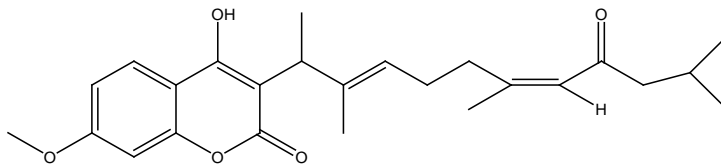
II) 4- υδρόξυ κουμαρίνες

Οι 4-υδρόξυ κουμαρίνες παρουσιάζουν ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες βιολογικές ιδιότητες όπως αντιβιοτική, αντικαρκινική, αντιική, αντιθρομβωτική, κατά του ιού HIV-1 και αποτελούν έτσι ένα μεγάλο κομμάτι της διεθνούς βιβλιογραφίας. Η δομή των 4- υδρόξυ κουμαρίνων απαντάται σε πολλά φυσικά προϊόντα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το *robustic acid* που απομονώθηκε από τις ρίζες του φυτού *Derris robusta* [69-71].



Σχήμα 3.14 Robustic acid. Απομονώθηκε από τις ρίζες του φυτού *Derris robusta*

Αρκετά παράγωγα 4- υδρόξυ κουμαρίνης απομονώθηκαν από την οικογένεια των φυτών *Ferula* . Μια σειρά σεσκιτερπενοκουμαρινών απομονώθηκαν από το φυτό *Ferulla pallida* [72]. Στο ακόλουθο σχήμα φαίνονται δυο χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων ενώσεων.



Σχήμα 3.15. Παράγωγα σεσκιτερπενοκουμαρινών που απομονώθηκαν από το φυτό *Ferulla pallid*.

Μια σειρά ενώσεων, μεταξύ των οποίων και μια 4- υδρόξυ κουμαρίνη συντέθηκε και μελετήθηκε ως προς την αντιβακτηριακή [73] και εντομοκτόνο δράση [74].

ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΟΥΜΑΡΙΝΩΝ

Οι εξαιρετικές βιολογικές και φαρμακευτικές ιδιότητες των φυσικών προϊόντων που φέρουν τον κουμαρινικό δακτύλιο είχαν ως αποτέλεσμα πολλές ερευνητικές ομάδες να ασχοληθούν με την απομόνωση και τον χαρακτηρισμό τους καθώς επίσης και την ανάπτυξη νέων μεθόδων σύνθεσης κουμαρινών και μελέτη των βιολογικών φαρμακευτικών και άλλων εφαρμογών των ενώσεων αυτών. Οι πρώτες μέθοδοι σύνθεσης παραγώγων κουμαρινών αναφέρθηκαν στα μέσα του 18^{ου} αιώνα και έκτοτε έχουν αναφερθεί πολλές μέθοδοι σύνθεσης κουμαρινών. Συχνά εφαρμόζονται και δημοσιεύονται τροποποιήσεις στις ήδη γνωστές μεθόδους σύνθεσης, ανάλογα με τις ανάγκες της κάθε ερευνητικής ομάδας.

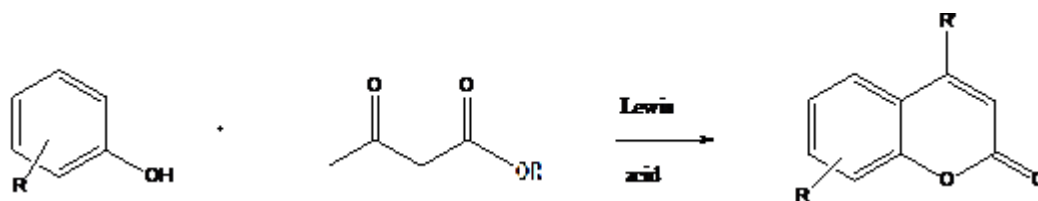
Παρακάτω, αναφέρονται οι σπουδαιότερες μέθοδοι σύνθεσης κουμαρινών.

- 1) Μέθοδος Pechmann, στην οποία χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη η φαινόλη και παράγωγά της.

- 2) Χρήση συμπλόκων του Pd ως καταλύτες ακολουθώντας κυρίως την παραπάνω μέθοδο Pechmann
- 3) Συμπύκνωση Knoevenagel, όπου χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη σαλικυλική αλδεΐδη.
- 4) Συμπύκνωση του ακετυλοσαλικυλικού οξέος με διάφορα ακυλιωτικά μέσα.
- 5) Αντίδραση Perkin, στην οποία πραγματοποιείται θερμική επεξεργασία σαλικυλικής αλδεΐδης με οξικό ανυδρίτη παρουσία οξικού νατρίου.
- 6) Απευθείας εισαγωγή υποκαταστάτη στη θέση 3 του κουμαρινικού δακτυλίου.
- 7) Μέσω εποξειδίων.
- 8) Άλλες μέθοδοι σύνθεσης κουμαρινών με εξαιρετικό ενδιαφέρον.

1) Μέθοδος Pechmann

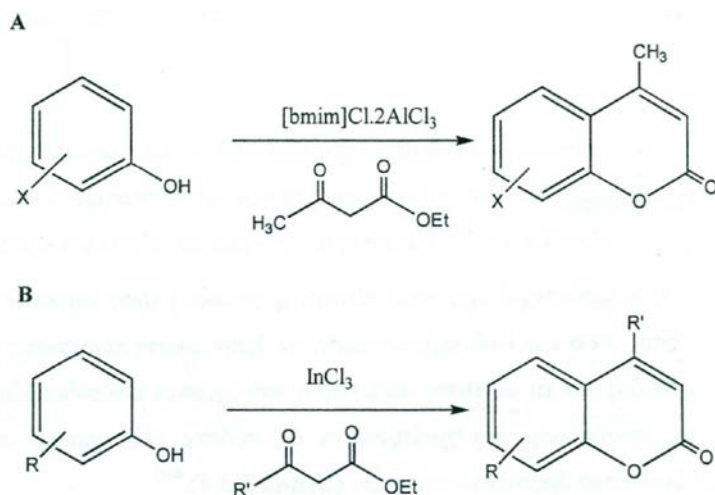
Πραγματοποιείται συμπύκνωση φαινόλης ή παραγώγων της με ένα β-κετοεστέρα παρουσία ένωσης που δρα ως οξύ κατά Lewis [75].



Σχήμα 3.16 Μέθοδος Pechmann με χρήση οξέος κατά Lewis ως καταλύτη.

Η μέθοδος είναι πολύ απλή και τα προϊόντα προκύπτουν σε πολύ καλές αποδόσεις. Ως καταλύτες έχουν χρησιμοποιηθεί οξέα κατά Lewis, όπως για παράδειγμα H_2SO_4 [76], AlCl_3 [77]. Μειονέκτημα της μεθόδου, θα μπορούσε να χαρακτηριστεί πιθανός σχηματισμός παραπροϊόντων εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών και της περίσσειας των οξέων κατά Lewis που απαιτούνται από τη μέθοδο. Επίσης, η απομάκρυνση της περίσσειας του καταλύτη είναι διαδικασία μη φιλική προς το περιβάλλον.

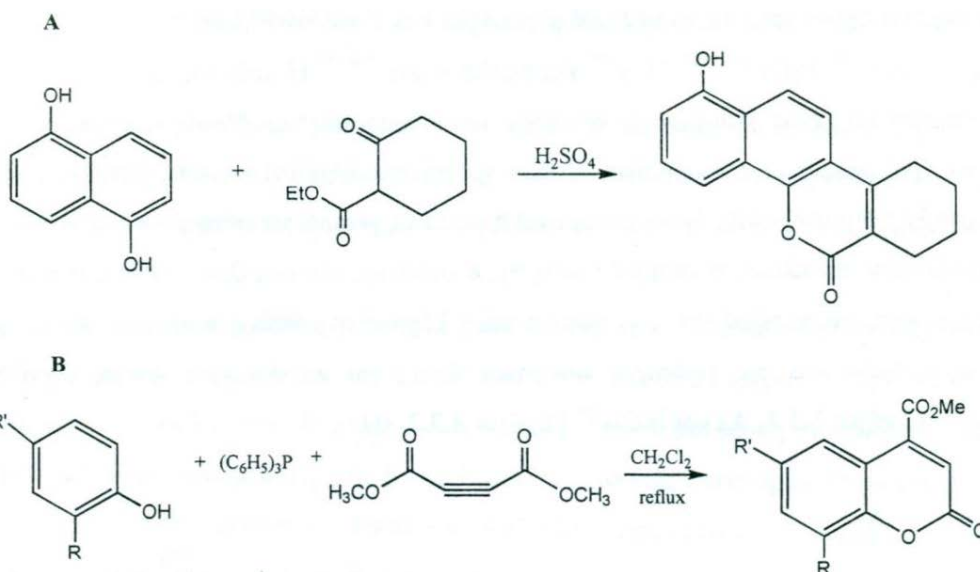
Το πρόβλημα αυτό, της δημιουργίας παραπροϊόντων, παρακάμφθηκε με τροποποίηση της μεθόδου με τη χρήση ηπιότερων συνθηκών και διαφορετικών καταλυτών όπως για παράδειγμα ιοντικά υγρά [78] και InCl_3 [79].



Σχήμα 3.17 Μέθοδος Pechmann με χρήση ιονικών υγρών (A) και InCl_3 ως καταλύτες.

Οι κουμαρίνες που παράγονται με τη μέθοδο Pechmann βρίσκουν εφαρμογή ως χρωστικές ουσίες [80].

Ενδιαφέροντα όσον αφορά τη δομή τους παράγωγα, προκύπτουν με παραλλαγές της μεθόδου, όπου για το σχηματισμό του δεσμού άνθρακα – άνθρακα χρησιμοποιούνται αντιδράσεις Suzuki ή Witing. Στη σύνθεση με αντίδραση Suzuki, μια διφαινόλη αντιδρά με κατάλληλο β-κετοεστέρα οπότε προκύπτουν υποκατεστημένες κουμαρίνες. (σχήμα 2.18 A) [81]. Στη σύνθεση όπου χρησιμοποιούνται αντιδράσεις Witing επιτυγχάνεται η σύνθεση 4-μεθόξυ καρβόνυλο κουμαρίνης με αντίδραση υποκατεστημένης φαινόλης με κετοεστέρα που έχει τριπλό δεσμό άνθρακα- άνθρακα (σχήμα 2.18B) [82].

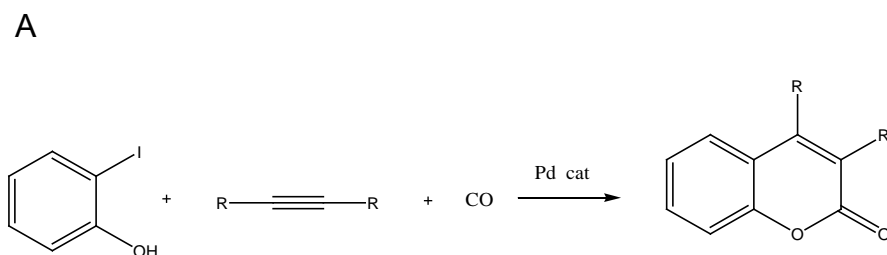


Σχήμα 3.18 Αντίδραση διφαινόλης με β- κετοεστέρα για σύνθεση υποκατεστημένων κουμαρινών (A). Αντίδραση υποκατεστημένης φαινόλης με κετοεστέρα που περιέχει τριπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα για τη σύνθεση 4- μεθοξυκαρβόνυλο κουμαρίνης.

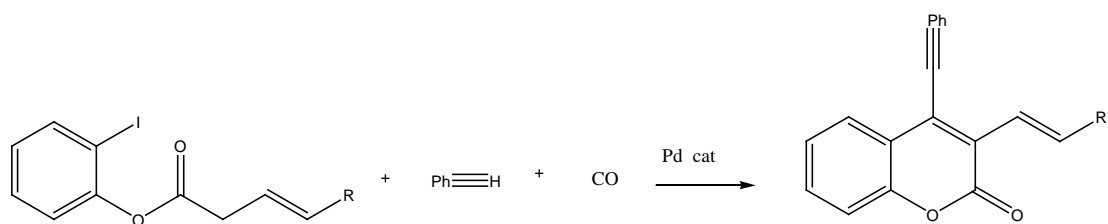
2) Χρήση συμπλόκων Pd ως καταλύτες

Σ'αυτή την κατηγορία των μεθόδων σύνθεσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ποκίλες πρώτες ύλες με κοινό στοιχείο τη χρήση συγκεκριμένων καταλυτών. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι διάφορα σύμπλοκα του Pd(0).

Μια σειρά από 3,4 διυδρογυποκατεστημένες κουμαρίνες παρασκευάστηκε με ικανοποιητική απόδοση με την αντίδραση α- ιωδοφαινόλης με αλκίνια και μονοξειδίο του άνθρακα (Σχήμα 3.19A) [83] ενώ αντίδραση του φαινυλακετυλενίου με μονοξειδίο του άνθρακα και αλκενοικό εστέρα της α- ιωδοφαινόλης οδηγεί στο σχηματισμό κουμαρίνης που φέρει τριπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα στο μόριό της (Σχήμα 3.19 B) [84].



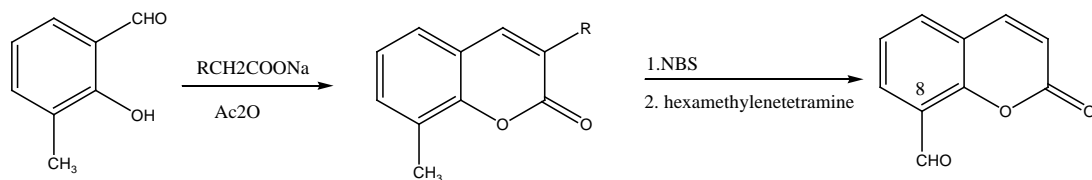
B



Σχήμα 3.19 Παραδείγματα παρασκευής κουμαρινών με τη χρήση συμπλόκων Pd(0) ως καταλύτες.

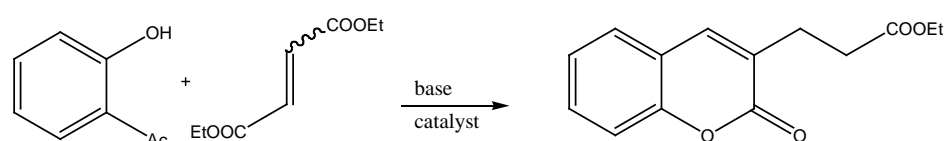
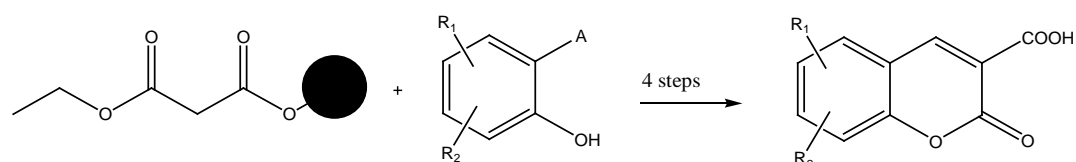
3) Συμπύκνωση Knoevenagel

Μη υποκατεστημένες κουμαρίνες στην θέση 4 αλλά και 4-υδρόξυ κουμαρίνες συντίθενται με αυτή τη μέθοδο. Στην πρώτη περίπτωση μπορεί να αναφερθεί η μέθοδος για τη σύνθεση παραγώγων που φέρουν αλδεϋδομάδα στη θέση 8 του κουμαρινικού δακτυλίου τα οποία χρησιμεύουν ως πρώτες ύλες για τη σύνθεση μιας πληθώρας άλλων βιολογικά δραστικών ενώσεων.



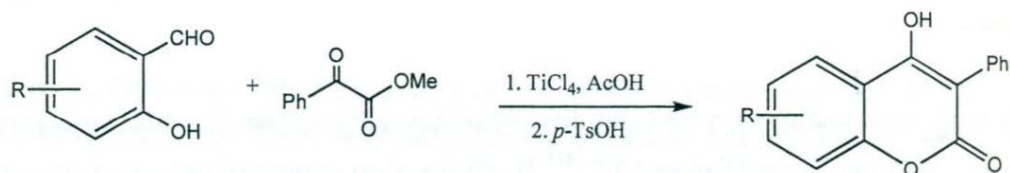
Σχήμα 3.20 Εφαρμογή της αντίδρασης Knoevenagel για την σύνθεση παραγώγων που φέρουν αλδεϋδομάδα στη θέση 8 του κουμαρινικού δακτυλίου.

Ακόμη, είναι δυνατή η παρασκευή 3- υποκατεστημένων κουμαρινών με τη χρήση ενός καταλύτη σε στερεή φάση (Σχήμα 3.21 A) [86]. Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί η σύνθεση τέτοιων παραγώγων σε στερεή φάση (Σχήμα 3.21 B) [87].

A**B**

Σχήμα 3.21 Παρασκευή υποκατεστημένων κουμαρινών με χρήση καταλύτη σε στερεά φάση (A) και σε στερεά φάση (B).

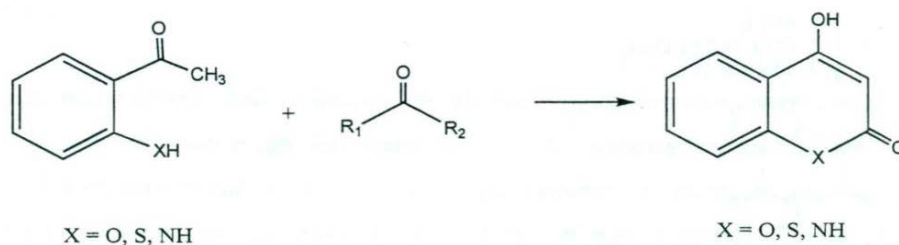
Με τη χρήση $TiCl_4$ ως καταλύτη επιτυγχάνεται η σύνθεση 4-υδροξυκουμαρινών [88].



Σχήμα 3.22 Αντίδραση συμπύκνωσης Knoevenagel για παρασκευή 4-υδροξυκουμαρινών με $TiCl_4$ ως καταλύτη.

Μια εξαιρετικά ενδιαφέρουσα σύνθεση 4-υδροξυκουμαρινών η οποία μπορεί να βρει και βιομηχανική εφαρμογή είναι η σύνθεση 4-υδροξυκουμαρινών χρησιμοποιώντας 2-ακετοφαινόνη παρουσία βάσης [89]. Εξαιρετικά απλή μέθοδος που βρίσκει εφαρμογή και στη σύνθεση θειοκουμαρινών και

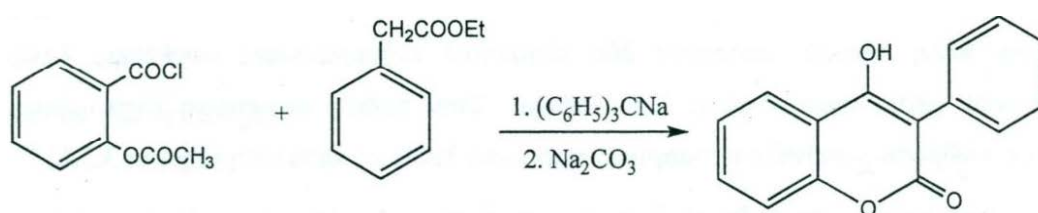
κινολινονών ανάλογα με το ετεροάτομο X, οπότε προκύπτουν κουμαρίνες αν είναι οξυγόνο, θειοκουμαρίνες αν είναι θείο και κινολινόνες αν είναι άζωτο.



Σχήμα 3.23 Αντίδραση συμπύκνωσης Knoevenagel για την παρασκευή 4-υδροξυκουμαρινών, θειοκουμαρινών και κινολινοντών παρουσία βάσης.

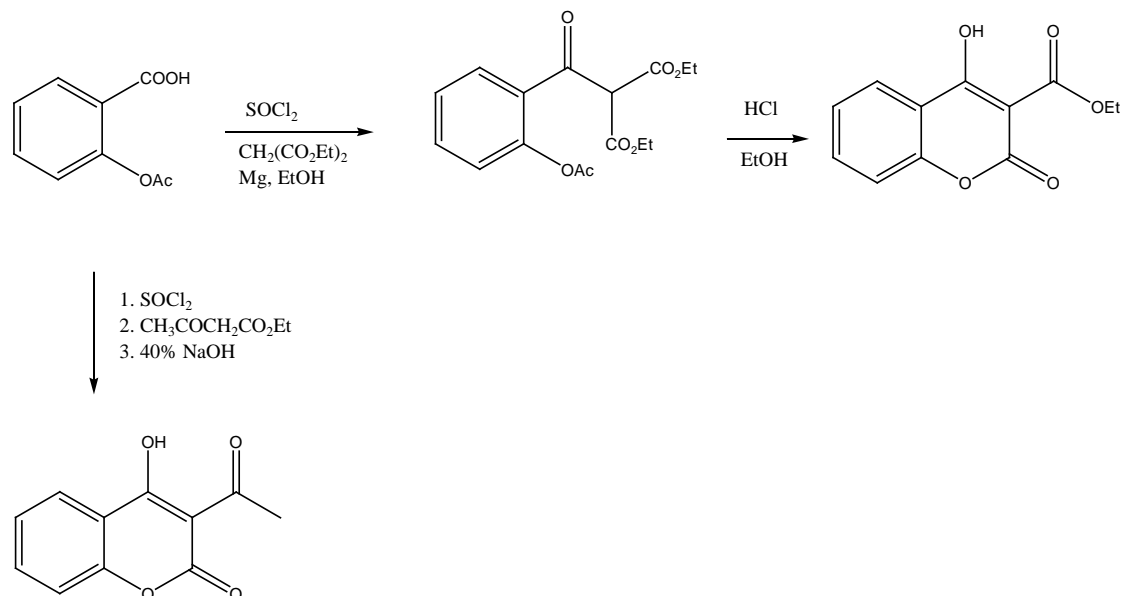
4) Συμπύκνωση του ακετυλοσαλικυλικού οξέος με διάφορα ακυλιωτικά μέσα.

Ιδιαίτερα σημαντική μέθοδος με την οποία μπορούν να εισαχθούν διάφορες ομάδες στη θέση 3 του κουμαρινικού δακτυλίου όπως αλκύλια, ακέτυλο και καρβόνυλο ομάδες. Η μέθοδος παρέχει μεγάλη ποικιλία προϊόντων ανάλογα με την ομάδα που θα εισαχθεί και είναι για το λόγο αυτό πολύ διαδεδομένη. Ο Wildi [90], ήταν από τους πρώτους που εφήρμοσε αυτή τη μέθοδο με μια παραλλαγή. Παρασκεύασε την 4-υδρόξυ-3-φαίνυλο κουμαρίνη χρησιμοποιώντας αντί για ακετυλοσαλικυλικό οξύ το χλωριδίο του το οποίο αντέδρασε με αιθυλοφαινυλοξικό εστέρα.



Σχήμα 3.24 Αντίδραση συμπύκνωσης χλωριδίου του ακέτυλοσαλικυλικού οξέος για παρασκευή 4-υδροξυκουμαρίνης.

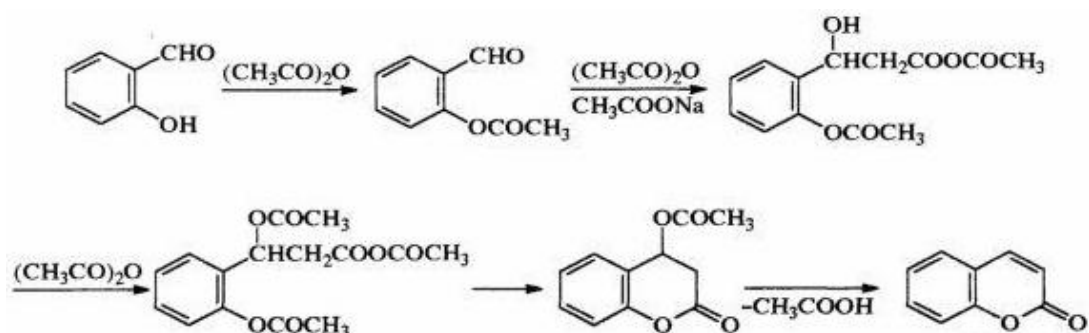
Η ομάδα του Young παρουσίασε τη σύνθεση των 3-αλκοξυκαρβόνυλο και 3-άκυλο κουμαρινών [91]. Η μέθοδος αυτή οδηγεί στη σύνθεση των επιθυμητών παραγώγων σε υψηλές αποδόσεις και είναι απλή, με αποτέλεσμα να μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία.



Σχήμα 3.25 Μέθοδος σύνθεσης των 3-αλκοξυκαρβόνυλο και 3-άκυλο κουμαρινών.

5) Αντίδραση Perkin

Η αντίδραση Perkin, κλασική μέθοδος σύνθεσης κουμαρινών ανακαλύφθηκε το 1868 από τον Perkin και περιλαμβάνει τη θερμική αντίδραση σαλικυλικής αλδεΐδης με οξικό ανυδρίτη παρουσία οξικού νατρίου.



Σχήμα 3.26 Αντίδραση Perkin.

Η αντίδραση Perkin έχει εφαρμοστεί ευρέως στη σύνθεση κουμαρινών. Μειονεκτήματα της μεθόδου είναι οι χαμηλές αποδόσεις, η δυσκολία παρασκευής των απαιτούμενων πρώτων υλών (ο-υδρόξυ-βενζαλδεϋδών) και ο πιθανός σχηματισμός κουμαρινικών οξέων αντί των κουμαρινών.

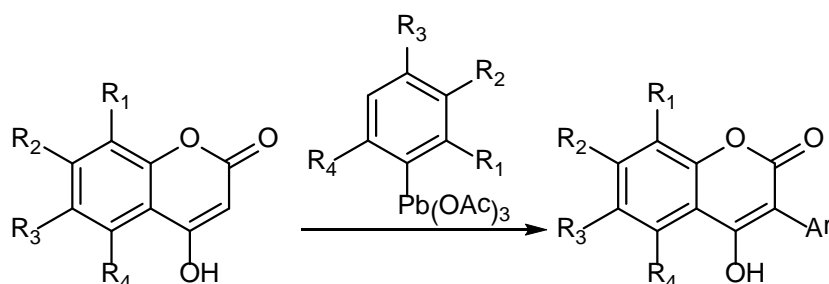
Με τη χρήση ιωδίου ως καταλύτη η απόδοση της αντίδρασης μπορεί να βελτιωθεί [92].

6) Απευθείας εισαγωγή υποκαταστάτη στη θέση 3 του κουμαρινικού δακτυλίου.

Ένας απλός τρόπος σύνθεσης 3-υποκατεστημένων 4-υδρόξυ κουμαρινών είναι η απ' ευθείας εισαγωγή της επιθυμητής ομάδας στη θέση 3 της 4-υδρόξυ κουμαρίνης. Οι 3-αρυλο-4-υδροξυκουμαρίνες ανήκουν στην κατηγορία των ισοφλαβονοειδών. Έχουν απομονωθεί από διάφορα φυτά [93] ενώ έχουν αναφερθεί και πολλά συνθετικά παράγωγα [94].

Η απευθείας αρυλίωση της 4-υδροξυκουμαρίνης πραγματοποιείται με διάφορους τρόπους όπως είναι η χρήση αρυλοβισμούθιακών αντιδραστηρίων [95-97] ή με αρυλοδιαζωνικού χλωρίδιου όπου προκύπτουν προϊόντα με χαμηλές αποδόσεις.

Μία μέθοδος η οποία δίνει μεγάλο εύρος προϊόντων ενώ παράλληλα και οι αποδόσεις είναι ικανοποιητικές (40-95%), είναι αυτή που χρησιμοποιεί τριοξικό αρυλομόλυβδο [98].



Σχήμα 3.27 Αντίδραση σύνθεσης 3-αρυλο-4-υδροξυκουμαρινών με χρήση τριοξικού αρυλομόλυβδου.

7) Μέσω εποξειδίων

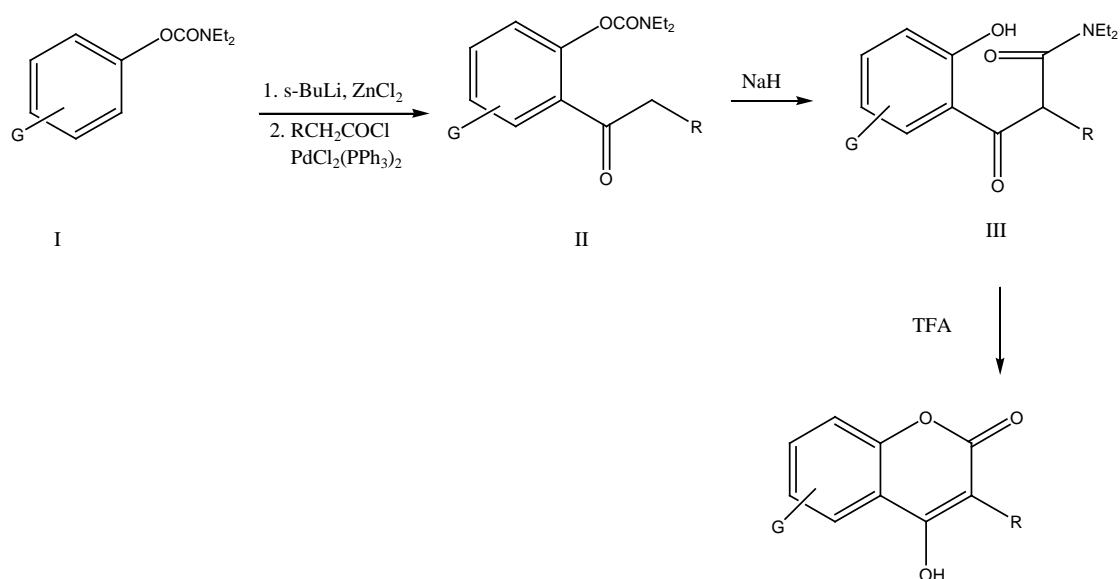
Η μέθοδος σύνθεσης 4-υδροξύ-3-φαίνυλο κουμαρινών μέσω εποξειδίων παρουσιάστηκε το 1966 και είναι ιδιαίτερα πρωτότυπη σε σχέση με τις προηγούμενες. Συγκεκριμένα, η ερευνητική ομάδα του Geoghegan παρουσίασε τη σύνθεση τέτοιων παραγώγων μέσω του κατάλληλου εποξειδίου με επίδραση $\text{BF}_3/\text{Et}_2\text{O}$ [99].



Σχήμα 3.28 Σύνθεση 4-υδροξύ-3-φαίνυλο κουμαρινών μέσω εποξειδίων.

8) Διάφορες άλλες μέθοδοι σύνθεσης κουμαρινών

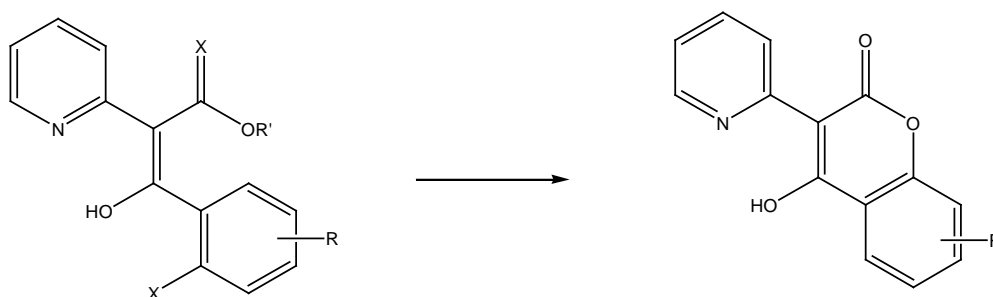
Δυο μέθοδοι σύνθεσης 4-υδροξύ κουμαρινών που δεν εντάσσονται στις παραπάνω κατηγορίες είναι οι ακόλουθες. Η πρώτη μέθοδος φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα [100].



Σχήμα 3.29. Σύνθεση κουμαρινών

Τα ενδιάμεσα ορθο-ακυλο-αρυλοκαρβαμίδια (**II**) προκύπτουν από τα αρυλοκαρβαμίδια (**I**) με αντίδραση DoM-Negishi cross coupling με ακυλοχλωρίδια. Τα τελικά παράγωγα προκύπτουν από παραλλαγή της αντίδρασης Baker-Venkataraman.

Η άλλη μέθοδος σύνθεσης 4-υδρόξυ κουμαρινών βασίζεται σε ενδομοριακή πυρηνόφιλη προσβολή β- κετο εστέρων [101].



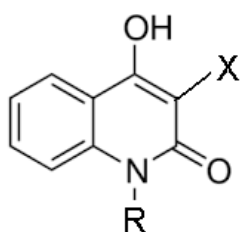
Σχήμα 3.30 Σύνθεση 4-υδρόξυ κουμαρινών με ενδομοριακή πυρηνόφιλη προσβολή β- κετο εστέρων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΚΙΝΟΛΙΝΟΝΕΣ

Οι κινολινόνες είναι ετεροκυκλικές ενώσεις που περιέχουν ένα άτομο αζώτου στον δακτύλιό τους. Μεγαλύτερο ενδιαφέρον όσον αφορά τις φαρμακολογικές ιδιότητες παρουσιάζουν οι 2- και 4- κινολινόνες.

Οι κινολινόνες απαντώνται στη φύση και εμφανίζουν φαρμακολογικές ιδιότητες σε μικρότερη όμως έκταση σε σχέση με τις κουμαρίνες. Ιδιαίτερα σημαντικές ως προς τις βιολογικές τους ιδιότητες είναι οι 3-υποκατεστημένες-4-υδροξυ-κινολινόνες 2.



Σχήμα 4.1. 3-Υποκατεστημένη-4-υδροξυκινολινόνη 2

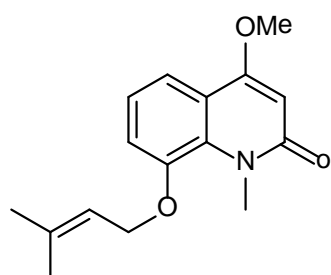
Ορισμένες από τις βασικές βιολογικές ιδιότητες των κινολινικών μορίων και συγκεκριμένα των 4-υδροξυ-2-κινολινονών είναι η αντιμυκυτιακή δράση [102], η αντιμετώπιση του άσθματος [103] η δράση τους ως ανταγωνιστές του υποδοχέα NMDA [104, 105] η δράση τους ως ανταγωνιστές του υποδοχέα σεροτονίνης [106]. Επιπλέον, οι 4-υδροξυ-2-κινολινόνες βρίσκουν εφαρμογή ως φυτοφάρμακα και εντομοκτόνα [107].

Φυσικά προϊόντα που περιέχουν τον δακτύλιο της 2- ή 4- κινολινόνης είναι η daurine και η folidine [108] που έχουν απομονωθεί αντίστοιχα από τα *Halophyllum dauricum* [109] και *H-foliosum* [110].

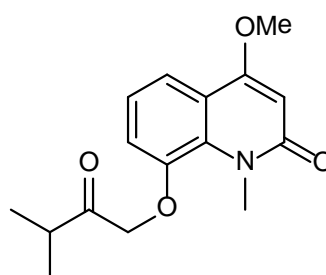
Ακόμη, 4-κινολινόνες με αντιβακτηριδιακή δράση και περισσότερο έναντι του *Helicobacter pylori* έχουν απομονωθεί από φυσικές πηγές (*Pseudonocardia* sp CL38489).

Το DNA παρουσιάζει ισχυρή συγγένεια για πολλές ετεροκυκλικές ενώσεις όπως είναι οι κινολινόνες (και οι κουμαρίνες επίσης). Τα μόρια αυτά παρουσιάζουν δυνατότητα πρόσδεσης στο DNA τροποποιώντας κατ' αυτόν τον τρόπο τη δομή του δραστικά. Ως εκ τούτου εμφανίζουν βιολογικές δράσεις ως αντικαρκινικά, αντιβιοτικά και αντιπαρασιτικά. Ετεροκυκλικά μόρια με επίπεδη δομή παρεμβάλλονται μεταξύ ζευγών βάσεων της διπλής έλικας του DNA. Η ενδοπαρεμβαλλόμενη σύνδεση (intercalation) είναι η αλληλεπίδραση με μη ομοιοπολικούς δεσμούς που προκύπτει από την εισαγωγή- παρεμβολή επίπεδου ετεροκυκλικού δακτυλίου ανάμεσα σε ζεύγη βάσεων της διπλής έλικας DNA. Αυτός ο τρόπος σύνδεσης με το DNA προτάθηκε πρώτη φορά από τον Lerman για να εξηγήσει την ισχυρή συγγένεια του DNA με ορισμένες ετεροκυκλικές ενώσεις όπως οι ακριδίνες. Η ενδοπαρεμβαλλόμενη (intercalation) σύνδεση, δηλαδή παρεμβολή ενώσεων στις βάσεις DNA σταθεροποιεί, επιμηκύνει, σκληραίνει και ξετυλίγει τη διπλή έλικα του DNA. Ο βαθμός του ξετυλίγματος ποικίλει ανάλογα με την ένωση ενδοπαρεμβολής (intercalator). Για παράδειγμα το κατιόν αιθιδίου ξετυλίγει την έλικα DNA κατά 26° και η προφλαβίνη περίπου κατά 17°. Αυτές οι δομικές μεταβολές είναι δυνατόν να οδηγήσουν σε λειτουργικές αλλαγές, συχνά στην αναστολή της μεταγραφής και της αντιγραφής, των διαδικασιών επιδιόρθωσης του DNA οι οποίες κάνουν τα μόρια intercalators δυνητικούς μεταλλαξιογόνους παράγοντες [111].

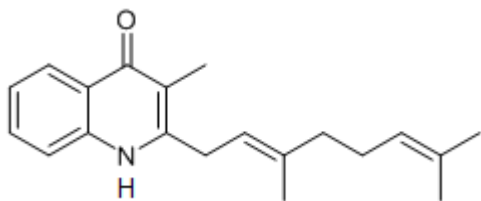
Στο ακόλουθο σχήμα φαίνονται ορισμένες ενώσεις που περιέχουν δακτύλιο κινολινόνης και έχουν απομονωθεί από φυσικά προϊόντα.



Daurine



Folidine

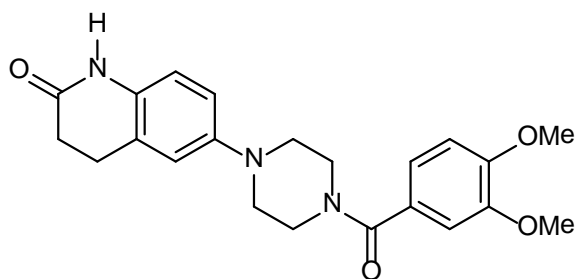


CJ-13

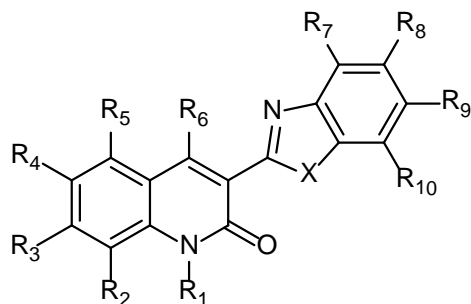
Σχήμα 4.2. Ενώσεις που περιέχουν τον δακτύλιο 2- και 4- κινολινόνης και απομονώθηκαν από φυσικά προϊόντα.

Αντικαρκινικές ιδιότητες κινολινονών και αμιδικών παραγώγων τους έχουν αναφερθεί [129]. Κινολινικά παράγωγα παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες αντικαρκινικές ιδιότητες όντας αποτελεσματικά στην αντιμετώπιση διαφόρων μορφών καρκίνου [112].

Καθιερωμένο καρδιοτονωτικό φάρμακο, η ένωση vesnarinone είναι μια 3,4-διυδροκινολινόνη ενώ έχει μελετηθεί και ως προς τις αντικαρκινικές της ιδιότητες [113, 114]. Κινολινόνες με αντικαρκινική δράση φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.



Vesnarinone

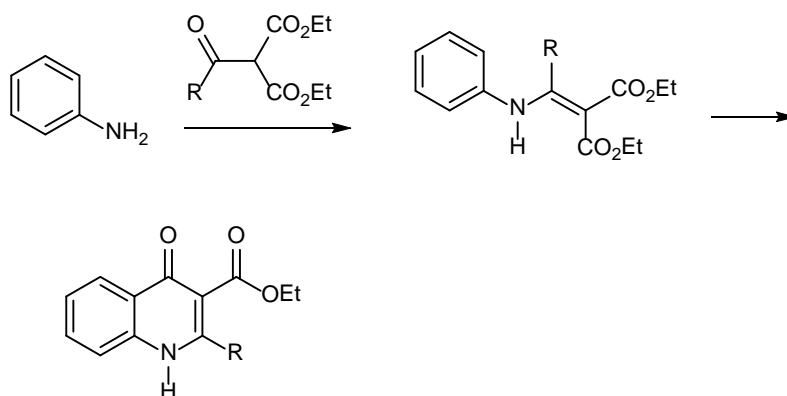


Σχήμα 4.3. Κινολινικά μόρια με αντικαρκινική δράση

Οι κινολινόνες N-H οι οποίες όσον αφορά τη σύνθεσή τους θα μας απασχολήσουν εδώ, παρουσιάζουν ιδιαιτερότητες ως προς τις μεθόδους σύνθεσης και δεν παρασκευάζονται με τις συνήθεις μεθόδους παρασκευής κινολινονών N-R, όπου R ομάδα διάφορη του υδρογόνου.

Παρακάτω αναφέρονται μέθοδοι σύνθεσης κινολινονών και κυρίως N-H κινολινονών. Βασικό χαρακτηριστικό και κοινό σημείο των μεθόδων παρασκευής αυτών των μορίων είναι το στάδιο προστασίας της N-H ομάδας.

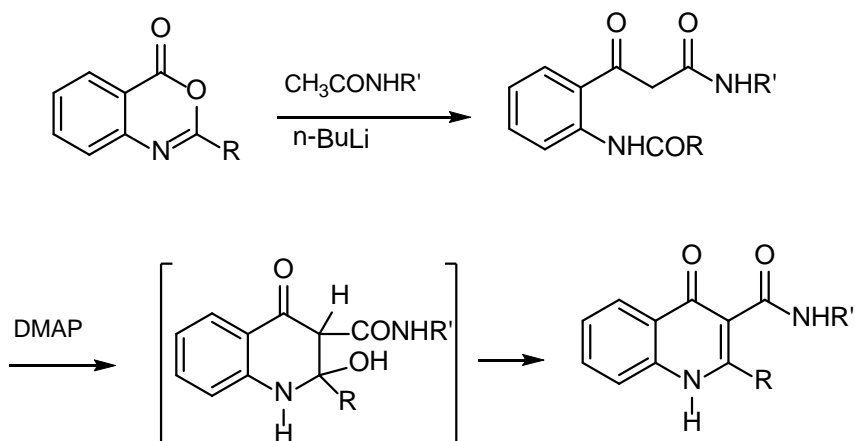
1. Παρασκευή 2-υποκατεστημένων-4-οξοκινολινονών με συμπύκνωση ανιλίνης με ακετυλομηλονικό εστέρα.



Σχήμα 4.4. Παρασκευή 2-υποκατεστημένων-4-οξοκινολινονών από ανιλίνη και ακετυλομηλονικό εστέρα.

Συμπύκνωση της ανιλίνης με ακετυλομηλονικό εστέρα οδηγεί στο σχηματισμό μιας εναμίνης, η οποία στη συνέχεια με κατεργασία σε διφαινυλαιθέρα και θέρμανση μα και με θέρμανση απουσία διαλύτη κυκλοποιείται δίνοντας 3-αιθοξυκαρβονυλο-2-μεθυλο-4-οξοκινολίνη [115].

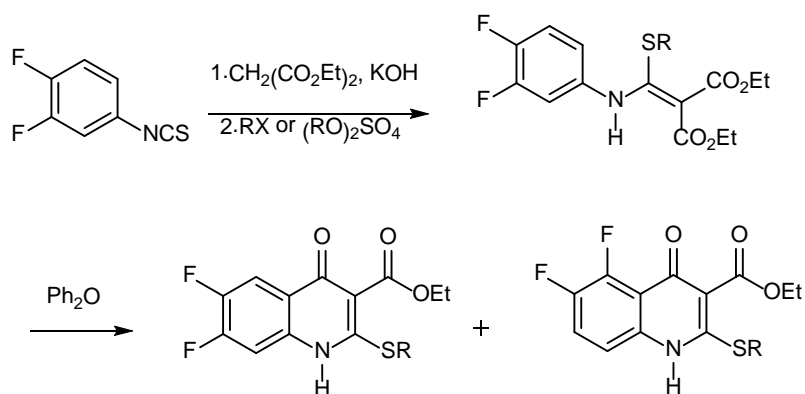
2. Σύνθεση 4-οξο-3-κινολινοκαρβοξαμιδίων με πυρηνόφιλη προσβολή διανιόντος ακεταμιδίου σε 2-υποκατεστημένη 4 H-3,1-βενζοξαζιν-4-όνη.



Σχήμα 4.5. Πυρηνόφιλη προσβολή διανιόντος ακεταμιδίου σε 2- υποκατεστημένη 4 H- 3,1-βενζοξαζιν-4-όνη προς σχηματισμό του προϊόντος.

Η πορεία αυτή περιλαμβάνει κατεργασία 2-υποκατεστημένης – 4 H-3, 1-βενζοξαζιν-4-όνης με διανιόν ακεταμιδίου όπου πραγματοποιείται πυρηνόφιλη προσβολή και σχηματίζονται βενζουλακεταμίδια τα οποία με κατεργασία με διμεθυλαμινοπυριδίνη (DMAP) κυκλοποιούνται δίνοντας 3-κινολινοκαρβοξαμίδια, μέσω συμπύκνωσης αλδολικού τύπου [116, 117].

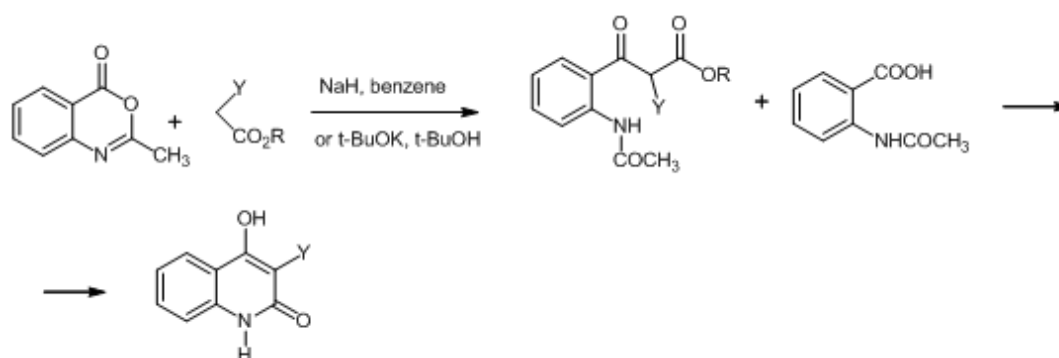
3. Σύνθεση 2-αλκυλοθειο-4-οξοκινολινονών με πρώτη ύλη αριλοϊσοθειοκυανίδια.



Σχήμα 4.6. Σύνθεση 2-αλκυλοθειο-4-οξοκινολινονών με αριλοϊσοθειοκυανίδια.

Στην μέθοδο αυτή, πρώτη ύλη είναι τα αρυλοϊσοθειοκυανίδια τα οποία με κατεργασία με μηλονικό εστέρα και ενός αλκυλιωτικού μέσου σε βασικές συνθήκες δίνουν παράγωγα που με θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες οδηγούν σε 2-αλκυλοθειο-4-οξοκινολινόνες που λαμβάνονται συνήθως ως μίγματα ισομερών [118].

4. Σύνθεση 4-υδροξυκινολιν-2-ονών χρησιμοποιώντας βενζοξαζινόνη.



Σχήμα 4.7. Σύνθεση 4-υδροξυκινολιν-2-ονών από βενζοξαζινόνη.

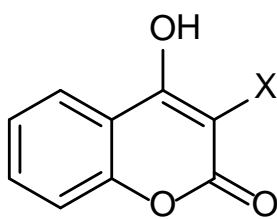
Η 2-μεθυλο-3,1-βενζοξαζιν-4-όνη με κατεργασία με ανιόντα ενώσεων ενεργού μεθυλενίου που διαθέτουν τουλάχιστον μία αλκοξυκαρβονυλομάδα παράγονται ενώσεις που δεν κυκλοποιούνται αυτόματα προς το προϊόν λόγω της παρουσίας της προστατευτικής ακετυλομάδας που βρίσκεται ενωμένη με το άζωτο. Απομακρύνοντας την ακετυλομάδα πραγματοποιείται αυτοκυκλοποίηση και προκύπτουν οι επιθυμητές 4-υδροξυκινολιν-2-όνες. [119].

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΝΕΑ ΜΕΘΟΔΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΟΥΜΑΡΙΝΩΝ: ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ, ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ 3- ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΩΝ -4- ΥΔΡΟΞΥΚΟΥΜΑΡΙΝΩΝ ΜΕΣΩ ΤΟΥ Ν-ΥΔΡΟΞΥ ΗΛΕΚΤΡΙΜΙΔΕΣΤΕΡΑ ΤΟΥ ΑΚΕΤΥΛΟΣΑΛΙΚΥΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

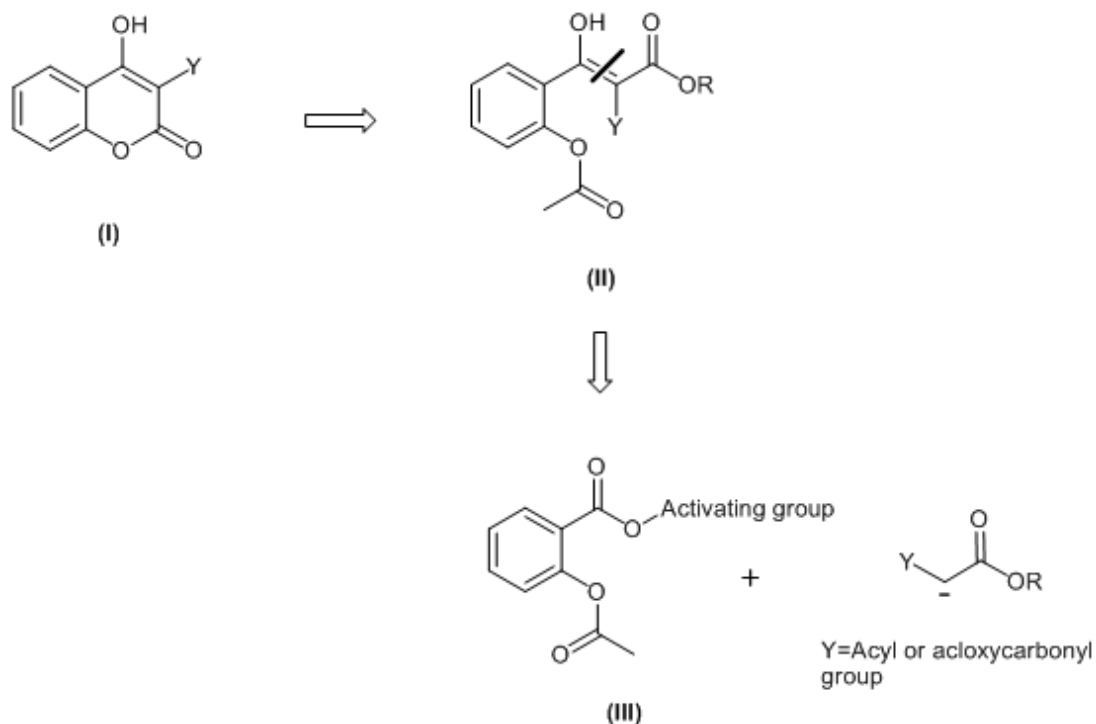
Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής αναπτύχθηκε μια νέα μέθοδος σύνθεσης των 3-υποκατεστημένων-4-υδροξυκουμαρινών με τη χρήση του Ν-υδροξυ ηλεκτριμιδίου.



Σχήμα 5.1. 3-υποκατεστημένες-4-υδροξυκουμαρίνες (βενζοπυραν-2-όνες)

Σύμφωνα με την πορεία αυτή ως βασικό δομικό συστατικό για την δημιουργία του κουμαρινικού δακτυλίου είναι το ακετυλοσαλικυλικό οξύ. Η υποκατάσταση της 3-θέσης επιτυγχάνεται με την επιλογή κατάλληλης ένωσης ενεργού μεθυλενίου.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η ρετροσυνθετική προσέγγιση των 3-υποκατεστημένων-4-υδροξυκουμαρινών.



Σχήμα 5.2. Ρετροσυνθετική προσέγγιση των 3-υποκατεστημένων-4-υδροξυκουμαρινών.

Οι ενώσεις ενεργού μεθυλενίου που χρησιμοποιήθηκαν για το σχηματισμό του C(2)-C(3) τμήματος του κουμαρινικού δακτυλίου ήταν οι μηλονικοί και οι β-κετο εστέρες.

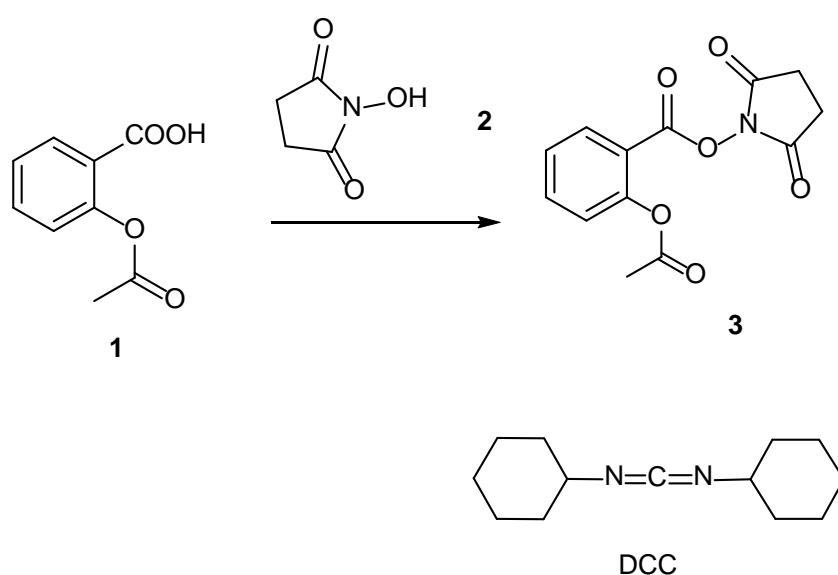
Τα μόρια αυτά παρουσιάζουν αρκετά μεγάλη οξύτητα η οποία διευκολύνει το σχηματισμό καρβανιόντων που στη συνέχεια μέσω αντιδράσεων τύπου Claisen με κατάλληλα ενεργοποιημένα παράγωγα οξέων σχηματίζουν το β.β'-τρικαρβόνυλο σύστημα των μορίων.

Το ενεργοποιημένο παράγωγο το οποίο παρουσιάζει ικανή δραστηριότητα και αντιδρά με τα ανιόντα μηλονικών και β-κετο εστέρων ώστε να σχηματιστεί ο κουμαρινικός δακτύλιος είναι ο N-υδροξυ ηλεκτριμιδεστέρας του ακετυλοσαλικυλικού οξέος. Παρασκευάζεται με εστεροποίηση του ακετυλοσαλικυλικού οξέος με το N-υδροξυ ηλεκτριμίδιο παρουσία δικυκλοεξυλοκαρβοδιιμιδίου. Σε διάλυμα ισομοριακών ποσοτήτων ακετυλοσαλικυλικού οξέος και N-υδροξυηλεκτριμιδίου σε άνυδρο τετραϋδροφουράνιο προστίθεται στάγδην με πολύ αργό ρυθμό διάλυμα

δικυκλοεξυλοκαρβοδιιμιδίου (1.2 ισοδύναμα) σε άνυδρο τετραϋδροφουράνιο. Το σύστημα ψύχεται στους 0°C με παγόλουτρο καθ' όλη τη διάρκεια της προσθήκης. Στη συνέχεια το μίγμα αναδεύεται στους 0°C και αφήνεται σε ηρεμία στους 3-5 °C ώστε να ολοκληρωθεί η αντίδραση.

Η δικυκλοεξυλοουρία που σχηματίζεται είναι δυσδιάλυτη στο τετραϋδροφουράνιο και απομακρύνεται με διήθηση υπό κενό.

Το διήθημα συμπυκνώνεται υπό ελαττωμένη πίεση οπότε παραλαμβάνεται ο N-υδροξυ ηλεκτριμιδεστέρας του ακετυλοσαλικυλικολυ οξέος.

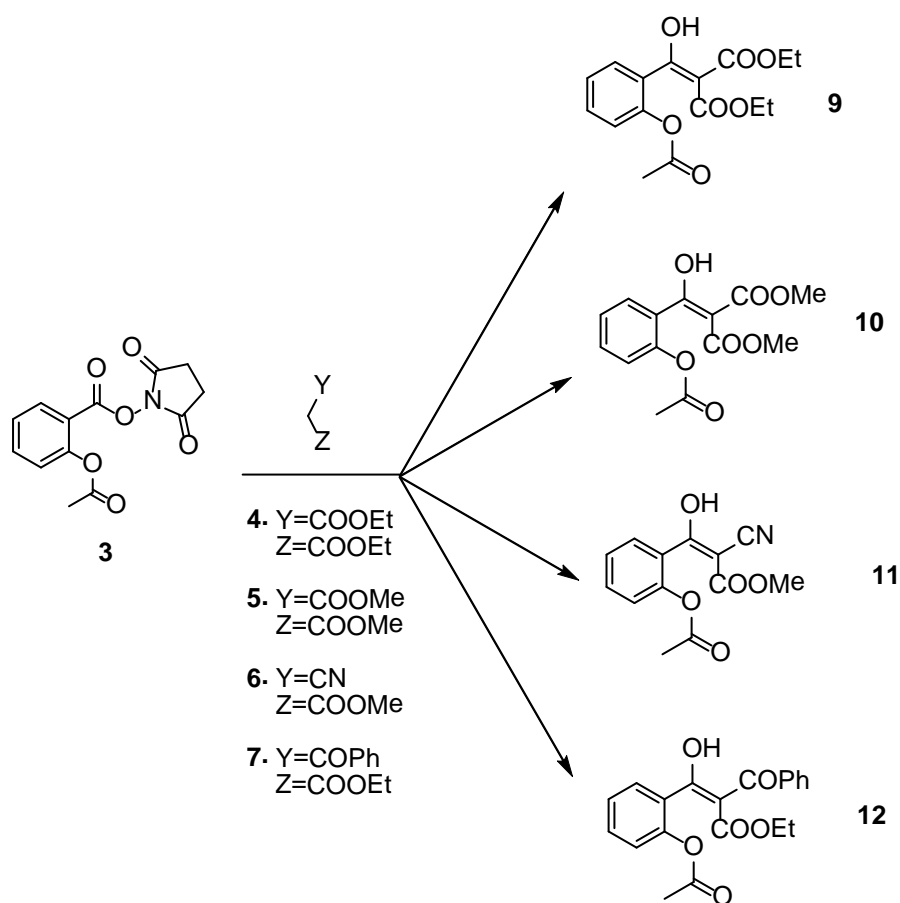


Σχήμα 5.3. Σύνθεση του N-υδροξυ ηλεκτριμιδεστέρα

Ο N-υδροξυ ηλεκτριμιδεστέρας 3, αντιδρά σε αλκαλικό περιβάλλον που δημιουργείται με την παρουσία υδριδίου του νατρίου, με την κατάλληλη κάθε φορά ένωση ενεργού μεθυλενίου ώστε να προκύψει το επιθυμητό παράγωγο.

Σε εναιώρημα υδριδίου του νατρίου (2 ισοδύναμα) προστίθεται στους 0°C υπό ανάδευση η κατάλληλη ένωση ενεργού μεθυλενίου (μηλονικός διαιθυλεστέρας, μηλονικός διμεθυλεστέρας, κυανοξικός μεθυλεστέρας, βενζοϋλοξικός αιθυλεστέρας) και το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για μια ώρα. Έπειτα προστίθεται ο N- υδροξυ ηλεκτριμιδεστέρας (1 ισοδύναμο) και το μίγμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 2 ώρες.

Στη συνέχεια το μίγμα συμπυκνώνεται υπό ελαττωμένη πίεση μέχρι ξηρού και το στερεό προϊόν που προκύπτει διαλύεται σε νερό, εκπλένεται με διαιθυλαιθέρα και η υδατική στιβάδα οξινίζεται με υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (10%) σε παγόλουτρο. Προκύπτει τότε ένα ελαιώδες μίγμα το οποίο παραλαμβάνεται με εκχύλιση με διχλωρομεθάνιο, ξήρανση της οργανικής στιβάδας με θειικό νάτριο, συμπύκνωση υπό ελαττωμένη πίεση και ξήρανση υπό κενό. Παραλαμβάνεται τότε ένα ελαιώδες παράγωγο η δομή του οποίου εξαρτάται από το ενεργό μεθυλένιο που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του και παρουσιάζεται στο ακόλουθο σχήμα.



Σχήμα 5.4. Αντίδραση C- ακυλίωσης N-υδροξυ ηλεκτριμιδεστέρα με ενώσεις ενεργού μεθυλενίου.

Τα προϊόντα περιείχαν μικρές ποσότητες ενεργού μεθυλενίου ως πρόσμειξη και δεδομένου ότι ο στόχος ήταν η σύνθεση των 3-υποκατεστημένων-4-

υδροξυκουμαρινών επιχειρήθηκε η απευθείας μετατροπή τους στα επιθυμητά παράγωγα χωρίς να γίνει προσπάθεια καθαρισμού τους.

Με κατεργασία αυτού του ελαιώδους παραγώγου με μία από τις ακόλουθες μεθόδους Α και Β τα τελικά προϊόντα που προκύπτουν από τα παράγωγα **9**, **10** και **11** καταβυθίζονται και παραλαμβάνονται με διήθηση υπό κενό σε καθαρή στερεή μορφή, ενώ το προϊόν που προκύπτει από το παράγωγο **12** είναι ελαιώδες- κομμιώδες και παραλαμβάνεται σε στερεή μορφή με κατεργασία με διχλωρομεθάνιο και πετρελαϊκό αιθέρα.

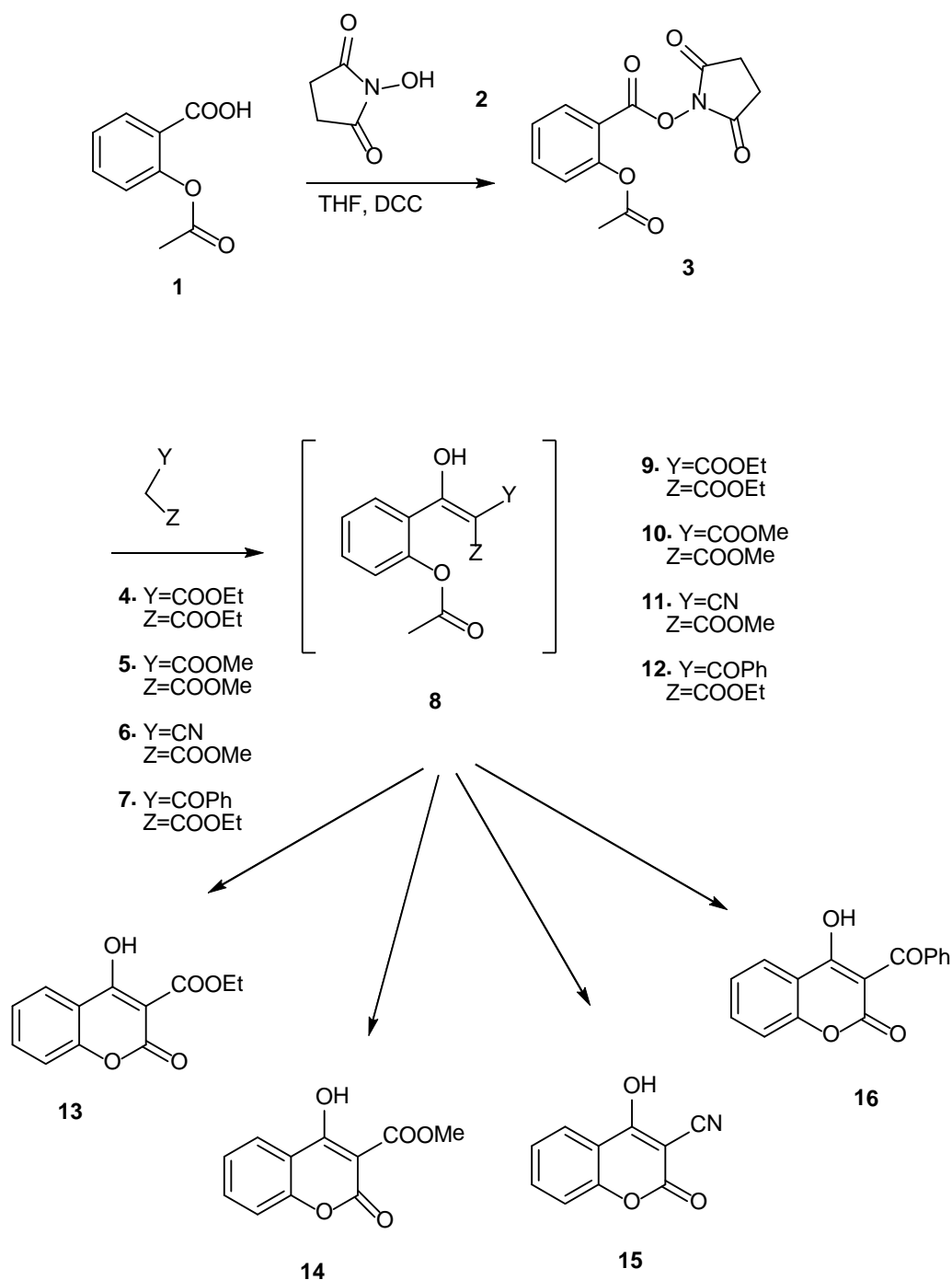
Α. Κατεργασία των προϊόντων της C- ακυλίωσης (1 ισοδύναμο) με διάλυμα αιθανολικού νατρίου σε απόλυτη αιθανόλη το οποίο παράγεται με προσθήκη μεταλλικού νατρίου (2 ισοδύναμα) σε απόλυτη αιθανόλη. Το μίγμα αναδεύεται για 24 ώρες. Στη συνέχεια συμπυκνώνεται υπό ελαττωμένη πίεση μέχρι ξηρού. Το στερεό που προκύπτει διαλύεται στο νερό, εκπλένεται με διαιθυλαιθέρα και η υδατική στιβάδα που παραλαμβάνεται οξινίζεται με υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (10%) σε παγόλουτρο. Τα τελικά προϊόντα καταβυθίζονται ως στερεά, **13**, **14** και το **16** ως κομμιώδες στερεό που με κατεργασία με διχλωρομεθάνιο και διαιθυλαιθέρα παραλαμβάνεται σε καθαρή στερεή μορφή.

Τα στερεά διηθούνται υπό κενό, εκπλένονται με πετρελαϊκό αιθέρα και ξηραίνονται υπό κενό.

Β. Διαλυτοποίηση του προϊόντος της C- ακυλίωσης (1 ισοδύναμο) σε μεθανόλη, (2 ισοδύναμα) και κατεργασία με υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (10%) υπό ανάδευση για 48 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου.

Ακολουθεί εκχύλιση του πηχτού ελαιώδους μίγματος που έχει σχηματιστεί με διχλωρομεθάνιο, παραλαβή της οργανικής στιβάδας και ξήρανσή της με θειϊκό νάτριο. Στη συνέχεια, με συμπύκνωση υπό ελαττωμένη πίεση και ξήρανση υπό κενό παραλαμβάνεται το προϊόν **15** σε στερεή μορφή.

Η γενική πορεία σύνθεσης παρουσιάζεται συνολικά στο ακόλουθο σχήμα:

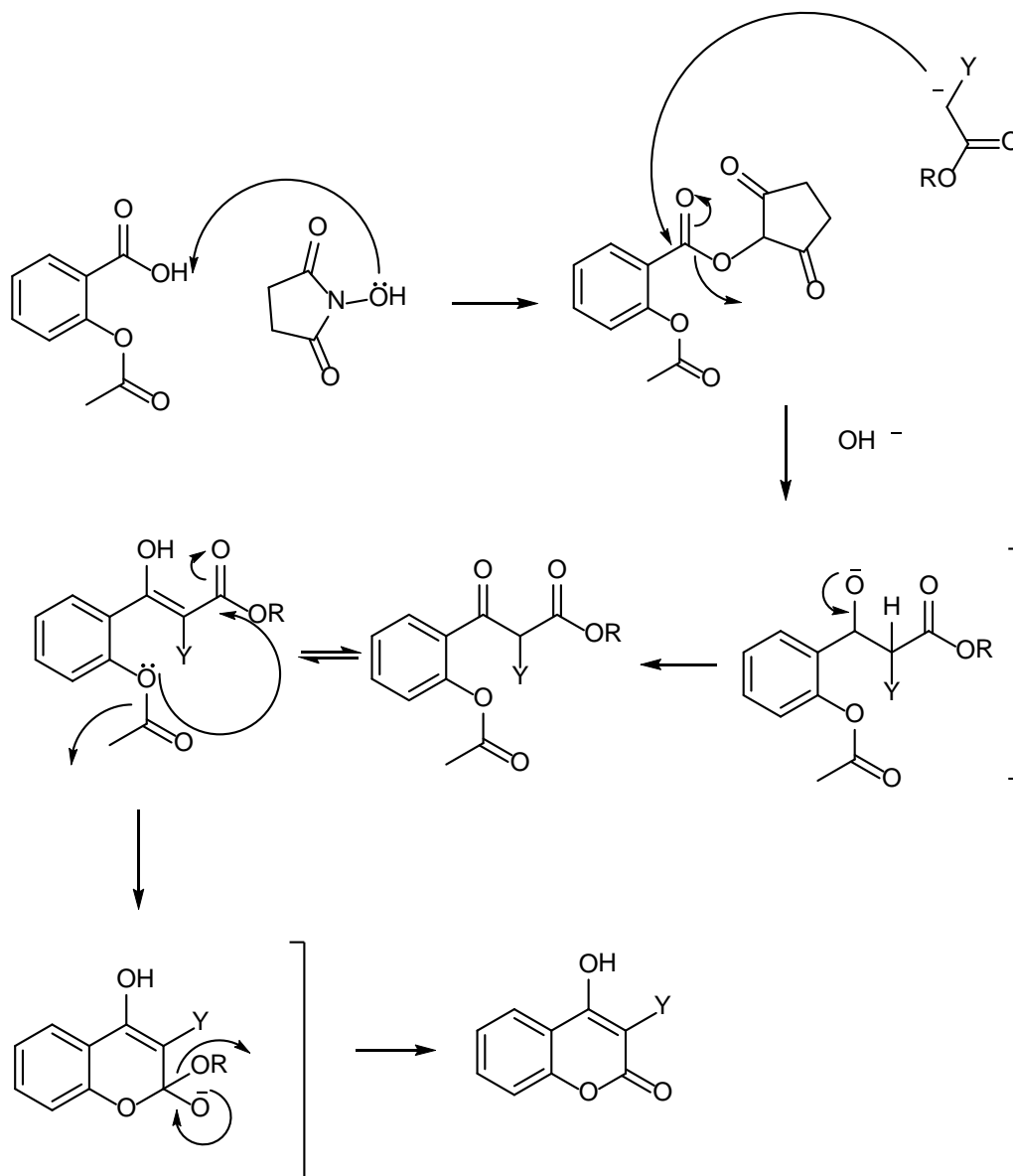


Σχήμα 5.5. Γενική πορεία σύνθεσης 3-υποκατεστημένων κουμαρινών.

Ο μηχανισμός της αντίδρασης C-ακυλίωσης περιλαμβάνει πυρηνόφιλη προσβολή του καρβονυλίου του N-υδροξυ ηλεκτριμιδεστέρα από το ανιόν της ένωσης του ενεργού μεθυλενίου. Ακολούθως, με την αντίδραση κυκλοποίησης πραγματοποιείται ένας ενδομοριακός μηχανισμός συμπύκνωσης κατά τον

οποίο το ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων του οξυγόνου προσβάλλει το καρβοξύλιο του εστέρα που έχει σχηματιστεί.

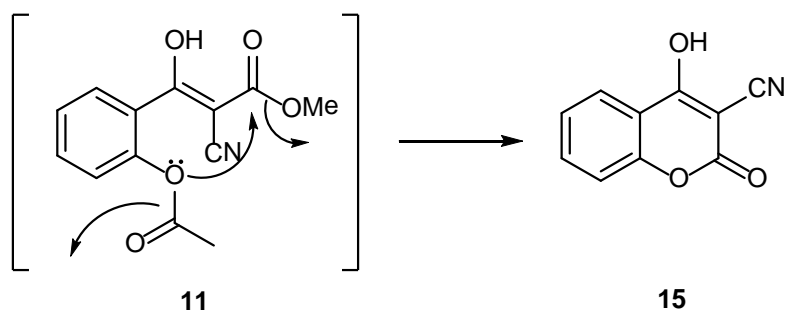
Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται ο προτεινόμενος μηχανισμός της C-ακυλίωσης.



Σχήμα 5.6. Προτεινόμενος μηχανισμός της C-ακυλίωσης.

Κατά την κατεργασία με υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος σε μεθανόλη (Μέθοδος Β) το ενδιάμεσο προϊόν της C-ακυλίωσης **11** κατά την αντίδραση κυκλοποίησης οδηγεί στην 3-κυανο-4-υδροξυκουμαρίνη **15**.

Στο ακόλουθο σχήμα φαίνεται ο προτεινόμενος μηχανισμός της 3-κυανο-4-υδροξυκουμαρίνης. Σε όξινες συνθήκες η προσβολή του οξυγόνου πραγματοποιείται στο καρβονύλιο του εστέρα.



Σχήμα 5.7. Προτεινόμενος μηχανισμός σχηματισμού της 3-κυανο-4-υδροξυκουμαρίνης.

Οι δομές των μορίων που παρασκευάστηκαν χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία ^1H και ^{13}C NMR σε διαλύματα DMSO-d_6 , με φασματοσκοπία IR και με στοιχειακή ανάλυση. Όλα τα δεδομένα παρατίθενται στο πειραματικό μέρος.

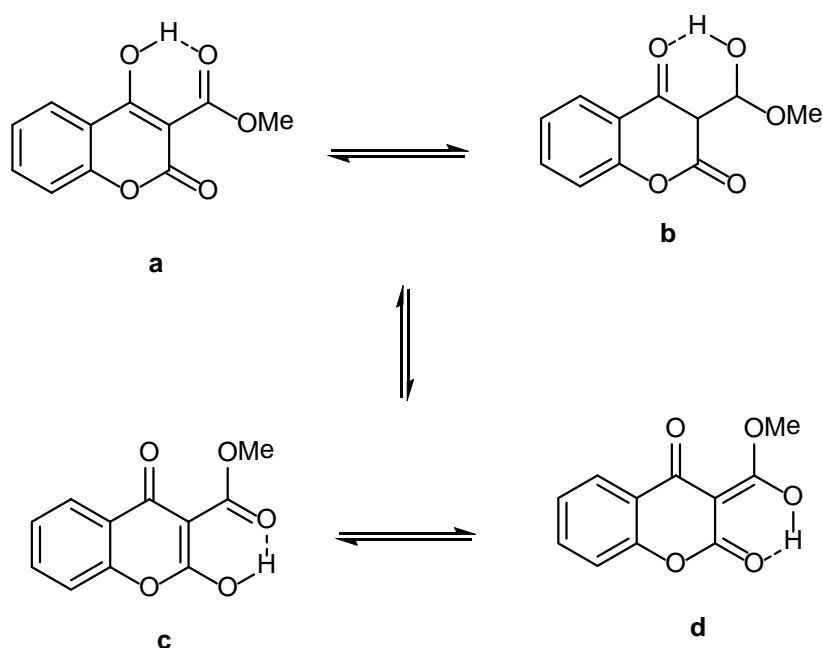
Για τα παράγωγα **14** και **16** (σχήμα 5.5) πραγματοποιήθηκε κρυσταλλογραφική ανάλυση X-Ray η οποία προσφέρει την πλήρη περιγραφή των μορίων με τον ακριβή καθορισμό των ατόμων στο χώρο που παρέχει, καθώς και των μηκών και γωνιών των δεσμών των μορίων. Όλα τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα παρατίθενται και σχολιάζονται στο αντίστοιχο κεφάλαιο.

Για το παράγωγο **14** διεξήχθησαν υπολογισμοί DFT, τα δεδομένα των οποίων παρατίθενται στο αντίστοιχο κεφάλαιο.

Τόσο μέσω των κρυσταλλογραφικών δεδομένων, όσο και μέσω των υπολογισμών DFT για τα μόρια για τα οποία διεξήχθησαν, και των φασμάτων NMR φαίνεται πως οι 3-υποκατεστημένες-4-υδροξυκουμαρίνες **13**, **14**, **15** και **16** απαντούν στην ενολική τους μορφή. Στα φάσματα ^1H NMR δεν παρατηρήθηκαν σήματα χαρακτηριστικά της παρουσίας μεθινικού πρωτονίου στην 3-θέση του κουμαρινικού δακτυλίου που δηλώνουν την παρουσία

κετονικής μορφής. Επίσης, στα φάσματα ^{13}C NMR δεν εμφανίστηκαν σήματα που αντιστοιχούν σε υβριδισμό $\text{sp}^3\text{-CH}$ του άνθρακα της θέσης 3 στον κουμαρινικό δακτύλιο.

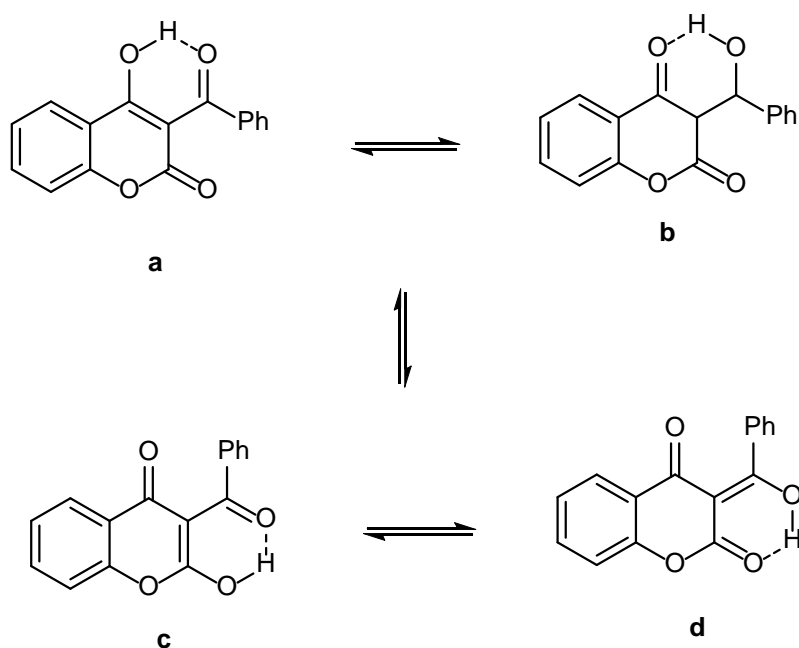
Στο ακόλουθο σχήμα φαίνονται οι τέσσερις ταυτομερείς μορφές της 3-μεθοξυκαρβονυλο-4-υδροξυκουμαρίνης **14**. Τα αποτελέσματα της DFT ανάλυσης υποδεικνύουν την δομή **a** ως επικρατέστερη από τις τέσσερις ταυτομερείς δομές του μορίου.



Σχήμα 5.8. Ταυτομερείς δομές της 3-μεθοξυκαρβονυλο-4-υδροξυκουμαρίνης (**14**)

Η κρυσταλλογραφική ανάλυση που διεξήχθη για το μόριο της 3-μεθοξυκαρβονυλο-4-υδροξυκουμαρίνης **14**, έδειξε επίσης την ταυτομερή δομή **a** ως επικρατέστερη σε στερεά φάση.

Η κρυσταλλογραφική ανάλυση που διεξήχθη για την 3-βενζούλο-4-υδροξυκουμαρίνη **16** έδειξε ομοίως πως σταθερότερη δομή σε στερεά φάση είναι η ταυτομερής δομή **a**. Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζονται οι τέσσερις ταυτομερείς δομές της 3-βενζούλο-4-υδροξυκουμαρίνης **16**.



Σχήμα 5.9. Ταυτομερείς δομές της 3-βενζοϋλο-4-υδροξικουμαρίνης (**16**).

Ανακεφαλαιώνοντας, η χρήση του N-υδροξυ ηλεκτριμιδεστέρα του ακετυλοσαλικυλικού οξέος στη σύνθεση κουμαρινών κρίθηκε με απόλυτη επιτυχία.

Ο σχηματισμός του κουμαρινικού δακτυλίου επετεύχθη ουσιαστικά σε τρία βήματα με πρώτη ύλη το ακετυλοσαλικυλικό οξύ. Το πρώτο βήμα αποτελεί ο σχηματισμός του N-υδροξυ ηλεκτριμιδεστέρα από το ακετυλοσαλικυλικό οξύ και το N-υδροξυ ηλεκτριμίδιο, το δεύτερο βήμα αποτελεί η αντίδραση C-ακυλίωσης όπου σχηματίζονται τα άκυκλα παράγωγα **9,10,11** και **12** και το τρίτο βήμα αποτελεί η κυκλοποίηση των άκυκλων παραγώγων.

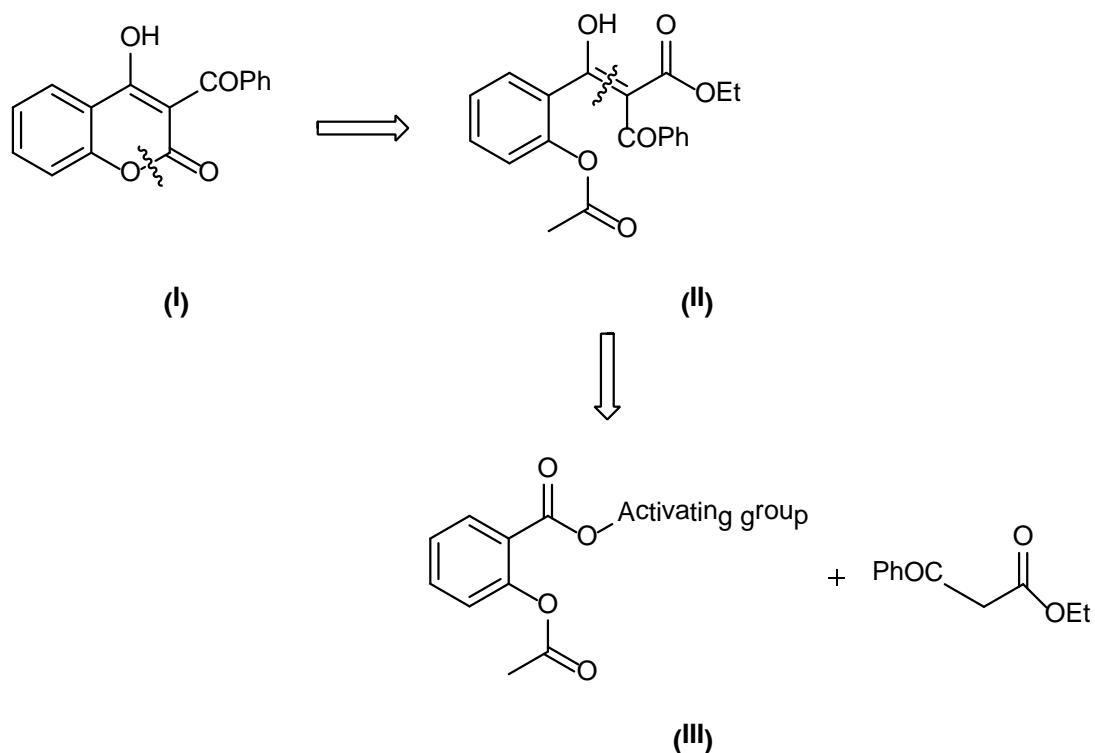
Το χαμηλό κόστος των πρώτων υλών, οι πολύ ήπιες συνθήκες, οι μικροί χρόνοι αντίδρασης και οι καλές αποδόσεις βάζουν την μέθοδο αυτή σε πλεονεκτική θέση στη χημεία των κουμαρινών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ 3-BENZOYLO-4-ΥΔΡΟΞΥΚΟΥΜΑΡΙΝΗΣ ΜΕΣΩ ΤΟΥ ΕΣΤΕΡΑ ΤΟΥ Ν-ΥΔΡΟΞΥΒΕΝΖΟΤΡΙΑΖΟΛΙΟΥ ΜΕ ΤΟ ΑΚΕΤΥΛΟΣΑΛΙΚΥΛΙΚΟ ΟΞΥ.

Το μόριο της 3-βενζουλο-4-υδροξυκουμαρίνης **16** παρασκευάστηκε εκτός από την πορεία που αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο και με την χρήση του εστέρα του Ν-υδροξυβενζοτριαζολίου με το ακετυλοσαλικυλικό οξύ.

Ως βασικό δομικό συστατικό χρησιμοποιήθηκε όπως προηγουμένως το ακετυλοσαλικυλικό οξύ και ο υποκαταστάτης της 3-θέσης του κουμαρινικού δακτυλίου εισήχθη χρησιμοποιώντας ως ενεργό μεθυλένιο τον βενζοϋλοξικό αιθυλεστέρα. Πολύ βασικό χαρακτηριστικό της μεθόδου αυτής είναι ότι κατά την αντίδραση C-ακυλίωσης επιλεγούν περισσότερο αλκαλικές συνθήκες τότε το τελικό προϊόν συμβαίνει αυτοκυκλοποίηση του προιόντος της C-ακυλίωσης και έτσι το τελευταίο στάδιο της διαδικασίας που αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, δηλαδή η επεξεργασία με αιθανολικό νάτριο παραλείπεται, γεγονός που καθιστά την ολοκλήρωση της διεργασίας πιο σύντομη.



Σχήμα 6.1. Ρετροσυνθετική προσέγγιση του μορίου της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυκουμαρίνης (**16**)

Το ενεργό μεθυλένιο που χρησιμοποιείται για την παρασκευή της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυκουμαρίνης **16** είναι ο βενζοϋλοξικός αιθυλεστέρας **12**. Παρουσιάζει αρκετά μεγάλη οξύτητα που διευκολύνει το σχηματισμό του καρβανιόντος το οποίο θα αντιδράσει με το κατάλληλα ενεργοποιημένο παράγωγο μέσω αντίδρασης τύπου Claisen οπότε και σχηματίζεται το β, β' τρικαρβόνυλο σύστημα του επιθυμητού μορίου.

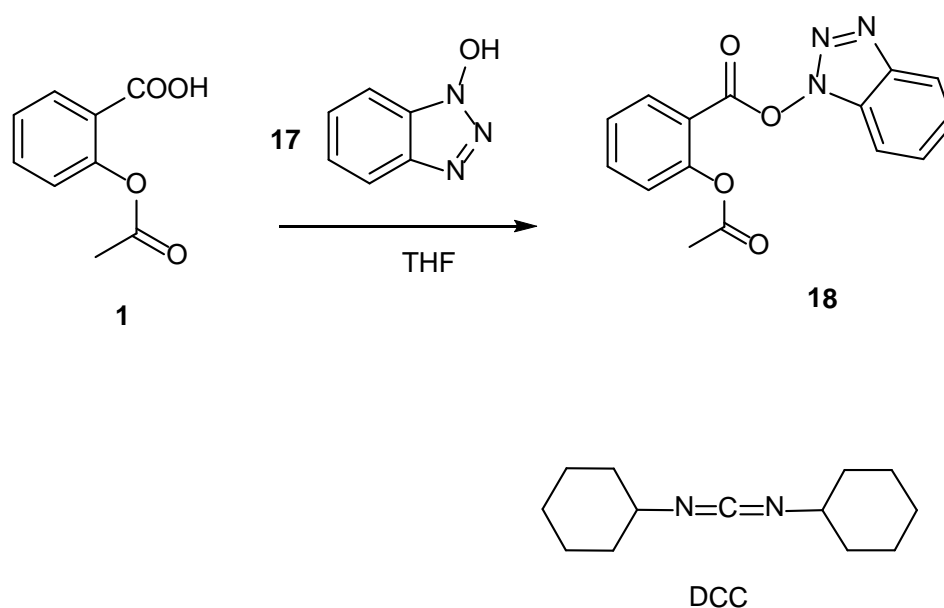
Αυτό το ενεργοποιημένο παράγωγο το οποίο αντιδρά με το ανιόν του βενζοϋλοξικού αιθυλεστέρα είναι ο εστέρας του ακετυλοσαλικυλικού οξέος με το N-υδροξυβενζοτρίαζολιο.

Η σύνθεση του εστέρα αυτού πραγματοποιείται σε ένα στάδιο.

Σε διάλυμα ισομοριακών ποσοτήτων ακετυλοσαλικυλικού οξέος **1** (1 ισοδύναμο) και N-υδροξυβενζοτρίαζολίου **17** (1 ισοδύναμο), σε άνυδρο τετραϋδροφουράνιο προστίθεται στους 0°C υπό ανάδευση δικυκλοεξυλοκαρβοδιιμίδιο (DCC) (1.2 ισοδύναμο) σε άνυδρο

τετραϋδροφουράνιο. Το μίγμα αναδεύεται για μια ώρα και έπειτα φυλάσσεται στους 3-5 °C για μία νύχτα ώστε να ολοκληρωθεί η αντίδραση. Η παραγόμενη δικυκλοεξυλουρία (DCCU) είναι δυσδιάλυτη στο τετραϋδροφουράνιο και απομακρύνεται με διήθηση.

Στο ακόλουθο σχήμα φαίνεται η αντίδραση παρασκευής του εστέρα **18** του ακετυλοσαλικυλικού οξέος **1** με το N-υδροξυβενζοτρίαζόλιο **17**.



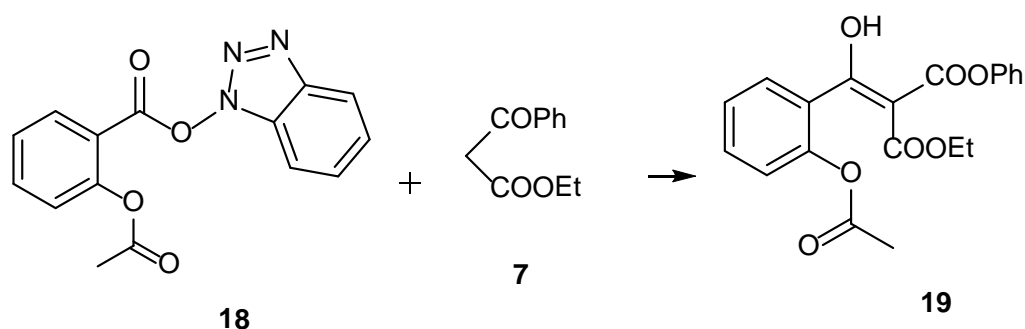
Σχήμα 6.2. Σύνθεση του εστέρα του ακετυλοσαλικυλικού οξέος με το N-υδροξυβενζοτρίαζόλιο (**18**).

Ο εστέρας **18** δεν απομονώνεται και προστίθεται ως έχει σε διάλυμα του ανιόντος του βενζοϋλοξικού αιθυλεστέρα που έχει σχηματιστεί με προσθήκη του βενζοϋλοξικού αιθυλεστέρα (1 ισοδύναμο) σε αναδευόμενο διάλυμα εναιωρήματος υδριδίου του νατρίου σε άνυδρο τετραϋδροφουράνιο στους 0°C.

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε με διάφορες αναλογίες υδριδίου του νατρίου ως προς τον βενζοϋλοξικό αιθυλεστέρα. Τα ισοδύναμα υδριδίου του νατρίου που χρησιμοποιήθηκαν κυμαίνονται από 2 έως 3.2 ισοδύναμα με τα

αποτελέσματα της αντίδρασης να διαφέρουν ανάλογα με τα ισοδύναμα βάσης που προστέθηκαν.

Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται να αντιδράσει για 2.5 ώρες υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου και έπειτα συμπυκνώνεται υπό ελαττωμένη πίεση μέχρι ξηρού. Το στερεό προϊόν που προκύπτει διαλύεται σε νερό, εκπλένεται με διαιθυλαιθέρα και η υδατική στιβάδα οξινίζεται με υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (10%). Το N-υδροξυβενζοτριάζολιο το οποίο καταβυθίζεται ως λευκό στερεό διηθείται, εκπλένεται με διχλωρομεθάνιο και παραλαμβάνεται το υδατικό διάλυμα με την ποσότητα διχλωρομεθανίου που χρησιμοποιήθηκε για την έκπλυση του N-υδροξυβενζοτριάζολιου. Οι στιβάδες διαχωρίζονται και η υδατική στιβάδα εκχυλίζεται με νέα ποσότητα διχλωρομεθανίου. Οι οργανικές στιβάδες που παραλαμβάνονται ξηραίνονται με θειικό νάτριο, συμπυκνώνονται υπό κενό οπότε προκύπτει το προϊόν της C-ακυλίωσης **19**. Στο ακόλουθο σχήμα φαίνεται η αντίδραση παρασκευής του προϊόντος C-ακυλίωσης.



Σχήμα 6.3. Αντίδραση C-ακυλίωσης του εστέρα του ακετυλοσαλικυλικού οξέος με το N-υδροξυβενζοτριάζολιο με το βενζοϋλοξικό αιθυλεστέρα.

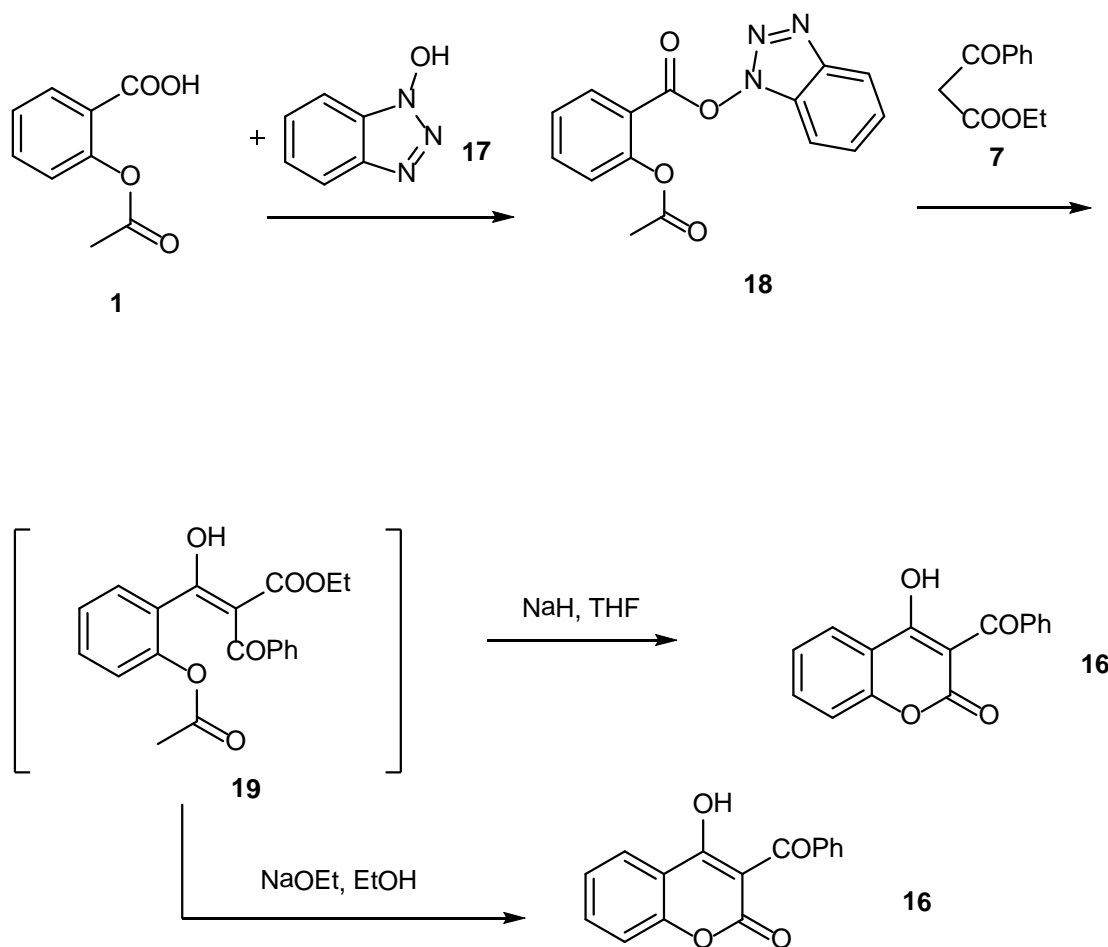
Όταν οι συνθήκες της αντίδρασης είναι έντονα βασικές, κάτι που επιτυγχάνεται με προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας υδριδίου του νατρίου (3-3.2 ισοδύναμα) τότε το προϊόν C-ακυλίωσης κυκλοποιείται προς σχηματισμό του επιθυμητού προϊόντος **16** το οποίο παραλαμβάνεται σε καθαρή στερεή

μορφή με κατεργασία του κομμιώδους στερεού ή του ελαιώδους παραγώγου που προκύπτει από την προαναφερθείσα διαδικασία C-ακυλίωσης με διχλωρομεθάνιο και πετρελαϊκό αιθέρα.

Έχει παρατηρηθεί πως όσο μεγαλύτερη περίσσεια υδριδίου του νατρίου προστίθεται, τόσο περισσότερο διαρκεί η διαδικασία παραλαβής του τελικού προϊόντος σε καθαρή στερεή μορφή κατά την επεξεργασία με διχλωρομεθάνιο και πετρελαϊκό αιθέρα.

Με προσθήκη μικρότερης ποσότητας υδριδίου του νατρίου (2-3 ισοδύναμα) παραλαμβάνεται από την αντίδραση C-ακυλίωσης είτε μίγμα κομμιώδους στερεού και ελαίου είτε ελαιώδες μίγμα από το οποίο με επεξεργασία με διχλωρομεθάνιο και πετρελαϊκό αιθέρα καταβυθίζεται και παραλαμβάνεται με διήθηση, έκπλυση με πετρελαϊκό αιθέρα και ξήρανση υπό κενό το επιθυμητό προϊόν **16** σε καθαρή στερεή μορφή. Το διήθημα το οποίο περιέχει ποσότητα του παραγώγου C-ακυλίωσης **19** που δεν κυκλοποιήθηκε και διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για να καταβυθιστεί το προϊόν **16**, συμπυκνώνεται υπό ελαττωμένη πίεση οπότε απομονώνεται το άκυκλο προϊόν **19**. Ακολουθεί κατεργασία του προϊόντος **19** (1 ισοδύναμο) με διάλυμα αιθανολικού νατρίου (2 ισοδύναμα) που παράγεται με προσθήκη μεταλλικού νατρίου σε απόλυτη αιθανόλη. Το μίγμα αναδεύεται για 22 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Με συμπύκνωση του διαλύματος μέχρι ξηρού σχηματίζεται στερεό το οποίο διαλύεται σε νερό και εκπλένεται με διαιθυλαιθέρα. Η υδατική στιβάδα οξινίζεται με υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (10%) και το προϊόν **16** καταβυθίζεται ως κομμιώδες στερεό. Πραγματοποιείται εκχύλιση με διχλωρομεθάνιο και η οργανική στιβάδα ξηραίνεται με θειικό νάτριο και συμπυκνώνεται υπό ελαττωμένη πίεση. Προκύπτει τότε το προϊόν **16** ως κομμιώδες στερεό ή ελαιώδες παράγωγο το οποίο με κατεργασία με διχλωρομεθάνιο και πετρελαϊκό αιθέρα παραλαμβάνεται σε καθαρή στερεή μορφή, διηθείται υπό κενό, εκπλένεται με πετρελαϊκό αιθέρα και ξηραίνεται υπό κενό.

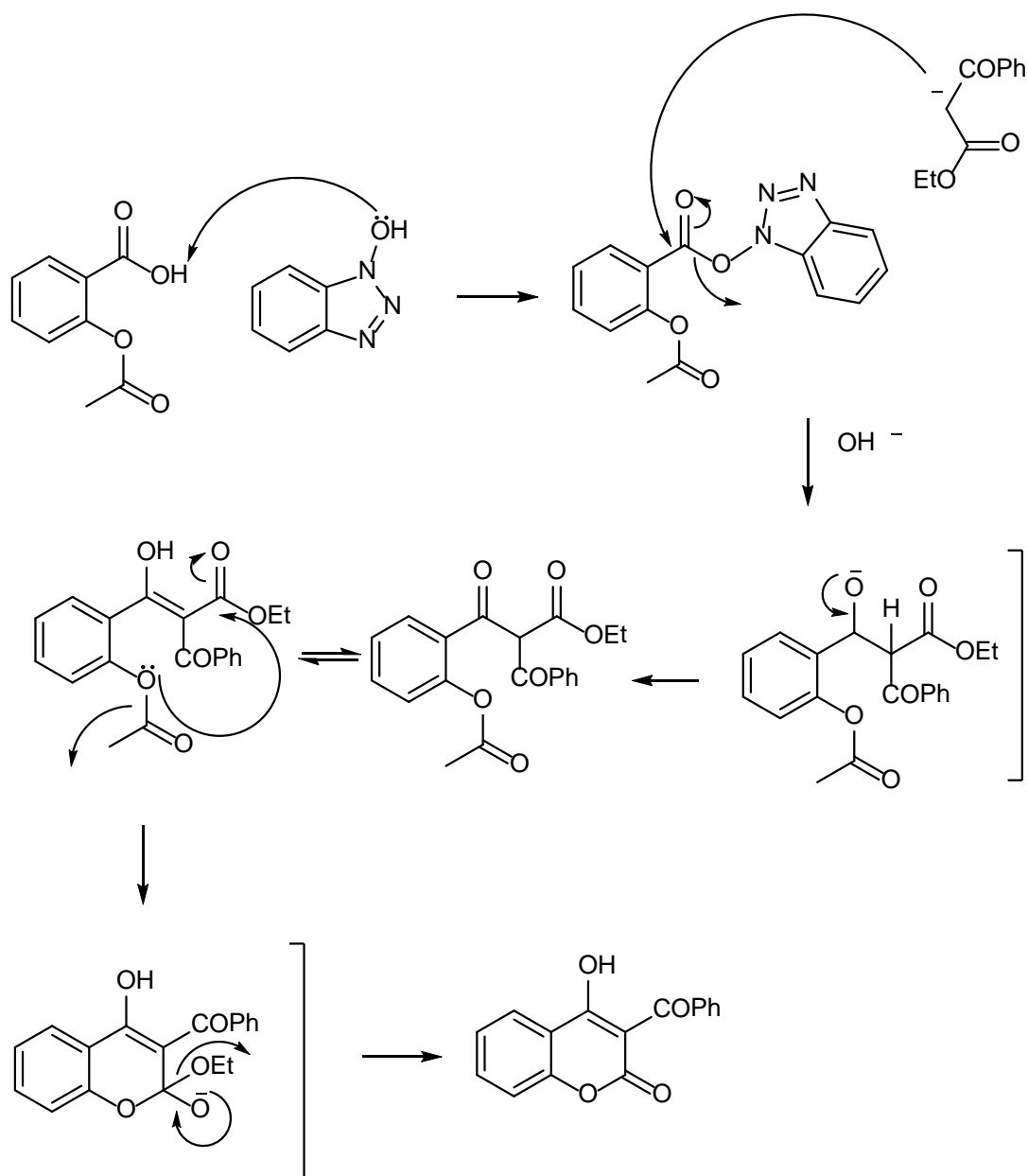
Ολόκληρη η πορεία σύνθεσης φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.



Σχήμα 6.4. Πορεία σύνθεσης της 3-βενζούλο-4-υδροξικουμαρίνης.

Ο μηχανισμός της C-ακυλίωσης περιλαμβάνει πυρηνόφιλη προσβολή του καρβονυλίου του εστέρα του ακετυλοσαλικυλικού οξέος με το N-υδροξυβενζοτρίαζόλιο από το ανιόν του βενζούλοξικού αιθυλεστέρα και στη συνέχεια με την αντίδραση κυκλοποίησης λαμβάνει χώρα ένας ενδομοριακός μηχανισμός συμπύκνωσης όπου το ελεύθερο ζεύγος του οξυγόνου προσβάλλει το καρβονύλιο του εστέρα που έχει σχηματιστεί.

Ο προτεινόμενος μηχανισμός της C-ακυλίωσης φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.



Σχήμα 6.5. Προτεινόμενος μηχανισμός της C-ακυλίωσης

Η δομή της ένωσης **16** που παρασκευάστηκε με τους τρόπους που αναφέρθηκαν παραπάνω επιβεβαιώθηκε με στοιχειακή ανάλυση, φασματοσκοπία υπέρυθρου FT-IR, φασματοσκοπία υπεριώδους UV-Vis και φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ¹H-NMR και ¹³C-NMR. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε για το μόριο **16** κυκλική βολταμετρία. Όλα τα φασματοσκοπικά δεδομένα παρατίθενται στο πειραματικό μέρος.

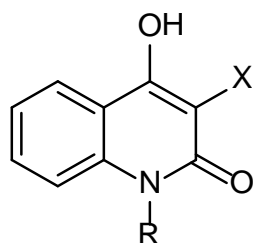
Ανακεφαλαιώνοντας, παρατηρήθηκε πως στην πορεία παρασκευής του προϊόντος **16** με τη χρήση του N-υδροξυβενζοτριζολίου μεταβάλλοντας κατάλληλα την αλκαλικότητα του διαλύματος κατά την αντίδραση της C-ακυλίωσης από 2 ισοδύναμα υδριδίου του νατρίου ως και 3.2 ισοδύναμα για 1 ισοδύναμο εστέρα του ακετυλοσαλικυλικού οξέος με το N-υδροξυβενζοτριζολίου, οδήγησε σε μίγμα άκυκλου **19** και κυκλοποιημένου **16** προϊόντος με την αναλογία κυκλοποιημένου: άκυκλου προϊόντος να αυξάνεται υπέρ του κυκλοποιημένου όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα του υδριδίου του νατρίου που χρησιμοποιείται. Πρακτικά είναι λοιπόν δυνατόν με την μέθοδο αυτή να παρασκευαστεί το επιθυμητό προϊόν απευθείας χωρίς το επιπλέον στάδιο της κυκλοποίησης, δηλαδή την επεξεργασία με αιθανολικό νάτριο σε απόλυτη αιθανόλη, γεγονός που καθιστά την ολοκλήρωση της διεργασίας πιο σύντομη.

Μειονέκτημα της μεθόδου είναι το γεγονός ότι η παραλαβή του τελικού προϊόντος σε καθαρή στερεή μορφή κατά την κατεργασία με διχλωρομεθάνιο και πετρελαϊκό αιθέρα δυσχεραίνεται όσο αυξάνεται η αλκαλικότητα του περιβάλλοντος που πραγματοποιείται η αντίδραση C-ακυλίωσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

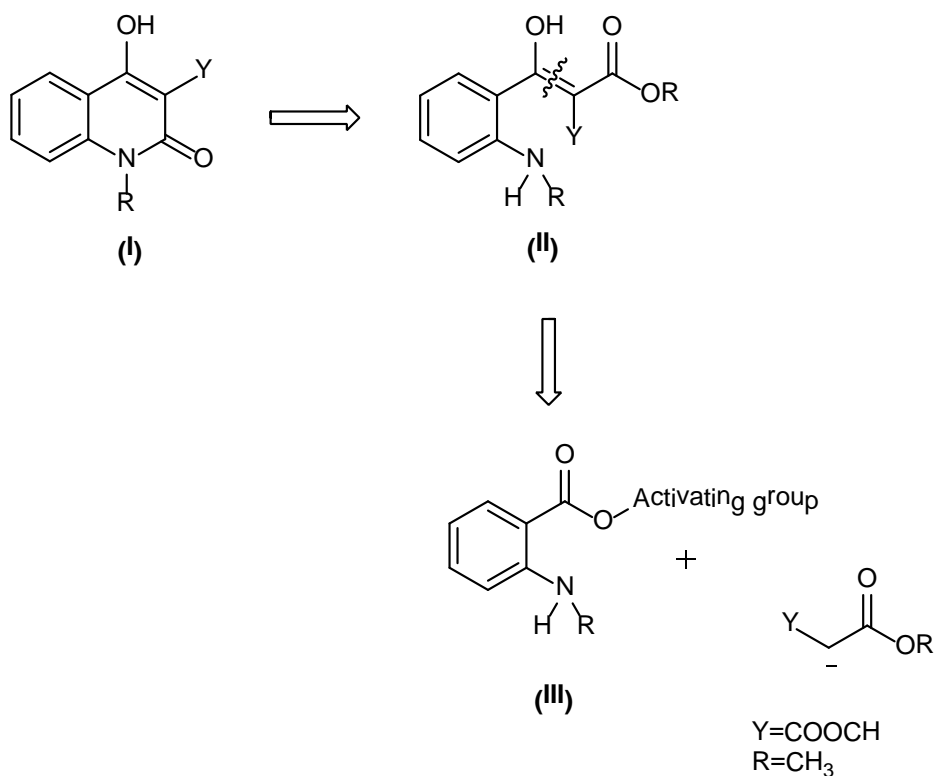
ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ 3-ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΩΝ ΚΙΝΟΛΙΝΟΝΩΝ.

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής παρασκευάστηκαν προκειμένου να συμπλεγθούν με μέταλλα 3-υποκατεστημένες κινολιν-2-όνες με παραλλαγή μεθόδου του εργαστηρίου οργανικής χημείας του ΕΜΠ [120].



Σχήμα 7.1 3-υποκατεστημένες-4-υδροξυ κινολιν-2-όνες

Η ρετροσυνθετική ανάλυση των μορίων αυτών φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα. Ως βασικό συστατικό για την κατασκευή του κινολινικού δακτυλίου χρησιμοποιήθηκε το κατάλληλα υποκατεστημένο ανθρανιλικό οξύ. Η υποκατάσταση της 3-θέσης του κινολινικού δακτυλίου πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας μηλονικό διμεθυλεστέρα ως ενεργό μεθυλένιο.

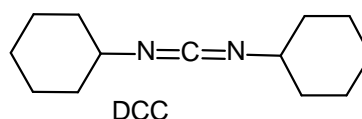
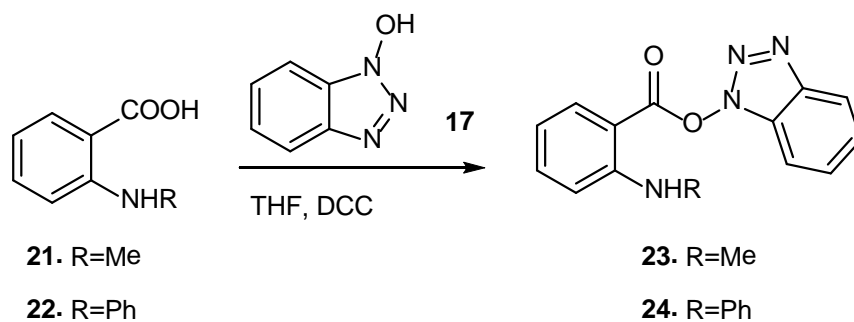


Σχήμα 7.2. Ρετροσυνθετική ανάλυση των 3-υποκατεστημένων-4-υδροξυκινολινονών 2.

Ο μηλονικός διμεθυλεστέρας που χρησιμοποιήθηκε ως ενεργό μεθυλένιο για την παρασκευή των υποκαταστατών παρουσιάζει αρκετά μεγάλη οξύτητα, γεγονός που διευκολύνει το σχηματισμό του καρβανιόντος του, το οποίο αντιδρά μέσω αντιδράσεων Claisen με τα κατάλληλα ενεργοποιημένα παράγωγα οξέων σχηματίζει το β,β' τρικαρβόνυλο σύστημα των επιθυμητών μορίων.

Το ρόλο του ενεργοποιημένου παραγωγού που παρουσιάζει ικανή δραστηριότητα ως προς το ανιόν του μηλονικού διμέθυλεστέρα, παίζει ο εστέρας του υποκατεστημένου ανθρανιλικού οξέος (N-Ph και N-CH₃) με το N-υδροξυβενζοτριάζολιο.

Η σύνθεση των ενεργών εστέρων πραγματοποιείται σε ένα στάδιο. Στο ακόλουθο σχήμα φαίνεται η σύνθεση του εστέρα του υποκατεστημένου ανθρανιλικού οξέος με το N-υδροξυβενζοτριάζολιο.



Σχήμα 7.3. Σύνθεση του εστέρα του υποκατεστημένου ανθρανιλικού οξέος με το N-υδροξυβενζοτρίαζόλιο.

Σε διάλυμα ισομοριακών ποσοτήτων του υποκατεστημένου ανθρανιλικού οξέος **21**, **22** και του N-υδροξυβενζοτρίαζολίου **17** σε άνυδρο τετραϋδροφουράνιο που ψύχεται στους 0 °C με παγόλουτρο, προστίθεται στάγδην διάλυμα δικυκλοεξυλοκαρβοδιιμιδίου (1.5 ισοδύναμα σε άνυδρο τετραϋδροφουράνιο. Το διάλυμα αναδεύεται για μια ώρα και έπειτα αφήνεται στους 3-5 °C για μια νύχτα ώστε να ολοκληρωθεί η αντίδραση. Η δυσδιάλυτη στο τετραϋδροφουράνιο δικυκλοεξυλουρία (DCCU) που σχηματίζεται διηθείται υπό κενό, εκπλένεται με μικρή ποσότητα τετραϋδροφουρανίου και απομακρύνεται. Σημειώνεται πως στα πειράματα χρησιμοποιήθηκε τόσο άνυδρο όσο και ένυδρο N-υδροξυβενζοτρίαζόλιο χωρίς ουσιαστική διαφορά στα αποτελέσματα.

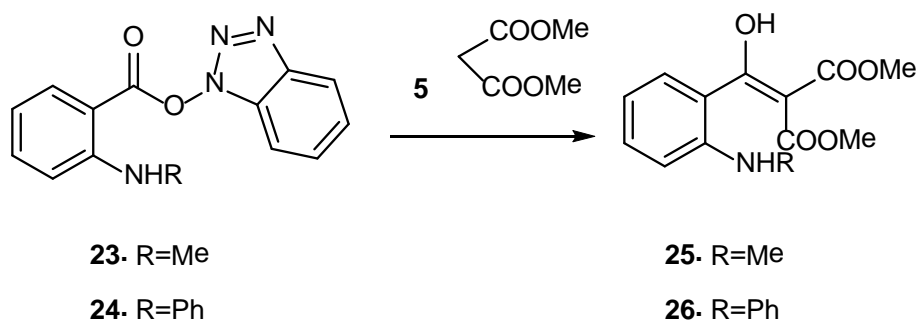
Το διήθημα, το οποίο περιέχει τον εστέρα **23**, **24** προστίθεται ως έχει σε διάλυμα του ανιόντος του μηλονικού διμέθυλεστέρα που παρασκευάζεται με προσθήκη μηλονικού διμέθυλεστέρα (2 ισοδύναμα) σε αναδευόμενο διάλυμα εναιωρήματος υδριδίου του νατρίου (2,5 ισοδύναμα) στους 0 °C.

Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται για 2.5 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου και ακολουθεί συμπύκνωση υπό ελαττωμένη πίεση μέχρι ξηρού. Το στερεό

προϊόν που σχηματίζεται διαλύεται σε νερό και εκπλένεται με διαιθυλαιθέρα. Η υδατική στιβάδα που παραλαμβάνεται οξινίζεται με αραιό υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (10%) και λαμβάνεται το N-υδροξυβενζοτριάζολιο ως λευκό στερεό, το οποίο διηθείται και εκπλένεται με διχλωρομεθάνιο.

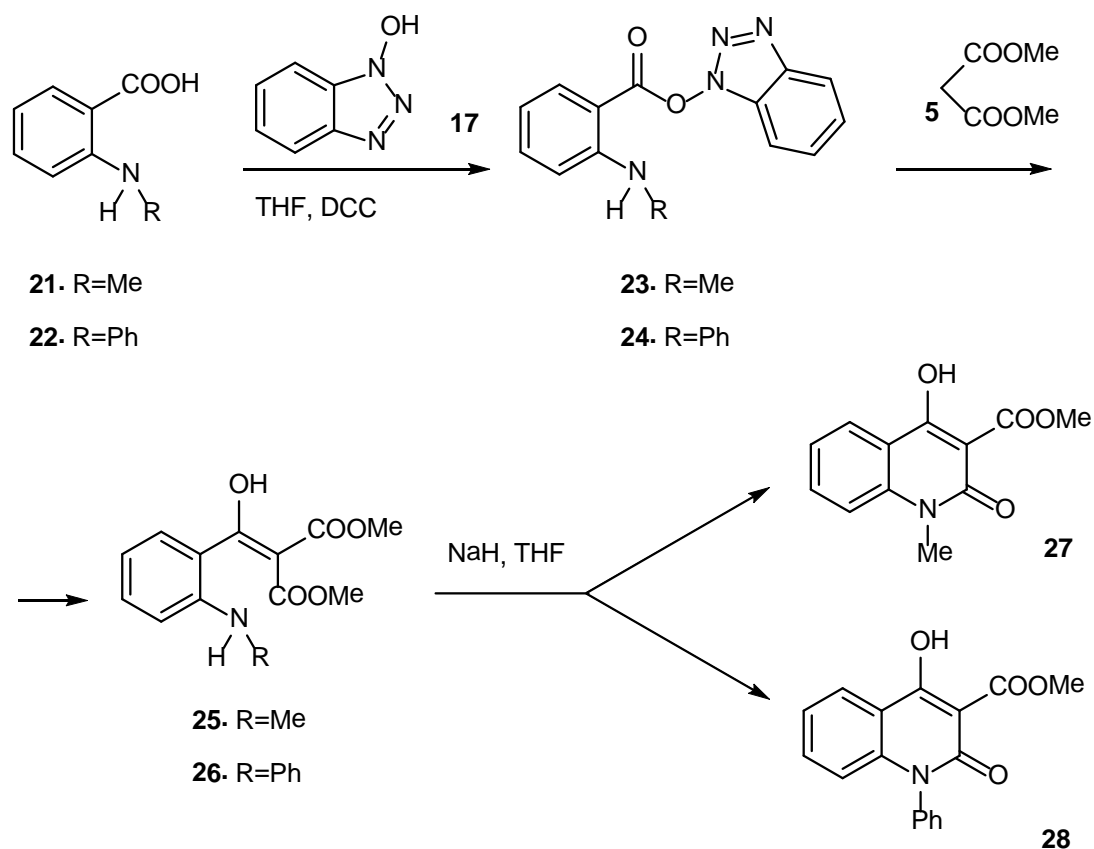
Το διήθημα το οποίο αποτελείται από το υδατικό διάλυμα και την ποσότητα του διχλωρομεθανίου που χρησιμοποιήθηκε για την έκπλυση διαχωρίστηκε και η υδατική στιβάδα εκχυλίστηκε με νέα ποσότητα διχλωρομεθανίου. Οι οργανικές στιβάδες ξηράθηκαν με θειικό νάτριο και συμπυκνώθηκαν υπό ελαττωμένη πίεση οπότε προέκυψαν τα προϊόντα **27** και **28** ως κομμωδή στερεά τα οποία παρελήφθησαν σε καθαρή στερεή μορφή με επεξεργασία με διχλωρομεθάνιο και πετρελαϊκό αιθέρα.

Στο ακόλουθο σχήμα φαίνεται η αντίδραση C-ακυλίωσης του εστέρα του N-υποκατεστημένου ανθρανιλικού οξέος με το N-υδροξυβενζοτριάζολιο με ενεργό μεθυλένιο τον μηλονικό διμεθυλεστέρα.



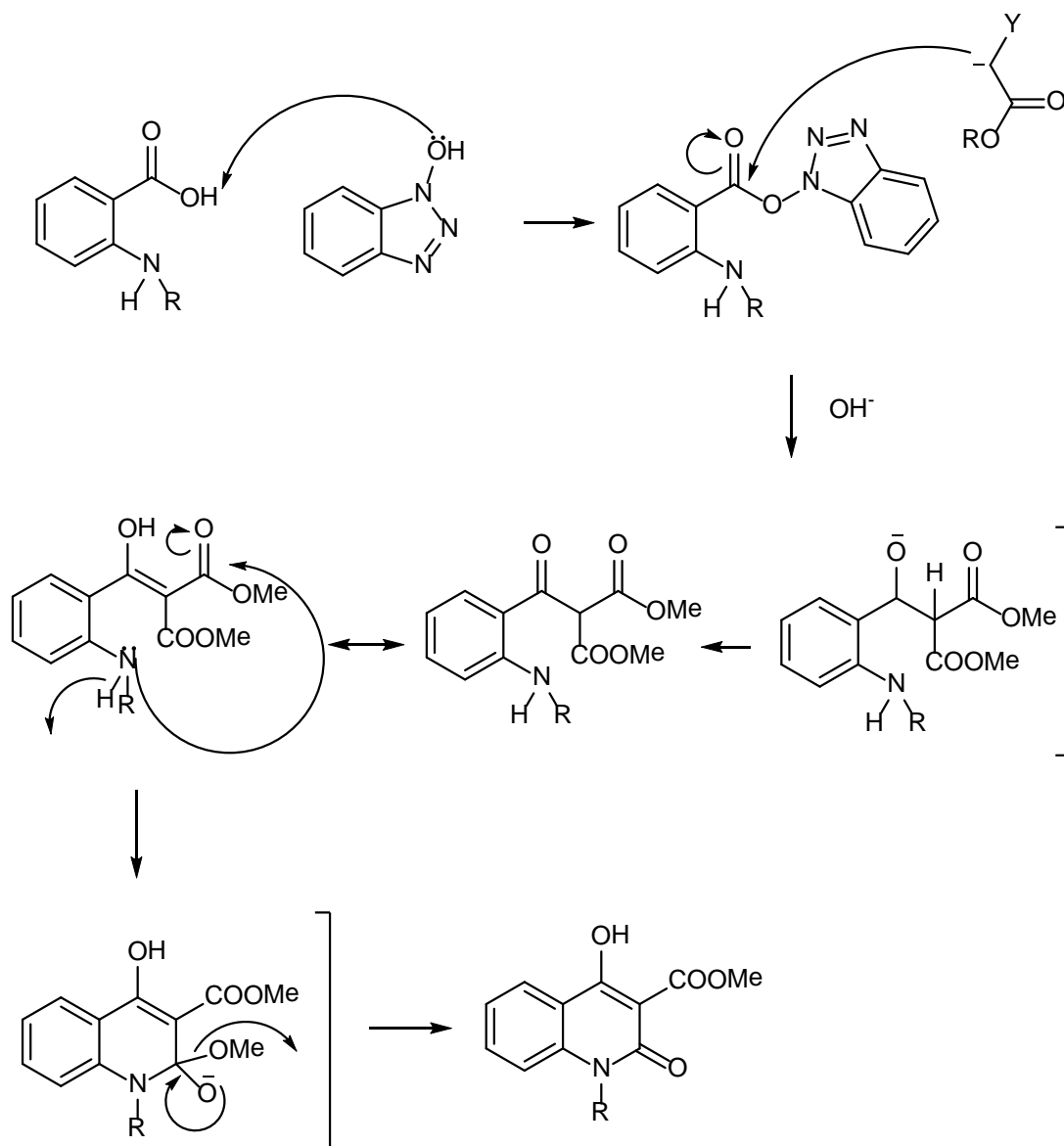
Σχήμα 7.4. Αντίδραση C-ακυλίωσης

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η γενική πορεία σύνθεσης των 3-υποκατεστημένων κινολινονών.



Σχήμα 7.5. Πορεία σύνθεσης 3-υποκατεστημένων κινολινονών.

Ο μηχανισμός της αντίδρασης C-ακυλίωσης περιλαμβάνει πυρηνόφιλη προσβολή του καρβονυλίου του εστέρα που έχει σχηματιστεί από το N-υποκατεστημένο ανθρανιλικό οξύ με το N-υδροξυβενζοτρίαζόλιο, **23**, **24**, από το ανιόν της ένωσης του ενεργού μεθυλενίου, (μηλονικού διμεθυλεστέρα). Στη συνέχεια με την αντίδραση κυκλοποίησης λαμβάνει χώρα ένας μοριακός μηχανισμός συμπύκνωσης όπου το ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων του αζώτου προσβάλλει το καρβονύλιο του εστέρα που έχει σχηματιστεί. Η κυκλοποίηση γίνεται αυθόρμητα λόγω των αλκαλικών συνθηκών της αντίδρασης της C-ακυλίωσης.



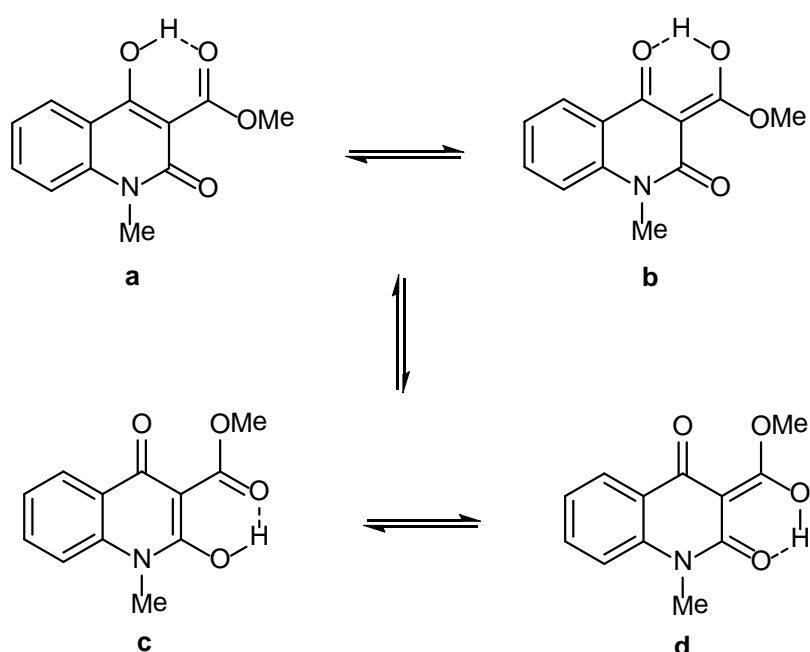
Σχήμα 7.6. Προτεινόμενος μηχανισμός C- ακυλίωσης.

Οι δομές που παρασκευάστηκαν επιβεβαιώθηκαν με στοιχειακή ανάλυση, φασματοσκοπία υπέρυθρου FT-IR και με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ¹H NMR και ¹³C NMR. Τα φασματοσκοπικά δεδομένα παρατίθενται στο πειραματικό μέρος της διατριβής.

Προκειμένου να μελετηθεί το αποτέλεσμα της σύμπλεξης των υποκαταστατών με τα μέταλλα αλλά και για να ληφθεί το μέγιστο δυνατό των πληροφοριών για τις δομές των υποκαταστατών για μετέπειτα θεωρητικούς υπολογισμούς

πραγματοποιήθηκαν ανακρυσταλλώσεις, παρήχθησαν κρύσταλλοι των μορίων N-μέθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυκινολινόνης 2, **27** και N-φαίνυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυκινολινόνης **28** και διεξήχθησαν κρυσταλλογραφικές αναλύσεις με ακτίνες X οι οποίες παρέχουν την πλήρη ταυτοποίηση της δομής και διάταξης των ατόμων στο χώρο. Όλα τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα δίδονται στο αντίστοιχο κεφάλαιο.

Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζεται η ενολική ταυτομέρεια της N-μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυκινολινόνης 2.

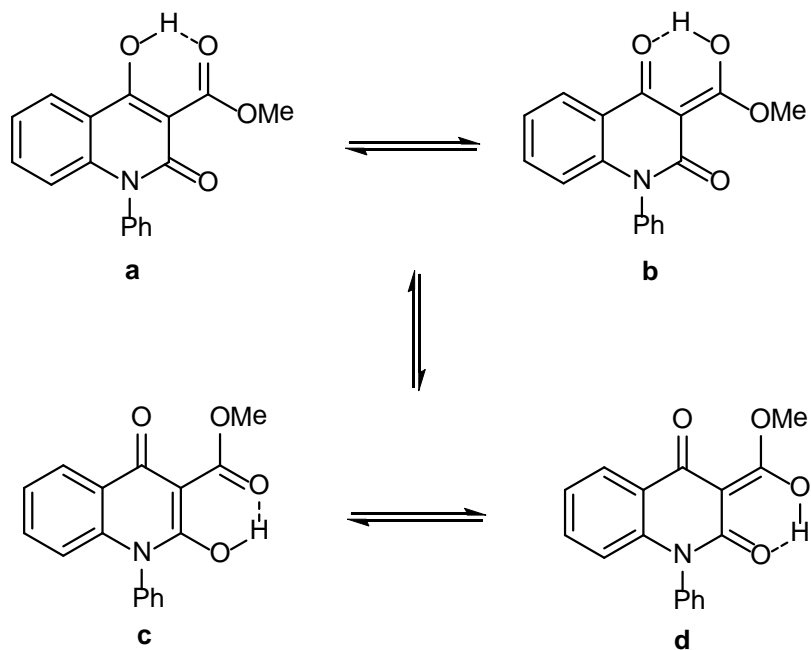


Σχήμα 7.7. Ενολική ταυτομέρεια της N-μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυκινολινόνης 2 (**27**).

Από τα δεδομένα της κρυσταλλογραφικής ανάλυσης της ένωσης **27** προέκυψε ότι σε στερεά φάση, επικρατέστερη είναι η δομή του a ταυτομερούς.

Ομοίως, η κρυσταλλογραφική ανάλυση της N-μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυκινολινόνης 2, **28** με ακτίνες Χ, απεκάλυψε ότι σε στερεά φάση, σταθερότερη είναι η α δομή.

Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζεται η ενολική ταυτομέρεια της ένωσης **28**.

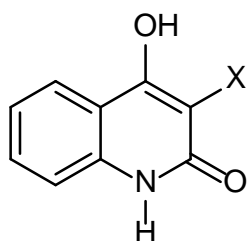


Σχήμα 7.8. Ενολική ταυτομέρεια της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυκινολινόνης 2 (**28**).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

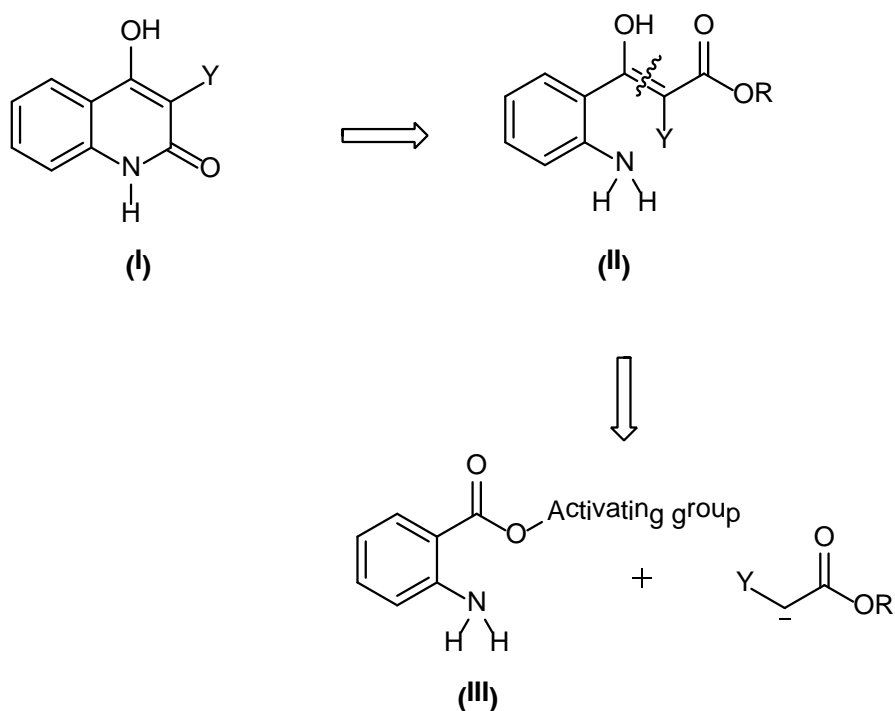
ΣΥΝΘΕΣΗ N-H ΚΙΝΟΛΙΝΟΝΩΝ ΧΩΡΙΣ ΝΑ ΓΙΝΕΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ N-H ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΝΙΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ.

Οι μέχρι τώρα μέθοδοι παρασκευής κινολινονών N-H εμπεριείχαν στάδιο προστασίας της ομάδας N-H του ανθρανιλικού οξέος και δύσκολες συνθήκες αντίδρασης με αντιδραστήρια που απαιτούσαν ειδικό χειρισμό. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας αναπτύχθηκε μια μέθοδος παρασκευής των N-H κινολινονών όπου παρακάμπτεται το στάδιο της προστασίας και οι δύσκολες συνθήκες αντίδρασης καθώς και η χρήση αντιδραστηρίων που απαιτούν ειδικό χειρισμό. Η μέθοδος αυτή βασίστηκε σε μέθοδο που χρησιμοποιείται για την παρασκευή κινολινικών μορίων υποκατεστημένων ανθρανιλικών οξέων με τις απαραίτητες τροποποιήσεις, δεδομένου ότι η πολικότητα των επιθυμητών μορίων λόγω της ομάδας N-H διαφέρει από εκείνη των N-υποκατεστημένων ενώσεων. Ο τρόπος αυτός παρασκευής κινολινονών N-H αποτελεί μια νέα μέθοδο παρασκευής για αυτά τα μόρια, τα προερχόμενα από το μη υποκατεστημένο ανθρανιλικό οξύ και πλεονέκτημά της αποτελεί το γεγονός ότι δεν χρειάζεται να γίνει προστασία της ομάδας N-H όπως αναφέρεται στις παρασκευές αυτών των μορίων στη βιβλιογραφία.



Σχήμα 8.1. N-H 4-υποκατεστημένες-3-υδροξυκινολινόνες 2.

Η ρετροσυνθετική ανάλυση του μορίου αυτού φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Βασικό δομικό συστατικό για την κατασκευή του κινολινικού δακτυλίου είναι το ανθρανιλικό οξύ και ο υποκαταστάτης της 3-θέσης καθορίζεται από το ενεργό μεθυλένιο που θα χρησιμοποιηθεί.



Σχήμα 8.2. Ρετροσυνθετική ανάλυση των N-H κινολινονών.

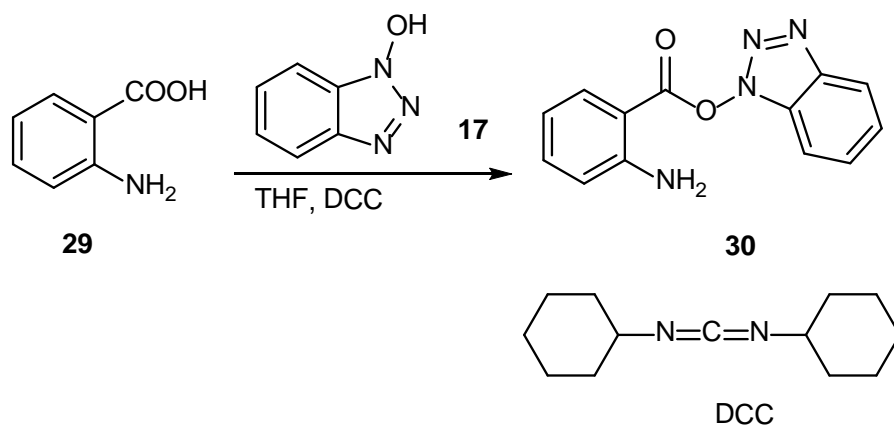
Οι ενώσεις ενεργού μεθυλενίου που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι μηλονικοί εστέρες που παρουσιάζουν αρκετά μεγάλη οξύτητα, γεγονός που διευκολύνει το σχηματισμό των καρβανιόντων τους, τα οποία μέσω αντιδράσεων Claisen αντιδρούν με τα κατάλληλα ενεργοποιημένα παράγωγα οξέων και σχηματίζουν το β,β'τρικαρβόνυλο σύστημα των επιθυμητών μορίων. Το ενεργοποιημένο παράγωγο που παρουσιάζει την απαιτούμενη δραστηριότητα για να αντιδράσει με τα ιόντα των μηλονικών εστέρων είναι ο εστέρας του ανθρανιλικού οξέος με το N-υδροξυβενζοτριάζολιο.

Όπως αναφέρθηκε στην αρχή, δε χρειάζεται προστασία της ομάδας N-H για τη συγκεκριμένη συνθετική πορεία.

Η σύνθεση του εστέρα του ανθρανιλικού οξέος με το N-υδροξυβενζοτριάζολιο πραγματοποιείται είναι διαδικασία πραγματοποιείται μέσω ενός σταδίου.

Σε διάλυμα ανθρανιλικού οξέος **29** (1 ισοδύναμο) και N-υδροξυβενζοτριάζολιου **17** (1 ισοδύναμο) σε άνυδρο τετραϋδροφουράνιο που ψύχεται στους 0°C με τη βοήθεια παγόλουτρου, προστίθεται στάγδην διάλυμα δικυκλοεξυλο καρβοδιιμιδίου (1.5 ισοδύναμο) σε άνυδρο τετραϋδροφουράνιο.

Το μίγμα αναδεύεται για μια ώρα και στη συνέχεια αφήνεται στους 3-5 °C σε ηρεμία για μια νύχτα, ώστε να ολοκληρωθεί η αντίδραση. Η δικυκλοεξυλουρία που σχηματίζεται, καταβυθίζεται ως λευκό στερεό, διηθείται υπό κενό και εκπλένεται με μικρή ποσότητα άνυδρου τετραϋδροφουρανίου.



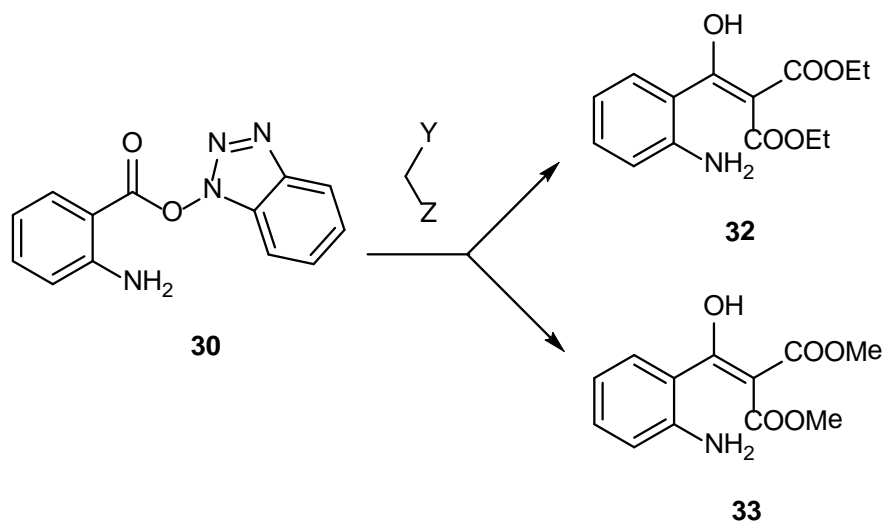
Σχήμα 8.3. Σύνθεση του εστέρα του ανθρανιλικού οξέος με το N-υδροξυβενζοτρίαζόλιο.

Ο εστέρας **30** που προκύπτει δεν απομονώνεται. Προστίθεται ως έχει το διήθημα της διαδικασίας που αναφέρθηκε προηγουμένως σε διάλυμα του ανιόντος του κατάλληλου κάθε φορά ενεργού μεθυλενίου σε βασικό περιβάλλον που δημιουργείται με την παρουσία υδριδίου του νατρίου.

Σε διάλυμα υδριδίου του νατρίου (2.5 ισοδύναμα) σε άνυδρο τετραϋδροφουράνιο που ψύχεται με τη βοήθεια παγόλουτρου στους 0°C, προστίθεται η κατάλληλη ένωση ενεργού μεθυλενίου (μηλονικός διαιθυλεστέρας **4**, μηλονικός διμεθυλεστέρας **5**) (2 ισοδύναμα) στους 0°C και το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε μια ώρα. Έπειτα προστίθεται το διήθημα της προηγούμενης διαδικασίας που περιέχει τον εστέρα **30** του ανθρανιλικού οξέος με το N-υδροξυβενζοτρίαζόλιο. Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται για 22 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια συμπυκνώνεται υπό ελαττωμένη πίεση μέχρι ξηρού οπότε σχηματίζεται κομμώδες στερεό το οποίο διαλύεται στην ελάχιστη δυνατή

ποσότητα νερού και εκπλένεται με διαιθυλαιθέρα. Η υδατική στιβάδα που παραλαμβάνεται οξινίζεται με υδατικό διάλυμα υδροχλωρίου (10%) σε παγόλουτρο, οπότε καταβυθίζεται ως λευκό στερεό το N-υδροξυβενζοτρίαζόλιο το οποίο διηθείται υπό κενό, εκπλένεται με χλωροφόρμιο και απομακρύνεται. Στη συνέχεια πραγματοποιείται διαχωρισμός των στιβάδων του διηθήματος που αποτελείται από το υδατικό διάλυμα και την ποσότητα του χλωροφορμίου που χρησιμοποιήθηκε για την έκπλυση του στερεού. Η υδατική στιβάδα εκπλύθηκε εκ νέου με νέα ποσότητα διχλωρομεθανίου και οι οργανικές στιβάδες ξηράθηκαν με άνυδρο θειϊκό νάτριο και συμπυκνώθηκαν υπό ελαττωμένη πίεση οπότε προέκυψαν τα προϊόντα **34**, **35** ως κομμώση στερεά και παρελήφθησαν σε καθαρή στερεή μορφή με κατεργασία με χλωροφόρμιο και πετρελαϊκό αιθέρα.

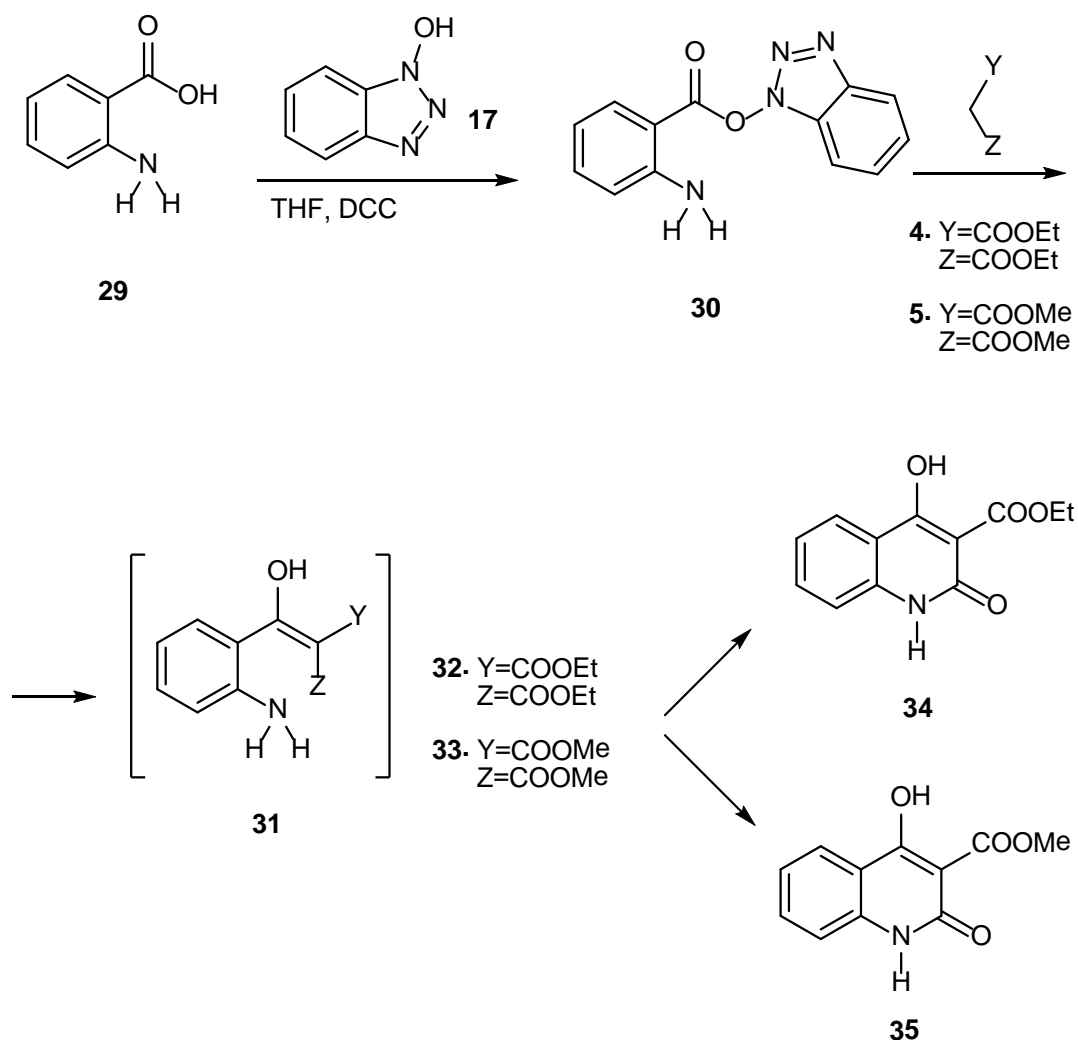
Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η αντίδραση C-ακυλίωσης του εστέρα του ανθρανιλικού οξέος με το N-υδροξυβενζοτρίαζόλιο με τις ενώσεις ενεργού μεθυλενίου.



Σχήμα 8.4. Αντίδραση C-ακυλίωσης

Οι συνθήκες της αντίδρασης είναι αρκετά αλκαλικές ώστε να γίνει κυκλοποίηση των παραγώγων **32**, **33** προς τα επιθυμητά παράγωγα **34** και **35**.

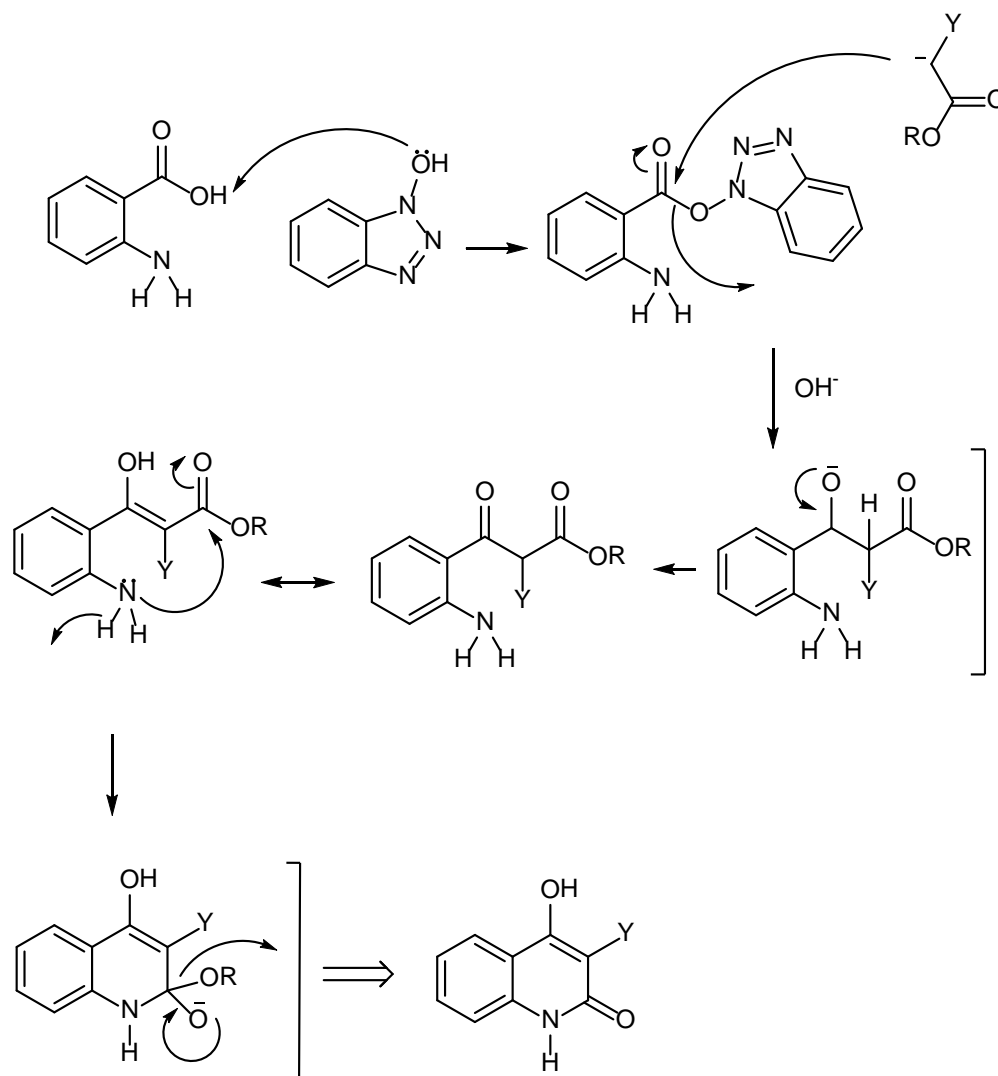
Η πορεία σύνθεσης των 3-υποκατεστημένων N-H κινολινονών φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα.



Σχήμα 8.5. Πορεία σύνθεσης των 3-υποκατεστημένων N-H κινολινονών

Ο μηχανισμός της C-ακυλίωσης περιλαμβάνει πυρηνόφιλη προσβολή του καρβονυλίου του εστέρα **30** που έχει σχηματιστεί από το μη υποκατεστημένο ανθρανιλικό οξύ και το N-υδροξυβενζοτρίαζόλιο, από το ανιόν της ένωσης ενεργού μεθυλενίου και στη συνέχεια με την αντίδραση κυκλοποίησης λαμβάνει χώρα ενδομοριακός μηχανισμός συμπύκνωσης κατά τον οποίο το ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων του αζώτου προσβάλλει το καρβonyλίο του εστέρα.

Στο ακόλουθο σχήμα φαίνεται ο προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης C-ακυλίωσης.



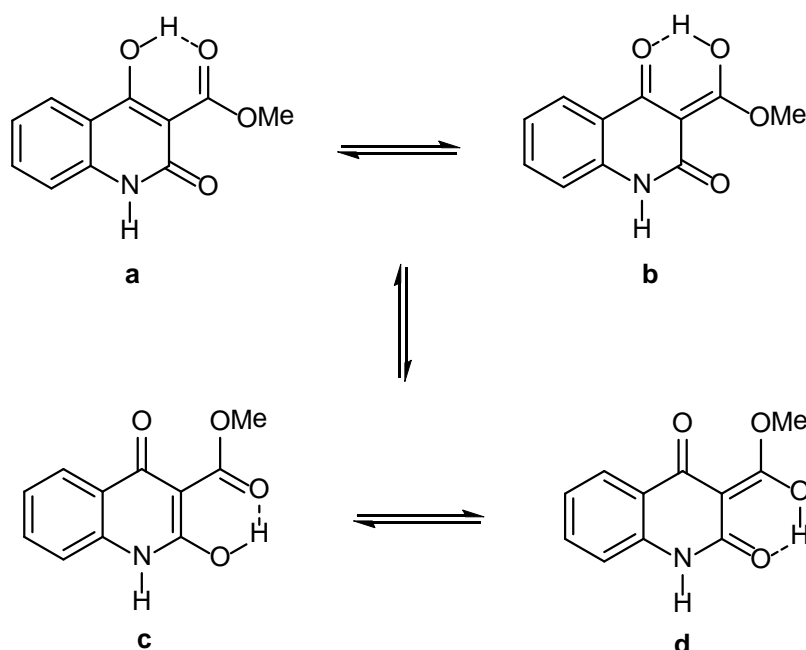
Σχήμα 8.6. Προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης C-ακυλίωσης.

Οι δομές που παρασκευάστηκαν επιβεβαιώθηκαν με στοιχειακή ανάλυση, φασματοσκοπία υπερύθρου FT-IR και με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ¹H NMR και ¹³C NMR. Τα φασματοσκοπικά δεδομένα παρατίθενται στο πειραματικό μέρος της διατριβής.

Για την N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη **2**, **35** διεξήχθη κρυσταλλογραφική ανάλυση με ακτίνες X η οποία παρέχει πλήρη ανάλυση και

ταυτοποίηση της δομής του μορίου και της διάταξης των ατόμων στο χώρο η οποία μπορεί να αποτελέσει τη βάση για θεωρητικούς υπολογισμούς. Όλα τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα δίδονται στο αντίστοιχο κεφάλαιο.

Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζεται η ενολική ταυτομέρεια. Η κρυσταλλογραφική ανάλυση απεκάλυψε πως, σε στερεά φάση επικρατέστερη είναι η δομή του a ταυτομερούς.



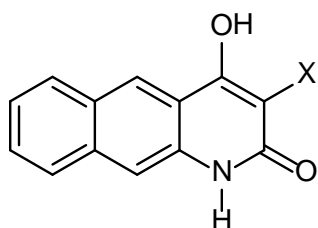
Σχήμα 8.7. Ενολική ταυτομέρεια της N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης 2

Ανακεφαλαιώνοντας, η νέα μέθοδος σύνθεσης N-H κινολινονών χωρίς να χρειαστεί προστασία της ομάδας N-H του ανθρανιλικού οξέος κρίθηκε απολύτως επιτυχής. Η παράκαμψη του σταδίου προστασίας της N-H ομάδας του ανθρανιλικού οξέος, οι ήπιες συνθήκες αντίδρασης, το χαμηλό κόστος αντιδραστηρίων και οι μικροί χρόνοι αντίδρασης φέρνουν την μέθοδο αυτή σε πλεονεκτική θέση στην παρασκευή αυτών των μορίων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

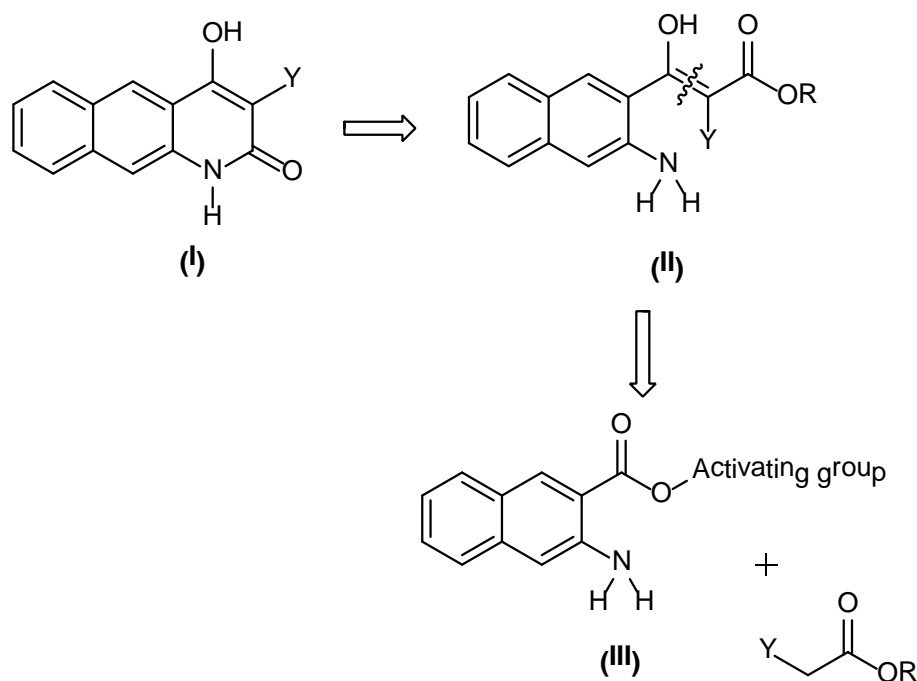
ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ, ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΒΕΝΖΟΚΙΝΟΛΙΝΟΝΩΝ ΜΕΣΩ ΤΟΥ ΕΣΤΕΡΑ ΤΟΥ 3-ΑΜΙΝΟ-2-ΝΑΦΘΟΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΜΕ ΤΟ Ν-ΥΔΡΟΞΥΒΕΝΖΟΤΡΙΑΖΟΛΙΟ.

Τα παράγωγα τα οποία παρασκευάστηκαν έχουν την γενική δομή που παρουσιάζεται στο ακόλουθο σχήμα.



Σχήμα 9.1. 3-υποκατεστημένες-4-υδροξυ βενζοκινολινόνες-2

Σύμφωνα με την πορεία αυτή ως βασικό δομικό συστατικό για την δημιουργία των μορίων αυτών χρησιμοποιήθηκε το 3-αμινο-2-ναφθοϊκό οξύ, ενώ δεν απαιτείται προστασία της ομάδας N-H. Η υποκατάσταση της 3-θέσης επιτυγχάνεται με την επιλογή κατάλληλης ένωσης ενεργού μεθυλενίου. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η ρετροσυνθετική προσέγγιση των τριπλών συμπυκνωμένων ετεροκυκλικών παραγώγων.



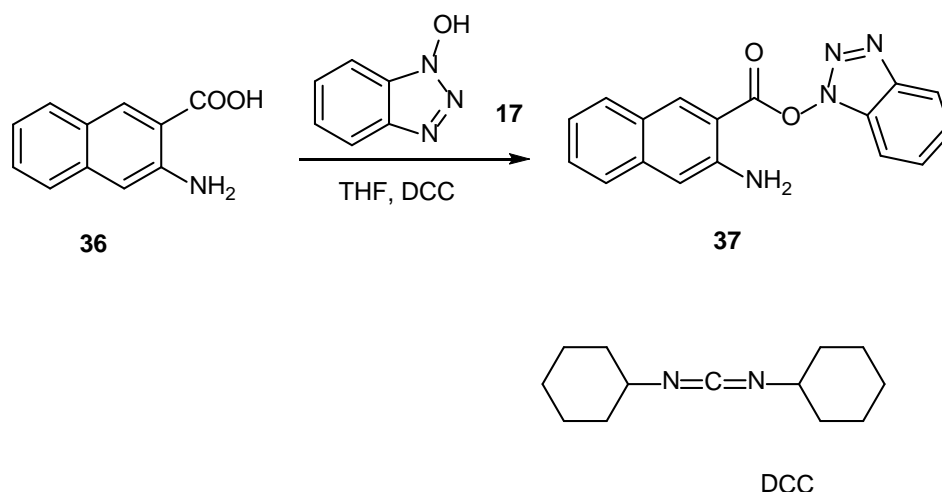
Σχήμα 9.2. Ρετροσυνθετική προσέγγιση των 3-υποκατεστημένων-4-υδροξυ βενζοκινολινονών-2

Οι ενώσεις ενεργού μεθυλενίου που χρησιμοποιήθηκαν για το σχηματισμό του C(2)-C(3) τμήματος του δακτυλίου ήταν οι μηλονικοί και οι β-κετο εστέρες. Τα μόρια αυτά, δεδομένου ότι παρουσιάζουν αρκετά μεγάλη οξύτητα σχηματίζουν εύκολα καρβανιόντα που στη συνέχεια μέσω αντιδράσεων τύπου Claisen με κατάλληλα ενεργοποιημένα παράγωγα οξέων οδηγούν στο σχηματισμό του β.β'-τρικαρβόνυλο σύστημα των επιθυμητών μορίων.

Το ενεργοποιημένο παράγωγο το οποίο παρουσιάζει ικανή δραστηριότητα και αντιδρά με τα ανιόντα μηλονικών και β-κετο εστέρων ώστε να σχηματιστεί ο κουμαρινικός δακτύλιος είναι ο εστέρας που σχηματίζεται από το 3-αμινο-2-ναφθοϊκό οξύ **36** και το N-υδροξυβενζοτριαζόλιο **17**. Παρασκευάζεται με εστεροποίηση του 3-αμινο-2-ναφθοϊκού οξέος με το N-υδροξυβενζοτριαζόλιο παρουσία δικυκλοεξυλοκαρβοδιιμιδίου. Σε διάλυμα ισομοριακών ποσοτήτων 3-αμινο-2-ναφθοϊκού οξέος και N-υδροξυβενζοτριαζολίου σε άνυδρο τετραϋδροφουράνιο προστίθεται στάγδην με πολύ αργό ρυθμό διάλυμα δικυκλοεξυλοκαρβοδιιμιδίου (1 ισοδύναμο) σε άνυδρο τετραϋδροφουράνιο. Το σύστημα ψύχεται στους 0°C με τη βοήθεια παγόλουτρου καθ' όλη τη διάρκεια

της προσθήκης. Στη συνέχεια το μίγμα αναδεύεται στους 0°C και αφήνεται σε ηρεμία στους 3-5 °C για μια νύχτα ώστε να ολοκληρωθεί η αντίδραση. Η δυσδιάλυτη στο τετραϋδροφουράνιο δικυκλοεξυλοουρία που σχηματίζεται διηθείται υπό κενό, εκπλένεται με μικρή ποσότητα άνυδρου τετραϋδροφουρανίου και απομακρύνεται. Στο διήθημα περιέχεται ο εστέρας του 3-αμινο-2-ναφθοϊκού οξέος με το N-υδροξυβενζοτρίαζόλιο.

Η σύνθεση των ενεργών εστέρων πραγματοποιείται σε ένα στάδιο. Στο ακόλουθο σχήμα φαίνεται η σύνθεση του εστέρα **37** του 3-αμινο-2-ναφθοϊκού οξέος με το N-υδροξυβενζοτρίαζόλιο.



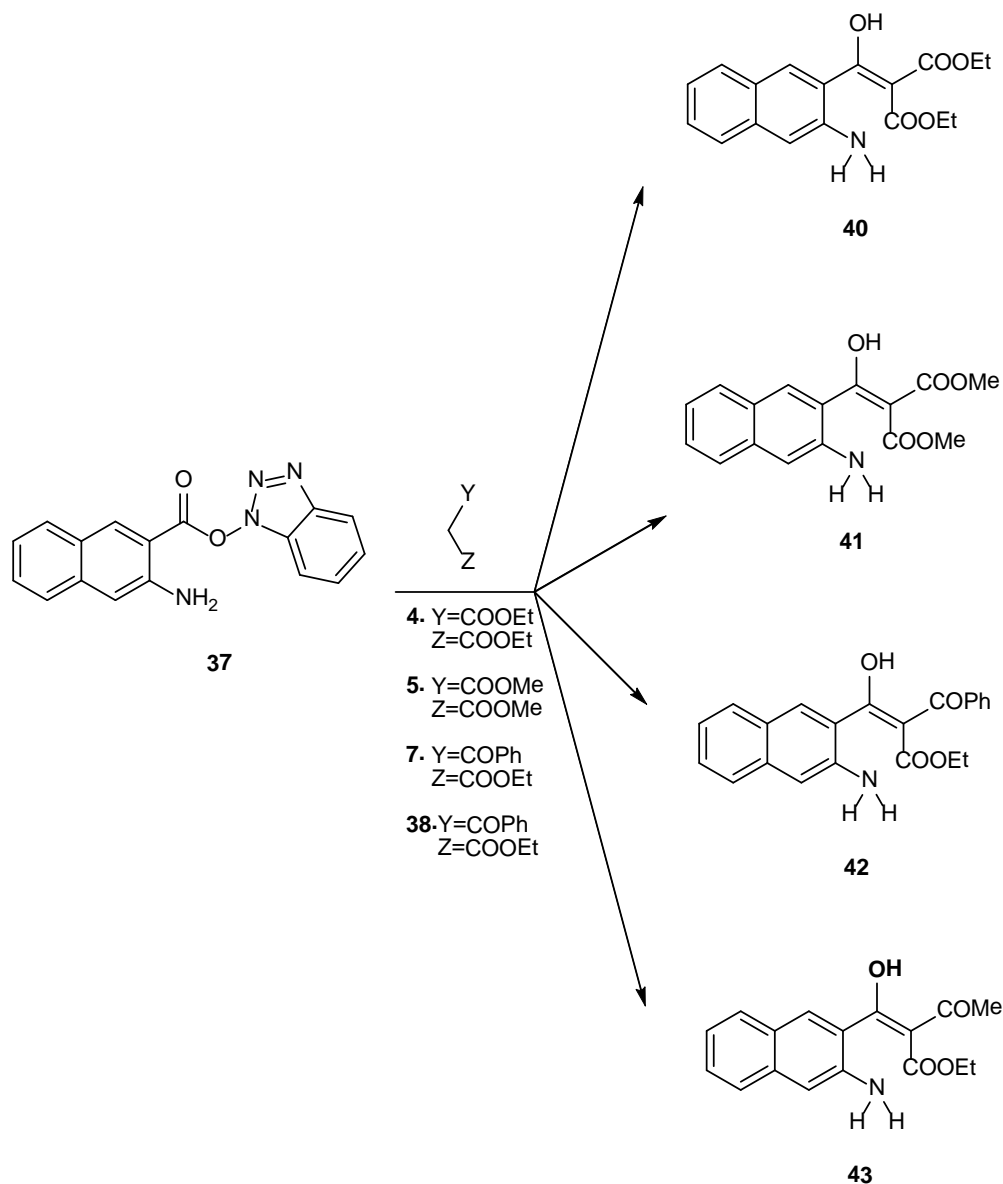
Σχήμα 9.3. Σύνθεση του εστέρα **37** του 3-αμινο-2-ναφθοϊκού οξέος με το N-υδροξυβενζοτρίαζόλιο.

Το διήθημα, το οποίο περιέχει τον εστέρα **37** προστίθεται ως έχει σε διάλυμα του ανιόντος του κατάλληλου ενεργού μεθυλενίου (μηλονικός διαιθυλεστέρας, μηλονικός διμεθυλεστέρας, κυανοξικός μεθυλεστέρας, βενζοϋλοξικός αιθυλεστέρας) που παρασκευάζεται με προσθήκη του ενεργού μεθυλενίου (2 ισοδύναμα) σε αναδευόμενο διάλυμα εναιωρήματος υδριδίου του νατρίου (2 ισοδύναμα) στους 0 °C.

Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου και έπειτα συμπυκνώνεται υπό ελαττωμένη πίεση μέχρι ξηρού. Το κομμώδες

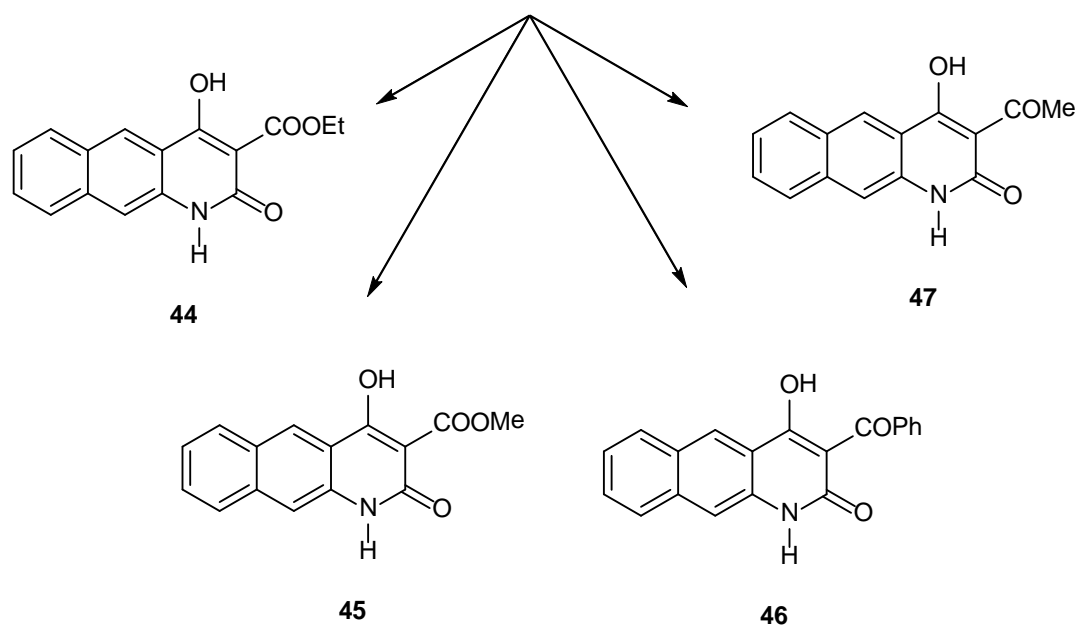
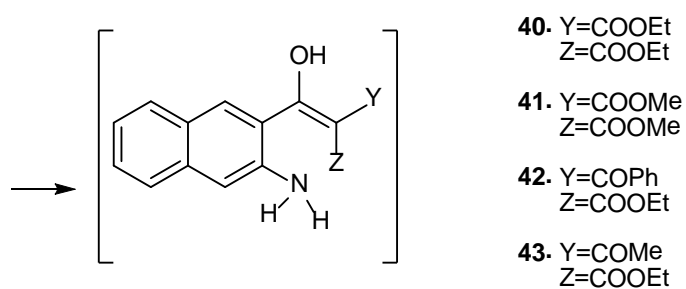
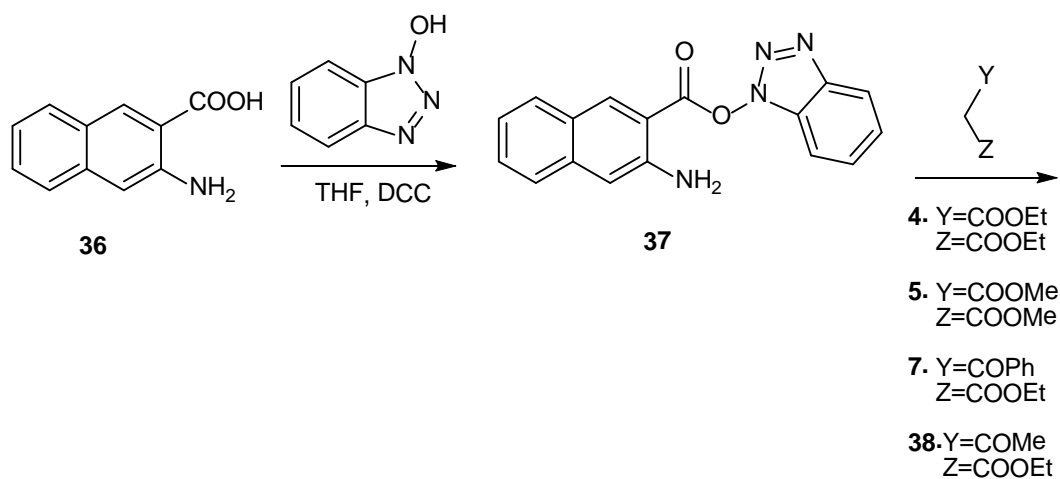
στερεό που σχηματίζεται διαλύεται σε νερό και εκπλένεται με διαιθυλαιθέρα. Συλλέγεται η υδατική στιβάδα, οξινίζεται με υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 10% σε παγόλουτρο οπότε καταβυθίζεται το N-υδροξυβενζοτρίαζόλιο ως λευκό στερεό. Το στερεό εκπλένεται με μίγμα διχλωρομεθανίου-χλωροφορμίου (1:1) και απομακρύνεται. Συλλέγεται η οργανική στιβάδα και η υδατική εκχυλίζεται εκ νέου με νέα ποσότητα μίγματος διχλωρομεθανίου χλωροφορμίου. Οι οργανικές στιβάδες ξηραίνονται με άνυδρο Na_2SO_4 και ακολουθεί συμπύκνωση σε rotary οπότε προκύπτουν τα προϊόντα **44** και **45** σε καθαρή στερεή μορφή και τα προϊόντα **46** και **47** σε ελαιώδη μορφή και με επεξεργασία με μίγμα διχλωρομεθανίου, χλωροφορμίου και πετρελαϊκού αιθέρα καταβυθίζονται κρύσταλλοι των προϊόντων.

Στο ακόλουθο σχήμα φαίνεται η αντίδραση C-ακυλίωσης του εστέρα του 3-αμινο-2-ναφθοϊκού οξέος με το N-υδροξυβενζοτρίαζόλιο.



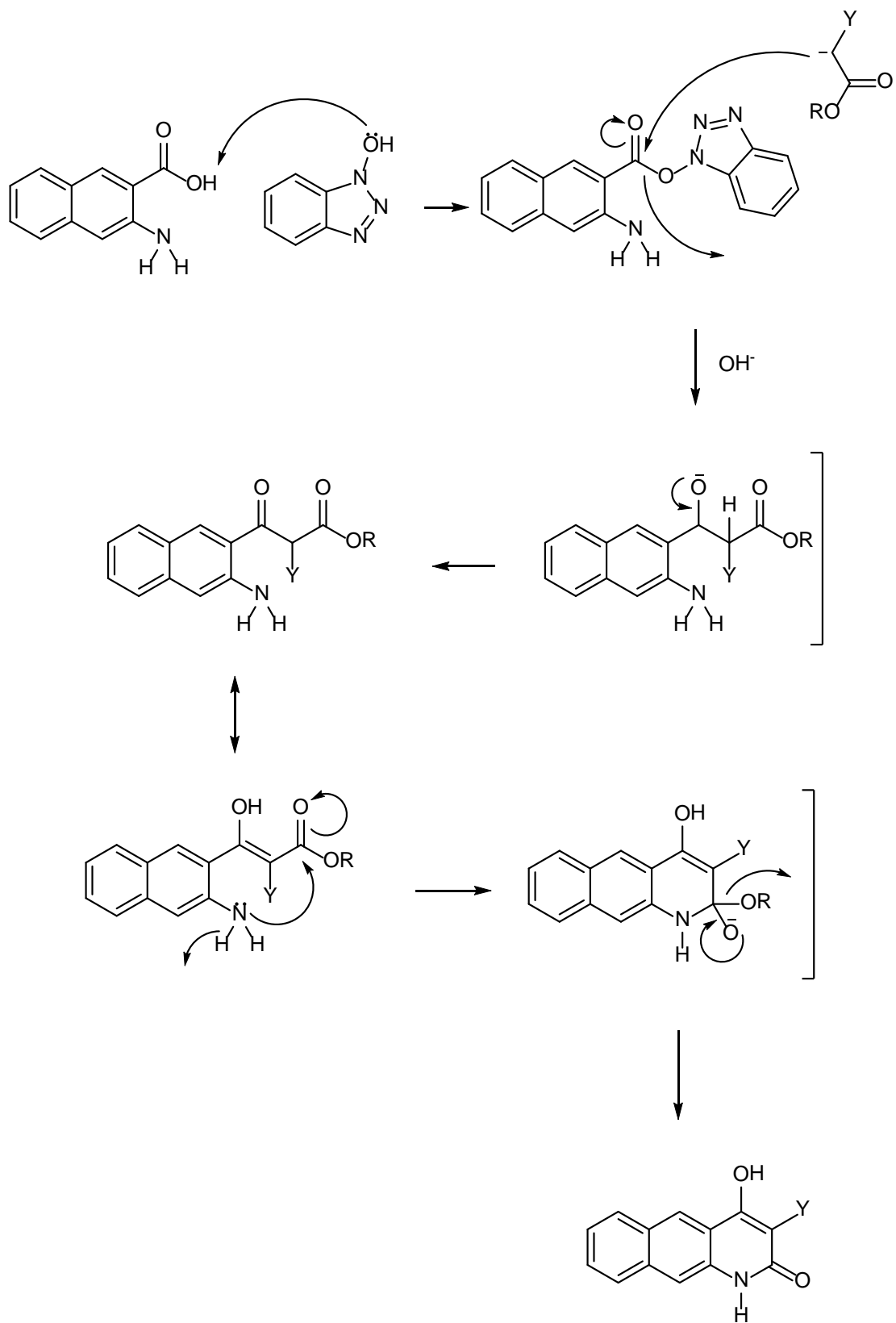
Σχήμα 9.4. Αντίδραση C-ακυλίωσης του εστέρα του 3-αμινο-2-ναφθοϊκού οξέος με το N-υδροξυβενζοτρίαζόλιο.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η γενική πορεία σύνθεσης των 3-υποκατεστημένων τριπλών συμπυκνωμένων ετεροκυκλικών παραγώγων.



Σχήμα 9.5. Πορεία σύνθεσης 3-υποκατεστημένων τριπλών υποκατεστημένων ετεροκυκλικών παραγώγων.

Ο μηχανισμός της αντίδρασης C-ακυλίωσης περιλαμβάνει πυρηνόφιλη προσβολή του καρβονυλίου του εστέρα του 3-αμινο-2-ναφθοϊκού οξέος με το N-υδροξυβενζοτρίαζόλιο από το ανιόν της ένωσης του ενεργού μεθυλενίου. Στη συνέχεια με την αντίδραση κυκλοποίησης λαμβάνει χώρα ένας μοριακός μηχανισμός συμπύκνωσης όπου το ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων του αζώτου προσβάλλει το καρβοξύλιο του εστέρα. Η κυκλοποίηση γίνεται αυθόρμητα λόγω των αλκαλικών συνθηκών της αντίδρασης της C-ακυλίωσης.



Σχήμα 9.6. Προτεινόμενος μηχανισμός C- ακυλίωσης.

Οι δομές που παρασκευάστηκαν επιβεβαιώθηκαν με φασματοσκοπία υπερύθρου FT-IR και με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού NMR. Τα φασματοσκοπικά δεδομένα παρατίθενται στο πειραματικό μέρος της διατριβής.

Ανακεφαλαιώνοντας, η μέθοδος σύνθεσης των τριπλών υποκατεστημένων ετεροκυκλικών ενώσεων χρησιμοποιώντας τον εστέρα με N-υδροξυβενζοτρίαζόλιο του 3-αμινο-2-ναφθοϊκού οξέος κρίθηκε απόλυτα επιτυχής. Το γεγονός ότι δεν απαιτείται προστασία της N-H ομάδας του 3-αμινο-2-ναφθοϊκού οξέος ώστε να παρασκευαστούν τα επιθυμητά προϊόντα, οι ήπιες συνθήκες, οι μικροί χρόνοι αντίδρασης και οι καλές αποδόσεις αποτελούν βασικά χαρακτηριστικά της και την φέρνουν σε πλεονεκτική θέση στη χημεία των ενώσεων της κατηγορίας αυτής.

ΣΥΝΘΕΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ-ΔΙΑΛΥΤΕΣ

Στην προσπάθεια να βελτιστοποιηθούν οι αποδόσεις των αντιδράσεων και να ελαχιστοποιηθεί η πιθανότητα εμφάνισης παραπροϊόντων χρησιμοποιήθηκαν χημικώς καθαρές πρώτες ύλες και άνυδροι διαλύτες, ωστόσο στην πλειονότητά τους οι αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν δεν επηρεάζονται από τη χρήση εμπορικώς διαθέσιμων διαλυτών εκτός ίσως του ότι εμφανίζουν ελάχιστα μειωμένες αποδόσεις.

Οι πειραματικές διαδικασίες σύνθεσης των οργανικών μορίων διεξήχθησαν σε άνυδρες συνθήκες. Για το λόγο αυτό, ο διαλύτης στον οποίο πραγματοποιήθηκε η σύνθεση, το τετραϋδροφουράνιο (THF), ξηράνθηκε με βρασμό και στη συνέχεια απόσταξη παρουσία μεταλλικού νατρίου.

Το N-υδροξυβενζοτριάζολιο που χρησιμοποιήθηκε στη σύνθεση ορισμένων υποκαταστατών ήταν άνυδρο, ωστόσο εξίσου καλά αποτελέσματα έδωσε και το ένυδρο με ελάχιστα μόνο μειωμένη απόδοση της αντίδρασης.

ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Τα σημεία τήξης μετρήθηκαν σε συσκευή Gallenkamp MFB-595.

Τα φάσματα υπερύθρου (IR) μετρήθηκαν με φασματοφωτόμετρο FTIR Jasco 4200.

Τα φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) μετρήθηκαν με φασματόμετρο Varian Gemini-2000 300MHz. Οι τιμές των χημικών μετατοπίσεων εκφράζονται σε ppm και οι τιμές των σταθερών σύζευξης δίνονται σε Hz. Η πολλαπλότητα των σημάτων των πρωτονίων αναφέρεται ως s: απλό, d: διπλό, t: τριπλό, q: τετραπλό, m: πολλαπλό, br: ευρύ.

Οι μαγνητικές επιδεκτικότητες μετρήθηκαν με μαγνητικό ζυγό (μέθοδος Gouy) στο Τμήμα Χημείας του ΕΚΠΑ.

Οι κρυσταλλογραφικές αναλύσεις διεξήχθησαν στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου του Loughborough σε όργανα Bruker APEX II και Synergy, Dualflex, AtlasS2 diffractometer.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΟΥΣ

Στο κεφάλαιο αυτό αναφέρονται οι μέθοδοι σύνθεσης και τα πειραματικά δεδομένα των υποκαταστατών των υπερμοριακών και μεταλλουπερμοριακών δομών που παρασκευάστηκαν, καθώς επίσης και άλλων ενώσεων οι οποίες θα μπορούσαν να αποτελέσουν επίσης, λόγω δομής, κατάλληλα μόρια για τον σχηματισμό υπερμορίων.

Το κοινό χαρακτηριστικό όλων αυτών των ενώσεων είναι το τρικαρβόνυλο ή δικαρβόνυλο σύστημα που περιέχουν στο μόριό τους, δηλαδή η παρουσία ατόμων Ο δοτών ηλεκτρονίων τα οποία παρέχουν ηλεκτρόνια στα μεταλλα σχηματίζοντας έτσι ενώσεις συναρμογής και επί πλέον έχουν κατάλληλη δομή ώστε να αναπτύσσονται τέτοιες αλληλεπιδράσεις ώστε να σχηματίζονται υπερμόρια.

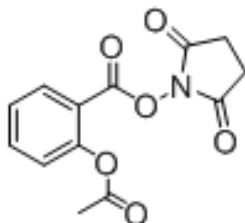
ΝΕΑ ΜΕΘΟΔΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΟΥΜΑΡΙΝΩΝ: ΣΥΝΘΕΣΗ 3-ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΩΝ -4- ΥΔΡΟΞΥΚΟΥΜΑΡΙΝΩΝ ΜΕΣΩ ΤΟΥ Ν-ΥΔΡΟΞΥ ΗΛΕΚΤΡΙΜΙΔΕΣΤΕΡΑ ΤΟΥ ΑΚΕΤΥΛΟΣΑΛΙΚΥΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ [121]

Γενική μέθοδος σύνθεσης του Ν-υδροξυ ηλεκτριμιδεστέρα του ακετυλοσαλικυλικού οξέος (3)

Σε σφαιρική φιάλη υπό ατμόσφαιρα αζώτου προστίθενται 10 mmol (1.8 g) Ο-ακετυλοσαλικυλικού οξέος (1) και 10 mmol Ν-υδροξυηλεκτριμιδίου (1.16 g) σε άνυδρο τετραυδροφουράνιο (11.5 mL). Το διάλυμα ψύχεται σε παγόλουτρο και προστίθεται στάγδην διάλυμα δικυκλοεξυλοκαρβοδιιμιδίου 12 mmol (2.47 g) σε 8.5 mL τετραυδροφουρανίου. Το διάλυμα αναδεύεται στους 0 °C για 2 ώρες και το εναιώρημα που προκύπτει τοποθετείται στο ψυγείο στους 3-5 °C για 24 ώρες. Το παραγόμενο στερεό (δικυκλοεξυλουρία) διηθείται υπό κενό και το διήθημα συμπυκνώνεται υπό ελαττωμένη πίεση και ξηραίνεται υπό

κενό οπότε και απομονώνεται ο παραγόμενος N-υδροξυηλεκτρίμιδο εστέρας του Ο-ακετυλοσαλικυλικού οξέος (3) υπό μορφή λευκού στερεού.

N-Υδροξυ-ηλεκτρίμιδεστέρας του ακετυλοσαλικυλικού οξέος (3)



Απόδοση 2.4g, 87%, σ.τ.80 °C (βιβλ. σ.τ. 87-89 °C [58 master] ¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ 2.28 (s, 3H, COCH₃), 2.88 (s, 4H,COCH₂CH₂CO), 7.39-7.42 (d, 1H, aromatic protons), 7.54 (pt, 1H, aromatic protons), 7.85 (pt, 1H, aromatic protons), 8.07-8.11 (d, 1H, aromatic protons).

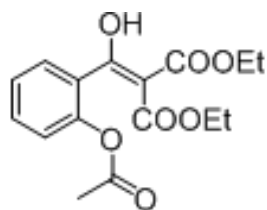
Αρκετά συχνά ο εστέρας του ακετυλοσαλικυλικού οξέος προκύπτει ως κομμιώδες στερεό και ανακρυσταλλώνεται διαλυόμενος στην ελάχιστη ποσότητα διχλωρομεθανίου και με προσθήκη στάγδην πετρελαικού αιθέρα και διαιθυλαιθέρα μέχρι να εμφανιστεί ελαφρό θόλωμα στο διάλυμα. Το μείγμα πωματίζεται και παραμένει στους 3-5 °C έως ότου σχηματιστούν οι κρύσταλλοι του προϊόντος. Εναλλάκτικα, μπορούμε απλώς να μετατρέψουμε το κομμιώδες στερεό σε εύκολα διαχειρίσιμο στερεό αλλά όχι σε κρυστάλλους με προσθήκη μικρής ποσότητας διχλωρομεθανίου ώστε η μεγαλύτερη ποσότητα του κομμιώδους στερεού να μην διαλυθεί και ούτε καν να καλυφθεί και μερικών σταγόνων διαιθυλαιθέρα και πετρελαικού αιθέρα. Η φιάλη πωματίζεται και το μίγμα αφήνεται στους 3-5 °C έως ότου το κομμιώδες στερεό να μετασχηματιστεί σε πλάκα σκληρού στερεού το οποίο στη συνέχεια θρυματίζεται αποκολλάται από τα τοιχώματα της φιάλης και παραλαμβάνεται με διήθηση. Η διαδικασία αλλαγής της μορφής του εστέρα ούτως ώστε αυτός να καταστεί ευκολότερα διαχειρίσιμος συνήθως διαρκεί από λίγες ώρες ως μια ή δύο ημέρες, όμως είναι δυνατό να διαρκέσει και περισσότερο. Έχει παρατηρηθεί πως ο χρόνος που χρειάζεται σχετίζεται άμεσα με την ταχύτητα με την οποία προστίθεται οι σταγόνες του διαλύματος

δικυκλοεξυλοκαρβοδιιμιδίου σε THF και ότι όσο πιο αργά προστίθενται, τόσο μικρότερος είναι ο χρόνος αλλαγής της μορφής του N-υδροξυηλεκτριμιδοεστέρας του ακετυλοσαλικυλικού οξέος.

Γενική μέθοδος αντίδρασης C-ακυλίωσης του N-υδροξυηλεκτριμιδεστέρα του ακετυλοσαλικυλικού οξέος με ενώσεις ενεργού μεθυλενίου.

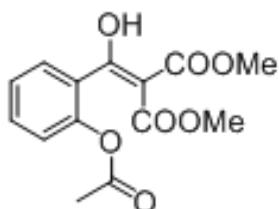
Σε σφαιρική φιάλη υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου προστίθενται 20 mmol (0.8g) υδριδίου του νατρίου (60% εναιώρημα σε λάδι) σε 65 ml άνυδρου τετραϋδροφουρανίου στους 0 °C και το διάλυμα αναδεύεται για 10-15 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια προστίθεται η κατάλληλη ένωση ενεργού μεθυλενίου (μηλονικός διαιθυλεστέρας, μηλονικός διμεθυλεστέρας, κυανοξικός μεθυλεστέρας, βενζοϋλοξικός αιθυλεστέρας) (20 mmol) στους 0 °C και το διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για μια ώρα. Κατόπιν προστίθεται ο N-υδροξυηλεκτριμιδεστέρας του ακετυλοσαλικυλικού οξέος (10 mmol) και το διάλυμα που προκύπτει αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για δύο ώρες. Ακολουθεί συμπίκνωση υπό ελαττωμένη πίεση μέχρι ξηρού οπότε προκύπτει κομμωίδες στερεό το οποίο διαλύεται σε νερό (10 ml) και εκπλένεται με διαιθυλαιθέρα (10 ml). Παραλαμβάνεται η υδατική στιβάδα και οξινίζεται με αραιό υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (10%) σε παγόλουτρο. οπότε προκύπτει ελαιώδες μίγμα το οποίο εκχυλίζεται με διχλωρομεθάνιο (3x15 ml). Η οργανική στιβάδα ξηραίνεται με θειικό νάτριο, συμπυκνώνεται υπό ελαττωμένη πίεση και ξηραίνεται υπό κενό. Παραλαμβάνεται τότε ένα ελαιώδες παράγωγο η δομή του οποίου εξαρτάται από το ενεργό μεθυλένιο που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του.

[(2-Ακετυλο)φαινυλο]υδροξυμεθυλιδενo]μηλονικός διαιθυλεστέρας (9)



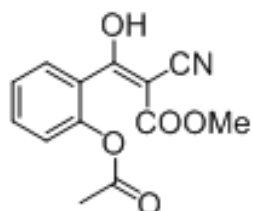
Σύμφωνα με τη γενική μέθοδο παρασκευής, χρησιμοποιώντας ως ένωση ενεργού μεθυλενίου μηλονικό διαιθυλεστέρα **(4)**, το εν λόγω προϊόν **9** παραλαμβάνεται σε ελαιώδη μορφή.

[(2-Ακετυλο)φαινυλο]υδροξυμεθυλιδενο]μηλονικός διμεθυλεστέρας (10)



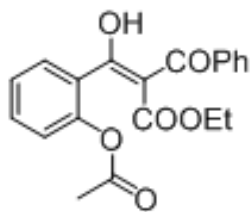
Σύμφωνα με τη γενική μέθοδο παρασκευής, χρησιμοποιώντας ως ένωση ενεργού μεθυλενίου μηλονικό διμεθυλεστέρα **(5)** το προϊόν **10** παραλαμβάνεται σε ελαιώδη μορφή.

[(2-Ακετυλο)φαινυλο]υδροξυμεθυλιδενο]κυανοξικός μεθυλεστέρας (11)



Σύμφωνα με τη γενική μέθοδο παρασκευής, χρησιμοποιώντας ως ένωση ενεργού μεθυλενίου τον κυανοξικό μεθυλεστέρα **(6)** το προϊόν **11** παραλαμβάνεται σε ελαιώδη μορφή.

[(2-Ακετυλο)φαινυλο]υδροξυμεθυλιδενο] βενζοϋλοξικός αιθυλεστέρας (12)



Σύμφωνα με τη γενική μέθοδο παρασκευής, χρησιμοποιώντας ως ένωση ενεργού μεθυλενίου τον βενζοϋλοξικό αιθυλεστέρα (**7**) το προϊόν **12** παραλαμβάνεται σε ελαιώδη μορφή.

Γενική μέθοδος παρασκευής 3-υποκατεστημένων-κουμαρινών

Τα τελικά προϊόντα σχηματίζονται και παραλαμβάνονται σε στερεή μορφή ακολουθώντας τις μεθόδους Α ή Β [121].

Μέθοδος Α.

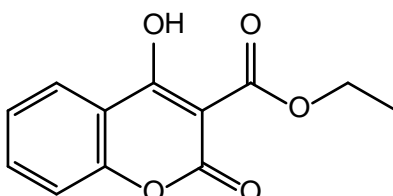
Το προϊόν της C-ακυλίωσης (10 mmol) προστίθεται σε διάλυμα αιθανολικού νατρίου που δημιουργείται με προσθήκη μεταλλικού νατρίου (0.46 g, 20 mmol) σε απόλυτη αιθανόλη και το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται για 24 ώρες. Ακολουθεί εξάτμιση υπό ελαττωμένη πίεση και το κομμωδες υπόλειμμα διαλύεται στην ελάχιστη ποσότητα νερού και εκπλένεται με διαιθυλαιθέρα. Η υδατική στιβάδα οξινίζεται με αραιό υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (10%) στους 0 °C οπότε παραλαμβάνονται οι κουμαρίνες ως στερεά προϊόντα.

Μέθοδος Β.

Το προϊόν της C-ακυλίωσης (10 mmol) διαλύεται σε άνυδρη μεθανόλη (20 ml) και υφίσταται κατεργασία με αραιό υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (10%, 20 ml) για 48 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος οπότε προκύπτει κομμωδες στερεό. Ακολουθεί εκχύλιση με διχλωρομεθάνιο (3x15 ml). Η οργανική στιβάδα ξηραίνεται με θειικό νάτριο, συμπυκνώνεται υπό

ελαττωμένη πίεση και ξηραίνεται υπό κενό οπότε παραλαμβάνονται τα επιθυμητά προϊόντα.

3-αιθοξυκαρβονυλο-4-υδροξυκουμαρίνη (13)



Σύμφωνα με τη γενική μέθοδο παρασκευής, χρησιμοποιώντας μηλονικό διαιθυλεστέρα (**4**) ως ένωση ενεργού μεθυλενίου και με εφαρμογή της μεθόδου Α στην κατεργασία, το προϊόν **13** απομονώνεται ως λευκό στερεό.

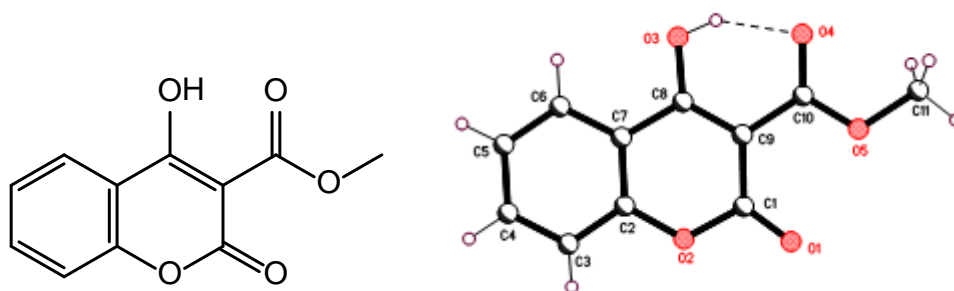
Ανακρυστάλλωση πραγματοποιήθηκε με σύστημα διαλυτών διχλωρομεθάνιο-πετρελαϊκός αιθέρας.

Απόδοση : 69%; σ.τ. 98.5-100 °C (βιβλ. [60] 100-101 °C) IR (KBr) 1730,1638 (C=O), 1616 (C=C) cm^{-1}

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 1.43 (t J = 6.9 Hz, 3H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 4.50 (q J = 6.9 Hz, 2H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 7.28-7.36 (pt και dd, 2H, H-6, H-8), 7.67 (pt J = 8.1 Hz, 1H, H-7), 8.00 (dd J = 8.1/1.8 Hz, 1H, H-5), 14.73 (s, 1H, OH);

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 14.1 ($\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 62.9 ($\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 93.0 (C-3), 114.5 (C-4a), 116.8 (C-8), 124.2 (C-6), 125.0 (C-5), 135.5 (C-7), 154.2 (C-8a), 157.4 (C-2), 172.0 (C-4), 175.5 ($\text{COOCH}_2\text{CH}_3$).

3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κουμαρίνη (14)



Σύμφωνα με τη γενική μέθοδο παρασκευής, χρησιμοποιώντας μηλονικό διμεθυλεστέρα (**5**) ως ένωση ενεργού μεθυλενίου και με εφαρμογή της μεθόδου A στην κατεργασία, το προϊόν **14** απομονώνεται ως λευκό στερεό.

Ανακρυστάλλωση πραγματοποιήθηκε με σύστημα διαλυτών διχλωρομεθάνιο-πετρελαϊκός αιθέρας.

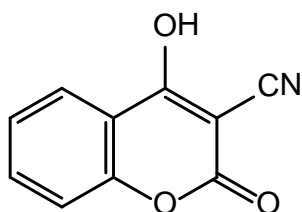
Απόδοση : 64%; σ.τ. 139-140 °C (βιβλ. [60] 139-140 °C)

IR (KBr) 1730,1640 (C=O), 1615 (C=C) cm^{-1} ;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 4.02 (s, 3H, COOCH_3), 7.30-7.38 (pt και dd, 2H, H-6, H-8), 7.65 (pt $J = 8.1$ Hz, 1H, H-7), 8.00 (d $J = 8.1$ Hz, 1H, H-5), 14.55 (s, 1H, OH);

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 53.1 (COOCH_3), 93.2 (C-3), 114.6 (C-4a), 117.1 (C-8), 124.4 (C-6), 125.0 (C-5), 135.8 (C-7), 154.5 (C-8a), 157.6 (C-2), 172.5 (C-4), 175.7 (COOCH_3).

3-κυανο-4-υδρόξυ κουμαρίνη (15)



Σύμφωνα με τη γενική μέθοδο παρασκευής, χρησιμοποιώντας κυανοξικό μεθυλεστέρα (**6**) ως ένωση ενεργού μεθυλενίου και με εφαρμογή της μεθόδου B στην κατεργασία το προϊόν **15** παραλαμβάνεται ως λευκό στερεό.

Ανακρυστάλλωση με σύστημα διαλυτών χλωροφόρμιο και πετρελαϊκό αιθέρα καθώς επίσης και χλωροφόρμιο και διαιθυλαιθέρα.

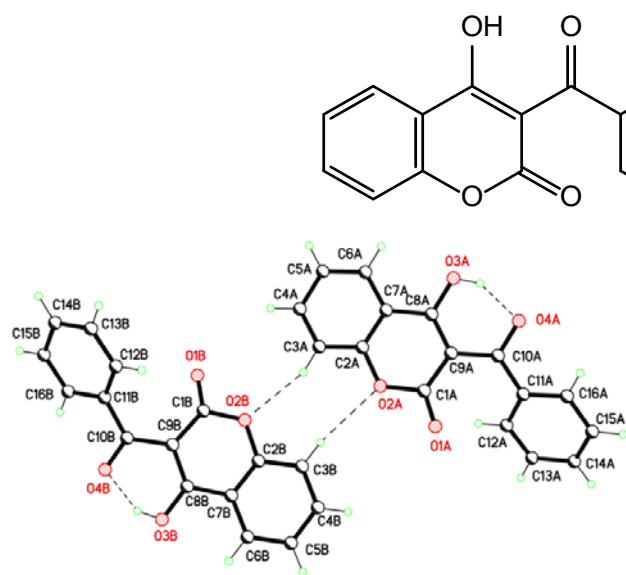
Απόδοση : 35%; σ.τ. 252-254 °C (βιβλ. [60] 250-251 °C)

IR (KBr) 2247 (CN), 1717 (C=O), 1602 (C=C) cm^{-1} ;

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ 7.23 (pt, 2H, H-6, H-8), 7.54 (pt J = 8.1 Hz, 1H, H-7), 7.81 (d J = 8.1 Hz, 1H, H-5);

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ 75.0 (C-3), 116.3 (C-4a), 119.1 (C-8), 120.9 (CN), 123.0 (C-5), 124.9 (C-6), 132.6 (C-7), 153.5 (C-8a), 163.1 (C-2), 176.3 (C-4).

3-βενζουλο-4-υδρόξυ κουμαρίνη (16)



Σύμφωνα με τη γενική μέθοδο παρασκευής, χρησιμοποιώντας βενζουλοξικό αιθυλεστέρα ως ενεργό μεθυλένιο (**7**) και με εφαρμογή της μεθόδου A στην κατεργασία, το προϊόν **16** απομονώνεται ως κίτρινο στερεό.

Ανακρυστάλλωση με διχλωρομεθάνιο ή με σύστημα διαλυτών διχλωρομεθάνιο και πετρελαϊκό αιθέρα.

Απόδοση : 78%; σ.τ. 115-116 °C (βιβλ 116-117 °C)

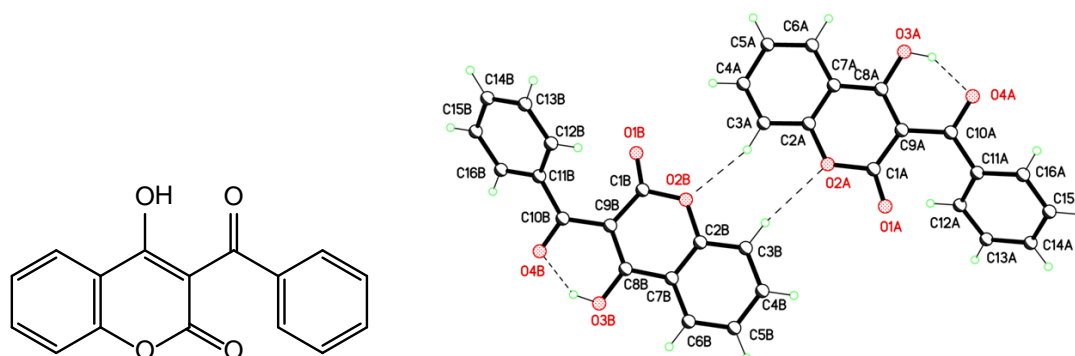
IR (KBr) 1722 (C=O), 1614 (C=C) cm^{-1} ;

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.30-7.70 (m, 8H, aromatic ring protons), 8.10 (dd J = 7.8/1.2 Hz, 1H, H-5), 16.72 (s, 1H, OH);

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 100.5 (C-3), 115.3 (C-4a), 117.4 (C-8), 124.6 (C-6), 125.7 (C-5), 128.1 (C-c), 128.5 (C-b), 132.7 (C-d), 136.3 (C-7), 137.8 (C-a), 155.2 (C-8a), 159.7 (C-2), 178.2 (C-4), 201.0 (COPh).

ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΗΣ 3-BENZOΥΛΟ-4-ΥΔΡΟΞΥΚΟΥΜΑΡΙΝΗΣ ΜΕΣΩ ΤΟΥ ΕΣΤΕΡΑ ΤΟΥ Ν-ΥΔΡΟΞΥΒΕΝΖΟΤΡΙΑΖΟΛΙΟΥ ΜΕ ΤΟ ΑΚΕΤΥΛΟΣΑΛΙΚΥΛΙΚΟ ΟΞΥ.

Το μόριο αυτό παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, δεδομένου ότι έχει δομή τέτοια που το κατατάσσει στην κατηγορία των υβριδίων κουμαρίνης και χαλκόνης.

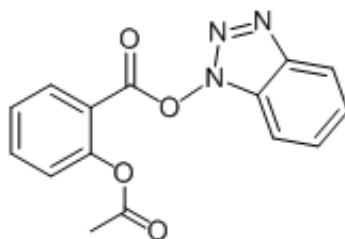


Γενική μέθοδος σύνθεσης του εστέρα του ακετυλοσαλικυλικού οξέος με το Ν-υδροξυβενζοτριαζόλιο.

Σε διάλυμα ακετυλοσαλικυλικού οξέος (10 mmol, 1.8 g) και Ν-υδροξυβενζοτριαζολίου (10 mmol, 1.35g) σε 35 ml άνυδρου THF, προστίθεται στάγδην διάλυμα δικυκλο-έξυλο-καρβοδιιμιδίου (DCC) (10 mmol, 2.05g) σε διάρκεια δύο ωρών. Η αντίδραση πραγματοποιείται στους 0°C , σε άνυδρες

συνθήκες και σε ατμόσφαιρα αζώτου. Το εναιώρημα που προκύπτει, φυλάσσεται στους 3-5°C overnight.

Εστέρας του ακετυλοσαλικυλικού οξέος με το N-υδροξυβενζοτρίαζόλιο (18)



Σύμφωνα με την γενική μέθοδο παρασκευής σχηματίζεται το παράγωγο **18** το οποίο χρησιμοποιείται ως έχει (crude) για την αντίδραση της C-ακυλίωσης

Γενική μέθοδος αντίδρασης C-ακυλίωσης με ενώσεις ενεργού μεθυλενίου και κυκλοποίηση.

Το στερεό που προέκυψε από την προηγούμενη διαδικασία (DCCU), διηθείται, εκπλένεται με άνυδρο THF και απορρίπτεται, ενώ το διήθημα προστίθεται σε διάλυμα του ανιόντος κατάλληλου ενεργού μεθυλενίου που έχει παρασκευαστεί με προσθήκη NaH, εναιώρημα 60% (20 mmol, 0.8g) και βενζοϋλοξικό αιθυλεστέρα (20 mmol) σε άνυδρο THF (50 ml) στους 0°C και με ανάδευση μιας ώρας. Το μίγμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 2.5 ώρες και στη συνέχεια συμπυκνώνεται υπό κενό. Το κομιώδες στερεό που προκύπτει διαλύεται σε 10 ml νερό και εκπλένεται με 10 ml διαίθυλαιθέρα. Η υδατική στιβάδα οξινίζεται με HCl(10%) σε παγόλουτρο και το στερεό που προκύπτει (HOBt) διηθείται και εκλένεται με DCM. Το διήθημα εκχυλίζεται με DCM (3x15ml) και οι οργανικές στιβάδες που συλλέγονται ξηραίνονται με άνυδρο Na₂SO₄ και συμπυκνώνονται υπό κενό οπότε προκύπτει ένα κολλώδες στερεό ή κάποιες φορές και λάδι και αυτό οφείλεται στο ότι το άκυκλο προϊόν (**19**) κυκλοποιείται εν μέρει αλλά όχι εξ ολοκλήρου. Με ανακρυστάλλωση με DCM και πετρελαικό αιθέρα παραλαμβάνεται η ποσότητα της 3-βενζουλ-4-

υδρόξυ κουμαρίνης που προέκυψε ενώ το ελαιώδες υπόλειμμα υφίσταται επεξεργασία με αιθανολικό διάλυμα νατρίου οπότε πραγματοποιείται κυκλοποίηση του άκυκλου προϊόντος (**19**). Η αντίδραση πραγματοποιείται σε αναλογία : άκυκλου προϊόντος : EtONa 1:2. Η ένωση C-ακυλίωσης (5.2 mmol, 1.84g) προστέθηκε σε διάλυμα νατρίου (10.4 mmol, 0.24g) σε απόλυτη αιθανόλη (10ml). Η αντίδραση πραγματοποιείται σε άνυδρες συνθήκες με ξηραντικό CaCl₂ και το μίγμα αναδεύεται για 24 ώρες. Στη συνέχεια πραγματοποιείται εξάτμιση υπό κενό και το κολλώδες στερεό που προκύπτει διαλύεται στην ελάχιστη ποσότητα νερού που μπορεί να διαλυθεί και εκπλένεται με διαίθυλαιθέρα. Η υδατική στιβάδα οξινίζεται με HCl (10%) μέχρι το pH να γίνει περίπου 1 οπότε και προκύπτει η 3-βενζουλ-4-υδρόξυ κουμαρίνη (**16**) ως κίτρινο στερεό. Με ανακρυστάλλωση προκύπτουν ωραίοι βελονοειδείς κρύσταλλοι του προϊόντος.

Απόδοση 56%. σ.τ. 115-116 °C (βιβλ. [60] 116-117 °C)

IR (KBr) 1722 (C=O), 1614 (C=C) cm⁻¹;

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.30-7.70 (m, 8H, aromatic ring protons), 8.10 (dd J = 7.8/1.2 Hz, 1H, H-5), 16.72 (s, 1H, OH);

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 100.5 (C-3), 115.3 (C-4a), 117.4 (C-8), 124.6 (C-6), 125.7 (C-5), 128.1 (C-c), 128.5 (C-b), 132.7 (C-d), 136.3 (C-7), 137.8 (C-a), 155.2 (C-8a), 159.7 (C-2), 178.2 (C-4), 201.0 (COPh).

ΣΥΝΘΕΣΗ 3-ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΩΝ-4-ΥΔΡΟΞΥ ΚΙΝΟΛΙΝΟΝΩΝ 2.

Γενική μέθοδος σύνθεσης του εστέρα υποκατεστημένου ανθρανιλικού οξέος με το N-υδροξυβενζοτρίαζόλιο.

Σε διάλυμα υποκατεστημένου ανθρανιλικού οξέος **21**, **22** (10 mmol) και 1-υδροξυβενζοτρίαζολίου (10 mmol) σε άνυδρο τετραυδροφουράνιο (35 ml) που ψύχεται στους 0°C προστίθεται στάγδην διάλυμα δικυκλοεξυλοκαρβοδιιμιδίου (DCC) (15 mmol) σε άνυδρο τετραυδροφουράνιο (7 ml) σε διάστημα μιας ώρας. Το εναιώρημα που προκύπτει αφήνεται στους 3-5 °C ώστε να ολοκληρωθεί η αντίδραση. Η δυσδιάλυτη στο τετραυδροφουράνιο δικυκλοεξυλουρία (DCCU) που σχηματίζεται διηθείται υπό κενό, εκπλένεται με μικρή ποσότητα τετραυδροφουρανίου και απομακρύνεται. Σημειώνεται πως στα πειράματα χρησιμοποιήθηκε τόσο άνυδρο όσο και ένυδρο N-υδροξυβενζοτρίαζόλιο χωρίς ουσιαστική διαφορά στα αποτελέσματα.

Γενική μέθοδος αντίδρασης C-ακυλίωσης και κυκλοποίησης

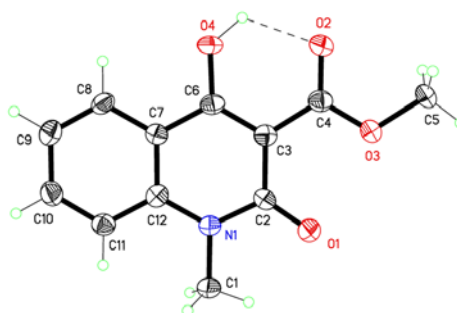
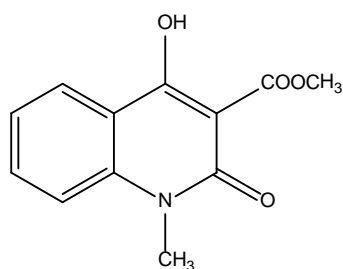
Το διήθημα, το οποίο περιέχει τον εστέρα **23**, **24** προστίθεται ως έχει σε διάλυμα του ανιόντος του μηλονικού διμέθυλεστέρα που παρασκευάζεται με προσθήκη μηλονικού διμέθυλεστέρα (20 mmol) σε αναδευόμενο διάλυμα εναιωρήματος υδριδίου του νατρίου (25 mmol) σε 55 ml στους 0 °C.

Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται για 2.5 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου και ακολουθεί συμπύκνωση υπό ελαττωμένη πίεση μέχρι ξηρού. Το στερεό που σχηματίζεται διαλύεται σε νερό (10 ml) και εκπλένεται με διαιθυλαιθέρα (10 ml). Η υδατική στιβάδα που παραλαμβάνεται οξινίζεται με αραιό υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (10%) και λαμβάνεται το N-υδροξυβενζοτρίαζόλιο ως λευκό στερεό, το οποίο διηθείται και εκπλένεται με διχλωρομεθάνιο.

Το διήθημα το οποίο αποτελείται από το υδατικό διάλυμα και την ποσότητα του διχλωρομεθανίου που χρησιμοποιήθηκε για την έκπλυση διαχωρίζεται και

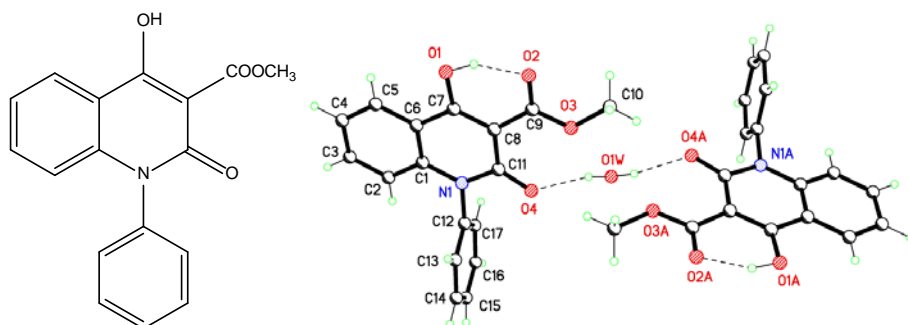
η υδατική στιβάδα εκχυλίζεται με νέα ποσότητα διχλωρομεθανίου (3x15 ml). Οι οργανικές στιβάδες ξηραίνονται με θειικό νάτριο και συμπυκνώνονται υπό ελαττωμένη πίεση οπότε προκύπτουν τα επιθυμητά προϊόντα **27** και **28** ως κομμιώδη στερεά τα οποία παραλαμβάνονται σε καθαρή στερεή μορφή με επεξεργασία με διχλωρομεθάνιο και πετρελαϊκό αιθέρα.

N- μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη-2 (**27**)



Σύμφωνα με τη γενική μέθοδο παρασκευής, χρησιμοποιώντας N-μέθυλο ανθρανιλικό οξύ ως αρχική ένωση (**21**) και μηλονικό διμεθυλεστέρα (**5**) ως ένωση ενεργού μεθυλενίου το εν λόγω προϊόν **27** παραλαμβάνεται ως κομμιώδες στερεό το οποίο ανακρυσταλλώνεται με διχλωρομεθάνιο ή με σύστημα διαλυτών διχλωρομεθάνιο και πετρελαϊκό αιθέρα οπότε προκύπτουν λευκοί κρύσταλλοι. Απόδοση 64%, σ.τ 163-164 °C (βιβλ. 166-167 °C [λαμπρινη 29]), IR (KBr) 1652 (CO ester), 1624 (CO amide), 1561 (C=C) cm^{-1} . ^1H NMR (CDCl_3) δ 3.65 (3H, s, N- CH_3), 4.03 (3H, s, COOCH_3), 7.24-7.33 (2H, m, H-6/H-8), 7.69 (1H, pt, H-7), 8.18 (1H, dd, $J=8.0/1.4$, H-5), 14.07 (1H, br s, OH); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 29.1 (N- CH_3) 52.9 (COOCH_3), 97.8 (C-3), 114.2 (C-4a), 114.9 (C-8), 122.1 (C-6), 125.8 (C-5), 134.6 (C-7), 141.4 (C-8a), 150.8 (C-2), 171.8 (C-4), 173.2 (COOCH_3).

N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (28)



Σύμφωνα με τη γενική μέθοδο παρασκευής, χρησιμοποιώντας N-φαινυλο-ανθρανιλικό οξύ (**22**) ως αρχική ένωση και μεθονικό διμεθυλεστέρα (**5**) ως ενεργό μεθυλένιο το εν λόγω προϊόν **28** παρελήφθη ως κομιάδες στερεό. Με ανακρυστάλλωση με διχλωρομεθάνιο ή με σύστημα διαλυτών διχλωρομεθάνιο –διαιθυλαιθέρα προέκυψαν κίτρινοι κρύσταλλοι.

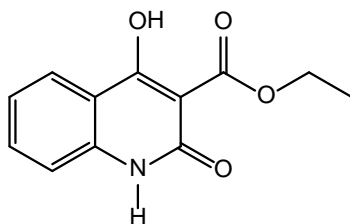
Απόδοση 55%, σ.τ 172-173 °C; IR (KBr) 1678 (CO ester), 1619 (CO amide), 1558 (C=C) cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3) δ 3.99 (3H, s, COOCH_3), 6.61 (1H, d, $J=8.4$, H-8), 7.20-7.60 (7H, m, aromatic protons), 8.20 (1H, dd, $J=8.2/1.5$, H-5), 14.27 (1H, s, OH); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 52.8 (COOCH_3), 97.9 (C-3), 114.6 (C-4a), 116.0 (C-8), 122.2 (C-6), 125.4 (C-5), 128.8/129.2/130.1/137.5 (aromatic carbons), 134.1 (C-7), 142.3 (C-8a), 159.9 (C-2), 172.6 (C-4), 173.2 (COOCH_3).

ΣΥΝΘΕΣΗ N-H ΚΙΝΟΛΙΝΟΝΩΝ ΧΩΡΙΣ ΝΑ ΓΙΝΕΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΗΣ ΟΜΑΔΑΣ N-H ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΝΙΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ.

Σε διάλυμα ανθρανιλικού οξέος **29** (10 mmol) και N-υδροξυβενζοτριάζολιου (10 mmol) σε άνυδρο τετραϋδροφουράνιο (40 ml) που ψύχεται στους 0°C με τη βοήθεια παγόλουτρου, προστίθεται στάγδην διάλυμα δικυκλοεξυλο καρβοδιιμιδίου (15 mmol) σε άνυδρο τετραϋδροφουράνιο (8 ml). Το μίγμα αναδεύεται για μια ώρα και έπειτα αφήνεται στους 3-5 °C σε ηρεμία για μια νύχτα, ώστε να ολοκληρωθεί η αντίδραση. Η δικυκλοεξυλουρία καταβυθίζεται

ως λευκό στερεό, διηθείται υπό κενό και εκπλένεται με μικρή ποσότητα άνυδρου τετραϋδροφουρανίου. Το διήθημα προστίθεται σε διάλυμα ανιόντος του κατάλληλου ενεργού μεθυλενίου που παρασκευάζεται ως εξής: σε 60 ml άνυδρου τετραϋδροφουρανίου προστίθεται στους 0 °C υδρίδιο του νατρίου (60% εναιώρημα σε λάδι) (25 mmol) και μετά από ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 10-15 λεπτά προστίθεται η ένωση ενεργού μεθυλενίου (μηλονικός διαιθυλεστέρας **4**, μηλονικός διμεθυλεστέρας **5**) (20 mmol) και το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 22 ώρες. Ακολουθεί συμπύκνωση υπό ελαττωμένη πίεση και το υπόλειμα διαλύεται στην ελάχιστη ποσότητα νερού, εκπλένεται με διαιθυλαιθέρα και η υδατική στιβάδα οξυνίζεται με υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος σε παγόλουτρο οπότε καταβυθίζεται το N-υδροξυβενζοτριάζολιο ως λευκό στερεό. Ακολουθεί διήθηση και έκπλυση του στερεού με χλωροφόρμιο. Το διήθημα (δηλαδή το υδατικό διάλυμα και η ποσότητα του χλωροφορμίου) διαχωρίζεται και η υδατική στιβάδα εκπλένεται με νέα ποσότητα χλωροφορμίου (2x15 ml). Η οργανική στιβάδα ξηραίνεται με θειικό νάτριο και συμπυκνώνεται υπό ελαττωμένη πίεση οπότε τα επιθυμητά προϊόντα **34**, **35** παραλαμβάνονται σε κομμωδή ή και σε ελαιώδη μορφή και με κατεργασία με διαλύτες ή ανακρυστάλλωση παραλαμβάνονται ως καθαρά στερεά ή με μορφή κρυστάλλων.

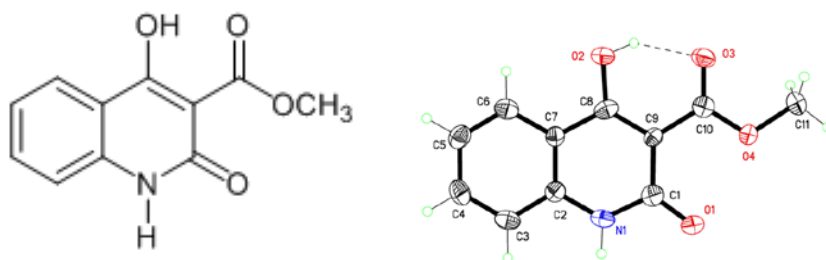
N-H-3-καρβαιοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη 2 (**34**)



Απόδοση 27%; σ.τ 214-215 °C (βιβλ σ.τ. 212-215 °C); IR: 1670 (C=O amide), 1610 (C=C); ¹H NMR (300 MHz, DMSO) δ 7.18 (1H, pseudotriplet, 6-H), 7.25 (1H, d, J_{7,8} 8, 8-H), 7.60 (1H, pseudotriplet, 7-H), 7.90 (1H, dd, J_{5,6} 8, J_{5,7} 1, 5-H) 11.48 (NH), 13.42 (OH), 4.32 (2H, q, J 7, CH₂), 1.28 (3H, t, J 7, CH₃); ¹³C NMR (300 MHz, DMSO) δ 159.5 (C-2), 100.0 (C-3), 169.1 (C-4), 113.5 (C-

4a), 124.2 (C-5), 121.8 (C-6), 133.9 (C-7), 115.4 (C-8), 140.0 (C-8a), 170.5 (CO₂Et), 61.4 (CH₂), 14.0 (CH₃).

N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη 2 (35)



Απόδοση 39%; σ.τ 228-230 °C (βιβλ σ.τ. 226-228 °C); IR: 1670 (C=O amide), 1600(C=C); ¹H NMR (300 MHz, DMSO) δ 7.17 (1H, pseudotriplet, 6-H), 7.23 (1H, d, J_{7,8} 8, 8-H) 7.59 (1H, pseudotriplet, 7-H), 7.89 (1H, dd, J_{5,6} 8, J_{5,7} 1, 5-H), 11.48 (NH), 13.40 (OH), 3.83 (3H, s, CO₂CH₃); ¹³C NMR (300 MHz, DMSO) δ 159.5 (C-2), 99.8 (C-3) 169.2 (C-4), 113.5 (C-4a), 124.3 (C-5), 121.9 (C-6), 134.0 (C-7), 115.4 (C-8), 140.1 (C-8a), 171.0 (CO₂Me), 52.4 (CH₃).

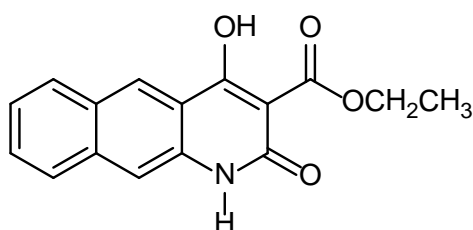
ΣΥΝΘΕΣΗ ΒΕΝΟΚΙΝΟΛΙΝΟΝΩΝ ΜΕΣΩ ΤΟΥ ΕΣΤΕΡΑ ΤΟΥ 3-ΑΜΙΝΟ-2-ΝΑΦΘΟΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΜΕ ΤΟ Ν-ΥΔΡΟΞΥΒΕΝΖΟΤΡΙΑΖΟΛΙΟ.

Σε διάλυμα του 3-αμινο-2- ναφθοϊκού οξέος **36** (2,7 mmol, 0.5g) και 1-υδροξυ βενζοτριαζολίου, (2.7 mmol, 0.365g) σε άνυδρο THF (10.8 ml) προστίθεται υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου στάγδην στους 0°C διάλυμα δικυκλο-εξυλοκαρβοδιιμίδιου, (2.7 mmol, 0.56 g) σε άνυδρο τετραυδροφουράνιο (2.7 ml) σε διάρκεια μιας ώρας και στη συνέχεια το εναιώρημα φυλάσσεται στους 3-5. °C για μια νύχτα ώστε να ολοκληρωθεί η αντίδραση.

Το στερεό που προέκυψε, (DCCU), διηθείται και το διήθημα προστίθεται σε διάλυμα του κατάλληλου ενεργού μεθυλενίου, το οποίο έχει παρασκευαστεί ως εξής: Σε 16.2 ml τετραυδροφουράνιο προστίθεται στους 0 °C υδρίδιο του

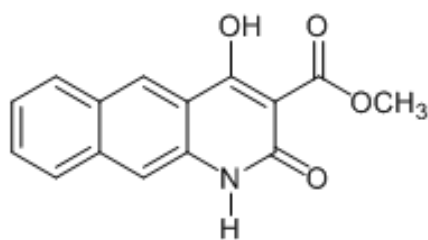
νατρίου (60% εναιώρημα σε λάδι) (5.4 mmol, 0.216 g) και το μίγμα αναδεύεται για 10-15 λεπτά. Στη συνέχεια προστίθεται στους 0 °C η κατάλληλη ένωση ενεργού μεθυλενίου (μηλονικός διαιθυλεστέρας, μηλονικός διμεθυλεστέρας, ακετοξικός μεθυλεστέρας, βενζοϋλοξικός αιθυλεστέρας) (5,4 mmol) και ακολουθεί ανάδευση για 1 ώρα. Μετά την προσθήκη του διηθήματος το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 24 ώρες και στη συνέχεια συμπυκνώνεται υπό ελαττωμένη πίεση μέχρι ξηρού. Το κομμιώδες στερεό που προκύπτει διαλύεται σε νερό (6-7 ml) και εκχυλίζεται με 8 ml διαιθυλαιθέρα. Η υδατική στιβάδα οξινίζεται με HCl 10% σε παγόλουτρο οπότε καταβυθίζεται λευκό στερεό, (1-υδροξυ βενζοτριαζόλιο), εκπλένεται με μίγμα διχλωρομεθανίου-χλωροφορμίου 1:1 και το διήθημα εκχυλίζεται με DCM-CHCl₃ 1:1 (3x10 ml). Οι οργανικές στιβάδες ξηραίνονται με άνυδρο Na₂SO₄ και ακολουθεί συμπύκνωση υπό ελαττωμένη πίεση οπότε προκύπτουν τα προϊόντα **44** και **45** σε καθαρή στερεή μορφή και τα προϊόντα **46** και **47** σε ελαιώδη μορφή και με επεξεργασία με μίγμα διχλωρομεθανίου, χλωροφορμίου και πετρελαϊκού αιθέρα καταβυθίζονται κρύσταλλοι των προϊόντων.

N-H-3-καρβαιοξυ-4-υδροξυ-βενζοκινολινόνη 2 (**44**)

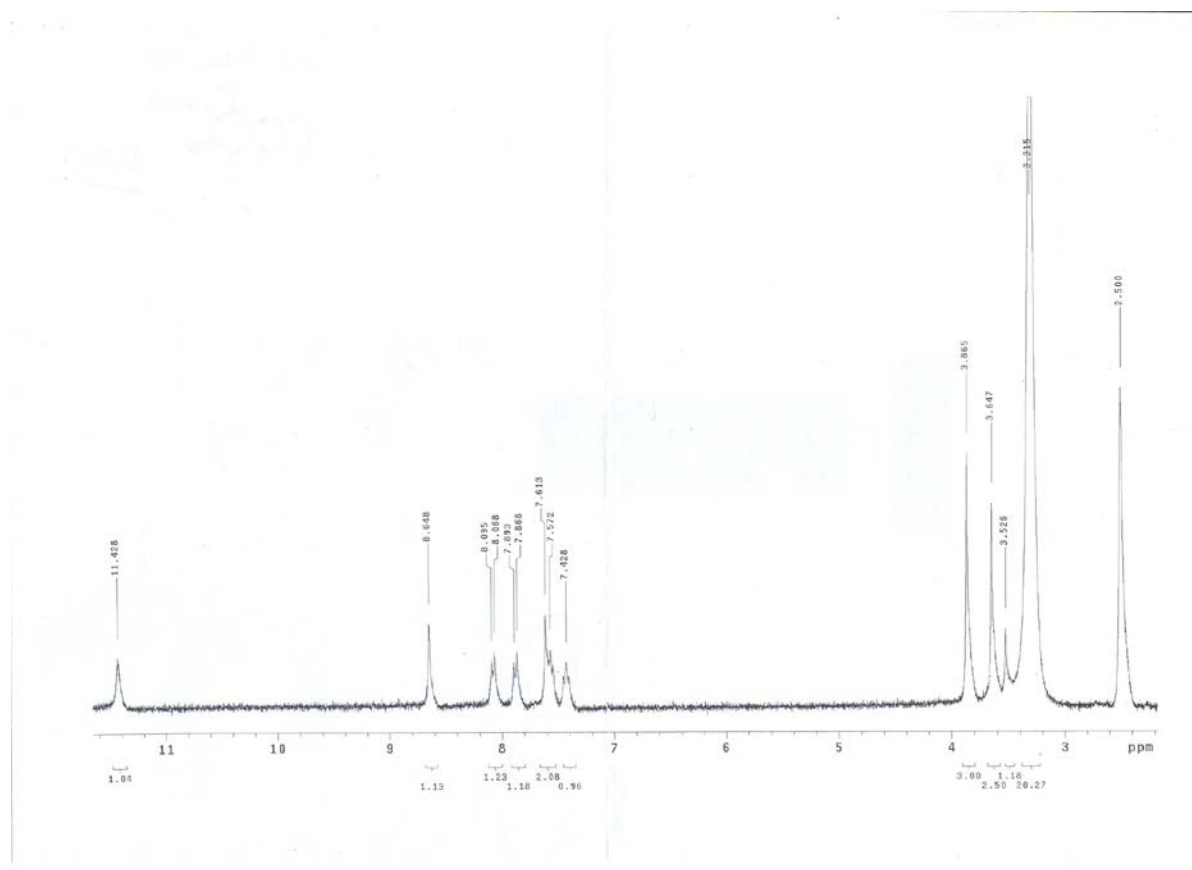


Σύμφωνα με τη γενική μέθοδο παρασκευής, χρησιμοποιώντας μηλονικό διαιθυλεστέρα (**4**) (5.4 mmol, 0.865 g) ως ένωση ενεργού μεθυλενίου, το εν λόγω προϊόν **44** παραλαμβάνεται ως έντονα κίτρινο στερεό. Ανακρυστάλλωση με σύστημα διαλυτών διχλωρομεθάνιο, χλωροφόρμιο και πετρελαϊκό αιθέρα. Απόδοση 68%; IR (KBr): 3851, 3732, 2976, 2892, 2360, 1683, 1638 (C=O), 1590 (C=C) cm⁻¹;

N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-βενζοκινολινόνη 2 (45)

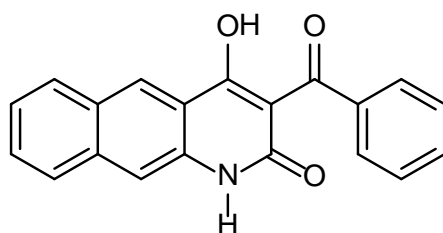


Σύμφωνα με τη γενική μέθοδο παρασκευής, χρησιμοποιώντας μηλονικό διμεθυλεστέρα **(5)** (5.4 mmol, 0.713 g) ως ένωση ενεργού μεθυλενίου, το εν λόγω προϊόν **45** παραλαμβάνεται ως έντονα κίτρινο στερεό. Ανακρυστάλλωση με σύστημα διαλυτών διχλωρομεθάνιο, χλωροφόρμιο και πετρελαϊκό αιθέρα. Απόδοση 72%. IR (KBr) 3034, 2943, 2914, 2850, 2360, 1672, 1637 (C=O), 1589 (C=C) cm^{-1} ; ^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ 11.428 (NH), (7.43-8.095 3.865 aromatics 6H), 3.865 (3H, s, CO_2CH_3).



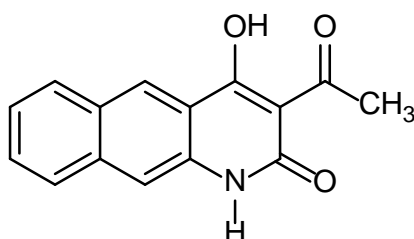
Σχήμα 10.1. N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-βενζοκινολινόνη 2 (45)

Προϊόν 46



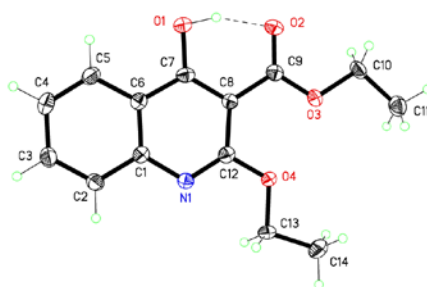
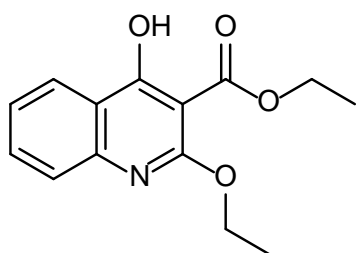
Σύμφωνα με τη γενική μέθοδο παρασκευής, χρησιμοποιώντας βενζοϋλοξικό αιθυλεστέρα (**7**) (5.4 mmol, 1.038 g) το εν λόγω προϊόν **46** προκύπτει σε ελαιώδη μορφή και με ανακρυστάλλωση με σύστημα διαλυτών διχλωρομεθάνιο- χλωροφόρμιο και πετρελαϊκό αιθέρα σχηματίζονται σταδιακά κίτρινοι κρύσταλλοι του προϊόντος. Απόδοση 35%; IR (KBr): 3061, 2980, 2937, 1720, 1686 (C=O), 1617, 1599, 1582 (C=C) cm^{-1} .

Προϊόν 47



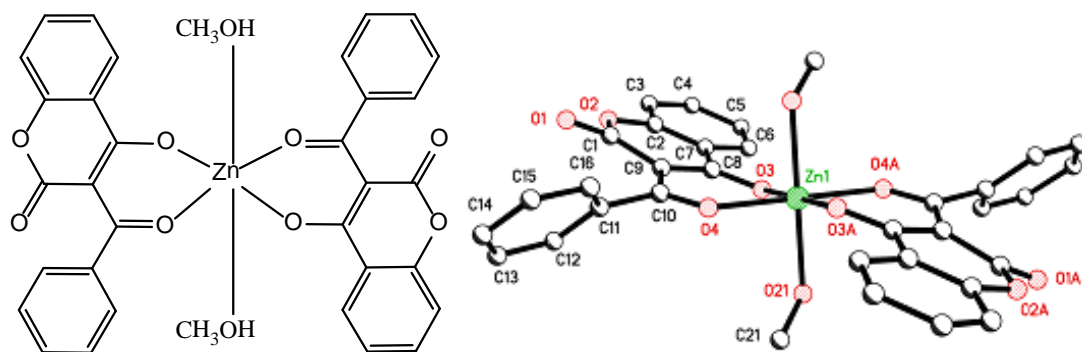
Σύμφωνα με τη γενική μέθοδο παρασκευής, χρησιμοποιώντας ακετοξικό αιθυλεστέρα (**38**) (5.4 mmol, 0.702g) το εν λόγω προϊόν **47** προκύπτει σε ελαιώδη μορφή και με ανακρυστάλλωση με σύστημα διαλυτών διχλωρομεθάνιο- χλωροφόρμιο και πετρελαϊκό αιθέρα σχηματίζονται σταδιακά κίτρινοι κρύσταλλοι του προϊόντος. Απόδοση 29%; IR (KBr): 3060, 2978, 2930, 1719, 1685 (C=O), 1615, 1589, 1582 (C=C) cm^{-1} .

2-αιθοξυ-3-αιθοξυκαρβονυλο-4-υδροξυ κινολινόνη (48)



ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΗΣ 3-BENZOΪΛΟ-4-ΥΔΡΟΞΥ ΚΟΥΜΑΡΙΝΗΣ

Σύμπλοκο της 3-βενζοΐλο-4-υδροξυ κουμαρίνης με Zn(II) (49)



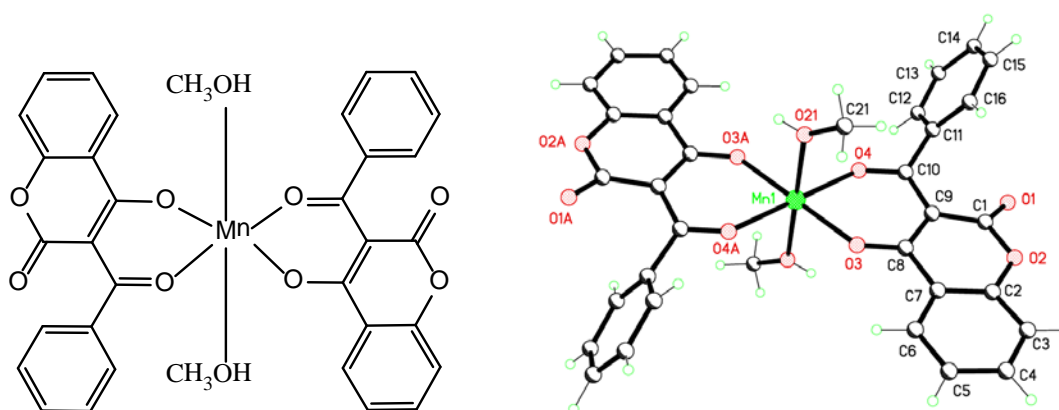
Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν με αναλογία $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O \div 3\text{-βενζοΐλο-4-υδροξυ κουμαρίνη}$: 1÷2 και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε με θέρμανση με αναρροή στους 70 °C. Σε ξηρή σφαιρική φιάλη, προστίθεται το άλας του ψευδαργύρου και η ελάχιστη ποσότητα μεθανόλης που απαιτείται για να διαλυθεί στους 70 °C. Η φιάλη συνδέεται με κάθετο ψυκτήρα στο ελεύθερο άκρο του οποίου στερεώνεται επίθεμα με ξηραντικό $CaCl_2$. Αφότου διαλυθεί η ποσότητα του άλατος του ψευδαργύρου, προστίθεται στη φιάλη διάλυμα της 3-βενζοΐλο-4-υδροξυ κουμαρίνης που έχει επίσης παρασκευαστεί με προσθήκη της ελάχιστης ποσότητας μεθανόλης που απαιτείται ώστε να διαλυθεί το στερεό στους 70 °C. Το μίγμα αναδεύεται για 2 ώρες στους 70 °C. Κατόπιν διακόπτεται η θέρμανση και το διάλυμα συνεχίζει να αναδεύεται για 24 ώρες. Το παραγόμενο λευκό στερεό διηθείται υπό κενό και εκπλένεται με ψυχρή μεθανόλη. Με ανακρυστάλλωση προκύπτουν ωραίοι βελονοειδείς κρύσταλλοι οι οποίοι μάλιστα είναι ενωμένοι μεταξύ τους σχηματίζοντας μορφές κλαδιού.

Η ανακρυστάλλωση πραγματοποιείται ως εξής: Σε ένα vial προστίθεται μικρή ποσότητα του συμπλόκου και μεθανόλη και θερμαίνουμε μέχρι το στερεό να διαλυθεί. Η θέρμανση συνεχίζεται μέχρι να αρχίσουν να φαίνονται πολύ μικροί κόκκοι-κρύσταλλοι του στερεού στα τοιχώματα του vial, που προκύπτουν από

την εξάτμιση μικρής ποσότητας διαλύτη. Κλείνουμε τη θέρμανση, καλύπτουμε το στόμιο του vial με διηθητικό χαρτί ώστε η εξάτμιση να πραγματοποιείται πιο αργά απ' ότι προηγουμένως και το αφήνουμε να φθάσει πολύ αργά σε θερμοκρασία δωματίου επάνω στην θερμαντική πλάκα που θερμαινόταν, έτσι ώστε να εξασφαλιστεί όσο το δυνατόν περισσότερο ομαλή ψύξη και μετάβαση σε θερμοκρασία δωματίου. Προκύπτουν λευκοί βελονοειδείς κρύσταλλοι ενωμένοι μεταξύ τους κατά τρόπο που να θυμίζουν κλαδί δένδρου. α=81%;

IR (KBr): 3014, 2970, 2870, (OH) 1739, 1691 (C=O), 1606, 1570 (C=C) cm^{-1} .

Σύμπλοκο της 3-βενζούλο-4-υδρόξυ κουμαρίνης με Mn(II) (50)



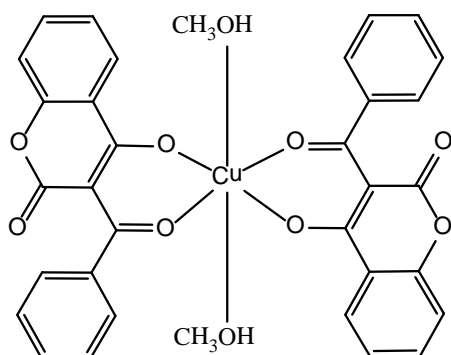
Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν με αναλογία: $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \div 3\text{-βενζούλο-4-υδρόξυ κουμαρίνης} \div \text{Et}_3\text{N}: 1 \div 2 \div 2.5$ και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

Διάλυμα της 3-βενζούλο-4-υδρόξυ κουμαρίνης (0.45 mmol, 0.12g σε 10 ml μεθανόλης) προστίθεται σε διάλυμα $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.226 mmol, 0.0553g σε 10 ml μεθανόλης) και το μίγμα αναδεύεται για 1 ώρα. Κατόπιν προστίθεται στο αντιδρών μίγμα Et_3N (0.565 mmol, 79 μL) και συνεχίζεται η ανάδευση για τρεις ημέρες. Έπειτα, το μίγμα εξατμίζεται στα 3 / 4 του όγκου του και θερμαίνεται πολύ ήπια ώστε να πραγματοποιηθεί αργή εξάτμιση του διαλύτη. Μικρή ποσότητα του διαλύτη εξατμίζεται κατ' αυτόν τον τρόπο και στη συνέχεια το μίγμα αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου και το στόμιο της φιάλης καλύπτεται κατά τέτοιον τρόπο ώστε να είναι δυνατή η όσο το δυνατόν πιο αργή εξάτμιση του διαλύτη. Στο κάτω μέρος της φιάλης σχηματίστηκαν

πολύ όμορφοι υποκίτρινου προς κίτρινο χρώμα βελονοειδείς κρύσταλλοι, οι οποίοι μάλιστα ήταν ενωμένοι σε ένα κοινό σημείο έτσι ώστε να σχηματίζουν σφαιρίδια και να μοιάζουν με αχινούς ή με λουλούδια. Οι κρύσταλλοι εκπλύθηκαν με διχλωρομεθάνιο και μεθανόλη και απομονώθηκαν.

Ζυγίστηκαν 0.12g, $\alpha=85.3\%$; IR (KBr): 3225 (OH), 1673 (C=O), 1609, 1584 (C=C) cm^{-1} .

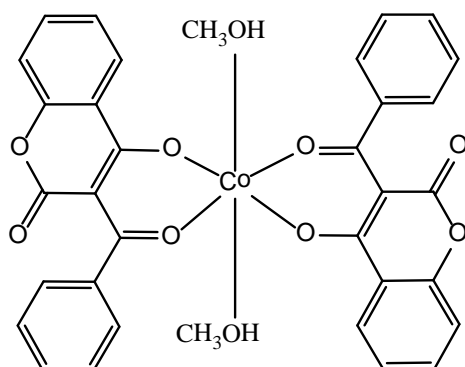
Σύμπλοκο της 3-βενζοΰλο-4-υδρόξυ κουμαρίνης με Cu(II) (51)



Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν με αναλογία $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \div 3\text{-βενζοΰλο-4-υδρόξυ κουμαρίνη}$: 1÷2 και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε στους 70 °C.

Σε ξηρή σφαιρική φιάλη προστίθεται ο οξικός χαλκός και κατάλληλη ποσότητα μεθανόλης που απαιτείται για να διαλυθεί στους 70 °C. Στη φιάλη στερεώνεται κάθετος ψυκτήρας και στο ελεύθερο άκρο του στερεώνεται επίθεμα με ξηραντικό CaCl_2 . Αφότου διαλυθεί το αλάτι του χαλκού, προστίθεται στη φιάλη διάλυμα της 3-βενζοΰλο-4-υδρόξυ κουμαρίνης σε άνυδρη μεθανόλη το οποίο επίσης έχει παρασκευαστεί εν θερμώ προσθέτοντας την ελάχιστη ποσότητα μεθανόλης ώστε να διαλυθεί το στερεό. Το μίγμα αφήνεται ν' αντιδράσει υπό θέρμανση και ανάδευση για 2 ώρες και στη συνέχεια κλείνεται η θέρμανση και η ανάδευση συνεχίζεται για 24 ώρες. Προκύπτει το προϊόν ως πράσινο στερεό το οποίο διηθείται, εκπλένεται με ψυχρή μεθανόλη και απομονώνεται. $\alpha=76\%$; IR (KBr): 3014, 2970, 2877 (OH), 1739 (C=O), 1603, 1554 (C=C) cm^{-1} .

Σύμπλοκο της 3-βενζοϋλο-4-υδρόξυ κουμαρίνης με Co(II) (52)



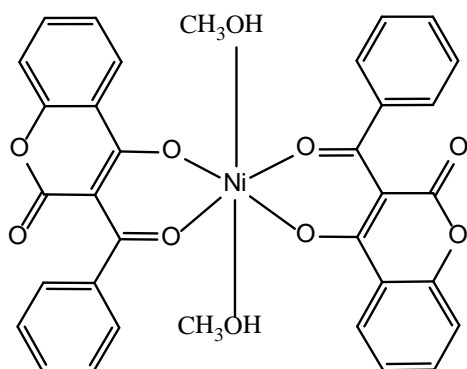
Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν με αναλογία $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \div 3\text{-βενζοϋλο-4-υδρόξυ κουμαρίνη} \div \text{Et}_3\text{N} : 1 \div 2 \div 2.2$ και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

Διάλυμα της 3-βενζοϋλο-4-υδρόξυ κουμαρίνης (0.414 mmol, 0.11g σε 9 ml μεθανόλης) προστίθενται σε διάλυμα $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.207 mmol, 0.056g σε 8 ml μεθανόλης) και το μίγμα αναδεύεται για 1 ώρα. Στη συνέχεια προστίθεται Et_3N (0.455 mmol, 64μL) και το μίγμα αναδεύεται για δύο ημέρες οπότε καταβυθίζεται ροδόχρωμο στερεό το οποίο διηθείται υπό κενό, εκπλένεται με διχλωρομεθάνιο και μεθανόλη και απομονώνεται.

Ανακρυστάλλωση του προϊόντος: Μικρή ποσότητα του στερεού διαλύεται σε μεθανόλη μέσα σε ένα μικρό vial, το οποίο τοποθετείται στη συνέχεια σε θερμαντική πλάκα και θερμαίνεται ήπια ώστε μικρή ποσότητα του διαλύτη να εξατμίζεται αργά. Το vial είναι κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας μισόκλειστο έτσι ώστε ο διαλύτης να εξατμίζεται αργά. Στη συνέχεια, αφού σχηματιστούν μικροί κρύσταλλοι στα τοιχώματα του φιαλιδίου κλείνεται η θέρμανση και το μίγμα αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου ώστε οι υπάρχοντες μικροί κρύσταλλοι να μεγαλώσουν.

Ζυγίστηκαν 0.065g, $\alpha=50\%$; IR (KBr): 3014, 2970, 2868 (OH), 1739 (C=O), 1608, 1570, 1500 (C=C) cm^{-1} .

Σύμπλοκο της 3-βενζοϋλο-4-υδρόξυ κουμαρίνης με Ni(II) (53)

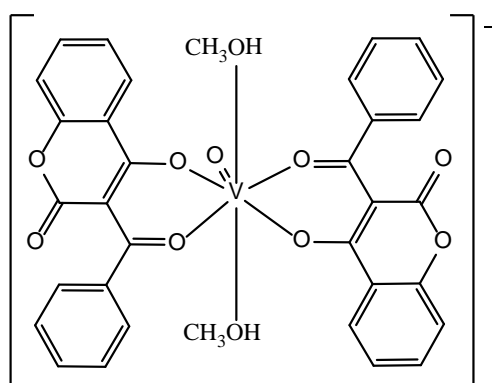


Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν με αναλογία : Ni(OAc)₂·4H₂O ÷ 3-βενζοϋλο-4-υδρόξυ κουμαρίνη ÷ Et₃N : 1 ÷ 2 ÷ 2.5 και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

Διάλυμα της 3-βενζοϋλο-4-υδρόξυ κουμαρίνης (0.45 mmol, 0.12g) σε 10 ml μεθανόλη προστίθεται σε διάλυμα Ni(OAc)₂·4H₂O (0.226 mmol, 0.0562g) σε 12 ml μεθανόλη και το μίγμα αναδεύεται για μία ώρα. Κατόπιν προστίθεται Et₃N (0.564 mmol, 79 μL) και συνεχίζεται η ανάδευση για τρεις ημέρες οπότε προκύπτει ανοιχτό πράσινο στερεό, το οποίο παραλαμβάνεται με διήθηση υπό κενό και έκπλυση με ψυχρή μεθανόλη.

Ζυγίστηκαν 0.088g, α=62.2%; IR(KBr): 3014, 2970, 2875 (OH), 1739 (C=O), 1606, 1561 (C=C) cm⁻¹.

Σύμπλοκο της 3-βενζοϋλο-4-υδρόξυ κουμαρίνης με VO⁺ (54)

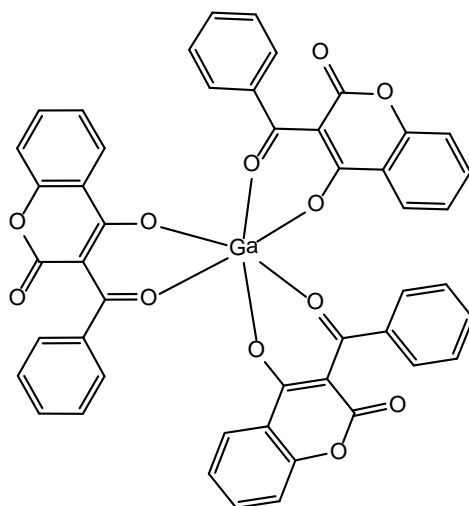


Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν με αναλογία: $\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \div 3\text{-βενζοϋλο-4-υδροξυ κουμαρίνη} \div \text{Et}_3\text{N}$: $1 \div 3 \div 3$ και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

Διάλυμα της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ κουμαρίνης (0.28 mmol, 0.074g σε 8 ml μεθανόλης) προστίθεται σε διάλυμα $\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.14 mmol, 0.0304g σε 17 ml μεθανόλης) και το μίγμα αναδεύεται για μία ώρα. Κατόπιν προστίθεται στο αντιδρών μίγμα Et_3N (0.35 mmol, 49.1 μL) και η ανάδευση συνεχίζεται για 3 ημέρες οπότε σχηματίζεται πράσινο στερεό, το οποίο διηθείται υπό κενό, εκπλένεται με διχλωρομεθάνιο και μεθανόλη και απομονώνεται.

Ζυγίστηκαν 0.055g, $\alpha=61.4\%$; IR(KBr): 3014, 2970 (OH), 1739 (C=O), 1606, 1572 (C=C) cm^{-1} .

Σύμπλοκο της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ κουμαρίνης με Ga(III) (55)



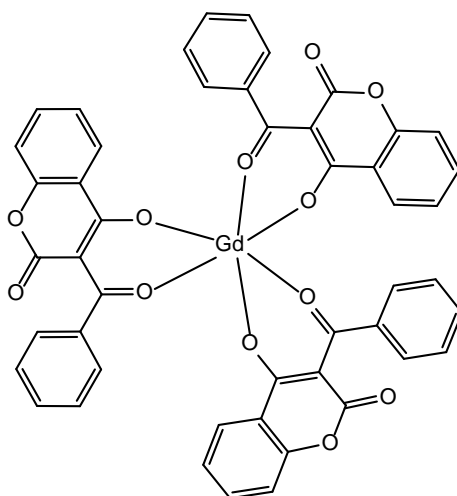
Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν με αναλογία : $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \div 3\text{-βενζοϋλο-4-υδροξυ κουμαρίνη} \div \text{Et}_3\text{N}$: $1 \div 3 \div 3$ και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

Διάλυμα της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ κουμαρίνης (0.45 mmol, 0.12g σε 10 ml μεθανόλης) προστίθεται σε διάλυμα του $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.15 mmol, 0.055g σε 15 ml μεθανόλης) και το μίγμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για μια ώρα. Κατόπιν προστίθεται Et_3N (0.45 mmol, 63 μL) και το μίγμα αναδεύεται για δύο ημέρες. Το μίγμα είναι ακόμη διαυγές και εξατμίζεται μέχρι

μισού όγκου σε rotary. Κατόπιν αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου σε ανοικτό δοχείο ώστε να εξατμιστεί αργά η μεθανόλη. Καθώς εξατμίζεται αργά η μεθανόλη καταβυθίζεται το προϊόν και εμφανίζονται κρύσταλλοι του προϊόντος στα τοιχώματα της φιάλης.

Ζυγίστηκαν 0.086g, $\alpha=69.3\%$; IR(KBr): 2980, 2850 (OH), 1739 (C=O), 1606, 1574 (C=C) cm^{-1} .

Σύμπλοκο της 3-βενζοϋλο-4-υδρόξυ κουμαρίνης με Gd(III) (56)



Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν με αναλογία: $\text{Gd}(\text{OAc})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \div 3\text{-βενζοϋλο-4-υδρόξυ κουμαρίνη} \div \text{Et}_3\text{N} : 1 \div 3 \div 3$ και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

Διάλυμα της 3-βενζοϋλο-4-υδρόξυ κουμαρίνης (0.41 mmol, 0.11g σε 10 ml μεθανόλη) προστίθεται σε διάλυμα $\text{Gd}(\text{OAc})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.14 mmol, 0.068g σε 19ml μεθανόλη) και μετά από ανάδευση μιας ώρας προστίθεται στο αντιδρών μίγμα Et_3N (0.41 mmol, 58 μL). Το μίγμα αναδεύεται για πέντε ημέρες οπότε προκύπτει υποκίτρινο στερεό το οποίο διηθείται υπό κενό, εκπλένεται με διχλωρομεθάνιο και ψυχρή μεθανόλη και απομονώνεται.

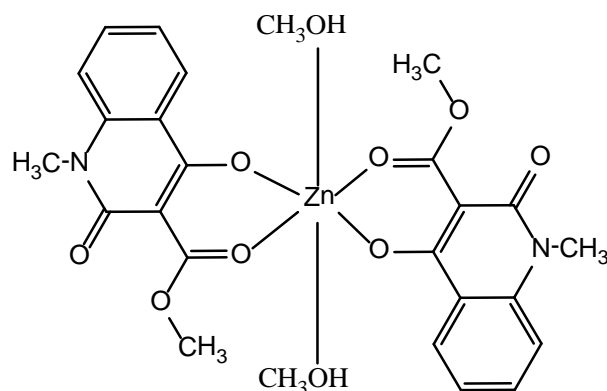
Το προϊόν παρελήφθη και σε μορφή κρυστάλλων με την ακόλουθη διαδικασία. Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν όπως περιγράφεται παραπάνω, το διάλυμα αναδεύτηκε για μία ημέρα και έπειτα αφέθηκε σε ηρεμία για 4 ημέρες σε φιάλη πωματισμένη χαλαρά με φελλό ώστε να εξασφαλιστεί αργή

εξάτμιση μικρής ποσότητας του διαλύτη, οπότε εμφανίστηκαν κρύσταλλοι του προϊόντος το μέγεθος των οποίων αυξήθηκε αισθητά κατά την παραμονή τους στο μητρικό υγρό πέραν των 4 ημερών.

Ζυγίστηκαν 0.079g, $\alpha=59.1\%$; IR (KBr): 2970, 2876 (OH), 1739 (C=O), 1604, 1570 (C=C) cm^{-1} .

ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΗΣ N – ΜΕΘΥΛΟ – 3 – ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ – 4 – ΥΔΡΟΞΥ-ΚΙΝΟΛΙΝΟΝΗΣ – 2

Σύμπλοκο της N- μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Zn(II) (57)



Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν σε αναλογία: $Zn(OAc_2) \cdot 2H_2O \div N\text{-μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη-2} \div Et_3N: 1 \div 2 \div 2.5$ και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

Διάλυμα της N- μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (0.12 g, 0.515 mmol) σε 10 ml μεθανόλη, προστίθεται σε διάλυμα $Zn(OAc_2) \cdot 2H_2O$ (0.0565 g, 0.2575 mmol σε 10 ml μεθανόλη) και το μίγμα αναδεύεται για 1 ώρα. Στη συνέχεια προστίθεται Et_3N (0.644 mmol, 90.3 μ L) και το μίγμα αναδεύεται για 2 ημέρες. Κατόπιν, πραγματοποιείται εξάτμιση του διαλύματος μέχρι ελάχιστου όγκου, και προσθήκη στάγδην Et_2O μέχρι να εμφανιστεί πολύ ελαφρό θόλωμα. Η φιάλη πωματίστηκε και το δείγμα παρέμεινε ακίνητο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για κάποιες ημέρες οπότε προέκυψαν λευκοί κρύσταλλοι.

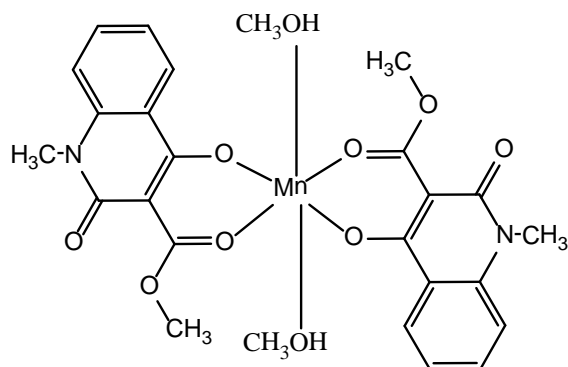
Το σύμπλοκο αυτό παρελήφθη και με διαφορετική μέθοδο. Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν σε αναλογία: $Zn(OAc_2) \cdot 2H_2O \div N\text{-μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη-2}: 1 \div 2$. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε με θέρμανση με αναρροή για 2 ώρες.

Σε διάλυμα $Zn(OAc_2) \cdot 2H_2O$ (0.170 g, 0.772 mmol) σε 12 ml μεθανόλη, που θερμαίνεται με αναρροή, προστίθεται διάλυμα N- μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (0.360 g, 1.54 mmol) σε 12 ml μεθανόλη. Το μίγμα

θερμαίνεται με αναρροή για 2 ώρες υπό ανάδευση και στη συνέχεια αφήνεται να ψυχθεί σε ηρεμία, αφήνοντας το σύστημα ανοιχτό ώστε να πραγματοποιείται παράλληλα με την ψύξη εξάτμιση ποσότητας μικρής διαλύτη. Σχηματίζονται λευκοί κρύσταλλοι στα τοιχώματα της φιάλης.

Ζυγίστηκαν 0.116 g, $\alpha=77.7\%$; IR: 1737 (C=O), 1602 (C=C) cm^{-1} .

Σύμπλοκο της N- μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Mn(II) (58)

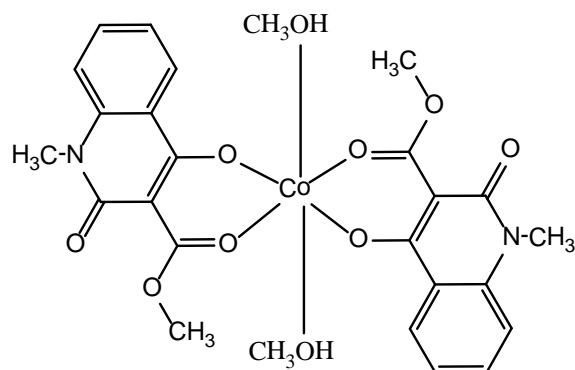


Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν με αναλογία $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \div \text{N- μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη-2} \div \text{Et}_3\text{N}: 1 \div 2 \div 2.5$ και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

Διάλυμα της N- μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (0.12 g, 0.515 mmol) σε 10 ml μεθανόλη προστίθεται σε διάλυμα $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.0631 g, 0.256 mmol) σε 14 ml MeOH. Το μίγμα αναδεύεται για 1 ώρα, στη συνέχεια προστίθεται Et_3N (0.644 mmol, 63.1 μL) και η ανάδευση συνεχίζεται για 48 ώρες. Προκύπτει υποκίτρινο στερεό το οποίο διηθείται και εκπλένεται με διχλωρομεθάνιο και ψυχρή μεθανόλη, ενώ εάν διακοπεί η ανάδευση στις 24 ώρες και μετά πραγματοποιηθεί ελαφρά θέρμανση και πολύ αργή εξάτμιση του διαλύτη και μετά παραμονή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, είτε απλώς με παραμονή του διαλύματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ενώ έχει σταματήσει η ανάδευση, σχηματίζονται υποκίτρινοι βελονοειδείς κρύσταλλοι.

Ζυγίστηκαν 0.108 g, $\alpha=71.7\%$; $\mu_{\text{eff}}=6.74\text{BM}$, IR: 1737 (C=O), 1603 (C=C) cm^{-1} .

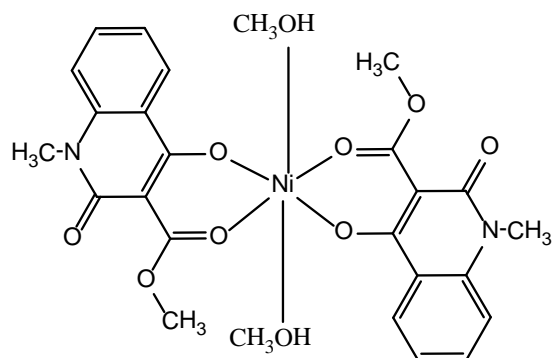
Σύμπλοκο της N- μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Co(II) (59)



Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν με αναλογία $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \div \text{N- μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη-2} \div \text{Et}_3\text{N} : 1 \div 2 \div 2$ και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

Διάλυμα της N- μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (0.12 g, 0.515 mmol) σε 10 ml μεθανόλη προστίθεται σε διάλυμα $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.0637 g, 0.256 mmol) σε 12 ml μεθανόλης. Το μίγμα αναδεύεται για 1 ώρα και κατόπιν προστίθεται Et_3N (0.515 mmol, 72.3 μL). Το μίγμα αναδεύεται για 24 ώρες και στη συνέχεια πραγματοποιείται ελεγχόμενη εξάτμιση είτε με θέρμανση είτε με παραμονή σε θερμοκρασία δωματίου οπότε προκύπτει ροδόχρωμο στερεό σε κρυσταλλική μορφή. Εναλλακτικά, πραγματοποιείται εξάτμιση σε rotary μέχρι μικρού όγκου, προστίθενται σταγόνες Et_2O οπότε καταβυθίζεται ροδόχρωμο στερεό το οποίο διηθείται και εκπλένεται με διχλωρομεθάνιο και ψυχρή μεθανόλη. Ζυγίστηκαν 0.093 g, $\alpha=61.2\%$; IR: 1737 ($\text{C}=\text{O}$), 1600 ($\text{C}=\text{C}$) cm^{-1} .

Σύμπλοκο της N- μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Ni(II) (60)

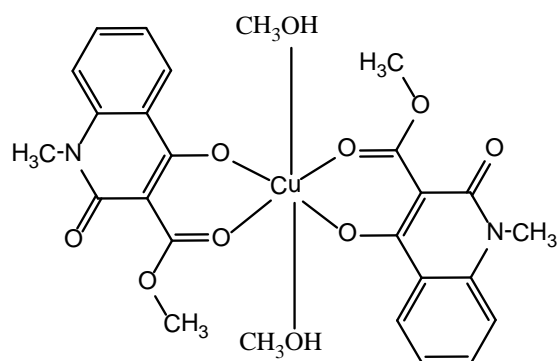


Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν σε αναλογία : $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \div \text{N- μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη-2} \div \text{Et}_3\text{N}: 1 \div 2 \div 2$ και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

Διάλυμα της N- μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (0.12 g, 0.515 mmol) σε 10 ml μεθανόλη προστίθεται σε διάλυμα $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.0641 g, 0.258 mmol) σε 12 ml μεθανόλη. Το μίγμα αναδεύεται για 1 ώρα, στη συνέχεια προστίθεται Et_3N (0.515 mmol, 72.2 μL) και το μίγμα αναδεύεται για 24 ώρες. Στη συνέχεια μετά από εξάτμιση μέχρι μικρού όγκου και κατεργασία με EtOH προκύπτει πράσινο στερεό, ή εναλλακτικά με θέρμανση και ελεγχόμενη εξάτμιση προκύπτει το προϊόν με τη μορφή πράσινων κρυσταλλων. Το στερεό διηθείται και εκπλένεται με διχλωρομεθάνιο και ψυχρή μεθανόλη.

Ζυγίστηκαν 0.098 g, $\alpha=64.7\%$; IR: 1739 (C=O), 1602, 1573 (C=C) cm^{-1} .

Σύμπλοκο της N- μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Cu(II) (61)



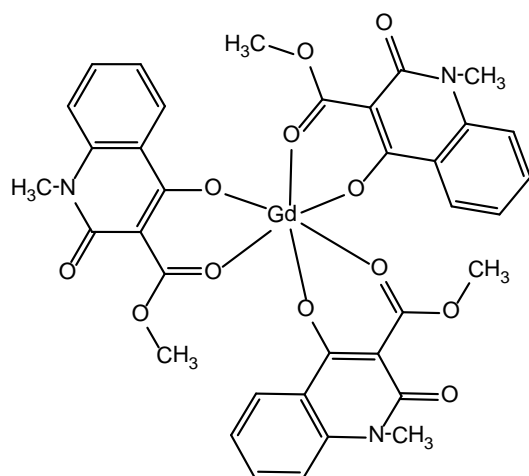
Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν σε αναλογία $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \div \text{N- μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2} \div \text{Et}_3\text{N}: 1 \div 2 \div 2.5$ και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

Διάλυμα της N- μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-κινολινόνης-2 (0.12 g, 0.515 mmol) σε 10 ml μεθανόλη, προστίθεται σε διάλυμα $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.05141 g, 0.258 mmol σε 10 ml μεθανόλη) και καταβυθίζεται στερεό σχεδόν άμεσα από την ανάμιξη των αντιδραστηρίων. Το μίγμα αναδεύεται για 1 ώρα. Στη συνέχεια προστίθεται Et_3N (0.644 mmol, 90.3 μL) και συνεχίζεται η ανάδευση για 24 ώρες. Προκύπτει γαλαζιο στερεό. Ακολουθεί διήθηση και έκπλυση με διχλωρομεθάνιο και ψυχρή μεθανόλη.

Κατι που παρατηρήθηκε όλες τις φορές παρασκευής συμπλόκου με τον Cu(II) τόσο με αυτόν όσο και με τους άλλους υποκαταστάτες που αναφέρονται στην παρούσα εργασία είναι οι πολύ γρήγορες και έντονες χρωματικές αλλαγές στο μίγμα της αντίδρασης. Τη στιγμή της ανάμιξης των διαλυμάτων το μίγμα της αντίδρασης το οποίο είναι ακόμη διαυγές, έχει πολύ έντονο φωτεινό πράσινο χρώμα το οποίο πολύ γρήγορα μετατρέπεται σε μουντό γαλαζοπράσινο ενώ παύει να είναι διαυγές και σταδιακά το θόλωμα αυξάνεται. Με προσθήκη τριαιθυλαμίνης μετά το πέρας μιας ώρας το χρώμα σχετικά γρήγορα αλλάζει προς αμιγώς γαλάζιο, ενώ το χρώμα δείγματος στο οποίο δεν προστέθηκε τριαιθυλαμίνη παρέμεινε γαλαζοπράσινο μέχρι τέλους. Η παρουσία της τριαιθυλαμίνης μετατοπίζει την ισορροπία της αντίδρασης σύμπλεξης προς τα δεξιά.

Ζυγίστηκαν 0.12 g, $\alpha=79\%$; $\mu_{\text{eff}}= 2.26\text{BM}$; IR: 1737 (C=O), 1602 (C=C) cm^{-1} .

Σύμπλοκο της N- μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Gd(III) (62)

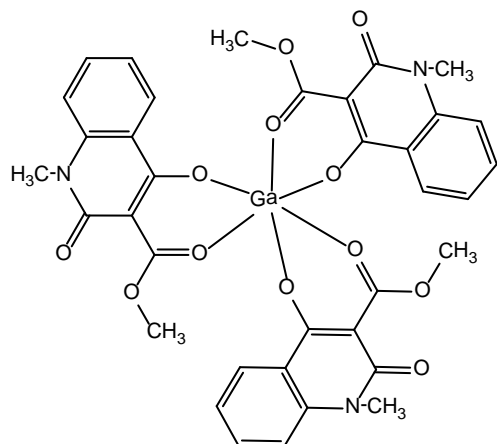


Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν σε αναλογία $Gd(OAc_3) \cdot 9H_2O \div N\text{- μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη-2} \div Et_3N$ $1 \div 3 \div 3$ και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

Διάλυμα της N- μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (0.12 g, 0.515 mmol) σε 10 ml μεθανόλη, προστίθεται σε διάλυμα $Gd(OAc_3) \cdot 9H_2O$ (0.0854 g, 0.172 mmol) σε μεθανόλη (14 ml) και το μίγμα αναδεύεται για 1 ώρα. Στη συνέχεια προστίθεται Et_3N (0.515 mmol, 72.3 μ L) και το μίγμα αναδεύεται για 48 ώρες. Κατόπιν το προϊόν μπορεί να παραληφθεί είτε με ήπια εξάτμιση και κατεργασία με αιθέρα ως ανοιχτό υποκίτρινο στερεό, είτε με ελεγχόμενη εξάτμιση με θέρμανση μέχρι να εμφανιστούν οι πρώτοι κρύσταλλοι και στη συνέχεια διακοπή της θέρμανσης και επαναφορά του διαλύματος ομαλά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος οπότε και σταδιακά καταβυθίζεται το στερεό με τη μορφή υποκίτρινων κρυστάλλων.

Ζυγίστηκαν 0.084 g, $\alpha=57.6\%$; IR: 1739 (C=O), 1623 (C=C) cm^{-1} .

Σύμπλοκο της N- μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Ga(III) (63)

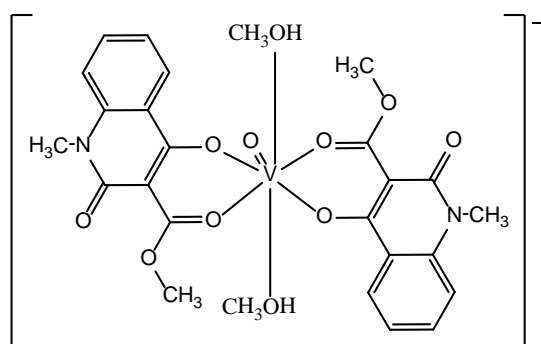


Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν με αναλογία $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \div \text{N- μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη-2} \div \text{Et}_3\text{N}: 1 \div 3 \div 3$

Διάλυμα της N- μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (0.12 g, 0.515 mmol) σε 10 ml μεθανόλη προστίθεται σε διάλυμα $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.0626 g, 0.172 mmol) σε 14 ml. Ανάδευση για 30 λεπτά και προσθήκη Et_3N (0.515 mmol, 72.3 μL). Ανάδευση για δύο ημέρες. Με αργή, ελεγχόμενη εξάτμιση προκύπτουν μεγάλοι βελονοειδείς κρύσταλλοι του προϊόντος ενώ με εξάτμιση μέχρι μικρού όγκου σε rotary και προσθήκη σταγόνων Et_2O προκύπτει υποκίτρινο στερεό. Ακολουθεί διήθηση και έκπλυση με διχλωρομεθάνιο και ψυχρή μεθανόλη.

Ζυγίστηκαν 0.087g, $\alpha=66.04\%$; IR: 1739, 1645 (C=O), 1625 (C=C) cm^{-1} .

Σύμπλοκο της N- μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με VO^+ (64)



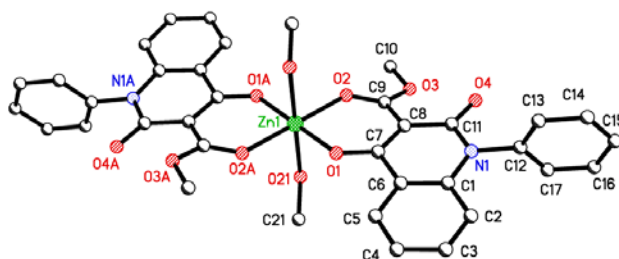
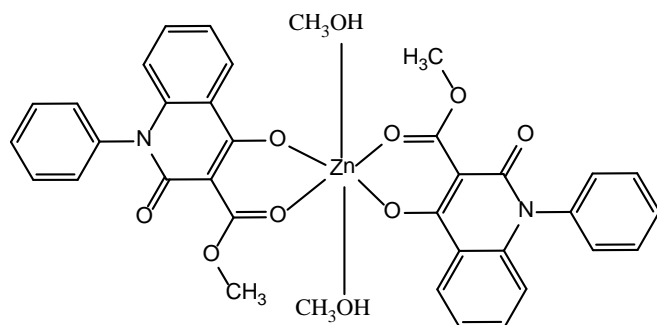
Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν με αναλογία $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \div \text{N-μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη-2} \div \text{Et}_3\text{N}$: 1:2.2:2.2 και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

Διάλυμα της N- μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (0.12 g, 0.515 mmol) σε 10 ml μεθανόλη προστίθεται σε διάλυμα $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.0508 g, 0.234 mmol) σε 23 ml μεθανόλης και πραγματοποιείται ανάδευση για 1 ώρα. Στη συνέχεια προστίθεται Et_3N (0.515 mmol, 72.2 μL) και η ανάδευση συνεχίζεται για 24 ώρες. Καταβυθίζεται πράσινο στερεό. Ακολουθεί διήθηση και έκπλυση με διχλωρομεθάνιο και ψυχρή μεθανόλη.

Ζυγίστηκαν 0.107 g, $\alpha=70\%$; IR: 1739 (C=O), 1623 (C=C) cm^{-1} .

ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΗΣ Ν-ΦΑΙΝΥΛΟ-3- ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥ- ΚΙΝΟΛΙΝΟΝΗΣ-2

Σύμπλοκο της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Zn(II) (65)



Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν με αναλογία $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O \div N\text{-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη-2} \div Et_3N : 1 \div 2 \div 2.5$ και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε με δύο τρόπους: i) Με θέρμανση στους $55^\circ C$ και ii) σε θερμοκρασία δωματίου.

i) Με θέρμανση

Διάλυμα της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (0.15 g, 0.508 mmol) σε 12 ml μεθανόλη προστίθεται σε διάλυμα $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (0.0558 g, 0.254 mmol) σε 10 ml μεθανόλη, το μίγμα θερμαίνεται στους $55^\circ C$ για 3 ημέρες χωρίς Et_3N οπότε στα τοιχώματα της φιάλης εμφανίζονται λευκοί ωειδείς κρύσταλλοι.

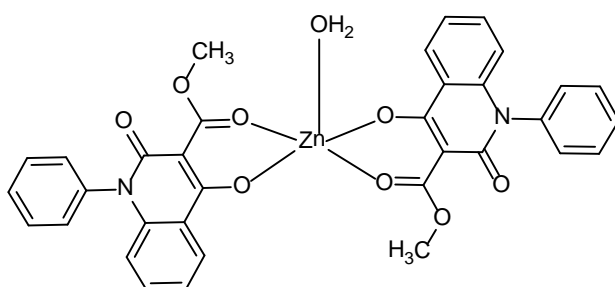
ii) Σε θερμοκρασία δωματίου

Διάλυμα της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (0.15 g, 0.508 mmol) σε 14 ml μεθανόλη προστίθεται σε διάλυμα $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (0.0558 g, 0.254 mmol) σε 10 ml μεθανόλη, αναδεύεται για 1 ώρα και προστίθεται Et_3N (0.635 mmol, 89 μL) και η ανάδευση συνεχίζεται για 3 ημέρες οπότε καταβυθίζεται λευκό στερεό. Ακολουθεί έκπλυση με διχλωρομεθάνιο και ψυχρή μεθανόλη και κατόπιν διήθηση.

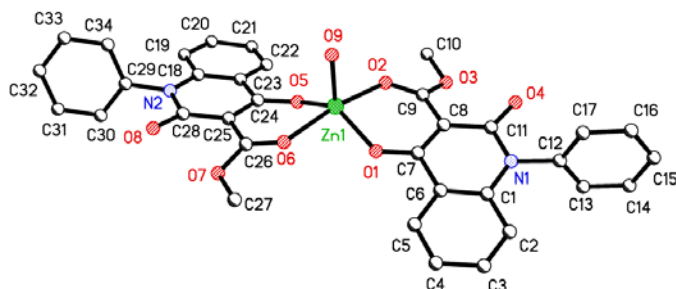
Ανακρυστάλλωση με μεθανόλη εν θερμώ και ελεγχόμενη εξάτμιση, οδηγεί σε κρυστάλλους με σφαιρικές και ωειδείς δομές. Οι δομές αυτές προέκυψαν ταυτόχρονα μέσα στο ίδιο δείγμα ανακρυστάλλωσης.

Ζυγίστηκαν 0.123 g, $\alpha=67.7\%$; IR: 1739 (C=O), 1609, 1587 (C=C) cm^{-1} .

Σύμπλοκο της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με $Zn(II)$, ZnL_2H_2O (66)

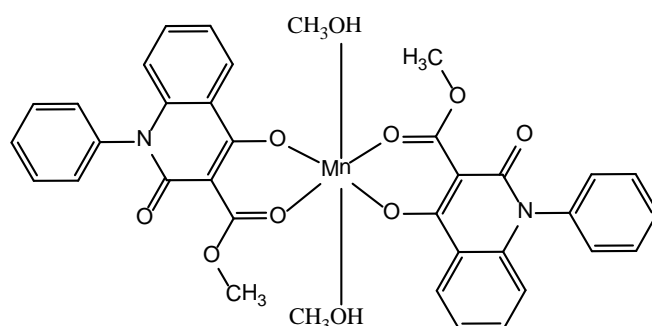


Πραγματοποιήθηκε ανακρυστάλλωση του συμπλόκου (65) το οποίο έχει δομή $ZnL_2(MeOH)_2$ με διάλυση σε ακετονιτρίλιο και διαβίβαση ατμών αιθέρα, κατά την οποία οι αξονικοί δεσμοί του μετάλλου με τα μόρια μεθανόλης έσπασαν και σχηματίστηκε ένας δεσμός με ένα μόριο νερού, ZnL_2H_2O , σε μια τριγωνική πυραμιδική γεωμετρία σύμφωνα με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα.

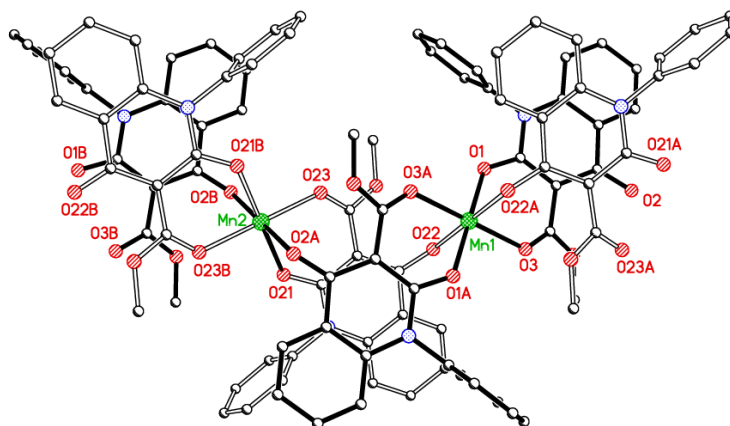


Σύμπλοκο της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Mn(II) (67)

Η προτεινόμενη γεωμετρία με βάση βιβλιογραφικά δεδομένα αλλά και με βάση άλλα κρυσταλλογραφικά δεδομένα που παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία για το Mn(II) φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα, όμως παρόλ'αυτά τα πειραματικά αποτελέσματα μας εξέπληξαν.



Η κρυσταλλογραφική ανάλυση έδειξε πως το σύμπλοκο της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 είναι ένα πολυμερές με δομή (Mn₂L₂)_n.



Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν με αναλογία: Mn(OAc)₂·4H₂O ÷ N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 ÷ Et₃N : 1 ÷ 2 ÷ 2.5 και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

Διάλυμα της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (0.15 g, 0.508 mmol) σε 12 ml μεθανόλη προστίθεται σε διάλυμα Mn(OAc)₂·4H₂O (0.0622 g, 0.254 mmol) σε 10 ml μεθανόλης και το διάλυμα αναδεύεται για 1 ώρα. Στη

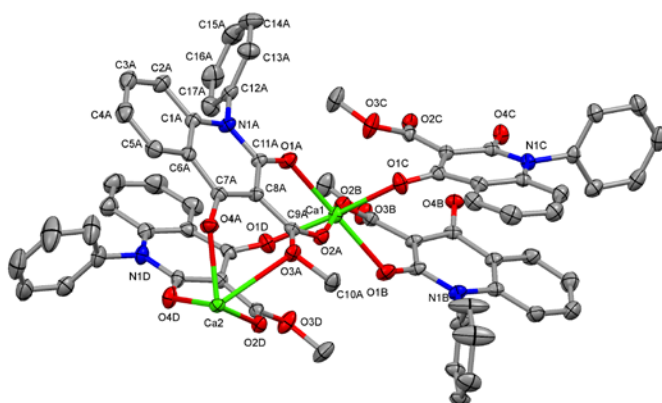
συνέχεια προστέθηκε Et₃N (0.636 mmol, 89 μL) και η ανάδευση συνεχίζεται για 2 ημέρες. Καταβυθίζεται ανοιχτό υποκίτρινο στερεό το οποίο διηθείται και εκπλένεται με διχλωρομεθάνιο και ψυχρή μεθανόλη.

Κρύσταλλοι του συμπλόκου αυτού παρελείφθησαν με δύο τρόπους. Ο ένας είναι η ανακρυστάλλωση σε μεθανόλη ποσότητας του στερεού που παρελήφθη με ελεγχόμενη εξάτμιση διαλύτη και ο άλλος είναι μία παραλλαγή του πρώτου κατά τον οποίο χρησιμοποιήθηκε μέρος του διαλύματος από το οποίο δημιουργήθηκε ο κρύσταλλος το οποίο επεξεργάστηκε μετά το πέρας του χρόνου παρασκευής του συμπλόκου με παρόμοιο τρόπο με αυτόν της ανακρυστάλλωσης.

Ζυγίστηκαν 0.145 g, α=89%; IR:1739, 1644 (C=O), 1608, 1528 (C=C) cm⁻¹.

Σύμπλοκο της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Ca(II) (84)

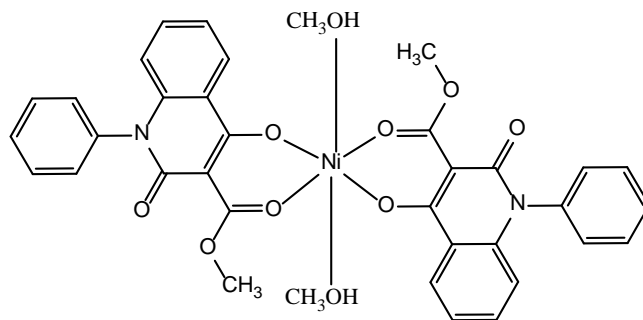
Η κρυσταλλογραφική ανάλυση έδειξε ότι η σύμπλοκη ένωση της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με το Ca(II) είναι ένα πολυμερές, δομή πολύ ενδιαφέρουσα, όχι μόνο χάρη στον ιδιαίτερο τρόπο σύνδεσης των ατόμων του υποκαταστάτη με το μέταλλο, αλλά και γιατί το μέταλλο δεν είναι ένα στοιχείο μετάπτωσης αλλά μια αλκαλική γαία!



Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν αναλογία αντιδραστηρίων: Ca(OAc)₂·H₂O ÷ N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη-2: 1 ÷ 2 και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε με θέρμανση στους 55° C.

Διάλυμα της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (0.15 g, 0.508 mmol) σε 10 ml μεθανόλη προστίθεται σε διάλυμα $\text{Ca}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.254 mmol, 0.045g) και πραγματοποιήθηκε θέρμανση στους 55°C χωρίς ανάδευση, ούτως ώστε οι πυρήνες κρυστάλλωσης να συγκεντρώσουν ποσότητα στερεού επάνω τους και οι μικροί κρύσταλλοι να μεγαλώσουν χωρίς να καταστρέφονται. Μετά από 48 ώρες εμφανίστηκε μια στρώση από λευκούς κρυστάλλους που κάλυπτε την επιφάνεια της σφαιρικής φιάλης. Ζυγίστηκαν 0.089g, $\alpha=56\%$; IR (KBr): 1686 (C=O), 1594 (C=C)

Σύμπλοκο της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Ni(II) (68)



Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν με αναλογία $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \div \text{N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη-2} \div \text{Et}_3\text{N}: 1 \div 2 \div 2$ και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε με δύο τρόπους: i) Με θέρμανση στους 55°C και ii) σε θερμοκρασία δωματίου.

i) Με θέρμανση

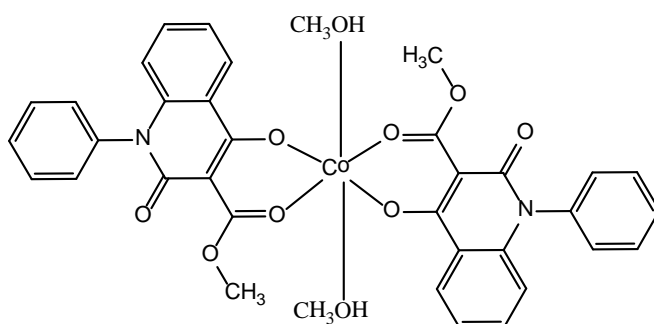
Διάλυμα της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (0.15 g, 0.508 mmol) σε 12 ml μεθανόλη προστίθεται σε διάλυμα $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.0641 g, 0.254 mmol) σε 12 ml μεθανόλη και το μίγμα θερμαίνεται στους 55°C χωρίς ανάδευση για 1 ώρα, προστίθεται Et_3N (0.515 mmol, 72.2 μL) και συνεχίζεται η θέρμανση για 2 ημέρες οπότε εμφανίζονται πράσινοι κρύσταλλοι στα τοιχώματα της φιάλης. Στην περίπτωση που δεν καταβυθιστεί στερεό πραγματοποιείται ήπια εξάτμιση διαλύτη σε rotary και συνεχίζεται η διαδικασία όπως παραπάνω.

ii) Σε θερμοκρασία δωματίου

Διάλυμα της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (0.15 g, 0.508 mmol) σε 12 ml μεθανόλη προστίθεται σε διάλυμα $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.0641 g, 0.254 mmol) σε 13 ml μεθανόλη, το μίγμα αναδεύεται για 1 ώρα σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια προστίθεται Et_3N (0.508 mmol, 72.2 μL) και η ανάδευση συνεχίζεται για 4 ημέρες οπότε προκύπτει πράσινο στερεό, το οποίο διηθείται και εκπλένεται με διχλωρομεθάνιο και ψυχρή μεθανόλη.

Ζυγίστηκαν 0.107 g, $\alpha=59.1\%$; IR: 1739 (C=O), 1612 (C=C) cm^{-1} .

Σύμπλοκο της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Co(II) (69)



Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν με αναλογία $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \div \text{N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη-2} \div \text{Et}_3\text{N} : 1 \div 2 \div 2$ και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε με δύο τρόπους: i) Με θέρμανση στους 55°C και ii) σε θερμοκρασία δωματίου.

i) Με θέρμανση

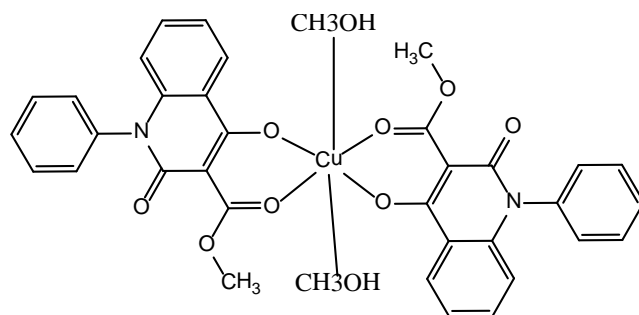
Διάλυμα της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (0.15 g, 0.508 mmol) σε 12 ml μεθανόλη προστίθεται σε διάλυμα $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.0633 g, 0.254 mmol) σε 11 ml μεθανόλης και το μίγμα θερμάνθηκε για 3 ημέρες. Στη συνέχεια εξατμίζεται μέχρι περίπου μισού όγκου σε rotary και αφήνεται να εξατμιστεί αργά σε θερμοκρασία δωματίου οπότε καταβυθίζονται ροζ κρύσταλλοι του προϊόντος.

ii) Σε θερμοκρασία δωματίου

Διάλυμα της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (0.15 g, 0.508 mmol) σε 12 ml μεθανόλης προστίθεται σε διάλυμα $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.0633 g, 0.254 mmol) σε 11 ml μεθανόλης. Το μίγμα αναδεύεται για μια ώρα οπότε προστίθεται Et_3N (72 μL , 0.508 mmol) και η ανάδευση συνεχίζεται για 24 ώρες. Στη συνέχεια πραγματοποιείται εξάτμιση μέχρι μικρού όγκου και με προσθήκη σταγόνων αιθέρα καταβυθίζεται ροδόχρωμο στερεό που διηθείται και εκπλένεται με μικρή ποσότητα ψυχρής μεθανόλης και διχλωρομεθανίου.

Ζυγίστηκαν 0.122 g, $\alpha=68\%$; IR: 1739 (C=O), 1614 (C=C) cm^{-1} .

Σύμπλοκο της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Cu(II) (70)



Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν με αναλογία $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \div \text{N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη-2} \div \text{Et}_3\text{N}: 1 \div 2 \div 2.5$ και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε με δύο τρόπους: i) Με θέρμανση στους 55°C και ii) σε θερμοκρασία δωματίου.

i) Με θέρμανση

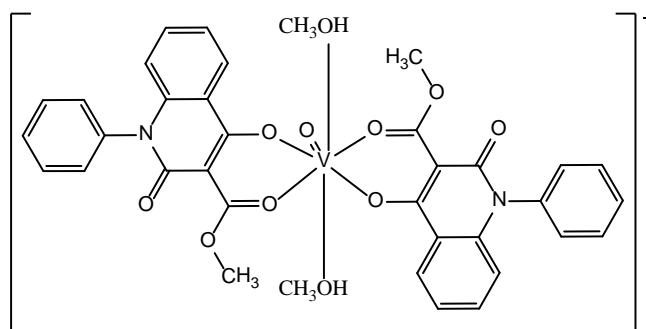
Διάλυμα της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (0.15 g, 0.508 mmol) σε 12 ml μεθανόλη προστίθεται σε διάλυμα $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.0507 g, 0.254 mmol) σε 10 ml μεθανόλη και το διάλυμα θερμαίνεται στους 55°C για 2 ημέρες οπότε προκύπτει το στερεό σε μορφή κρυστάλλων βελονοειδών και συνδεδεμένων μεταξύ τους ώστε να δίνουν κρυσταλλικές μορφές που θυμίζουν κλαδί δένδρου και χρώματος γαλαζοπράσινου.

ii) Σε θερμοκρασία δωματίου

Διάλυμα της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (0.15 g, 0.508 mmol) σε 12 ml μεθανόλη προστίθεται σε διάλυμα $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.0507 g, 0.254 mmol) σε 10 ml μεθανόλη. Καταβυθίζεται στερεό σχεδόν άμεσα από την ανάμιξη των αντιδραστηρίων. Το διάλυμα που προκύπτει αναδεύεται για 1 ώρα. Στη συνέχεια προστίθεται Et_3N (0.636 mmol, 89.2 μL) και το διάλυμα αναδεύεται για 24 ώρες. Προκύπτει γαλάζιο στερεό το οποίο διηθείται και εκπλένεται με διχλωρομεθάνιο και ψυχρή μεθανόλη.

Ζυγίστηκαν 0.148g, $\alpha = 81.5\%$; IR: 1739 (C=O), 1612 (C=C) cm^{-1} .

Σύμπλοκο της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με VO^+ (71)



Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν με αναλογία $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \div \text{N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη-2} \div \text{Et}_3\text{N} : 1 \div 2.2 \div 2.2$ και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε με δύο τρόπους: i) Με θέρμανση στους 55°C και ii) σε θερμοκρασία δωματίου.

i) Με θέρμανση

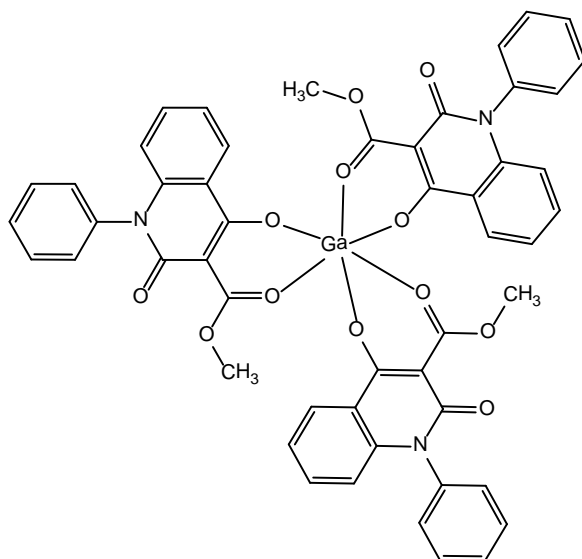
Διάλυμα της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (0.15 g, 0.508 mmol) σε 12 ml μεθανόλη προστίθεται σε διάλυμα $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.0502 g, 0.231 mmol) σε 24 ml μεθανόλη και το διάλυμα θερμαίνεται για 24 ώρες οπότε αρχίζουν να εμφανίζονται πράσινοι κρύσταλλοι στα τοιχώματα. Η θέρμανση συνεχίζεται για επιπλέον 24 ώρες (σύνολο 48 ώρες) οπότε κατάβυθίζεται περισσότερο στερεό.

ii) Σε θερμοκρασία δωματίου

Διάλυμα της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (0.15 g, 0.508 mmol) σε 12 ml μεθανόλη προστίθεται σε διάλυμα $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.0502 g, 0.231 mmol) σε 24 ml μεθανόλη και το διάλυμα που προκύπτει αναδεύεται για 1 ώρα. Στη συνέχεια προστίθεται Et_3N (0.508 mmol, 71.3 μL) και η ανάδευση συνεχίζεται για 4 ημέρες. Προκύπτει πράσινο στερεό το οποίο διηθείται και εκπλύνεται με διχλωρομεθάνιο και ψυχρή μεθανόλη.

Ζυγίστηκαν 0.136 g, $\alpha=74.8$; IR: 1739 (C=O), 1617, 1593 (C=C) cm^{-1} .

Σύμπλοκο της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Ga(III) (72)



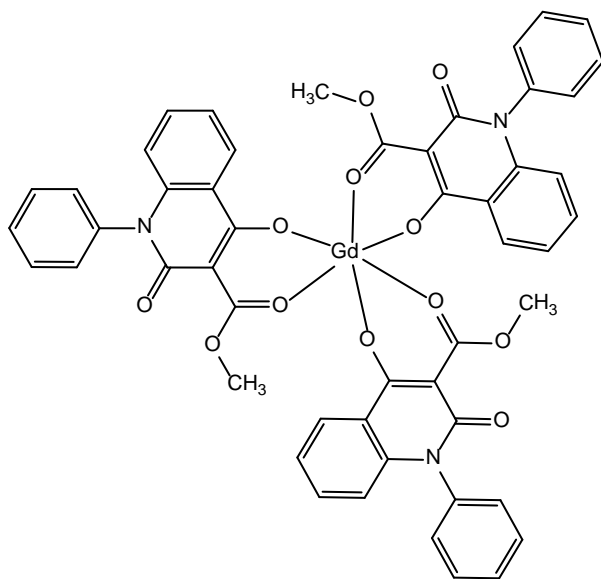
Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν με αναλογία $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \div \text{N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2} \div \text{Et}_3\text{N} : 1 \div 3 \div 3$ και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

Διάλυμα της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (0.15 g, 0.508 mmol) σε 12 ml μεθανόλη προστίθεται σε διάλυμα $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.0615 g, 0.169 mmol) σε 14 ml μεθανόλη, το μίγμα αναδεύεται για 1 ώρα και προστίθεται Et_3N (0.508 mmol, 0.0713 ml) και η ανάδευση συνεχίζεται για 2 ημέρες οπότε προκύπτει λευκό στερεό. Ακολουθούν εκπλύσεις με διχλωρομεθάνιο, ψυχρή μεθανόλη και διήθηση. Ανακρυστάλλωση με μεθανόλη εν θερμώ οδηγεί σε μικρούς βελονοειδείς κρυστάλλους.

Η ίδια αντίδραση με την ίδια αναλογία αντιδραστηρίων πραγματοποιήθηκε με ανάδευση για 5 ημέρες.

Ζυγίστηκαν 0.126g, $\alpha=76.5\%$; IR: 1739 (C=O), 1644, 1617, 1596 (C=C) cm^{-1} .

Σύμπλοκο της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Gd(III) (73)



Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν με αναλογία $\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \div \text{N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη-2} \div \text{Et}_3\text{N}: 1 \div 3 \div 3$ και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε με δύο τρόπους: i) με θέρμανση στους 55°C και ii) σε θερμοκρασία δωματίου.

i) Με θέρμανση

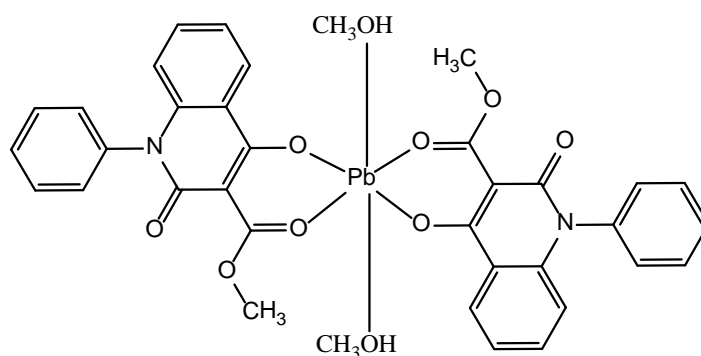
Διάλυμα της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (0.15 g, 0.508 mmol) σε 12 ml μεθανόλη προστίθεται σε διάλυμα $\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.084 g, 0.17 mmol) σε 18 ml μεθανόλη και το μίγμα θερμαίνεται στους 55°C για 24 ώρες οπότε είναι ορατοί στα τοιχώματα της φιάλης κρύσταλλοι υποκίτρινου χρώματος οι οποίοι μεγαλώνουν καθώς η θέρμανση συνεχίζεται για 2 ημέρες ακόμη.

ii) Σε θερμοκρασία δωματίου

Διάλυμα της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (0.15 g, 0.508 mmol) σε 12 ml μεθανόλης προστίθεται σε διάλυμα $Gd(CH_3COO)_3 \cdot 9H_2O$ (0.084 g, 0.17 mmol) σε 19 ml μεθανόλης και το μίγμα αναδεύεται για μια ώρα. Στη συνέχεια προστίθεται Et_3N και το μίγμα αναδεύεται για 3 ημέρες οπότε προκύπτει υποκίτρινο στερεό που διηθείται και εκπλένεται με ψυχρή μεθανόλη και διχλωρομεθάνιο.

Ζυγίστηκαν 0.135g, $\alpha=76.5\%$; IR: 1739, 1646 (C=O), 1606, 1563 (C=C) cm^{-1} .

Σύμπλοκο της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Pb(II) (74)

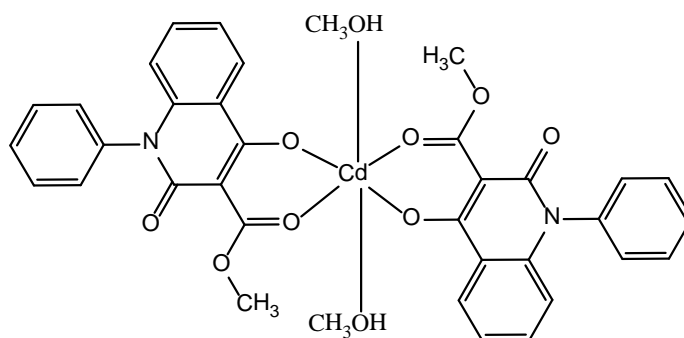


Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν με αναλογία $Pb(NO_3)_2 \div N\text{-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη-2} \div Et_3N$: $1 \div 2 \div 2.5$ και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

Διάλυμα της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (0.15 g, 0.508 mmol) σε 12 ml μεθανόλης προστίθεται σε διάλυμα $Pb(NO_3)_2$ (0.25 mmol, 0.0828g) σε 42 ml μεθανόλης και το μίγμα αναδεύεται για μία ώρα. Κατόπιν προστίθεται Et_3N (0.64 mmol, 90 μL) και το μίγμα αναδεύεται για 8 ημέρες. Προκύπτει υποκίτρινο πολύ λεπτόκοκκο στερεό το οποίο διηθείται υπό κενό, εκπλένεται με διχλωρομεθάνιο και ψυχρή μεθανόλη και απομονώνεται.

Ζυγίστηκαν 0.071g, $\alpha=33\%$; IR: 1739 (C=O), 1617, 1599 (C=C) cm^{-1} .

Σύμπλοκο της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Cd(II) (75)



Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν με αναλογία: Cd(II) ÷ N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη-2 ÷ Et₃N: 1÷2÷2.5 και η αντίδραση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου.

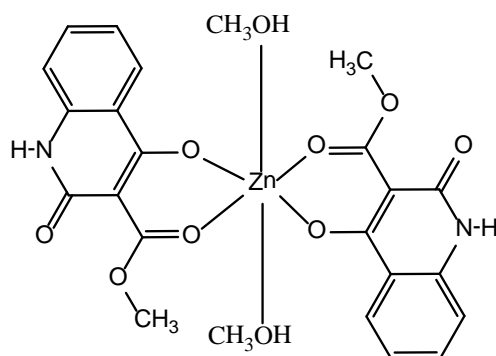
Διάλυμα της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (0.15 g, 0.508 mmol) σε 12 ml μεθανόλης προστίθεται σε διάλυμα 3CdSO₄·8H₂O (0.25 mmol, 0.064g) σε 38ml μεθανόλης και το μίγμα αναδεύεται για μια ώρα. Ακολουθεί προσθήκη Et₃N(88 μL) και το αντιδρών μίγμα αναδεύεται για 8 ημέρες. Καταβυθίζεται υποκίτρινο λεπτόκοκκο στερεό το οποίο διηθείται υπό κενό, εκπλένεται με διχλωρομεθάνιο και ψυχρή μεθανόλη και απομονώνεται.

Ζυγίστηκαν 0.086g, α=44.1%; IR(KBr):1681 (C=O), 1617 (C=C) cm⁻¹.

ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΗΣ Ν-Η-3-ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥ-ΚΙΝΟΛΙΝΟΝΗΣ-2

Σύμπλοκο της Ν-Η-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης 2

με Zn(II) (76)

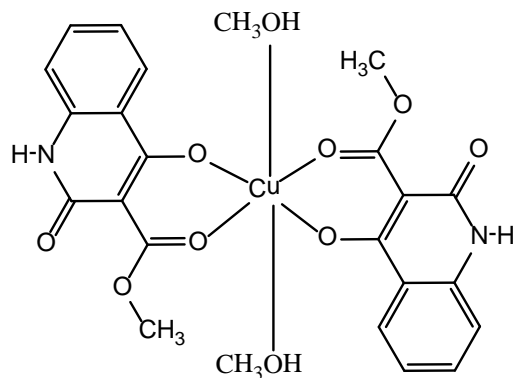


Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν σε αναλογία: $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \div \text{N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη 2} \div \text{Et}_3\text{N}: 1 \div 2 \div 2.5$ και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

Διάλυμα της Ν-Η-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης (0.331 mmol, 0.07g σε 6 ml μεθανόλη) προστίθεται σε διάλυμα $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.161 mmol, 0.0353g σε 8 ml μεθανόλη) και το μίγμα αναδεύεται για μία ώρα. Κατόπιν, στο αντιδρών μίγμα προστίθεται Et_3N (0.401 mmol, 56 μL) και συνεχίζεται η ανάδευση για 4 ημέρες οπότε καταβυθίζεται το προϊόν ως λεπτόκοκκο λευκό στερεό το οποίο διηθείται, εκπλένεται με μεθανόλη και διχλωρομεθάνιο και απομονώνεται.

Ζυγίστηκαν 0.059g, $\alpha=62.7\%$; IR: 1731(C=O), 1620 (C=C) cm^{-1} .

**Σύμπλοκο της N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης 2
με Cu(II) (77)**

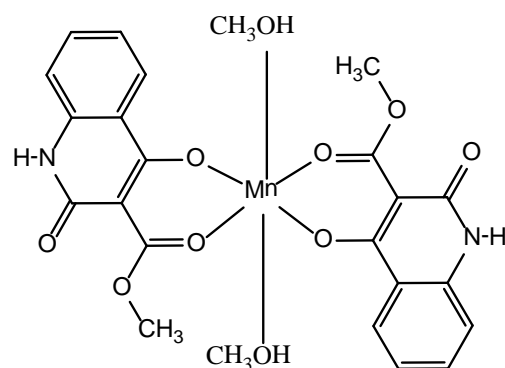


Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν με αναλογία: $(\text{CuOAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \div \text{N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη} \div \text{Et}_3\text{N}: 1 \div 2 \div 2.5$ και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

Διάλυμα της N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης (0.55 mmol, 0.12g σε 12ml μεθανόλης) προστέθηκε σε διάλυμα $(\text{CuOAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.275mmol, 0.0549g σε 10 ml μεθανόλης) και μετά από ανάδευση μιας ώρας, προστίθεται στο αντιδρών μίγμα Et_3N (0.688 mmol, 96 μL) και η αντίδραση συνεχίζεται για 3 ημέρες οπότε και προκύπτει γαλάζιο στερεό το οποίο διηθείται υπό κενό, εκπλένεται με διχλωρομεθάνιο και μεθανόλη και απομονώνεται.

Ζυγίστηκαν 0.104g, $\alpha=67.3\%$; $\mu_{\text{eff}}=2.10\text{BM}$, IR: 1731 (C=O), 1618,1601 (C=C) cm^{-1} .

**Σύμπλοκο της N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη 2
με Mn(II) (78)**

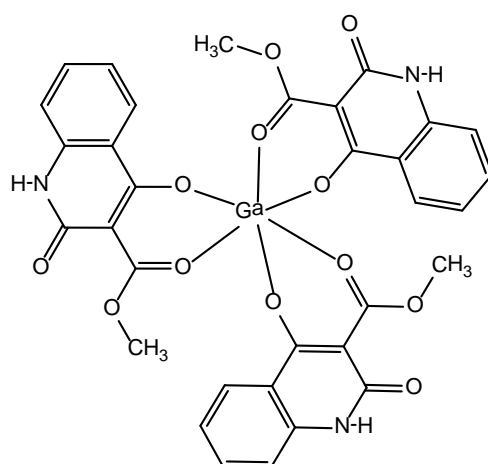


Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν σε αναλογία: $(\text{AcO})_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O} \div \text{N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη} \div \text{Et}_3\text{N}: 1\div 2\div 2.5$ και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

Διάλυμα της N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης (0.55 mmol, 0.12g σε 12ml μεθανόλης) προστίθεται σε διάλυμα $(\text{AcO})_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.275 mmol, 0.0697g σε 10 ml μεθανόλης) και μετά ανάδευση μιας ώρας προστίθεται Et_3N (0.69 mmol, 97 μL) και το αντιδρών μίγμα αναδεύεται για τέσσερις ημέρες οπότε προκύπτει υποκίτρινο στερεό το οποίο διηθείται υπό κενό, εκπλένεται με διχλωρομεθάνιο και μεθανόλη και απομονώνεται.

Ζυγίστηκαν 0.088g, $\alpha=58.2\%$; IR: 1731 (C=O), 1623 (C=C) cm^{-1} .

Σύμπλοκο της N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη 2 με Ga(III) (79)



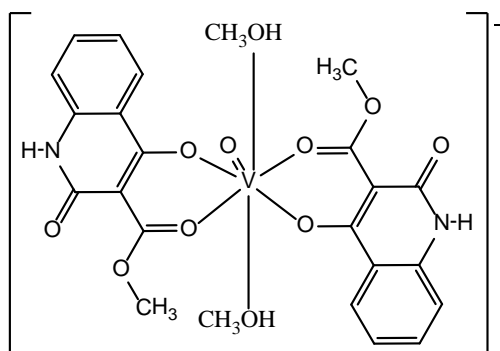
Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν σε αναλογία: $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \div \text{N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη} \div \text{Et}_3\text{N}: 1 \div 3 \div 3$ και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

Διάλυμα της N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης (0.55 mmol, 0.12g σε 12ml μεθανόλης) προστίθεται σε διάλυμα $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.183 mmol, 0.0667g σε 14 ml μεθανόλης) και μετά από ανάδευση μιας ώρας προστίθεται Et_3N (0.55 mmol, 77 μL). Το αντιδρών μίγμα αναδεύεται για τέσσερις ημέρες οπότε καταβυθίζεται λευκό στερεό το οποίο διηθείται υπό κενό, εκπλένεται με διχλωρομεθάνιο και ψυχρή μεθανόλη και απομονώνεται.

Ανακρυστάλλωση του προϊόντος: Μικρή ποσότητα του στερεού διαλύεται σε μεθανόλη με ήπια θέρμανση και έπειτα προστίθεται διαίθυλαιθέρως στάγδην έως ότου το διάλυμα να θολώσει ελαφρώς. Κατόπιν, αφήνεται το διάλυμα ακίνητο για κάποιες ημέρες οπότε και προκύπτουν ραβδοειδείς κρύσταλλοι του προϊόντος.

Ζυγίστηκαν 0.076g, $\alpha=57.4\%$; IR:1731 (C=O), 1620, 1593 (C=C) cm^{-1} .

Σύμπλοκο της N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη 2 με VO^+ (80)



Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν σε αναλογία: $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \div \text{N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη} \div \text{Et}_3\text{N}: 1 \div 2.2 \div 2.2$ και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

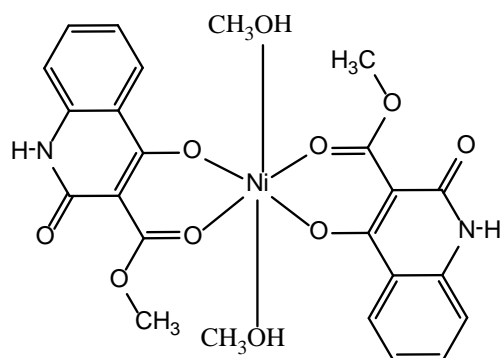
Διάλυμα της N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης (0.55 mmol, 0.12g σε 12ml μεθανόλης) προστίθεται σε διάλυμα $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.25 mmol, 0.0543g

σε 23 ml μεθανόλης) και το μίγμα αναδεύεται για μια ώρα. Στη συνέχεια προστίθεται Et_3N και εξακολουθεί η ανάδευση για πέντε ημέρες. Καταβυθίζεται πράσινο-λαδί στερεό το οποίο διηθείται, εκπλένεται με μεθανόλη και διχλωρομεθάνιο και απομονώνεται.

Πραγματοποιείται ανακρυστάλλωση του προϊόντος σύμφωνα με την ακόλουθη διαδικασία: Μικρή ποσότητα στερεού διαλύεται σε μεθανόλη με ήπια θέρμανση και όταν αυτό διαλυθεί εξολοκλήρου προστίθεται στάγδην διαιθυλαιθέρας ώσπου να εμφανιστεί στο διάλυμα ελαφρό θόλωμα. Στη συνέχεια το διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία ενώ η φιάλη πωματίζεται με φελλό χαλαρά έτσι ώστε να πραγματοποιείται αργή εξάτμιση διαλύτη, κάτι που επιταχύνει και διευκολύνει το σχηματισμό των κρυστάλλων.

Ζυγίστηκαν 0.079g, $\alpha=50.5\%$; IR: 1737, 1654 (C=O), 1623 (C=C) cm^{-1} .

Σύμπλοκο της N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη 2 με Ni(II) (81)

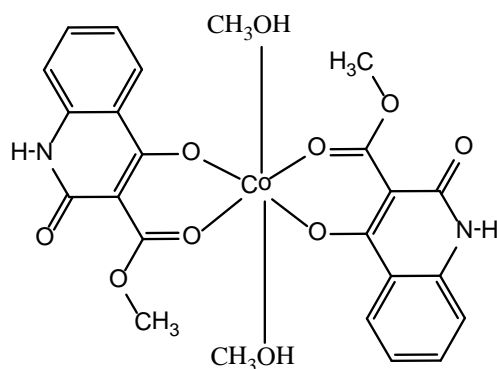


Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν σε αναλογία: $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \div \text{N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη} \div \text{Et}_3\text{N}: 1 \div 2 \div 2$ και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

Διάλυμα της N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης (0.55 mmol, 0.12g σε 12ml μεθανόλης) προστίθεται σε διάλυμα $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.275 mmol, 0.0685g σε 12 ml μεθανόλης) και μετά από ανάδευση μιας ώρας προστίθεται στο μίγμα Et_3N (0.55 mmol, 77 μL) και η ανάδευση συνεχίζεται για τέσσερις ημέρες. Προκύπτει πράσινο στερεό, το οποίο διηθείται υπό κενό, εκπλένεται με διχλωρομεθάνιο και μεθανόλη και απομονώνεται.

Ζυγίστηκαν 0.081g, $\alpha=52.7\%$; IR: 1739 (C=O), 1602 (C=C) cm^{-1} .

Σύμπλοκο της N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης 2 με Co(II) (82)



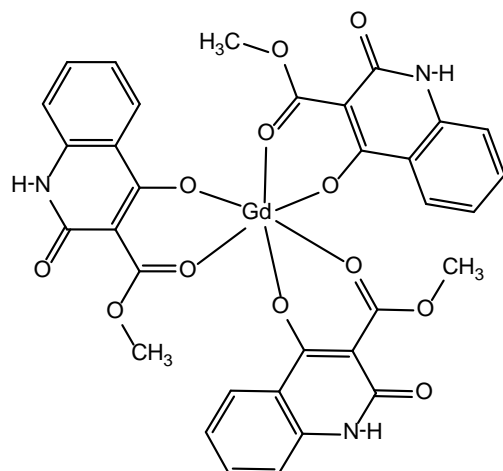
Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν σε αναλογία: $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \div \text{N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη} \div \text{Et}_3\text{N}: 1 \div 2 \div 2$ και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

Διάλυμα της N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης (0.55 mmol, 0.12g σε 12ml μεθανόλης) προστίθεται σε διάλυμα $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.275 mmol, 0.0685g σε 10 ml μεθανόλης και το αντιδρών μίγμα αναδεύεται για μια ώρα. Στη συνέχεια προστίθεται Et_3N και η ανάδευση του αντιδρώντος μίγματος συνεχίζεται για τέσσερις ημέρες. Προκύπτει ροδόχρωμο στερεό το οποίο διηθείται υπό κενό, εκπλένεται με διχλωρομεθάνιο και μεθανόλη και απομονώνεται.

Ανακρυστάλλωση του προϊόντος: Ποσότητα του στερεού διαλύεται εν θερμώ σε μεθανόλη και αφήνεται να ψυχθεί ομαλά και να φθάσει σε θερμοκρασία δωματίου ενώ το στόμιο της φιάλης είναι καλυμμένο μερικώς, ώστε μικρή ποσότητα διαλύτη να εξατμίζεται και έτσι να επιταχυνθεί ο σχηματισμός των κρυστάλλων. Όταν σχηματίστηκαν οι πρώτοι κόκκοι στερεού στα τοιχώματα της φιάλης το στόμιο της φιάλης καλύφθηκε περισσότερο αλλά και όχι πλήρως. Οι κρύσταλλοι μεγάλωσαν και προέκυψαν έτσι βελονοειδείς ροδόχρωμοι κρύσταλλοι.

Ζυγίστηκαν 0.071g, $\alpha=47.3\%$; IR: 1731 (C=O), 1612, 1595 (C=C) cm^{-1} .

Σύμπλοκο της N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης 2 με Gd(III) (83)



Τα αντιδραστήρια προστέθηκαν σε αναλογία: $\text{Gd}(\text{OAc})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \div \text{N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη} \div \text{Et}_3\text{N}: 1 \div 3 \div 3$ και η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

Διάλυμα της N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης (0.55 mmol, 0.12g σε 12ml μεθανόλης) προστίθεται σε διάλυμα $\text{Gd}(\text{OAc})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ και το μίγμα αναδεύεται για μια ώρα. Στη συνέχεια προστίθεται στο μίγμα Et_3N και η ανάδευση συνεχίζεται για τρεις ημέρες. Προκύπτει λευκό στερεό το οποίο διηθείται υπό κενό, εκπλένεται με διχλωρομεθάνιο και μεθανόλη και απομονώνεται.

Ανακρυστάλλωση του προϊόντος: Μικρή ποσότητα του συμπλόκου διαλύεται με ήπια θέρμανση σε μεθανόλη σ'ένα μικρό vial και αφότου διαλυθεί εξολοκλήρου κλείνεται η θέρμανση και το διάλυμα αφήνεται επάνω στη θερμαντική πλάκα για να μεταβεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος όσο γίνεται πιο αργά, ενώ το στόμιο του vial καλύπτεται με διηθητικό χαρτί έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί μικρή εξάτμιση του διαλύτη, γεγονός που επιταχύνει και διευκολύνει το σχηματισμό κρυστάλλων. Προκύπτουν λευκοί βελονοειδείς κρύσταλλοι.

Ζυγίστηκαν 0.0853g, $\alpha=57.4\%$; IR: 1739, (C=O), 1623 (C=C) cm^{-1} .

ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

11.1 Γενικά

Η παραγωγή κρυστάλλων είναι μια πολύ όμορφη, άλλοτε εύκολη και γρήγορη και άλλοτε δύσκολη και χρονοβόρα διαδικασία, με τα αποτελέσματα σε κάθε περίπτωση να αποζημιώνουν και τον κόπο και το χρόνο που αφιερώθηκε γι' αυτό. Αυτό γιατί τα αποτελέσματα προσφέρουν ποικίλες πληροφορίες, από την ακριβή δομή του μορίου σε στερεά φάση που μας δείχνει πολλές φορές στα οργανικά μόρια ποια δομή συντονισμού είναι σταθερότερη σε στερεή φάση μέχρι την αξιοποίηση των δομών αυτών για πολλών ειδών θεωρητικούς υπολογισμούς. Επιπλέον προστίθενται στην βιβλιοθήκη - βάση δεδομένων υπολογιστικών μοντέλων τα οποία δεδομένου ότι δημιουργήθηκαν, διαμορφώθηκαν και εξελίχθηκαν με βάση την αξιολόγηση πολλών πειραματικών δεδομένων άλλοτε επιβεβαιώνονται και άλλοτε μεταβάλλονται ώστε να συμπεριλάβουν ενδεχόμενες επιπλέον πληροφορίες.

Θερμοδυναμικές και θεωρητικές μελέτες με βάση τις δομές παρουσιάζουν επίσης ενδιαφέρον.

Υπολογιστικές μέθοδοι *ab initio* και Density Functional [122, 123, 124] μπορούν να δώσουν ενδιαφέρουσες πληροφορίες για την πορεία, το μηχανισμό της αντίδρασης, τις μεταβατικές καταστάσεις και το ενεργειακό περιεχόμενο των μετατροπών που πραγματοποιούνται.

Μελέτες επίσης που αφορούν την αξιοποίηση των ενώσεων αυτών για φαρμακευτικούς σκοπούς μπορούν να γίνουν με θεωρητικούς υπολογισμούς (Dosing), δεδομένου ότι τα φάρμακα λειτουργούν με βάση το πρότυπο κλειδιού-κλειδαριάς, οπότε γνωρίζοντας το σχήμα και τις διαστάσεις τόσο του υποστρώματος όσο και ενώσεων για τις οποίες διερευνάται θεωρητικά η ενδεχόμενη φαρμακευτική τους δράση να μπορούν να επιλεγούν ενώσεις που θα παρουσιάσουν καλύτερη εφαρμογή στο υπόστρωμα.

Θεωρητικοί υπολογισμοί QSAR μπορούν να δώσουν χρήσιμες πληροφορίες όσον αφορά τη συσχέτιση δομής και δραστικότητας των μορίων σε βιολογικά συστήματα [125, 126].

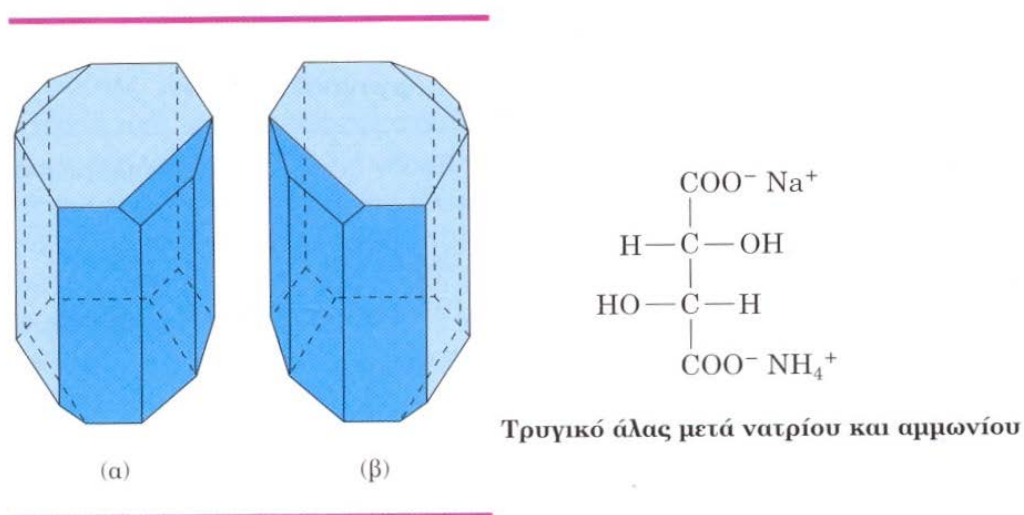
Σύγκριση της δομής του ελεύθερου και συμπλεγμένου υποκαταστάτη με μέταλλο μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες για τον τρόπο που η σύμπλεξη με το συγκεκριμένο μέταλλο επηρεάζει την δομή του υποκαταστάτη. Επιπλέον κρυσταλλογραφικές αναλύσεις συμπλόκων ενός υποκαταστάτη με διάφορα μέταλλα μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες για τον τρόπο που τον συγκεκριμένο υποκαταστάτη επηρεάζουν τα μέταλλα σύμφωνα με την φύση και τις ιδιότητές τους. Κρυσταλλογραφικές αναλύσεις συμπλόκων κάποιου μετάλλου με διάφορους υποκαταστάτες μπορεί επίσης να δώσει ενδιαφέρουσες πληροφορίες για τους υποκαταστάτες και τον τρόπο που επηρεάζονται κατά τη σύμπλεξη με το συγκεκριμένο μέταλλο. Συγκρίσεις κρυσταλλογραφικών αναλύσεων συμπλόκων του ίδιου μετάλλου με τον ίδιο υποκαταστάτη παρασκευασμένου σε διαφορετικό διαλύτη μπορεί να προσφέρει ποικίλες πληροφορίες για το πώς το σύστημα μέταλλο-οργανικός υποκαταστάτης μεταβάλλεται και παίρνει διαφορετικές διαμορφώσεις (δίνοντας την δυνατότητα αξιοποίησης του συστήματος μέταλλο – υποκαταστάτης σε διαφορετικές γεωμετρίες) όταν στη σφαίρα σύνταξης αλλάζει το μόριο του εκάστοτε διαλύτη.

Ερωτήματα που αφορούν τον τρόπο με τον οποίο η ύλη αυτοοργανώνεται και αλληλεπιδράσεις που οδηγούν σε αυτή την αυτοοργάνωση παρουσιάζουν επίσης μεγάλο ενδιαφέρον και μπορούν να απαντηθούν με τη βοήθεια των κρυσταλλογραφικών αναλύσεων.

Διαφορετική εσωτερική δομή κρυστάλλων της ίδιας ένωσης αρκετές φορές ενδέχεται να δίνει κρυστάλλους διαφορετικής μορφολογίας, κατά κάποιο τρόπο δηλαδή η εσωτερική δομή και τρόπος διευθέτησης των δομικών μονάδων ενδέχεται να αντανakλάται στην εξωτερική μορφή και το αντίστροφο.

Διαφορετική μορφολογία κρυστάλλων της ίδιας ένωσης ενδέχεται να σημαίνει και διαφορετική εσωτερική μορφολογία.

Το χαρακτηριστικότερο ίσως παράδειγμα που θα μπορούσε ν' αναφερθεί είναι οι κρύσταλλοι τρυγικού οξέος στους οποίους ο Luis Pasteur το 1849 παρατήρησε κάτι αναπάντεχο. Κατά την ανακρυστάλλωση διαλύματος μεγάλης συγκέντρωσης σε μετά νατρίου και αμμωνίου άλατα του τρυγικού οξέος σε θερμοκρασία κάτω των 28 °C καταβυθίστηκαν δύο διακριτά, διαφορετικά μεταξύ τους είδη κρυστάλλων τα οποία μάλιστα είχαν μεταξύ τους σχέση ειδώλου αντικειμένου. Η διαφορετική μορφολογία των κρυστάλλων τελικά οφείλετο όντως στην διαφορετικότητα της εσωτερικής δομής τους, δηλαδή του τρόπου με τον οποίο οι δομικές μονάδες τοποθετήθηκαν η μια ως προς την άλλη, δεδομένου ότι οι ίδιες οι δομές αυτές ήταν διαφορετικές. Ήταν τα γνωστά μας σήμερα εναντιομερή [127].



Σχήμα 11.1.1. Αντανάκλαση εσωτερικής δομής στην μορφή του κρυστάλλου. Απεικονίσεις των μετά νατρίου και αμμωνίου κρυστάλλων του τρυγικού οξέος από τα σχεδιαγράμματα του ίδιου του Pasteur. Οι κρύσταλλοι είναι διαφορετικοί γιατί η εσωτερική τους δομή είναι διαφορετική και αυτό αντανακλάται στην μακροσκοπική δομή τους [127].

Διερεύνηση με τη βοήθεια κρυσταλλογραφικών αναλύσεων των δομών κρυστάλλων της ίδιας ένωσης με διαφορετική μορφολογία ώστε να

διαπιστωθεί ή όχι η διαφορετικότητα της εσωτερικής δομής τους θα παρουσίαζε ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Δεν είναι λίγες οι φορές που τα κρυσταλλογραφικά αποτελέσματα μας εξέπληξαν φανερώνοντας δομές που δεν είχαν προβλεφθεί από εμάς, επιβεβαιώνοντας για άλλη μια φορά ότι η φύση και η παρατήρησή της, το πείραμα, θα είναι πάντα ένα βήμα μπροστά από τις θεωρητικές μας προβλέψεις οι οποίες και πάλι φυσικά αποτελούν το αποτέλεσμα από τη συγκέντρωση, ανάλυση και αξιολόγηση πειραματικών αποτελεσμάτων- παρατηρήσεων του φυσικού κόσμου.

Οι ανακρυσταλλώσεις που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της παρούσας εργασίας ήταν πολλές, άλλες επιτυχείς και άλλες όχι, χρησιμοποιώντας διάφορες μεθόδους και τεχνικές.

Στο κεφάλαιο που ακολουθεί αναφέρονται αναλυτικά οι μέθοδοι ανακρυστάλλωσης που ακολουθήθηκαν καθώς και όρισμένες παρατηρήσεις σχετικά.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Εφόσον ανακρυστάλλωση είναι κατ' ουσίαν αλλαγή της μορφής του στερεού, τότε η τρέχουσα μορφή, είτε αυτή είναι η αρχική είτε αυτή που λαμβάνει το δείγμα κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας παίζει σημαντικό ρόλο στην επιλογή της διεργασίας που θα ακολουθηθεί. Κάθε τι γίνεται με βάση αυτό που παρατηρούμε στο δείγμα. Εφόσον την συγκεκριμένη κάθε φορά μορφή θέλουμε να τροποποιήσουμε, τότε παρατήρηση της μορφής και λειτουργία σύμφωνα με τον τρόπο που το δείγμα “υποδεικνύει” είναι απαραίτητη.

Τις περισσότερες φορές το δείγμα είναι αυτό που επιλέγει τον τρόπο ανακρυστάλλωσης του με βάση τις τάσεις και προτιμήσεις του να κάνει ή να μην κάνει κάτι, πέραν φυσικά των παραμέτρων του διαλύτη και της θερμοκρασίας που είναι βασικές παράμετροι και οφείλονται στην φύση του

μορίου και τη διαλυτότητά του. Εκτός από τη φύση και τη διαλυτότητα της ένωσης σημαντικό ρόλο παίζει και η μορφή του δείγματος η οποία μπορεί να διαφέρει ακόμη κι αν πρόκειται για δύο δείγματα της ίδιας ένωσης ιδίως αν πρόκειται για κομμωδή στερεά.

Η επιλογή διαφορετικού τρόπου ανακρυστάλλωσης, όχι πάντα αλλά πολλές φορές οδηγεί στο σχηματισμό κρυστάλλων διαφορετικής μορφολογίας, που όχι πάντα αλλά κάποιες φορές αντανακλά κάτι από την “εσωτερική” δομή του ή δίνει συγκεκριμένα (χαρακτηριστικά) μορφολογικά στοιχεία εξαιτίας της εσωτερικής δομής του.

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, δείγματα της ίδιας ένωσης που ανακρυσταλλώθηκαν, ανάλογα με τον τρόπο ανακρυστάλλωσής τους πολλές φορές έδιναν κρυστάλλους με διαφορετική μορφή και σχήμα.

Στην περίπτωση που η διαφορετική μορφή κρυστάλλου οφείλεται σε διαφορετική εσωτερική διάταξη των δομικών μονάδων της, δηλαδή σε διαφορετικούς τρόπους αυτοοργάνωσης των ίδιων μορίων τότε οι κρυσταλλογραφικές αναλύσεις μπορούν να παράσχουν πολύτιμες πληροφορίες για τους τρόπους με τους οποίους είναι δυνατόν να αυτοοργανωθούν τα κομμάτια αυτά της ύλης και τις αλληλεπιδράσεις τους. Σύγκριση κρυσταλλογραφικών δεδομένων κρυστάλλων που χτίστηκαν πολύ αργά και άλλων που παρήχθησαν γρήγορα μπορούν επίσης να οδηγήσουν σε ενδιαφέροντα συμπεράσματα για το πώς είναι η σταθερότερη δομή και ποιες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δομικών μονάδων την δημιουργούν. Σταθερότερη δομή θα πρέπει να είναι εκείνη που χτίστηκε περισσότερο αργά με την έννοια ότι εφόσον ο κρύσταλλος χτίστηκε αργά θα πρέπει να μην υπήρξε καμία εξωτερική ανάγκη ή βία που να οδηγήσει στο σχηματισμό άλλης δομής θερμοδυναμικά λιγότερο σταθερής μεν, αλλά με τον κινητικό παράγοντα να την ευνοεί, να σχηματίζεται δηλαδή πιο γρήγορα από τη θερμοδυναμικά σταθερότερη μορφή της.

Χαρακτηριστικότερα παραδείγματα είναι η 3-βενζουλο-4-υδρόξυ κουμαρίνη **16** και η N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 **28**. Δύο διαφορετικές

μορφές κρυστάλλων παρήχθησαν για το παράγωγο 16. Το παράγωγο αυτό είναι ίσως αυτό που ανακρυσταλλώθηκε περισσότερες φορές από οποιοδήποτε άλλο. Τη μια μορφή αποτελούν ραβδόμορφοι κρύσταλλοι με σχήμα και μέγεθος όπως ένας μικρός κόκκος ρυζιού, η επιφάνεια του οποίου δεν ήταν λεία παρά εμφάνιζε παράλληλες γραμμές τοποθετημένες με τρόπο όμοιο με αυτόν της ραχοκοκκαλιάς ψαριού που ήταν ορατές με γυμνό μάτι. Οι κρύσταλλοι αυτής της μορφής χτίστηκαν πολύ αργά. Την άλλη μορφή, η οποία προκύπτει πάντοτε αρκετά γρήγορα αποτελούν κρύσταλλοι λεπτοί, επιμήκεις βελονοειδείς οι οποίοι παρουσιάζουν πάντα την τάση να ενώνονται σε ένα κέντρο και να εκτείνονται προς τα έξω ακτινωτά σχηματίζοντας σφαιρικές μορφές όπως είναι αυτή του αχινού, ή τμήματα αυτής της δομής. Οι επιμέρους κρύσταλλοι δεν έχουν το ίδιο πάχος σε όλο τους το μήκος. Η μια άκρη είναι ιδιαίτερα αιχμηρή και η άλλη είναι παχύτερη. Η κρυσταλλογραφική ανάλυση που παρουσιάζεται για το μόριο αυτό ανήκει στον κρύσταλλο που χτίστηκε πολύ αργά οπότε θα πρέπει να ανήκει σε θερμοδυναμικά σταθερότερη δομή του συστήματος-τον σταθερότερο τρόπο αυτοοργάνωσης του.

Όσον αφορά το παράγωγο **28** παρήχθησαν τέσσερις διαφορετικές μορφές. Λεπτοί επιμήκεις βελονοειδείς, μεγάλοι παχείς κρύσταλλοι ενωμένοι σε ένα κοινό σημείο που φύτρωναν από τα τοιχώματα του φιαλιδίου, μεγάλοι κόκκοι με σχήμα αρκετά όμοιο με τους κόκκους της ζάχαρης και μία αρκετά μεγάλη επίπεδη συμμετρική δομή.

Μια παρατήρηση που ισχύει σε όλες τις περιπτώσεις οργανικών υποκαταστατών που ανακρυσταλλώθηκαν είναι ότι όλοι οι υποκαταστάτες με πολλούς φαινυλικούς δακτυλίους (τρεις ή περισσότερους) είχαν την τάση να σχηματίζουν βελονοειδείς κρυστάλλους ενωμένους μεταξύ τους σε ένα κοινό σημείο δίνοντας σχηματισμούς σφαιρικούς όπως οι αχινόί, με τους κρυστάλλους ενωμένους στο κέντρο και εκτεινόμενους προς τα έξω ακτινωτά. Άλλες πάλι φορές προέκυψαν σχηματισμοί με κρυστάλλους ξανά ενωμένους με τον παραπάνω τρόπο που όμως θύμιζαν περισσότερο λουλούδια. Οι ενώσεις με λιγότερα φαινύλια δίνουν βελονοειδείς κρυστάλλους που ποτέ σε

κανένα πείραμα δεν εμφανίστηκαν να προσανατολίζονται και να τοποθετούνται ο ένας ως προς τον άλλο όπως στην προηγούμενη περίπτωση. Αυτό είναι κάτι που σταθερά και επαναλαμβανόμενα παρατηρήθηκε σε όλες τις περιπτώσεις ενώσεων που ανακρυσταλλώθηκαν οπότε κάποια σταθερή αιτία θα πρέπει να το προκαλεί. Μελέτη των αλληλεπιδράσεων και δυνατοτήτων αυτοοργάνωσης που έχουν οι δομές αυτές ενδεχομένως να οδηγούσε σε ενδιαφέροντα συμπεράσματα. Εξάλλου στη φύση δεν συμβαίνει τίποτα περιττό. Συμβαίνει μόνο ότι προκύπτει από εσωτερική ανάγκη του συστήματος (ιδιότητες της ύλης στην περίπτωση της αυτοοργάνωσης των δομικών μονάδων και αλληλεπιδράσεις τους) ή εξαιτίας κάποιας εξωτερικής παρέμβασης ή βίας που είναι αρκετά ισχυρή ώστε να υπερνικήσει τις τάσεις του συστήματος και να το οδηγήσει σε διαφορετική συμπεριφορά και κατάσταση απ'όπου θα επέλεγε να βρεθεί χωρίς τις εξωτερικές παρεμβάσεις.

Ανακρυσταλλώσεις ενώσεων με 3 η περισσότερους φαινυλικούς δακτυλίους σε αραιότερα διαλύματα, έδωσαν μεγαλύτερο αριθμό μεμονωμένων κρυστάλλων όμως σε κάθε περίπτωση σχηματίστηκαν και “συστάδες” κρυστάλλων όπως περιγράφηκαν παραπάνω γεγονός που υποδηλώνει πως η συγκεκριμένη “επιλογή” και προτίμηση προς αυτές τις δομές θα πρέπει να σχετίζεται με την μοριακή δομή των ενώσεων.

11.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ.

Οι ανακρυσταλλώσεις πραγματοποιήθηκαν σε διάφορους διαλύτες είτε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είτε με θέρμανση ανάλογα με την διαλυτότητα του στερεού.

Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για της ανακρυσταλλώσεις των ενώσεων που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής είναι διχλωρομεθάνιο, χλωροφόρμιο, αιθανόλη, μεθανόλη, ακετονιτρίλιο, διαιθυλαιθέρας και πετρελαϊκός αιθέρας.

Οι βασικότερες μέθοδοι που ακολουθήθηκαν είναι οι εξής:

1. Διαλυτοποίηση του στερεού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος στην ελάχιστη απαιτούμενη ποσότητα διαλύτη ή μίγματος διαλυτών όπου αυτό είναι ευδιάλυτο και προσθήκη στάγδην διαλύτη στον οποίο είναι δυσδιάλυτο μέχρι να εμφανιστεί ελαφρό θόλωμα. Στη συνέχεια παραμονή του μίγματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ή στους 3-5 °C για να καταβυθιστεί το στερεό. Αρκετές φορές κατά την παραμονή σε ηρεμία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πραγματοποιείται ελεγχόμενη εξάτμιση με παρακολούθηση της μορφής του δείγματος και κατά διαστήματα αυξομείωση του ανοίγματος του στομίου της φιάλης ή ελαφράς ανακίνησης ούτως ώστε το μητρικό υγρό να περάσει επάνω από τους κόκκους- κρυστάλλους που έχουν σχηματιστεί στα τοιχώματα του φιαλιδίου και δεν καλύπτονται από το μητρικό υγρό αφού μέρος του έχει εξατμιστεί. Αυτή η κίνηση διαλύει τους μικρούς κρυστάλλους αλλά “θρέφει” τους μεγαλύτερους. Έχει παρατηρηθεί πως οι κρύσταλλοι που προκύπτουν με αυτόν τον τρόπο είναι ανθεκτικότεροι από άλλους δηλαδή καταστρέφονται - καταρρέουν δυσκολότερα από άλλους στο σχηματισμό των οποίων δεν ακολουθήθηκε αυτή η διαδικασία.
2. Διαλυτοποίηση του στερεού στην ελάχιστη ποσότητα διαλύτη ή μίγματος διαλυτών με θέρμανση και στη συνέχεια επαναφορά με αργό ρυθμό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος- χαμηλώνοντας σταδιακά τη θέρμανση ώστε

να καταβυθιστεί το στερεό. Ελεγχόμενη εξάτμιση με αύξηση ή μείωση της θερμοκρασίας κάτι που πρακτικά γίνεται απλώς με απομάκρυνση κατά διαστήματα του δείγματος από τη θερμαντική πλάκα και ρύθμιση του ανοίγματος του φιαλιδίου στο οποίο πραγματοποιείται η ανακρυστάλλωση ώστε να επιταχυνθεί, επιβραδυνθεί ή να σταματήσει η εξάτμιση του διαλύτη πάντα με βάση αυτό που παρατηρείται στο δείγμα. Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης ανά τακτά χρονικά διαστήματα το δείγμα ανακινείται ώστε μητρικό υγρό να “περάσει” πάνω από την εσωτερική επιφάνεια της φιάλης, στην αρχή για να “κολλήσει” εκεί ποσότητα του συμπλόκου που θέλουμε να κρυσταλλώσουμε και όταν γίνει αυτό για να μεγαλώσουν οι λεπτοί κόκκοι- κρύσταλλοι των τοιχωμάτων της φιάλης. Έπειτα η φιάλη απομακρύνεται από την θερμαντική πλάκα και καλύπτεται λίγο περισσότερο όμως όχι πλήρως. Το δείγμα αφήνεται σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου οπότε σταδιακά οι κρύσταλλοι “χτίζονται” δηλαδή αυξάνουν μέρα με τη μέρα σε μέγεθος αλλά και σε πλήθος.

3. Διαλυτοποίηση σε πτητικό διαλύτη και ελεγχόμενη εξάτμιση του “φυσώντας” στο στόμιο του φιαλιδίου αδρανές αέριο και περιστρέφοντας υπό γωνία– κινώντας το κατάλληλα ούτως ώστε να μεγαλώσουν οι πολύ μικροί κόκκοι στα τοιχώματα του φιαλιδίου. Οι πολύ μικροί κρύσταλλοι διαλύονται, όμως οι μεγαλύτεροι μεγαλώνουν, καθώς περνά το μητρικό υγρό από επάνω τους και αφήνει κάθε φορά ποσότητα προϊόντος που προστίθεται και “χτίζει”, αυξάνει σε μέγεθος τους ήδη υπάρχοντες κρυστάλλους. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε για τα οργανικά μόρια, ενώ για τις σύμπλοκες ενώσεις οι οποίες διαλύονται σε λιγότερο πτητικούς διαλύτες όπως είναι για παράδειγμα η αιθανόλη ή η μεθανόλη χρησιμοποιήθηκε παραλλαγή αυτής της μεθόδου, κατά την οποία η επιθυμητή εξάτμιση εξασφαλίζεται με παραμονή και ενίοτε αργή περιστροφή του διαλύματος σε υδρόλουτρο. Τότε σχηματίζονται στα τοιχώματα κόκκοι-μικροί κρύσταλλοι και το μίγμα πωματίζεται ελαφρά και αφήνεται σε ηρεμία.

4. Ελαφρά θέρμανση με αναρροή του αντιδρώντος μίγματος χωρίς ανάδευση, σε θερμοκρασία αρκετά χαμηλότερη από το σημείο ζέσεως του διαλύτη για 3 ή περισσότερες ημέρες ενδέχεται να οδηγήσει σε σχηματισμό κρυστάλλων. Η μέθοδος αυτή ενδείκνυται για την παρασκευή συμπλόκων ενώσεων οι οποίες παρουσιάζουν αυξημένη διαλυτότητα στον επιλεγμένο διαλύτη και θερμοκρασία και τα διαλύματα των αντιδράσεων πρέπει να είναι σχετικά αραιά ούτως ώστε να αποφευχθεί απότομη καταβύθιση στερεού με μη κρυσταλλική δομή.
5. Διαλυτοποίηση σε διαλύτη στον οποίο η ένωση παρουσιάζει μεγάλη διαλυτότητα και παραμονή του φιαλιδίου με ανοιχτό στόμιο σε κλειστό δοχείο με μεγάλη βάση που περιέχει ποσότητα διαλύτη στον οποίο το προϊόν είναι δυσδιάλυτο. Παραμονή σε χαμηλή θερμοκρασία, 3-5 °C. Αυτό που συμβαίνει τότε είναι αργή εξάτμηση του διαλύτη που βρίσκεται στο δοχείο. Ο ρυθμός εξάτμησης μπορεί να επιταχυνθεί ή επιβραδυνθεί επιλέγοντας δοχείο με μεγαλύτερη ή μικρότερη βάση που σημαίνει ανάλογη επιφάνεια του εξατμιζόμενου διαλύτη και άρα περισσότερο ή λιγότερο γρήγορη εξάτμισή του. Καθώς ο διαλύτης εξατμίζεται και καλύπτει την ατμόσφαιρα του δοχείου πολύ μικρή ποσότητά του εισέρχεται στο διάλυμα της ένωσης στο φιαλίδιο. Η συγκέντρωση αυξάνεται σταδιακά ώσπου σχηματίζεται μικρό θόλωμα που σημαίνει καταβύθιση της ένωσης. Το γεγονός ότι η διαδικασία γίνεται πολύ αργά και με το δείγμα να βρίσκεται σε ηρεμία, μπορεί να εξασφαλίσει την καταβύθιση του στερεού σε κρυσταλλική μορφή. Προτέρημα αυτής της μεθόδου είναι η δυνατότητα πολύ αργής “προσθήκης” του διαλύτη στον οποίο είναι αδιάλυτη η ένωση, κάτι που δεν θα μπορούσε να γίνει με απλή προσθήκη του με σταγονόμετρο. Παρολ’ αυτά με αυτή τη μέθοδο δεν έχουμε την δυνατότητα να επέμβουμε στο δείγμα κατά τη διάρκεια της ανακρυστάλλωσης όπως μπορεί να γίνει στις προηγούμενες και τα αποτελέσματα έγκεινται μόνο στην “διάθεση”-τάση της ένωσης να κρυσταλλωθεί στις συγκεκριμένες συνθήκες που έχουν δημιουργηθεί από την αρχή. Φυσικά μπορεί να μελετηθούν και να βρεθούν οι ιδανικότερες συνθήκες που να οδηγούν στο επιθυμητό αποτέλεσμα, κυρίως

επιλέγοντας δοχεία και φιαλίδια με διαφορετικές διαστάσεις αφού αυτές καθορίζουν το ρυθμό εισροής του διαλύτη στο διάλυμα που περιέχεται στο φιαλίδιο, και επίσης ρυθμίζοντας την θερμοκρασία αλλά και πάλι η μέθοδος δεν είναι ευέλικτη εφόσον δεν μπορούμε να παρέμβουμε στο σύστημα κατά την διάρκεια της διαδικασίας.

6. Διαλυτοποίηση του στερεού σε ποσότητα μεγαλύτερη από την απαιτούμενη και στάγδην προσθήκη διαλύτη λιγότερο πτητικού από τον πρώτο στον οποίο η ένωση είναι δυσδιάλυτη. Η προσθήκη του διαλύτη σταματά χωρίς να εμφανιστεί θόλωμα. Το στόμιο της φιάλης καλύπτεται μερικώς ή αφήνεται εντελώς ανοιχτό-ανάλογα με το ποια είναι η θερμοκρασία περιβάλλοντος, ούτως ώστε να εξατμιστεί ποσότητα του πτητικότερου διαλύτη. Καθώς προχωρά η εξάτμιση, η συγκέντρωση του διαλύτη στον οποίο η ένωση είναι δυσδιάλυτη αυξάνεται. Εμφανίζεται τότε θόλωμα στο διάλυμα όπως όταν προστίθεται ο διαλύτης στάγδην, με τη διαφορά ότι με αυτή την μέθοδο η αύξηση της ποσότητας του προστιθέμενου διαλύτη γίνεται πιο αργά. Η μέθοδος αυτή μοιάζει με την μέθοδο 5. Τόσο στη μία όσο και στην άλλη μέθοδο, η αρχική συγκέντρωση του διαλύτη στον οποίο η ένωση είναι δυσδιάλυτη είναι μικρότερη από την απαιτούμενη για να καταβυθιστεί η ένωση και σταδιακά και ομαλά αυτή αυξάνεται έως ότου ξεκινήσει η καταβύθιση του προϊόντος. Στην μέθοδο 5 η αρχική συγκέντρωση είναι μηδενική και στην 6 διάφορη του μηδενός αλλά και πάλι μικρότερη από την απαιτούμενη.
7. Διάλυση του στερεού σε ποσότητα διαλύτη ελαφρώς μικρότερη από την απαιτούμενη δυνατή για την πλήρη διάλυσή του, ούτως ώστε μικροί κόκκοι στερεού να παραμείνουν στο διάλυμα. Αυτοί οι κόκκοι μπορούν κάλλιστα να αποτελέσουν κόκκους πυρήνωσης και πάνω σ' αυτούς σταδιακά να επικολληθεί και άλλη ποσότητα στερεού και έτσι να σχηματιστεί μικρός αριθμός μεγάλων κρυστάλλων. Πλεονέκτημα αυτού του τρόπου ανακρυστάλλωσης έναντι εκείνου όπου το στερεό διαλύεται σε ποσότητα διαλύτη και στη συνέχεια προστίθεται στάγδην διαλύτης στον οποίο η ένωση είναι δυσδιάλυτη μέχρι να εμφανιστεί θόλωμα είναι ο μικρός αριθμός κόκκων πυρήνωσης που οδηγεί σε μεγαλύτερους

καθαρότερους κρυστάλλους που ως επί το πλείστον είναι ανθεκτικότεροι από τους μικρότερους.

8. Το σχήμα του δοχείου στο οποίο γίνεται η ανακρυστάλλωση μπορεί να παίξει σημαντικό ρόλο στην πορεία της. Οι ανακρυσταλλώσεις που έγιναν σε σφαιρικές φιάλες ήταν οι πλέον επιτυχείς. Εξαιτίας του σχήματος της φιάλης είναι δυνατόν να μετακινηθεί το μητρικό υγρό ευκολότερα ως προς τους κρυστάλλους αν αυτό κρίνεται απαραίτητο όπως στην περίπτωση που η παραμονή τους μέσα στο μητρικό υγρό δρα επιβαρυντικά γιατί έχουν αρχίσει να καταβυθίζονται και να κολλάνε επάνω στους κρυστάλλους ελαιώδεις προσμίξεις, ή την περίπτωση όπου οι κρύσταλλοι σχηματίστηκαν στο όριο της επιφάνειας του μητρικού υγρού το οποίο όμως εξατμίζεται με αποτέλεσμα να μην τους καλύπτει. Το μητρικό υγρό θρέφει τους κρυστάλλους και πολλές φορές απουσία του οι κρύσταλλοι καταρρέουν και στην θέση όπου υπήρχαν οι κρύσταλλοι εμφανίζονται πορώδεις δομές που δεν είναι τίποτα άλλο από άμορφο στερεό, σκόνη, που παραμένει στο σημείο όπου ήταν ο κρύσταλλος διατηρώντας ακόμα το σχήμα του και που καταστρέφεται με το άγγιγμα της σπαθίδας ή διαλύεται αμέσως όταν έρθει σε επαφή με μεγάλη ποσότητα μητρικού υγρού. Στην περίπτωση όμως που έρθει σε επαφή με μικρή ποσότητα μητρικού υγρού χωρίς να καλυφθεί, τότε ενδεχομένως γιατί προσροφάται από το στερεό ποσότητα μητρικού υγρού ο κρύσταλλος μπορεί να διατηρηθεί.

Ο χρόνος ανακρυστάλλωσης κυμαίνεται από λίγες ώρες έως αρκετές ημέρες ανάλογα με το δείγμα κάθε φορά. '

Το μητρικό υγρό θρέφει τους κρυστάλλους όμως σε ορισμένες περιπτώσεις η παρατεταμένη παραμονή τους μέσα σε αυτό μπορεί να λειτουργήσει επιβαρυντικά και τότε καλό είναι να απομακρυνθούν από αυτό. Πρακτικά αυτό φαίνεται όταν αρχίσουν να επικάθονται προσμίξεις που περιέχονται στο διάλυμα ή όταν το σχήμα τους αρχίσει να αλλοιώνεται. Η ανθεκτικότητα των κρυστάλλων ποικίλει ανάλογα με την περίπτωση. Ορισμένοι κρύσταλλοι δεν μπορούν να διατηρηθούν για μεγάλα χρονικά διαστήματα.

Στις μεθόδους αυτές αναφέρεται ως επί το πλείστον το “τι” γίνεται, όχι το “πως” ούτε το πότε. Αυτό γιατί οι μέθοδοι αυτές αναφέρονται γενικά ούτως ώστε να καλύψουν όλες τις περιπτώσεις που ανακρυσταλλώθηκαν με αυτούς τους τρόπους. Η αλήθεια όμως είναι ότι κάθε μεμονωμένη περίπτωση είναι μοναδική ακόμη και όταν πρόκειται για δείγματα της ίδιας ένωσης που ανακρυσταλλώνονται με τον ίδιο τρόπο. Η γενική αρχή και οι κανόνες της ανακρυστάλλωσης ακριβώς επειδή έρχονται να συμπεριλάβουν όλες τις περιπτώσεις ανακρυστάλλωσης και μορφών στερεών που διαφέρουν μεταξύ τους, είναι γενικές και άρα δεν μπορεί να είναι ακριβείς παρά ισχύουν μερικώς για την κάθε περίπτωση. Αν ίσχυαν πλήρως για κάποια περίπτωση τότε θα έπρεπε να μην ισχύουν πλήρως για όλες τις υπόλοιπες δεδομένου ότι όλες οι περιπτώσεις είναι μεταξύ τους διαφορετικές και οι κανόνες και γενικές περιγραφές καλύπτουν τις ομοιότητες τους, όμως δεν μπορούν να καλύψουν τις διαφορές τους (αν το έκαναν τότε θα έπαιαν να είναι γενικοί κανόνες και θα αποτελούσαν απλώς την πλήρη περιγραφή μεμονωμένου συστήματος). Το ίδιο ισχύει και για τις φράσεις όπως “κομμιώδες υλικό”, “ελεγχόμενη εξάτμιση”, “ρύθμιση εξάτμισης” οι οποίες κάθε φορά περιγράφουν μια διαφορετική μορφή, κατάσταση και διαδικασία.

Εφόσον ανακρυστάλλωση είναι αλλαγή της μορφής ενός στερεού προς μια άλλη μορφή, τότε η μορφή του τόσο η αρχική όσο και κατά τη διάρκεια της διαδικασίας καθορίζει τις επόμενες κινήσεις.

Προσπάθειες ανακρυστάλλωσης χωρίς να ληφθεί υπόψη η μορφή του δείγματος βεβαίως μπορεί να γίνονται με μικρότερα όμως ποσοστά επιτυχίας.

Στα κεφάλαια 11.4-11.15 δίδεται η κρυσταλλογραφική ανάλυση των ενώσεων. Στην αρχή κάθε κεφαλαίου αναφέρονται ενδεικτικά ορισμένοι από τους τρόπους ανακρυστάλλωσης και των πρακτικών διαδικασιών που ακολουθήθηκαν. Στα κεφάλαια 12.1-12.4 γίνονται συγκρίσεις των αποτελεσμάτων και σχολιασμός των κρυσταλλογραφικών αναλύσεων υποκαταστατών και των συμπλόκων τους με μέταλλα ή διαφόρων συμπλόκων ενός υποκαταστάτη μεταξύ τους, με παράθεση σε ειδικούς

πίνακες των μηκών και γωνιών όλων των δεσμών του ελεύθερου και συμπλεγμένου υποκαταστάτη ώστε οι μεταβολές και διαφοροποιήσεις που υπέστη ο υποκαταστάτης κατά την σύμπλεξη να είναι άμεσα εμφανείς.

Μήκη και γωνίες δεσμών κοντά στα σημεία σύνδεσης των υποκαταστατών με το μέταλλο επηρεάζονται περισσότερο και παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον ο τρόπος με τον οποίο μεταβάλλονται.

11.3 ΓΕΝΙΚΟΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΙ ΚΑΙ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗΝ ΜΟΡΦΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ.

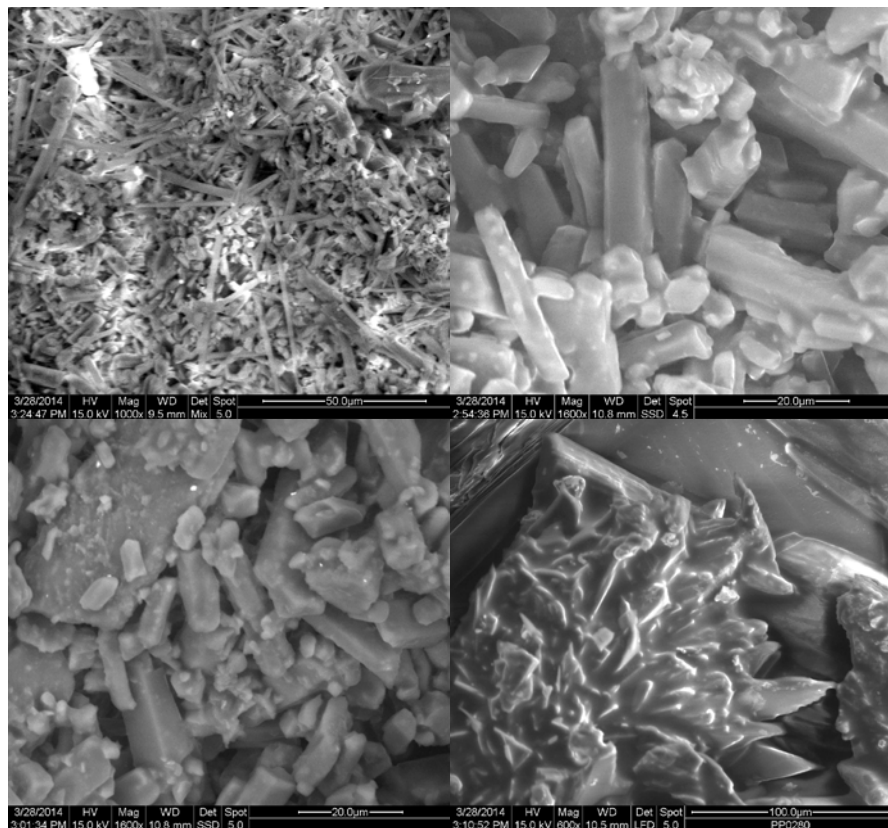
Ανακρυστάλλωση δειγμάτων της ίδιας ένωσης με διαφορετική μέθοδο πολλές φορές οδηγεί σε κρυστάλλους διαφορετικής μορφολογίας, τουλάχιστον όσον αφορά τα εξωτερικά μορφολογικά χαρακτηριστικά του, όπως το σχήμα και την υφή του. Η διαφορετική μορφή κρυστάλλων της ίδιας ένωσης ενδέχεται να αντανakλά διαφορετικό τρόπο δόμησης του.

Χαρακτηριστικότερα παραδείγματα είναι η 3-βενζουλο-4-υδρόξυ κουμαρίνη **16** και η N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 **28** οι οποίες σε κάποιες ανακρυσταλλώσεις παρείχαν ιδιαίτερες και ευμεγέθεις κρυσταλλικές μορφές.

Το παράγωγο **16** έδωσε δύο διαφορετικές μορφές. Τη μια μορφή αποτελούν ραβδόμορφοι κρύσταλλοι με σχήμα και μέγεθος όπως ένας μικρός κόκκος ρυζιού, η επιφάνεια του οποίου δεν ήταν λεία παρά εμφάνιζε παράλληλες γραμμές τοποθετημένες με τρόπο όμοιο με αυτόν της ραχοκοκκαλιάς ψαριού που ήταν ορατές με γυμνό μάτι. Οι κρύσταλλοι αυτής της μορφής χτίστηκαν πολύ αργά. Η άλλη μορφή προκύπτει πάντοτε αρκετά γρήγορα και αποτελείται από λεπτούς, επιμήκεις βελονοειδείς κρυστάλλους ενωμένους σε ένα κέντρο με τρόπο ώστε να εκτείνονται προς τα έξω ακτινωτά σχηματίζοντας σφαιρικές μορφές όπως του αχινού, ή τμήματα αυτής της δομής. Οι επιμέρους κρύσταλλοι δεν έχουν το ίδιο πάχος σε όλο τους το μήκος. Η μια άκρη είναι ιδιαίτερα αιχμηρή και η άλλη είναι παχύτερη, σε αντίθεση με την πρώτη μορφή όπου οι κρύσταλλοι έχουν το ίδιο πάχος σε όλο το μήκος τους.

Όσον αφορά το παράγωγο **28** παρήχθησαν τέσσερις διαφορετικές μορφές. Λεπτοί επιμήκεις βελονοειδείς, μεγάλοι παχείς κρύσταλλοι ενωμένοι σε ένα κοινό σημείο που φύτρωναν από τα τοιχώματα του φιαλιδίου, μεγάλοι κόκκοι με σχήμα αρκετά όπως οι κόκκοι της ζάχαρης και μία αρκετά μεγάλη επίπεδη συμμετρική δομή. Στο ακόλουθο σχήμα φαίνονται φωτογραφίες των

κρυστάλλων του παραγώγου **28** σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο και μια φωτογραφία μιας άλλης αρκετά μεγάλης κρυσταλλικής μορφής του.



Σχήμα 11.3.1. Κρύσταλλοι της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (**28**). Διαφορετικές συνθήκες ανακρυστάλλωσης πολλές φορές οδηγούν σε διαφορετικές κρυσταλλικές μορφές.

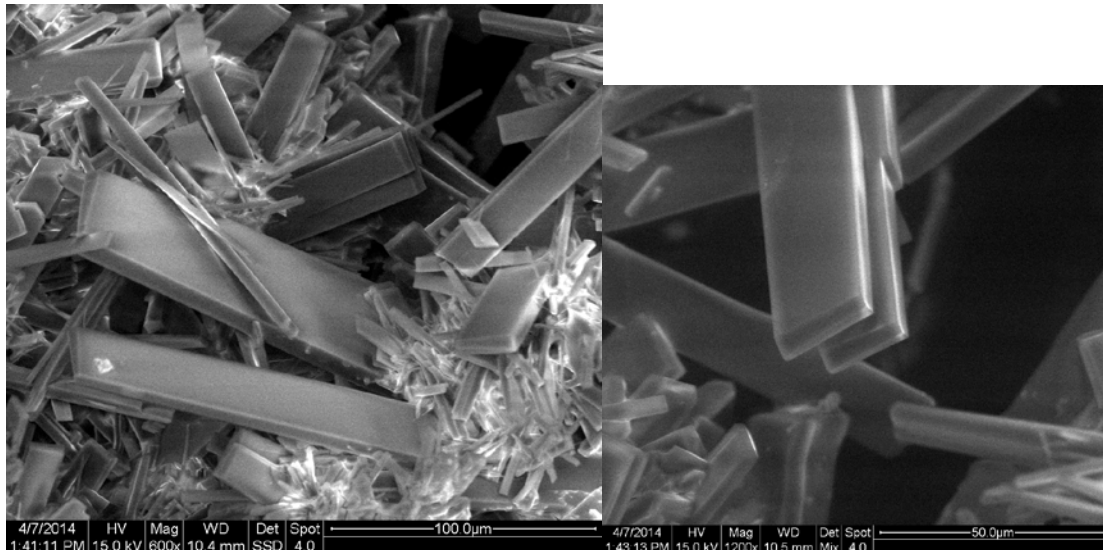
Σταθερά και επαναλαμβανόμενα οι οργανικοί υποκαταστάτες με τρεις ή περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους που ανακρυσταλλώθηκαν σχημάτισαν “συστάδες” κρυστάλλων, σφαιρικές δομές ή τμήματα αυτών

δηλαδή βελονοειδείς κρυστάλλους ενωμένους σε ένα κοινό σημείο και εκτεινόμενους προς τα έξω ακτινωτά έτσι ώστε η δομή να θυμίζει.. αχινό ή λουλούδι. Οι υποκαταστάτες με λιγότερους δακτυλίους δεν παρουσίασαν καμία τέτοια τάση.

Οι κρύσταλλοι του Gd(II) όλες τις φορές και ανεξαρτήτως υποκαταστάτη ήταν ενωμένοι-αγκυστρωμένοι ο ένας ως προς τον άλλο και δεν ήταν δυνατό να διαχωριστούν ώστε να διεξαχθεί κρυσταλλογραφική ανάλυση.

Κάτι που παρατηρήθηκε σταθερά και επαναλαμβανόμενα και ανεξαρτήτως υποκαταστάτη ήταν η μορφή των κρυστάλλων συμπλόκων του Co(II). Κατά την κατεργασία με διαλύτες πάντοτε παρατηρούνταν ασυνήθιστα επιμήκεις δομές των κρυστάλλων που έμοιαζαν με κρυσταλλικές “γραμμές” στα τοιχώματα της σφαιρικής φιάλης. Δεδομένου ότι η συγκεκριμένη δομή εμφανιζόταν στα σύμπλοκα του κοβαλτίου και μόνον, όχι στα σύμπλοκα άλλων μετάλλων και ανεξαρτήτως του υποκαταστάτη, οδηγεί στην σκέψη - υπόθεση πως η συγκεκριμένη δομή οφείλεται σε ιδιότητες του συγκεκριμένου μετάλλου αφού αυτό είναι το σταθερό σημείο. Φυσικά αυτό είναι μόνο μια υπόθεση, το γεγονός όμως ότι το αποτέλεσμα αυτό επαναλαμβανόταν χωρίς καμία εξαίρεση δείχνει πως είναι κάτι που δεν μπορεί να αγνοηθεί και περαιτέρω μελέτη του ενδεχομένως να παρείχε ενδιαφέρουσες πληροφορίες.

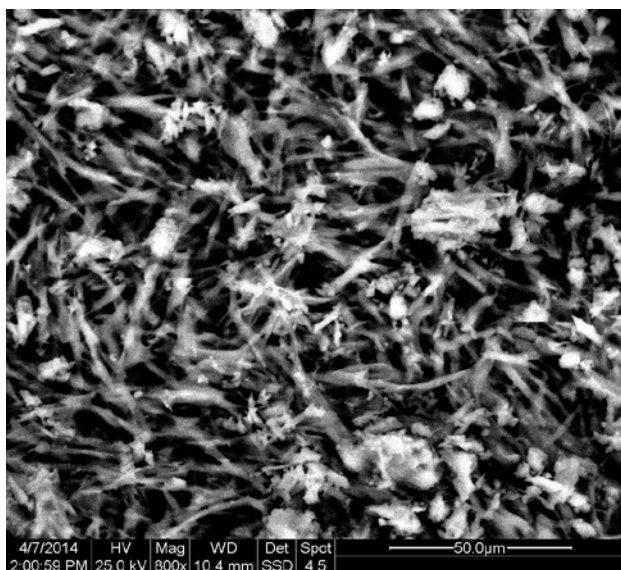
Ανακρυστάλλωση συμπλόκου του Co(II) με το προϊόν **28** οδήγησε σε μια ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα μορφή κρυστάλλου



Σχήμα 11.3.2. Κρύσταλλοι του συμπλόκου του Co με την N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (**69**).

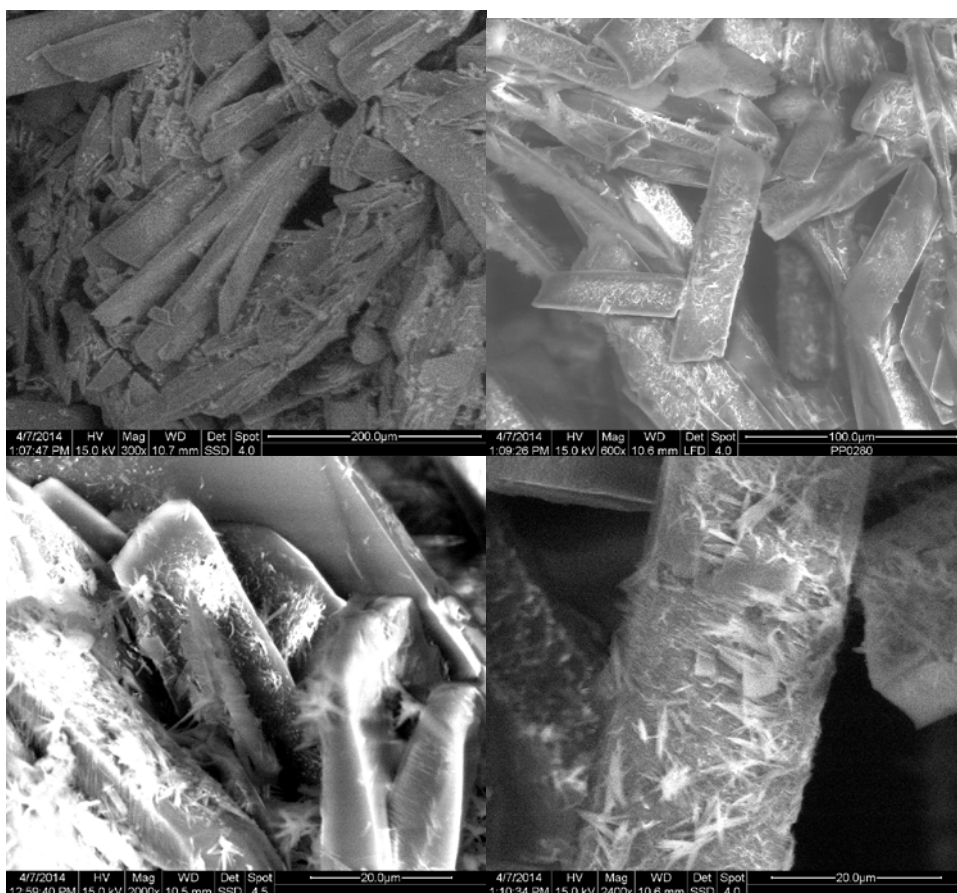
Το γεγονός ότι οι κρύσταλλοι του συμπλόκου αυτού είναι επίπεδες ορθογώνιες πλάκες παρόμοιου πάχους αλλά διαφορετικού πλάτους δείχνει πως οι κρύσταλλοι αυτοί αναπτύσσονται, χτίζονται ως επί το πλείστον με την νέα ποσότητα να προστίθεται στο πλάι μάλλον παρά σε άλλα σημεία του δημιουργώντας έτσι στρώσεις-πλάκες. Αυτή του η ιδιότητα καθιστά το υλικό αυτό ενδιαφέρον όσον αφορά την μελέτη για ενδεχόμενες εφαρμογές του στην επιστήμη των υλικών.

Ανακρυστάλλωση ενός άλλου δείγματος του ίδιου συμπλόκου οδήγησε σε κρυστάλλους με την ινώδη μορφή που φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα:



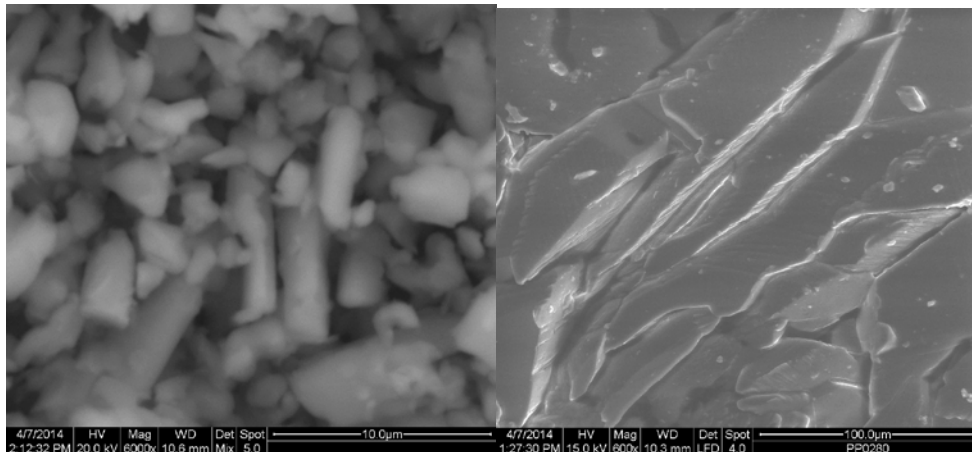
Σχήμα 11.3.3. Κρύσταλλοι του συμπλόκου του Co με την N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (**69**).

Μια επίσης πολύ ενδιαφέρουσα μορφή κρυστάλλων είναι αυτή του συμπλόκου του Cu με την N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη-2 (**70**). Οι κρύσταλλοι αυτοί είχαν τη μορφή κλαδιού δέντρου ενώ στις φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι εμφανής η τάση των κρυστάλλων να “φυτρώνουν” επάνω σε άλλους κρυστάλλους, σε διάφορα σημεία της επιφάνειάς τους αδιακρίτως με αποτέλεσμα το σχηματισμό συστάδων κρυστάλλων με μορφή κλαδιού (σε αντίθεση με άλλους κρυστάλλους, κυρίως οργανικών υποκαταστατών, που ενώνονται όλοι σε ένα κοινό σημείο και εκτείνονται ακτινωτά προς τα έξω).



Σχήμα 11.3.4. Κρύσταλλοι του συμπλόκου του Cu με την N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη-2 (**70**). Λεπτοί κρύσταλλοι φυτρώνουν στην επιφάνεια μεγαλύτερων κρυστάλλων σε διάφορα σημεία.

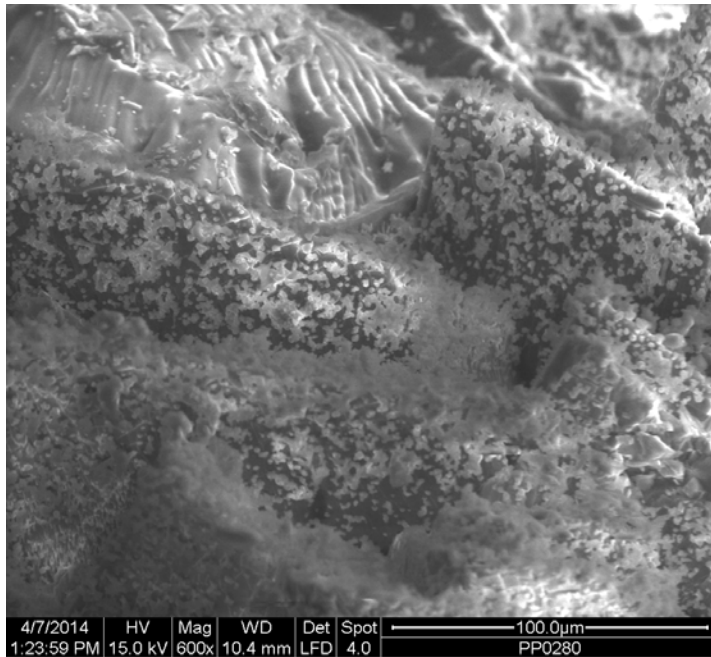
Το σύμπλοκο του Zn με την 3-βενζουλο-4-υδρόξυ κουμαρίνη (**49**) έδωσε κρυστάλλους με αρκετά παρόμοια μορφή κλαδιού δένδρου, ενώ δείγματα συμπλοκου του ίδιου μετάλλου με την N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη-2 (**65**) έδωσαν κρυστάλλους με ωσειδή μορφή και μια μορφή επίπεδη με αιχμηρές άκρες που θυμίζουν λεπίδες. Οι δύο αυτές μορφές (**65**), παρουσιάζονται στο ακόλουθο σχήμα.



Σχήμα 11.3.5. Κρύσταλλοι του συμπλόκου της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Zn **(65)**.

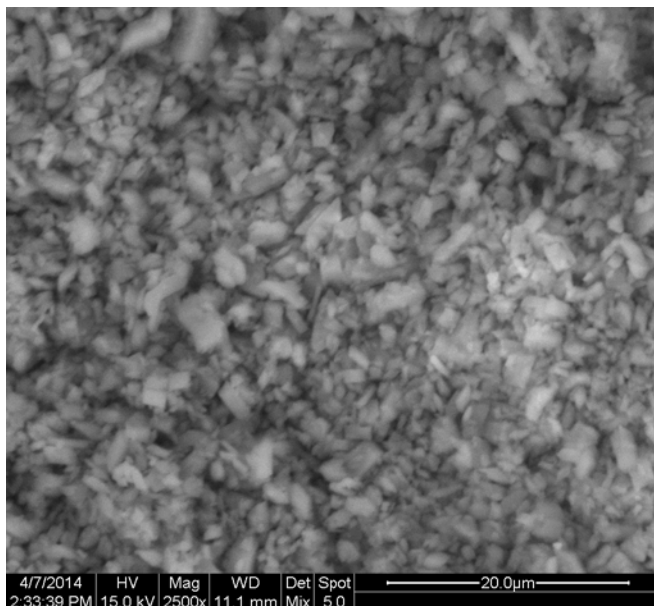
Παρατεταμένη παραμονή των κρυστάλλων στο μητρικό υγρό έχει ως αποτέλεσμα (εκτός από την καταβύθιση τυχών προσμίξεων που υπάρχουν στο διάλυμα) πολλές φορές την συσσωμάτωση ή την αλλοίωση του σχήματός τους εξαιτίας της νέας προστιθέμενης ποσότητας ουσίας η οποία παύει να προστίθεται με τον τρόπο που μέχρι μια δεδομένη στιγμή προστίθετο και μεγάλωνε το μέγεθος των κρυστάλλων διατηρώντας όμως το σχήμα τους, και πλέον προστίθεται επάνω τους ακανόνιστα αλλοιώνοντας το σχήμα τους ή/και ξεκινώντας την δημιουργία νέων κρυστάλλων επάνω στους υπάρχοντες.

Στο ακόλουθο σχήμα φαίνονται κρύσταλλοι του συμπλόκου της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με τον Zn **(65)**, κατόπιν παρατεταμένης παραμονής τους στο μητρικό υγρό. Οι κρύσταλλοι έχουν συσσωματωθεί και δεν είναι εύκολος ο διαχωρισμός τους χωρίς να καταστραφούν ενώ στην επιφάνειά τους έχουν αρχίσει να αναπτύσσονται νέοι κρύσταλλοι.



Σχήμα 11.3.6. Κρύσταλλοι του συμπλόκου της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Ζη **(65)** μετά από παρατεταμένη παραμονή στο μητρικό υγρό.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται κρύσταλλοι του πολυμερούς $(Mn_2L_2)_n$ **(67)**.

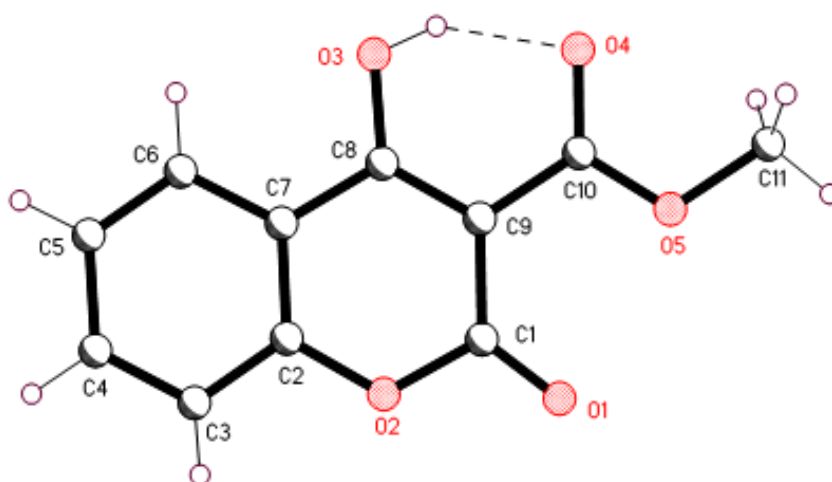


Σχήμα 11.3.7 Κρύσταλλοι του πολυμερούς $(Mn_2L_2)_n$ **(67)**.

Ξεκάθαρα, διαφορετικός δρόμος ανακρυστάλλωσης οδηγεί αρκετές φορές- τις περισσότερες φορές (με συχνότητα τέτοια ώστε να μπορεί να θεωρηθεί παρατήρηση και όχι αποτέλεσμα αστάθμητων παραγόντων) σε διαφορετική μορφολογία. Κρυσταλλογραφική ανάλυση θα δώσει την απάντηση για το αν η διαφορετική μορφή σημαίνει και διαφορετική εσωτερική δομή. Στην περίπτωση που αυτό ισχύει τότε μελέτη και συσχέτιση τρόπου και συνθηκών ανακρυστάλλωσης και της δομής και σταθερότητας του κρυστάλλου μπορεί να δώσει ενδιαφέρουσες πληροφορίες και να απαντήσει σε ποικίλα ερωτήματα πολλών και διαφορετικών κατευθύνσεων.

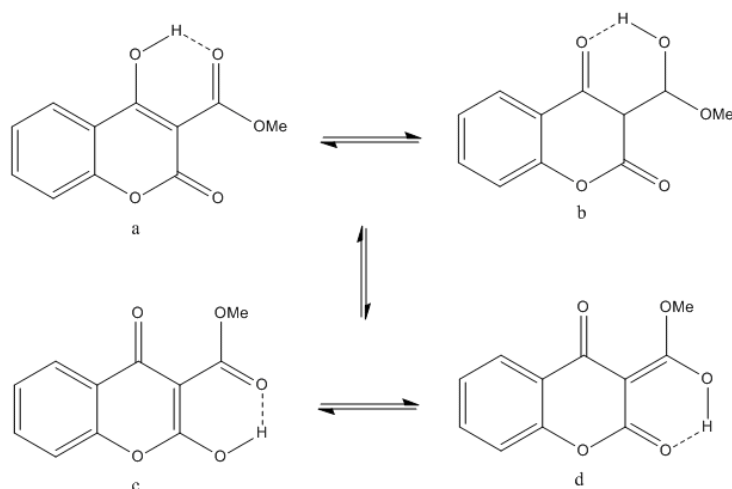
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

11.4 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ 3-ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥ-ΚΟΥΜΑΡΙΝΗΣ (14)



Σχήμα 11.4.1. Δομή X-Ray της 3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κουμαρίνης (14) και αρίθμηση ατόμων.

Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζονται οι ταυτομερείς μορφές της 3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κουμαρίνης (14). Με τη βοήθεια της κρυσταλλογραφικής ανάλυσης μπορεί να προσδιοριστεί ποια από τις τέσσερις ταυτομερείς μορφές είναι η κυρίαρχη σε στερεά φάση. Όταν η ένωση βρίσκεται διαλυμένη σε κάποιο διαλύτη αποκαθίσταται μια πρωτοτροπική ισορροπία η οποία μπορεί να εντοπιστεί σε κλίμακα χρόνου (time scale) στο NMR.



Σχήμα 11.4.2. Ταυτομερείς μορφές της 3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κουμαρίνης (14).

Οι κρύσταλλοι του μορίου αυτού προέκυψαν με κατεργασία του στερεού με διχλωρομεθάνιο και πετρελαϊκό αιθέρα. Μια συνήθης μέθοδος ανακρυστάλλωσης είναι η εξής: Ποσότητα στερεού διαλύεται σε θερμοκρασία δωματίου στην ελάχιστη δυνατή ποσότητα διχλωρομεθανίου στο οποίο η ένωση παρουσιάζει μεγάλη διαλυτότητα και στην συνέχεια προστίθεται στάγδην πετρελαϊκός αιθέρας έως ότου εμφανιστεί πάρα πολύ ελαφρύ θόλωμα στο διάλυμα. Έπειτα το μίγμα μένει σε ηρεμία όσο είναι απαραίτητο και το στερεό καταβυθίζεται με τη μορφή πάρα πολύ λεπτών βελονοειδών κρυστάλλων, οι οποίοι σε όλα τα δείγματα και όλες τις ανακρυσταλλώσεις δεν παρουσίαζαν τάση να ενώνονται μεταξύ τους όπως κρύσταλλοι άλλων μορίων που έχουν παρασκευαστεί.

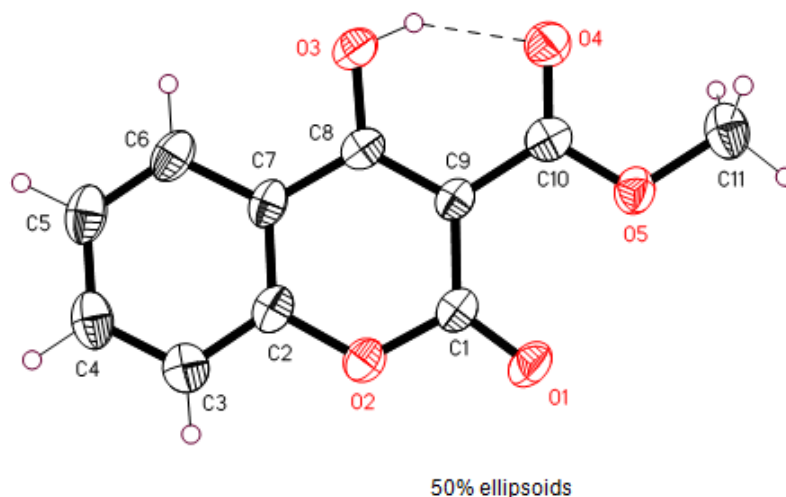
Ο κρύσταλλος της ένωσης αυτής ανήκει στην ομάδα χώρου P2(1)/c.

Τα στοιχεία συλλέχθηκαν στους 150(2) K σε περιθλασίμετρο Bruker Apex II CCD με MoK_α ακτινοβολία ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Η δομή αναλύθηκε με άμεσες μεθόδους και καθορίστηκε με βάση F² χρησιμοποιώντας όλες τις ανακλάσεις. Όλα τα άτομα, εκτός από τα άτομα υδρογόνου προσδιορίστηκαν με ανισοτροπικές ατομικές παραμέτρους αντικατάστασης. Τα άτομα υδρογόνου που είναι ενωμένα με άτομα άνθρακα εισήχθησαν σε υπολογισμένες θέσεις χρησιμοποιώντας κατάλληλο υπολογιστικό μοντέλο. Το άτομο του υδρογόνου που είναι ενωμένο με το O3 εντοπίστηκε μέσω διαφορικών χαρτών και

καθορίστηκε με θερμικές παραμέτρους. Οι παράμετροι συλλογής δεδομένων και βελτιστοποίησης φαίνονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 11.4.1. Παράμετροι συλλογής δεδομένων και βελτιστοποίησης

Μοριακός τύπος	C11 H8 O5
Μοριακό βάρος	220.17
Θερμοκρασία	150(2) K
Μήκος κύματος	0.71073 Å
Κρυσταλλικό σύστημα	Μονοκλινές
Συμμετρία (ομάδα σημείου)	P2(1)/c
Διαστάσεις μοναδιαίας κυψελίδας	a = 3.802(3) Å α = 90° b = 21.945(15) Å β = 90.097(10)° c = 11.352(8) Å γ = 90°.
Όγκος	947.1(11) Å ³
Μόρια ανά κυψελίδα, Z	4
Πυκνότητα (υπολογισμένη)	1.544 Mg/m ³
Συντελεστής απορρόφησης	0.124 mm ⁻¹
F(000)	456
Μέγεθος κρυστάλλου	0.44 x 0.10 x 0.07 mm ³
Περιγραφή κρυστάλλου	Άχρωμη
Διακύμανση θ	0.93 έως 25.00°
Διακύμανση των h, k, l	-4<=h<=4, -25<=k<=26, -13<=l<=13
Συλλεχθείσες ανακλάσεις	7326
Αριθμός ανεξάρτητων ανακλάσεων	1686 [R(int) = 0.0758]
Πληρότητα για θ=25.00°	100.0 %
Διόρθωση απορροφήσεων	Ημιεμπειρικά από ισοδύναμα
Μέγιστη και ελάχιστη μετάδοση	0.9914 και 0.9474
Μέθοδος προσδιορισμού	Πλήρους μήτρας ελαχίστων τετραγώνων στην F ²
Στοιχεία/ περιορισμοί/ παράμετροι	1686 / 0 / 149
Goodness-of-fit on F ²	1.028
Τελικές ενδείξεις R[I>2σ(I)]	R1 = 0.0662, wR2 = 0.1633
Ενδείξεις R (όλα τα στοιχεία)	R1 = 0.0984, wR2 = 0.1897
Μέγιστη διαφορά κορυφής και οπής	0.348 και -0.399 e.Å ⁻³



Σχήμα 11.4.3 Μοριακή δομή της 3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κουμαρίνης (14). Η διακεκομμένη γραμμή αναπαριστά δεσμό υδρογόνου. Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι σχεδιασμένα στο 50% του επιπέδου πιθανότητας.

Η κρυσταλλογραφική ανάλυση απεκάλυψε ότι από τις τέσσερις ταυτομερείς μορφές σε στερεή φάση κυρίαρχη είναι η ταυτομερής μορφή α. Ο δεσμός C8-O3 έχει μήκος 1.310 Å ενώ ο δεσμός C10-O4 είναι εμφανώς βραχύτερος με μήκος 1.232 Å, οπότε από τους δύο, ο C10-O4 είναι διπλός δεσμός και ο C8-O3 απλός. Ο δεσμός C7-C8 είναι 1.435 Å και ο δεσμός C8-C9 είναι 1.375 Å οπότε συμπεραίνουμε ότι περισσότερο χαρακτήρα διπλού δεσμού έχει ο C8-C9 που είναι βραχύτερος ενώ ο C7-C8 έχει περισσότερο χαρακτήρα απλού δεσμού. Ο δεσμός C9-C10 με μήκος 1.457 Å είναι απλός. Το ίδιο ισχύει και για τον δεσμό C1-C9 ο οποίος έχει μήκος 1.450 Å. Ο δεσμός C1-O1 είναι καρβονυλικός δεσμός με μήκος 1.199 Å. Επίσης, οι δεσμοί C2-O2 και C1-O2 με μήκη 1.371 Å και 1.378 Å αντίστοιχα έχουν περισσότερο χαρακτήρα απλού δεσμού. Στους πίνακες 11.4.2 και 11.4.3 παρατίθενται αναλυτικά τα μήκη και οι γωνίες όλων των δεσμών του μορίου.

Πίνακας 11.4.2. Μήκη δεσμών (Å) της 3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κουμαρίνης (14).

Δεσμός	Μήκος (Å)	Δεσμός	Μήκος (Å)
C(1)-O(1)	1.199(4)	C(6)-C(7)	1.398(6)

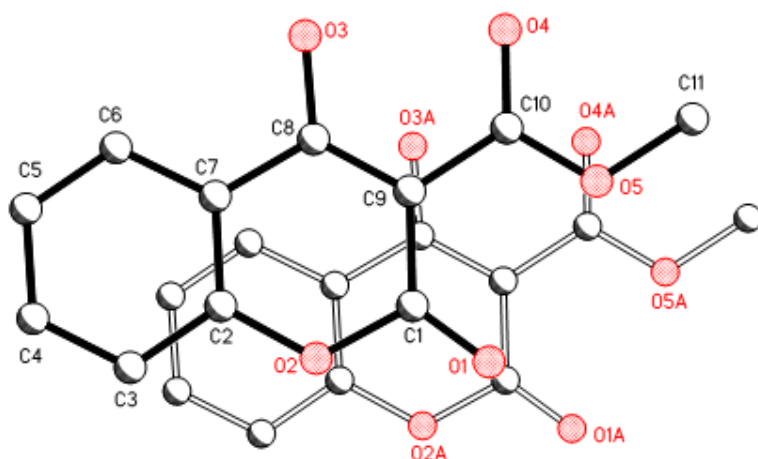
C(1)-O(2)	1.378(5)	C(7)-C(8)	1.435(6)
C(1)-C(9)	1.450(5)	C(8)-O(3)	1.310(5)
O(2)-C(2)	1.371(5)	C(8)-C(9)	1.375(5)
C(2)-C(3)	1.374(6)	C(9)-C(10)	1.457(6)
C(2)-C(7)	1.384(6)	C(10)-O(4)	1.232(5)
C(3)-C(4)	1.376(6)	C(10)-O(5)	1.317(5)
C(4)-C(5)	1.387(6)	O(5)-C(11)	1.441(5)
C(5)-C(6)	1.372(6)		

Πίνακας 11.4.3. Γωνίες(°) των δεσμών της 3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κουμαρίνης (14).

Δεσμός	Γωνία(°)	Δεσμός	Γωνία(°)
O(1)-C(1)-O(2)	115.0(3)	C(2)-C(7)-C(8)	117.3(3)
O(1)-C(1)-C(9)	127.8(4)	C(6)-C(7)-C(8)	123.4(4)
O(2)-C(1)-C(9)	117.2(3)	O(3)-C(8)-C(9)	123.3(4)
C(2)-O(2)-C(1)	122.4(3)	O(3)-C(8)-C(7)	115.6(3)
O(2)-C(2)-C(3)	116.7(4)	C(9)-C(8)-C(7)	121.1(3)
O(2)-C(2)-C(7)	121.9(4)	C(8)-C(9)-C(1)	120.0(3)
C(3)-C(2)-C(7)	121.4(4)	C(8)-C(9)-C(10)	118.3(3)
C(2)-C(3)-C(4)	118.9(4)	C(1)-C(9)-C(10)	121.7(3)
C(3)-C(4)-C(5)	120.6(4)	O(4)-C(10)-O(5)	121.8(4)
C(6)-C(5)-C(4)	120.5(4)	O(4)-C(10)-C(9)	121.9(4)
C(5)-C(6)-C(7)	119.3(4)	O(5)-C(10)-C(9)	116.3(3)
C(2)-C(7)-C(6)	119.3(4)	C(10)-O(5)-C(11)	116.4(3)

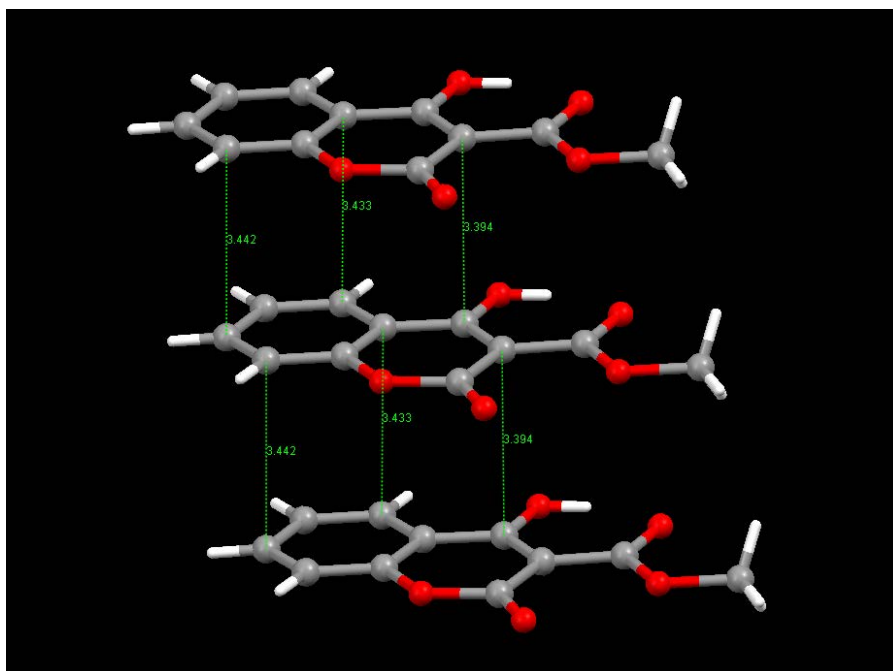
Αυτό που κυρίως παρατηρείται από την κρυσταλλογραφική ανάλυση είναι το π-π stacking των μορίων με την απόσταση μεταξύ των επιπέδων να είναι 3.9 Å.

Οι αποστάσεις O-O δείχνουν ότι θα μπορούσαν να υπάρξουν διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου, όμως η γεωμετρία του μορίου δεν διευκολύνει την ανάπτυξη τέτοιων δεσμών, αντ' αυτού φαίνεται να προτιμάται ο ενδομοριακός δεσμός του H με το O4. Στο σχήμα 11.4.4 φαίνεται η διευθέτηση δύο μορίων 3-μεθόξυ-4-υδροξυ κουμαρίνης το ένα ως προς το άλλο χάρη στις διαμοριακές π-π αλληλεπιδράσεις (π-π stacking). Τα μόρια στιβάζονται (self assembly) μέσω των π-π αλληλεπιδράσεων σε στρώσεις- παράλληλα επίπεδα. Παρατηρούμε ότι δεν βρίσκονται ακριβώς το ένα επάνω από το άλλο αλλά είναι κατά τι μετατοπισμένα.



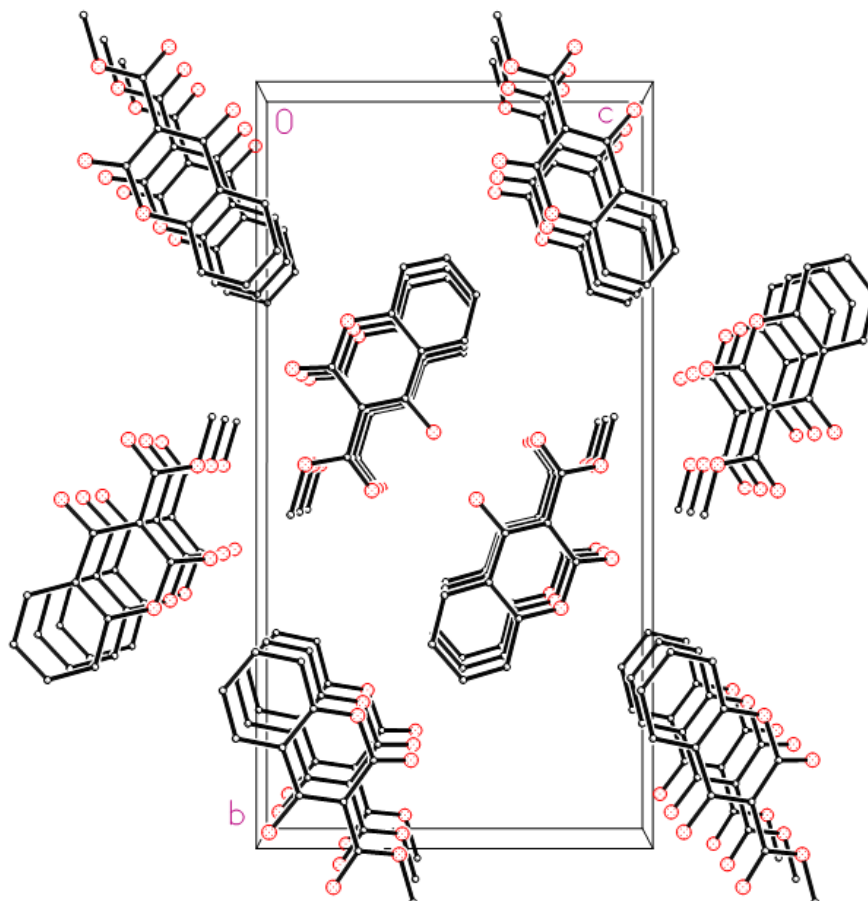
Σχήμα 11.4.4. π-stacking μεταξύ δύο μορίων 3-μεθόξυ-4-υδρόξυ κουμαρίνης. Δύο μόρια που βρίσκονται σε δύο παράλληλα επίπεδα με το έντονα σχεδιασμένο μόριο να βρίσκεται επάνω από το άλλο μόριο.

Στο σχήμα 11.4.5 φαίνονται οι π-π αλληλεπιδράσεις τριών μορίων ευρισκόμενων σε τρία παράλληλα επίπεδα το ένα πάνω από το άλλο ενώ σημειώνονται οι αποστάσεις συγκεκριμένων ατόμων μορίων διαδοχικών επιπέδων.



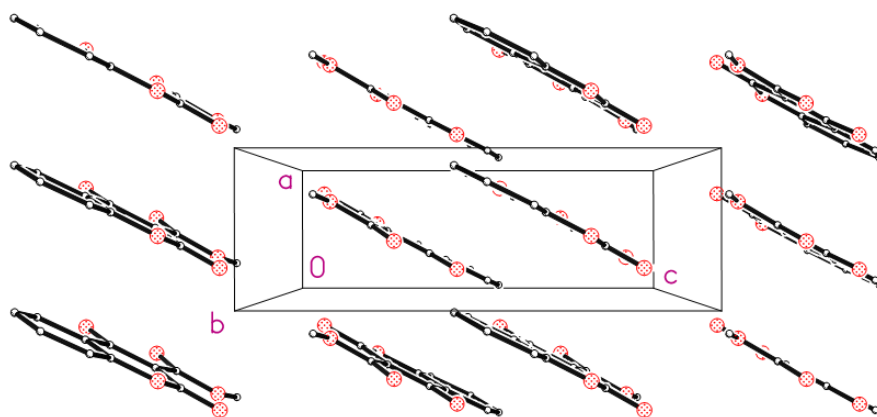
Σχήμα 11.4.5. π-π αλληλεπιδράσεις μορίων ευρισκόμενων σε τρία διαδοχικά επίπεδα και ενδεικτικές διαμοριακές αποστάσεις ατόμων.

Σε κάθε μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος της 3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κουμαρίνης (14) υπάρχουν τέσσερα μόρια της ένωσης. Στο Σχήμα 11.4.6 φαίνεται η μοναδιαία κυψελίδα και ο τρόπος με τον οποίο προσανατολίζονται- τοποθετούνται τα μόρια το ένα σε σχέση με το άλλο, ενώ φαίνεται και το π-π stacking των μορίων που τα οργανώνει σε στίβες οι οποίες και μεταξύ τους καταλαμβάνουν συγκεκριμένες θέσεις στο χώρο.



Σχήμα 11.4.6 Μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος της 3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κουμαρίνης (14). π-π αλληλεπιδράσεις οργανώνουν τα μόρια σε στίβες.

Η μοναδιαία κυψελίδα κατά μήκος του άξονα c φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα. Τα μόρια φαίνονται υπό γωνία παράλληλη στο επίπεδο των βενζολικών δακτυλίων.



Σχήμα 11.4.7 Μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος της 3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κουμαρίνης (16) κατά μήκος του άξονα c.

Τέλος, στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται τα δεδομένα που αφορούν στους δεσμούς υδρογόνου.

Πίνακας 11.4.4. Γωνίες(°) και μήκη δεσμών υδρογόνου(Å).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(3)-H(3A)...O(4)	0.84	1.77	2.512(4)	146.6

Τα πλήρη κρυσταλλογραφικά δεδομένα της 3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κουμαρίνης (14) αναφέρονται σε πίνακες σε ειδικό παράρτημα.

Για το μόριο της 3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κουμαρίνης (14) διεξήχθησαν DFT (density functional theory) υπολογισμοί και η προτεινόμενη σταθερότερη ταυτομερής δομή ταυτίζεται με την δομή που έδειξε η κρυσταλλογραφική ανάλυση.

DFT (DENSITY FUNCTIONAL THEORY) ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΓΙΑ ΤΟ ΜΟΡΙΟ ΤΗΣ 3-ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥ-ΚΟΥΜΑΡΙΝΗΣ (121)

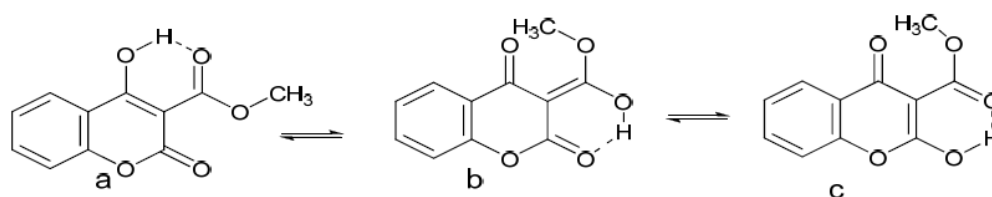
Διεξήχθησαν υπολογισμοί DFT για τις ταυτομερείς μορφές της 3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κουμαρίνης (14).

Όλοι οι υπολογισμοί διεξήχθησαν με το πρόγραμμα Gaussian 09W (63 molecules).

Οι γεωμετρίες βελτιστοποιήθηκαν πλήρως χρησιμοποιώντας κριτήρια tight convergence, (Opt=tight), χρησιμοποιώντας την ακόλουθη βάση: 6-311++G(d,p) και λειτουργίες πόλωσης d και p τύπου. Είναι γενικά αναγνωρισμένο ότι για την ακριβή περιγραφή των δεσμών υδρογόνου απαιτείται τουλάχιστον double zeta quality basis επαυξημένη με ένα set polarization/diffuse functions. Επομένως μια κατά τι καλύτερη περιγραφή αναμένεται με τη χρήση της βάσης 6-311++G(d,p).

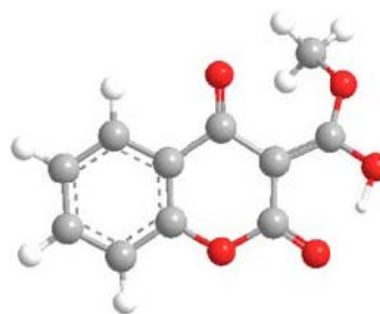
Η βελτιστοποίηση των γεωμετριών (δομών) ακολουθήθηκε από υπολογισμούς συχνότητας (calculations of frequencies) προκειμένου να βρεθούν οι δομές με την μικρότερη ενέργεια (no imaginary frequencies). Οι ελάχιστες ενέργειες των ταυτομερών μορφών επαληθεύτηκαν (by establishing that the matrix of energy second derivatives (Hessian) έχει μόνο θετικές ιδιοτιμές (όλες οι συχνότητες δόνησης πραγματικές). Τα HOMO και LUMO τροχιακά του μορίου υπολογίστηκαν επίσης με το ίδιο (level of theory)

Στο παρακάτω σχήμα εικονίζονται οι βελτιστοποιημένες δομές των πιο σταθερών ταυτομερών δομών της ένωσης [121]. Στον πίνακα 11.4.5 φαίνονται οι υπολογισμένες και οι σχετικές ενέργειες.

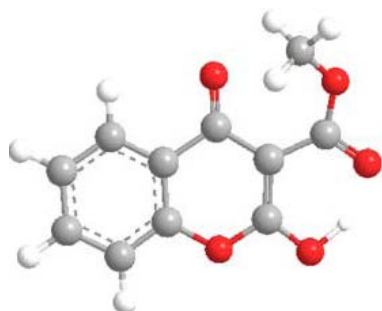




ταυτομερής μορφή a



ταυτομερής μορφή b



ταυτομερής μορφή c

Σχήμα 11.4.8 Βελτιστοποιημένες δομές των σταθερότερων ταυτομερών μορφών της 3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κουμαρίνης (14).

Πίνακας 11.4.5 Συνολική ενέργεια και σχετικές ενέργειες των ταυτομερών δομών.

Ταυτομερές	Συνολική ενέργεια (Kcal/mol)	ΔE
A	502236.25	0
B	502222.04	14.21
C	502221.92	14.92

Όπως φαίνεται στον πίνακα 11.4.5 για επιλεγμένους δεσμούς και γωνίες βρέθηκε ότι η βελτιστοποιημένη δομή B3LYP/6-311++G(d,p) βρίσκεται σε συμφωνία με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα. Επομένως, τα αποτελέσματα που προκύπτουν με την density functional theory (DFT) B3LYP/6-311++G(d,p) level είναι αξιόπιστα. Η μέση διαφορά των πειραματικών και θεωρητικών μηκών των δεσμών είναι μικρότερη από $\pm 2 \text{ \AA}$ και η μέση διαφορά των πειραματικών και θεωρητικών τιμών των γωνιών είναι μικρότερη από $\pm 1.1^\circ$.

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται κρυσταλλογραφικά δεδομένα και δεδομένα από την μελέτη DFT για επιλεγμένους δεσμούς και γωνίες του μορίου.

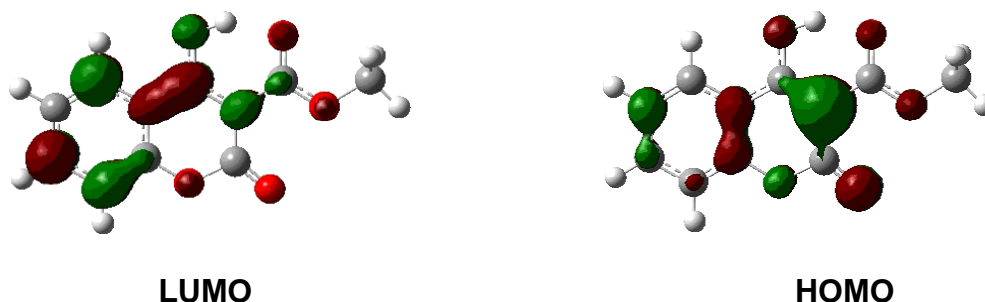
Πίνακας 11.4.6 Σύγκριση δεσμών και γωνιών κρυσταλλογραφικών δεδομένων και δεδομένων DFT.

Δεσμός (Å)	X-Ray	DFT
C(1)-O(1)	1.199	1.198
C(8)-O(3)	1.310	1.319
C(10)-O(4)	1.232	1.238
O(2)C(2)	1.371	1.356
C(10)-O(5)	1.317	1.323
C(1)-C(9)	1.450	1.463
C(9)-C(10)	1.457	1.469
C(8)-C(9)	1.375	1.394
Γωνίες (°)	X-Ray	DFT
O(1)-C(1)-O(2)	115	115.9
C(9)-C(10)-O(5)	116.3	116.3
C(10)-O(5)-C(11)	116.3	116.6

Το επικρατέστερο ταυτομερές *a* είναι επίπεδο (coplanar). Οι κυριότερες διαφορές στην γεωμετρία των ταυτομερών μορφών εντοπίζονται στους δεσμούς C8-O3, C9-C10, C10-O4, C1-O1, O5-C11, C10-O5 και στους δεσμούς υδρογόνου των ατόμων O1, O3 και O4 (O1-H, O3-H, O5-H) ενώ στους υπόλοιπους δεσμούς και γωνίες δεν παρατηρούνται ιδιαίτερες διαφοροποιήσεις. Τα μήκη των δεσμών των τριών ταυτομερών του σχήματος 11.4.8 δείχνουν τον “χαρακτήρα” των δεσμών (απλός ή διπλός) όπως φαίνεται στο σχήμα 11.4.8. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των DFT υπολογισμών και των κρυσταλλογραφικών δεδομένων (πίνακας 11.4.6) επικρατέστερο είναι το ταυτομερές *a*.

Οι υπολογισμοί μοριακών τροχιακών παρέχουν την λεπτομερή περιγραφή των τροχιακών συμπεριλαμβάνοντας χωρικά χαρακτηριστικά. Στο σχήμα 11.4.9 φαίνονται για την θεμελειώδη κατάσταση του μορίου της 3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κουμαρίνης (14) τα υψηλότερα δεσμικά τροχιακά (HOMO) και τα χαμηλότερα αντιδεσμικά τροχιακά (LUMO). Τα HOMO και

LUMO τροχιακά μοιάζουν με εκείνα που προέκυψαν για μη υποκατεστημένες κουμαρίνες οπότε η υποκατάσταση παίζει μικρό ρόλο στην περίπτωση του μορίου αυτού [121].



Σχήμα 11.4.9 Τροχιακά HOMO και LUMO για την 3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κουμαρίνη (14).

Τα ενεργειακά επίπεδα των τροχιακών HOMO, second HOMO (HOMO-1) και LUMO second LUMO (LUMO+1) της 3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κουμαρίνης (14) προσδιορίστηκαν με υπολογισμούς DFT/6-311++G(d,p) και παρουσιάζονται στον πίνακα 11.4.7. Οι ενέργειες HOMO και LUMO είναι αντίστοιχα -0.25767 eV και -0.09207 eV . Η διαφορά των ενεργειών των HOMO και LUMO τροχιακών είναι 0.1656 eV .

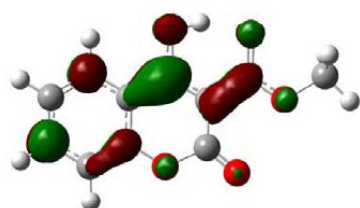
Πίνακας 11.4.7 Ενέργειες των τροχιακών

Τροχιακά	Ενέργεια (eV)
LUMO+3	-0.01268
LUMO+2	-0.01715
LUMO+1	-0.03766
LUMO	-0.09207
HOMO	-0.2507
HOMO-1	-0.27303
HOMO-2	-0.28980
HOMO-3	-0.30505

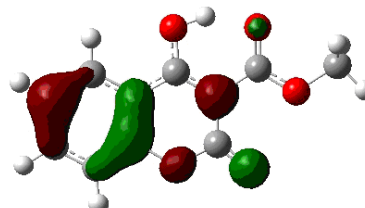
Τα αποτελέσματα των σχετικών ενεργειών των τροχιακών HOMO και LUMO παρουσιάζονται στον πίνακα 11.4.8 και το σχήμα 11.4.10.

Πίνακας 11.4.8 Συνολική και σχετική ενέργεια των ταυτομερών μορφών μετά PCM υπολογισμών [121].

Ταυτομερές	Συνολική ενέργεια (Kcal/mol)	ΔE
A	502251.36	0
B	502236.36	15.00
C	502236.08	15.28



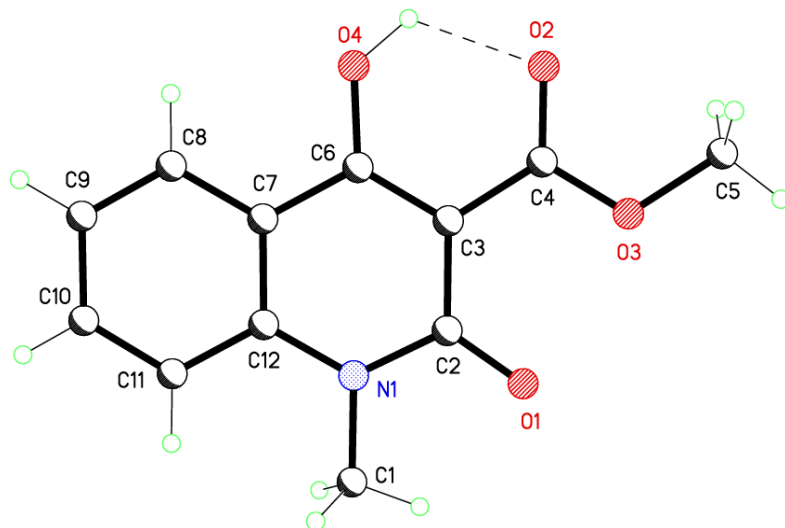
LUMO



HOMO

Σχήμα 11.4.10 HOMO (-0.25988 eV) και LUMO (-0.09171 eV) τροχιακά της 3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κουμαρίνης (14) μετά PCM υπολογισμών.

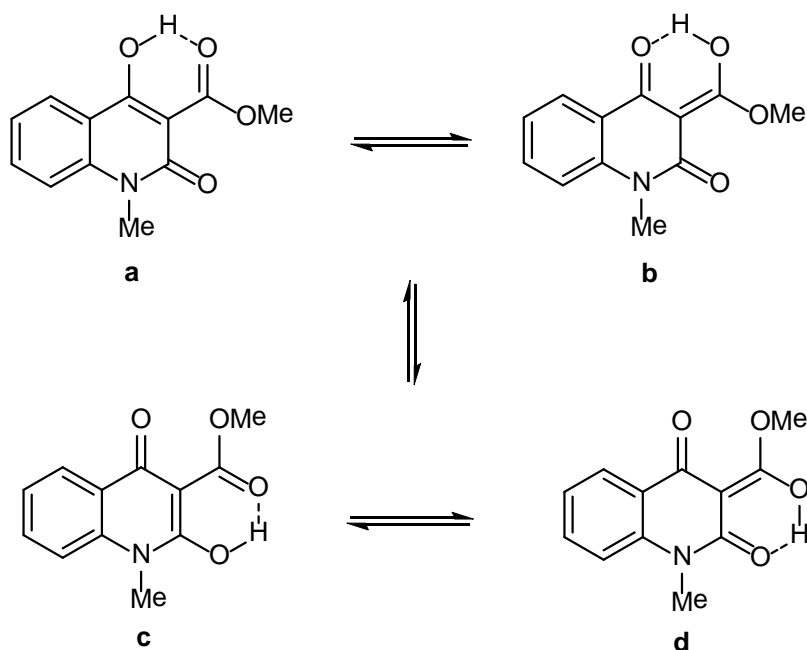
11.5 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ Ν- ΜΕΘΥΛΟ-3-ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥ-ΚΙΝΟΛΙΝΟΝΗΣ-2 (27)



Σχήμα 11.5.1. Δομή X-Ray της Ν-μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης 2 (27).

Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζονται οι τέσσερις ταυτομερείς μορφές της Ν-μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης 2 (27).

Με τη βοήθεια της κρυσταλλογραφικής ανάλυσης είναι δυνατόν να προσδιοριστεί ποια από τις μορφές αυτές είναι η κυρίαρχη- σταθερότερη σε στερεή φάση. Όταν η ένωση βρίσκεται διαλυμένη σε κάποιο διαλύτη επικρατεί μια πρωτοτροπική ισορροπία, η οποία μπορεί να εντοπιστεί σε κλίμακα χρόνου (time scale) στο NMR.



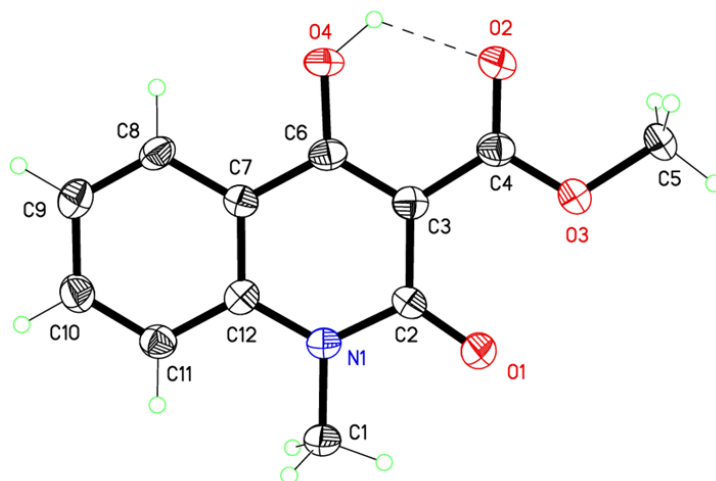
Σχήμα 11.5.2. Ταυτομερείς μορφές της N-μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης 2 (27).

Η ανακρυστάλλωση πραγματοποιήθηκε με διάλυση ποσότητας της ουσίας σε διχλωρομεθάνιο στο οποίο είναι ιδιαίτερα διαλυτή και στη συνέχεια προσθήκη στάγδην πετρελαϊκού αιθέρα όπου η ουσία είναι πολύ δυσδιάλυτη μέχρι να εμφανιστεί πολύ ελαφρό θόλωμα. Το μίγμα τοποθετήθηκε καλά πωματισμένο στο ψυγείο όπου καταβυθίστηκαν λεπτοί, λευκοί, σχεδόν διάφανοι επιμήκεις βελονοειδείς κρύσταλλοι. Οι κρύσταλλοι αυτοί σε όλα τα δείγματα που ανακρυσταλλώθηκαν δεν παρουσίασαν καμία τάση να ενώνονται μεταξύ τους δημιουργώντας διάφορους σχηματισμούς όπως συνέβη σε άλλα παράγωγα.

Τα στοιχεία συλλέχθηκαν στους 150(2)K σε περιθλασίμετρο Bruker Apex II CCD χρησιμοποιώντας MoK_α ακτινοβολία ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$). Η δομή αναλύθηκε με άμεσες μεθόδους και καθορίστηκε με βάση F^2 χρησιμοποιώντας όλες τις ανακλάσεις. Όλα τα άτομα εκτός του υδρογόνου προσδιορίστηκαν με ανισοτροπικές ατομικές παραμέτρους αντικατάστασης. Τα άτομα υδρογόνου, που είναι ενωμένα με άτομα με άτομα άνθρακα εισήχθησαν σε υπολογισμένες θέσεις με βάση υπολογιστικό μοντέλο ενώ το υδρογόνο της αλκοολικής ομάδας εντοπίστηκε μέσω διαφορικών χαρτών. Οι παράμετροι της συλλογής δεδομένων και βελτιστοποίησης παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 11.5.1. Κρυσταλλογραφικά δεδομένα και βελτιστοποίηση δομής της N-μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης 2 (27).

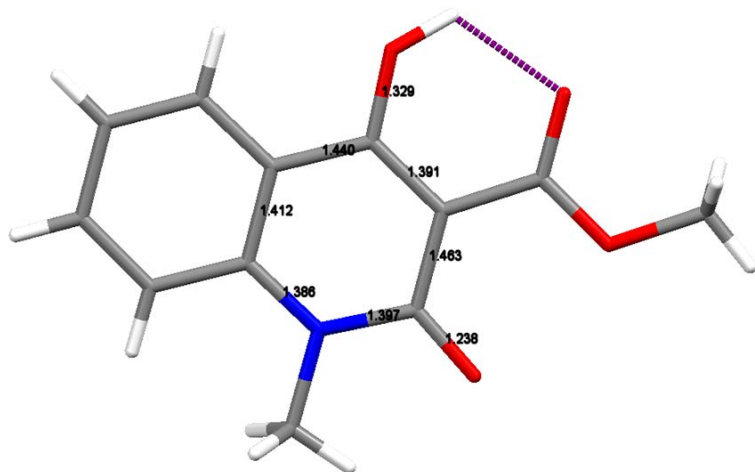
Μοριακός τύπος	$C_{12}H_{11}NO_4$
Μοριακό βάρος	233.22
Θερμοκρασία	150(2) K
Μήκος κύματος	0.71073 Å
Κρυσταλλικό σύστημα	μονοκλινές
Ομάδα συμμετρίας σημείου	P 21/c
Διαστάσεις μοναδιαίας κυψελίδας	a = 3.8545(17) Å α = 90° b = 18.435(8) Å β = 93.894(7)° c = 14.220(6) Å γ = 90°
Όγκος	1008.1(8) Å ³
Μόρια ανά κυψελίδα, Z	4
Πυκνότητα (υπολογισμένη)	1.537 Mg/m ³
Συντελεστής απορρόφησης	0.117 mm ⁻¹
F(000)	488
Μέγεθος κρυστάλλου	0.650 x 0.130 x 0.070 mm ³
Περιγραφή κρυστάλλου	άχρωμη
Διακύμανση θ	1.811 έως 25.484°.
Διακύμανση των h, k, l	-4 ≤ h ≤ 4 0 ≤ k ≤ 22 0 ≤ l ≤ 17
Συλλεχθείσες ανακλάσεις	1875
Αριθμός ανεξάρτητων ανακλάσεων	1875 [R(int) = ?]
Πληρότητα για θ=25.242°	99.9 %
Διόρθωση απορροφήσεων	Ημιεμπειρικά από ισοδύναμα
Μέγιστη και ελάχιστη μετάδοση	0.862013 και 0.515356
Μέθοδος προσδιορισμού	Πλήρους μήτρας ελαχίστων τετραγώνων στην F ²
Στοιχεία/ περιορισμοί/ παράμετροι	1875 / 0 / 156
Goodness-of-fit on F ²	1.035
Τελικές ενδείξεις R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0613, wR2 = 0.1535
Ενδείξεις R (για όλα τα στοιχεία)	R1 = 0.1121, wR2 = 0.1827
Extinction coefficient	n/a
Μέγιστη διαφορά κορυφής και οπής	0.322 και -0.280 e.Å ⁻³



Σχήμα 11.5.3. Μοριακή δομή της N-μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης 2 (27). Η διακεκομμένη γραμμή αναπαριστά δεσμό υδρογόνου. Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι σχεδιασμένα στο 50% του επιπέδου πιθανότητας.

Η κρυσταλλογραφική ανάλυση απεκάλυψε ότι από τις τέσσερις ταυτομερείς μορφές που αναφέρθηκαν παραπάνω, σε στερεά φάση κυρίαρχη είναι η δομή a. Συγκεκριμένα, από τους δεσμούς C6-O4 και C4-O2 διπλός δεσμός (καρβονυλικός) είναι ο C4-O2 με μήκος 1.240 Å και απλός ο δεσμός C6-O4 με μήκος 1.329 Å. Το O4 είναι το οξυγόνο του υδροξυλίου. Ο δεσμός C6-C7 με μήκος 1.440 Å είναι απλός ενώ ο δεσμός C6-C3 είναι σαφώς βραχύτερος με μήκος 1.390 Å οπότε έχει χαρακτήρα διπλού δεσμού. Ο δεσμός C2-C3 είναι απλός δεσμός με μήκος 1.463 Å. Οι δεσμοί N1-C2 και N1-C12 με μήκη 1.398 Å και 1.386 Å αντίστοιχα είναι απλοί δεσμοί. Απλός δεσμός και περισσότερο επιμήκης είναι και ο δεσμός του αζώτου με την μεθυλομάδα, N1-C1 έχοντας μήκος 1.456 Å. Ο δεσμός C3-C4 είναι απλός με μήκος 1.461 Å. Ο δεσμός C4-O3 έχει μήκος 1.329 Å οπότε είναι απλός ενώ ο δεσμός C2-O1 είναι τυπικός καρβονυλικός δεσμός (C=O) με μήκος 1.238 Å.

Στο ακόλουθο σχήμα φαίνεται το μόριο της N-μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης 2 (27) στο οποίο έχουν σημειωθεί μήκη ορισμένων χαρακτηριστικών δεσμών.



Σχήμα 11.5.4. Το μόριο της N-μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης 2 (27) και μήκη χαρακτηριστικών δεσμών.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συνολικά όλα τα μήκη των δεσμών της N-μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης 2 (27).

Πίνακας 11.5.2. Μήκη δεσμών [Å] της N-μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης 2 (27).

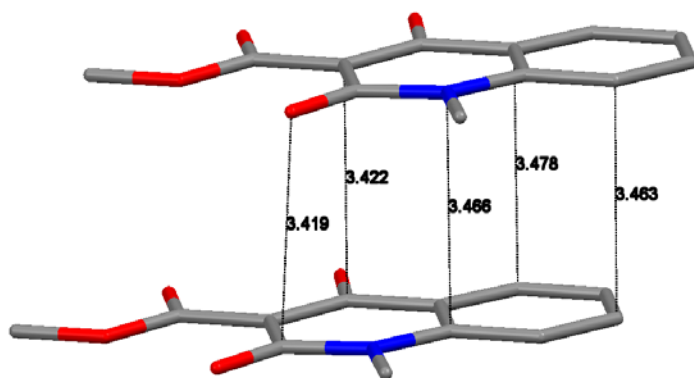
Δεσμός	Μήκος [Å]	Δεσμός	Μήκος [Å]
C(1)-N(1)	1.456(4)	O(3)-C(5)	1.449(4)
N(1)-C(12)	1.386(4)	C(6)-O(4)	1.329(4)
N(1)-C(2)	1.398(4)	C(6)-C(7)	1.440(5)
C(2)-O(1)	1.238(4)	C(7)-C(8)	1.395(5)
C(2)-C(3)	1.463(5)	C(7)-C(12)	1.412(5)
C(3)-C(6)	1.390(5)	C(8)-C(9)	1.373(5)
C(3)-C(4)	1.461(5)	C(9)-C(10)	1.394(5)
C(4)-O(2)	1.240(4)	C(10)-C(11)	1.377(5)
C(4)-O(3)	1.329(4)	C(11)-C(12)	1.403(5)

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται οι γωνίες όλων των δεσμών στο μόριο της N-μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης 2 (27).

Πίνακας 11.5.3. Γωνίες [°] των δεσμών του μορίου.

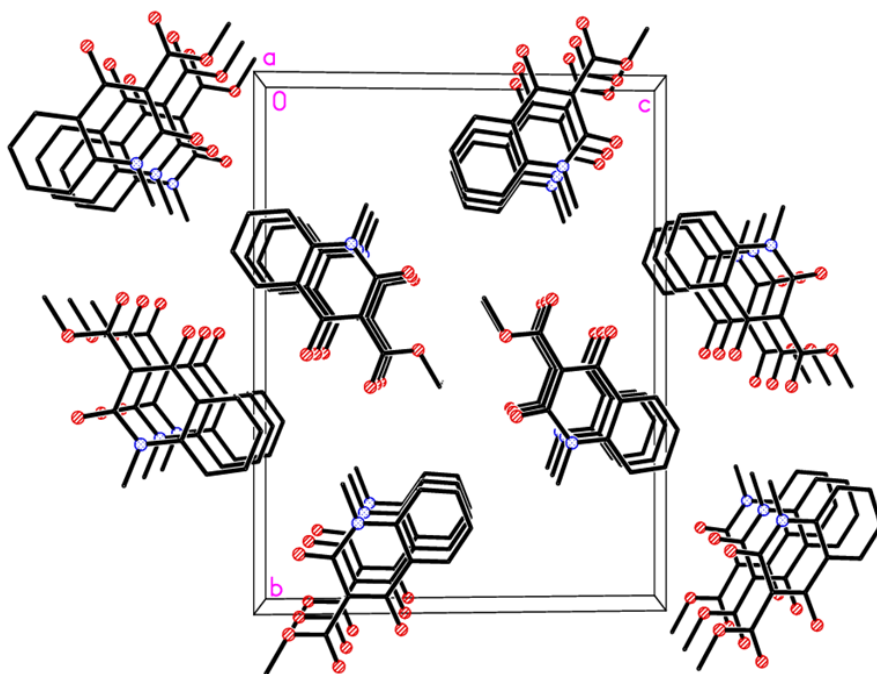
Δεσμός	Γωνία [°]	Δεσμός	Γωνία [°]
C(12)-N(1)-C(2)	124.0(3)	C(4)-C(3)-C(2)	122.8(3)
C(12)-N(1)-C(1)	118.7(3)	O(2)-C(4)-O(3)	120.3(3)
C(2)-N(1)-C(1)	117.3(3)	O(2)-C(4)-C(3)	122.8(3)
O(1)-C(2)-N(1)	119.1(3)	O(3)-C(4)-C(3)	116.9(3)
O(1)-C(2)-C(3)	124.3(3)	C(4)-O(3)-C(5)	116.1(3)
N(1)-C(2)-C(3)	116.6(3)	O(4)-C(6)-C(3)	122.6(3)
C(6)-C(3)-C(4)	117.3(3)	O(4)-C(6)-C(7)	116.0(3)
C(6)-C(3)-C(2)	119.9(3)	C(3)-C(6)-C(7)	121.3(3)
C(8)-C(7)-C(12)	120.1(3)	C(11)-C(10)-C(9)	121.3(3)
C(8)-C(7)-C(6)	121.6(3)	C(10)-C(11)- C(12)	120.3(3)
C(12)-C(7)-C(6)	118.3(3)	N(1)-C(12)-C(11)	122.0(3)
C(9)-C(8)-C(7)	120.9(3)	N(1)-C(12)-C(7)	119.7(3)
C(8)-C(9)-C(10)	119.1(3)	C(11)-C(12)-C(7)	118.3(3)

Η κρυσταλλογραφική ανάλυση έδειξε ότι τα μόρια είναι επίπεδα και παρουσιάζουν π stacking παράλληλα προς τον άξονα a με την διεπιφανιακή απόσταση να είναι 3.43 Å. Τα μόρια, χάρη στη συγκεκριμένη μοριακή δομή που έχουν αυτοοργανώνονται-διατάσσονται- πακετάρονται με συγκεκριμένο τρόπο στο κρυσταλλικό πλέγμα. Συγκεκριμένα τοποθετούνται σε παράλληλα επίπεδα, το ένα κάτω από το άλλο και ελαφρώς μετατοπισμένα. Στο σχήμα 11.5.5 απεικονίζονται δύο μόρια σε παράλληλα διαδοχικά επίπεδα ενώ σημειώνονται και ορισμένες χαρακτηριστικές αποστάσεις μεταξύ ατόμων των μορίων.



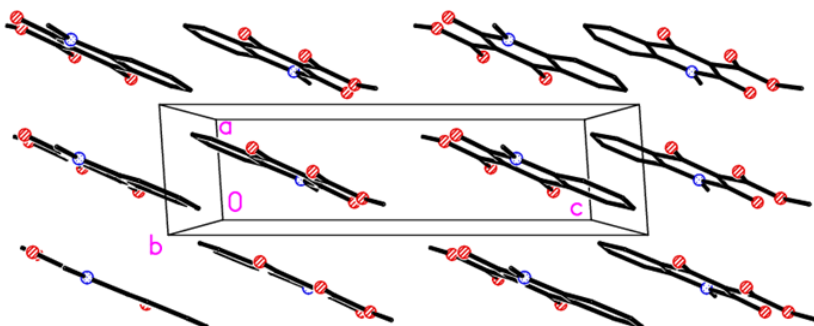
Σχήμα 11.5.5. π- stacking μεταξύ μορίων σε διαδοχικά επίπεδα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Σημειώνονται ορισμένες χαρακτηριστικές αποστάσεις ατόμων των δύο μορίων.

Σύμφωνα με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, σε κάθε μοναδιαία κυψελίδα υπάρχουν τέσσερα μόρια. Στο ακόλουθο σχήμα φαίνεται η μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος κάθετα στο επίπεδο των μορίων, δηλαδή στο επίπεδο που σχηματίζουν οι άξονες b και c. Ακόμη φαίνεται το π- stacking μεταξύ των μορίων παράλληλα προς τον άξονα a.



Σχήμα 11.5.6. Η μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος όπως φαίνεται από το επίπεδο που σχηματίζουν οι άξονες b και c. π- stacking των μορίων παράλληλα προς τον άξονα a.

Στο ακόλουθο σχήμα φαίνεται η μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος από το επίπεδο που σχηματίζουν μεταξύ τους οι άξονες a και c. Τα μόρια είναι εντελώς επίπεδα όπως φαίνεται στο σχήμα υπό αυτή την πλευρά της μοναδιαίας κυψελίδας.



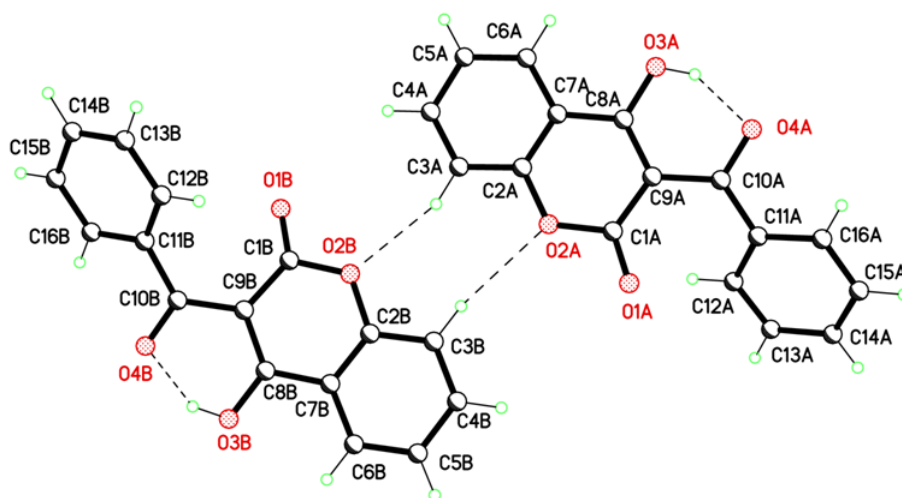
Σχήμα 11.5.7. Η μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος όπως φαίνεται από το επίπεδο που σχηματίζουν οι άξονες a και c. π- stacking των μορίων παράλληλα προς τον άξονα a.

Τέλος, στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται τα δεδομένα που αφορούν στους δεσμούς υδρογόνου.

Πίνακας 11.5.4. Γωνίες [°] και μήκη [Å] των δεσμών υδρογόνου.

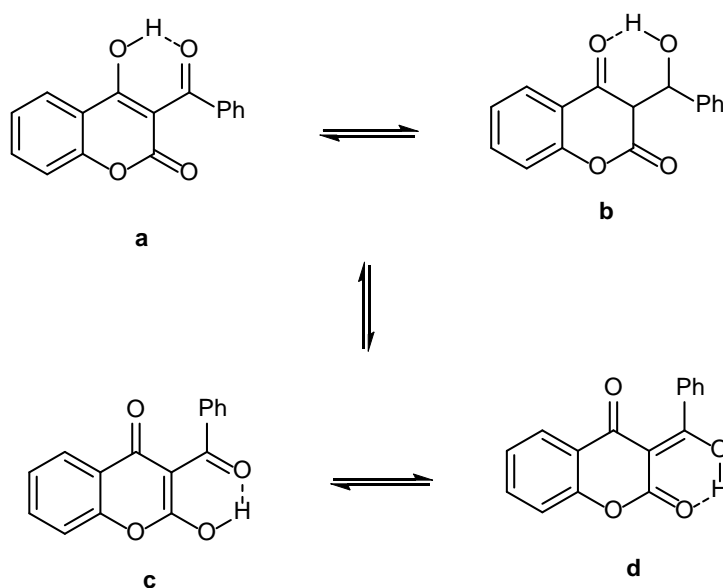
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(4)-H(4)...O(2)	1.01	1.93	2.496(4)	112.3

11.6 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ 3-BENZOΪΛΟ-4-ΥΔΡΟΞΥ ΚΟΥΜΑΡΙΝΗΣ



Σχήμα 11.6.1. X-Ray δομή της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης (16)

Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζονται οι τέσσερις ταυτομερείς μορφές του μορίου της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης. Με τη βοήθεια της κρυσταλλογραφικής ανάλυσης μπορεί να βρεθεί η σταθερότερη επομένως και κυρίαρχη δομή σε στερεή φάση. Σε διάλυμα της ένωσης αποκαθίσταται μια πρωτοτροπική ισορροπία η οποία μπορεί να εντοπιστεί σε κλίμακα χρόνου (time scale) στο NMR.



Σχήμα 11.6.2. Ταυτομερείς μορφές της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης (16)

Το μόριο αυτό ανακρυσταλλώθηκε με πολλούς τρόπους. Η βασική μέθοδος ανακρυστάλλωσης που ακολουθήθηκε είναι η εξής: Διάλυση της ένωσης σε διχλωρομεθάνιο και κατόπιν προσθήκη στάγδην πετρελαϊκού αιθέρα. Η προσθήκη ολοκληρώνεται με την εμφάνιση πολύ ελαφρού θολώματος στο διάλυμα. Στη συνέχεια το μίγμα πωματίζεται καλά και ψύχεται στους 3-5 °C ή αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος όπου πραγματοποιείται ελεγχόμενη εξάτμιση.

Ανάλογα με τον τρόπο ανακρυστάλλωσης προέκυψαν κρύσταλλοι με διαφορετικό μέγεθος και σχήμα.

Η συνηθέστερη μορφή κρυστάλλων είναι λεπτοί κίτρινοι βελονοειδείς κρύσταλλοι ενωμένοι μεταξύ τους σε ένα κέντρο και εκτεινόμενοι προς τα έξω ακτινωτά σχηματίζοντας σφαιρικές ή σχεδόν σφαιρικές δομές όπου οι βελονοειδείς κρύσταλλοι εκτείνονται από το κέντρο της σφαίρας όπου είναι ενωμένοι προς τα έξω.

Μια περισσότερο σπάνια και ενδιαφέρουσα μορφή είναι αυτή της οποίας η κρυσταλλογραφική ανάλυση παρουσιάζεται στο κεφάλαιο αυτό. Οι κρύσταλλοι του δείγματος αυτού χτίστηκαν ιδιαίτερα αργά και παρουσίαζαν ορισμένα μορφολογικά χαρακτηριστικά διαφορετικά από τους κρυστάλλους που λαμβάνονται συνήθως. Οι κρύσταλλοι είχαν σχήμα και μέγεθος μικρού κόκκου ρυζιού ενώ η επιφάνεια τους δεν ήταν λεία αλλά εμφάνιζε παράλληλες γραμμές τοποθετημένες με τρόπο όμοιο με αυτόν της ραχοκοκκαλιάς ψαριού, που ήταν ορατές με γυμνό μάτι.

Πραγματοποιήθηκαν αρκετές ανακρυσταλλώσεις αυτού του προϊόντος από τις οποίες προέκυψαν βελονοειδείς κρύσταλλοι που διέφεραν σε διαστάσεις και μορφή (ορισμένοι ήταν σε όλο το μήκος τους ισόπαχοι ενώ σε άλλους το ένα άκρο ήταν λεπτότερο από το άλλο).

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι σε όλες αυτές τις ανακρυσταλλώσεις οι κρύσταλλοι είχαν την τάση να ενώνονται μεταξύ τους με τον τρόπο που περιγράφηκε παραπάνω, αν και υπήρχαν κάθε φορά και ορισμένοι κρύσταλλοι που δεν βρίσκονταν ενωμένοι με άλλους στο διάλυμα.

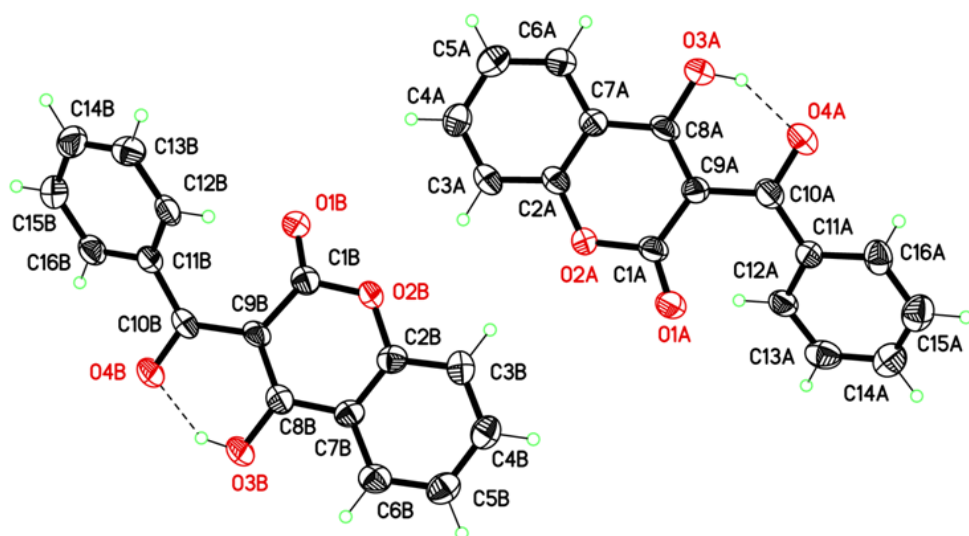
Τα στοιχεία συλλέχθηκαν στους 150(2) Κ σε περιθλασίμετρο Bruker Apex II CCD με MoK_α ακτινοβολία ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Η δομή αναλύθηκε με άμεσες μεθόδους και καθορίστηκε με βάση F^2 χρησιμοποιώντας όλες τις ανακλάσεις. Όλα τα άτομα εκτός από εκείνα του υδρογόνου προσδιορίστηκαν με ανισοτροπικές ατομικές παραμέτρους αντικατάστασης. Τα άτομα υδρογόνου εισήχθησαν σε υπολογισμένες θέσεις με βάση υπολογιστικό μοντέλο. Η δομή είναι χειρόμορφη, αλλά δεδομένου ότι δεν υπάρχουν βαρέα άτομα δεν μπορεί να προσδιοριστεί η απόλυτη διαμόρφωση.

Οι παράμετροι συλλογής δεδομένων και βελτιστοποίησης παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 11.6.1. Κρυσταλλικά δεδομένα και βελτιστοποίηση δομής

Μοριακός τύπος	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4$
Μοριακό βάρος	266.24
Θερμοκρασία	150(2)Κ
Μήκος κύματος	0.71073 \AA
Κρυσταλλικό σύστημα	Ορθορομβικό
Ομάδα σημείου συμμετρίας	$Pna2(1)$
Διαστάσεις μοναδιαίας κυψελίδας	$a = 24.860(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 4.0376(12) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 23.495(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Όγκος	$2358.3(12) \text{ \AA}^3$
Μόρια ανά κυψελίδα, Z	8
Πυκνότητα (υπολογισμένη)	1.500 Mg/m^3
Συντελεστής απορρόφησης	0.109 mm^{-1}
F(000)	1104
Μέγεθος κρυστάλλου	$0.44 \times 0.07 \times 0.04 \text{ mm}^3$
Περιγραφή κρυστάλλου	Άχρωμη
Διακύμανση θ	1.64 έως 26.30°
Διακύμανση των h, k, l	$-30 \leq h \leq 30$ $-5 \leq k \leq 5$

	-29<= k =29
Συλλεχθείσες ανακλάσεις	18552
Αριθμός ανεξάρτητων ανακλάσεων	2431 [R(int) = 0.1254]
Πληρότητα για $\theta=26.43^\circ$	99.8%
Διόρθωση απορροφήσεων	Ημιεμπειρικά από ισοδύναμα
Μέγιστη και ελάχιστη μετάδοση	0.9957 και 0.9538
Μέθοδος προσδιορισμού	Πλήρους μήτρας ελαχίστων τετραγώνων στην F^2
Στοιχεία/ περιορισμοί/ παράμετροι	2431 / 1 / 362
Goodness-of-fit on F^2	1.019
Τελικές ενδείξεις R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0520, wR2 = 0.1041
Ενδείξεις R (για όλα τα στοιχεία)	R1 = 0.999, Wr2 = 0.1252
Απόλυτη παράμετρος δομής	0(10)
Extinction coefficient	0.0055(10)
Μέγιστη διαφορά κορυφής και οπής	0.222 και -0.228 e. \AA^{-3}



Σχήμα 11.6.3. Μοριακή δομή της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ κουμαρίνης (16). Τα θερμικά ελλειψοειδή έχουν σχεδιαστεί στο 50% του επιπέδου πιθανότητας. Οι διακεκομμένες γραμμές αναπαριστούν δεσμούς υδρογόνου.

Αυτό που προκαλεί ίσως εντύπωση και φαινόταν μη αναμενόμενο είναι το γεγονός ότι σε κάθε μοναδιαία κυψελίδα υπάρχουν δύο ανεξάρτητα αλλά παρόμοια μεταξύ τους μόρια (A και B) που διαφέρουν μεταξύ τους όσον αφορά τα μήκη και τις γωνίες των δεσμών τους (σχήμα 11.6.2).

Το μήκος ενός δεσμού είναι χαρακτηριστικό της ισχύος του και έτσι αναμενόμενο θα ήταν δεσμοί των ίδιων ατόμων και ίδιας φύσης στα διάφορα μόρια να έχουν και την ίδια ισχύ άρα και μήκος, παρόλ' αυτά όμως τα πειραματικά αποτελέσματα μας εκπλήσσουν.

Για παράδειγμα,

οι δεσμοί C(8A) – C(9A) και C(8B) – C(9B) είναι της ίδιας φύσης, αφορούν ακριβώς το ίδιο σημείο στα δύο μόρια και έχουν μήκη 1.378 Å και 1.393 Å αντίστοιχα.

Οι δεσμοί C(5A) - C(6A) και C(5B) - C(6B) είναι της ίδιας φύσης μεταξύ όμοιων ατόμων στο ίδιο σημείο του μορίου και έχουν μήκη 1.364 Å και 1.378 Å αντίστοιχα.

Οι δεσμοί C(12A) - C(13A) και C(12B) – C(13B) είναι της ίδιας φύσης μεταξύ όμοιων ατόμων στο ίδιο σημείο μορίων της ίδιας ένωσης και έχουν μήκη 1.385 Å και 1.370 Å αντίστοιχα.

Οι δεσμοί C(14A) – C(15A) και C(14B) – C(15B) είναι της ίδιας φύσης, μεταξύ όμοιων ατόμων στο ίδιο σημείο μορίων της ίδιας ένωσης και έχουν μήκη 1.360 Å και 1.376 Å αντίστοιχα.

Οι δεσμοί C(15A) – C(16A) και C(15B) – C(16B) είναι της ίδιας φύσης, μεταξύ όμοιων ατόμων στο ίδιο σημείο μορίων της ίδιας ένωσης και έχουν μήκη 1.397 Å και 1.386 Å αντίστοιχα.

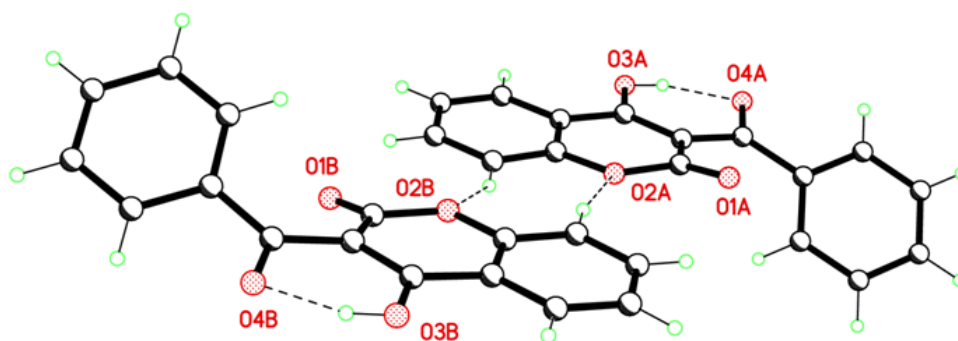
Στους πίνακες 11.6.2 και 11.6.3 δίδονται τα μήκη και οι γωνίες όλων των δεσμών των μορίων. Τα μόρια έχουν διαφορετικά μήκη δεσμών και γωνίες και δεν φαίνεται να ακολουθούν καν κάποιο κανόνα στη διαφορετικότητά τους, του τύπου οι δεσμοί του ενός από τα δύο μόρια είναι όλοι βραχύτεροι ή όλοι οι δεσμοί του ενός μορίου είναι κατά το ίδιο ποσοστό διαφορετικοί από τους

αντίστοιχους δεσμούς στο άλλο μόριο. Οι διαφοροποιήσεις ποικίλουν ενώ ορισμένοι δεσμοί είναι ακριβώς ίσοι στα δύο μόρια.

Το γεγονός ότι παρακάμπτεται ουσιαστικά η τάση συγκεκριμένων ατόμων να σχηματίσουν δεσμούς με ισχύ (και άρα μήκος) σύμφωνα με τη φύση τους θα πρέπει να οφείλεται σε μια άλλη μεγαλύτερη ανάγκη του συστήματος ώστε αυτό συνολικά να είναι σταθερό. Εφόσον οι δεσμοί σχηματίζονται από ακριβώς τα ίδια άτομα με ακριβώς τα ίδια ηλεκτρονικά νέφη και προκύπτουν δεσμοί διαφορετικού μήκους τότε στο σχηματισμό τους θα πρέπει να έπαιξε ρόλο εκτός από τη φύση τους και κάτι άλλο. Κάποια άλλη, μεγαλύτερη ανάγκη θα έπρεπε να ικανοποιηθεί ώστε να προκύψει ένα σταθερό σύστημα. Εξάλλου η φύση πάντοτε στόχο και προτεραιότητα έχει να δημιουργεί τις σταθερότερες δυνατές καταστάσεις και τα σταθερότερα δυνατά συστήματα και όλα “δουλεύουν” προς εκείνη την κατεύθυνση στα πλαίσια των δυνατοτήτων τους πάντοτε. Ενδεχομένως αυτό να οφείλεται σε στερεοχημικούς λόγους στην περίπτωση μας.

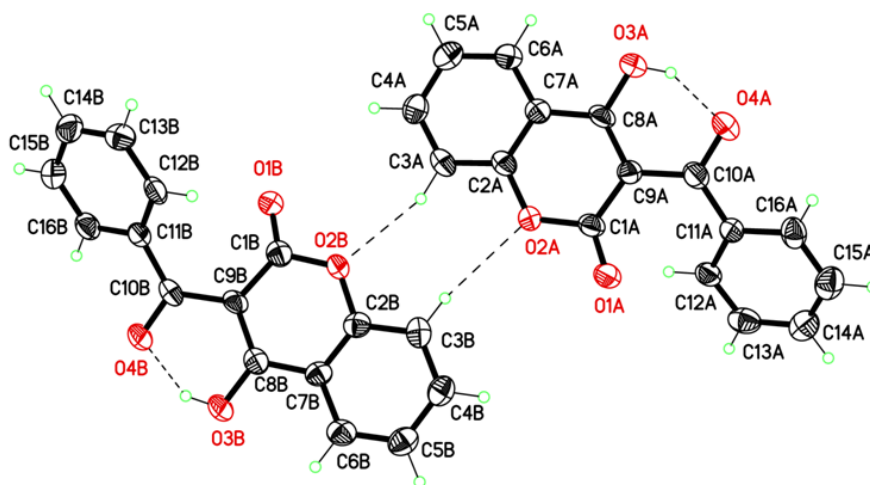
Η κρυσταλλογραφική ανάλυση έδειξε την ταυτομερή μορφή *a* ως σταθερότερη σε στερεή φάση και στα δύο είδη μορίων. Ο δεσμός μεταξύ C(1) – O(1) έχει μήκος 1.200 Å και 1.205 Å στα μόρια A και B αντίστοιχα, επομένως είναι διπλός, δεδομένου ότι ο διπλός δεσμός του καρβονυλίου C=O έχει μήκος 1.23 Å. Το ίδιο ισχύει και για το δεσμό C10-O4, με μήκος 1.248 Å για το A και 1.251 Å για το B. Παρατηρείται πως ο δεσμός C(8)-O(3) με μήκος 1.313 για το A και 1.310 για το B είναι σαφώς μεγαλύτερος από τους C(1)-O(1) και C(10)-O(4) γεγονός που επιβεβαιώνει την κυρίαρχη ταυτομερή μορφή *a*. Επίσης, ο δεσμός C(8)-C(9) έχει μήκος 1.378 Å και 1.393 Å για τα μόρια A και B αντίστοιχα και κατά συνέπεια είναι διπλός. Τέλος, όσον αφορά στη θέση του υδρογόνου στον ενδομοριακό δεσμό υδρογόνου O(3)-H(3)-O(1) η απόσταση O(3)-H(3) υπολογίστηκε 0.84 Å ενώ για το δεσμό O(4)-H(3) ίση με 1.7 Å. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν πως επικρατέστερη είναι η ταυτομερής μορφή *a* σε στερεή φάση.

Σε κάθε μόριο, ο φαινυλικός δακτύλιος παρουσιάζει κλίση σε σχέση με το κύριο επίπεδο του μορίου δηλαδή το επίπεδο που σχηματίζεται από τους συμπυκνωμένους αρωματικούς δακτυλίους. Οι διεπιφανειακές αυτές γωνίες είναι $42.7(1)^\circ$ και $40.9(1)^\circ$ για τα μόρια "A" και "B" αντίστοιχα. Στο σχήμα 3 απεικονίζονται τα μόρια της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης υπό κατάλληλη γωνία ώστε φαίνεται η κλίση της φαινυλομάδας ως προς το επίπεδο του υπόλοιπου τμήματος του μορίου.



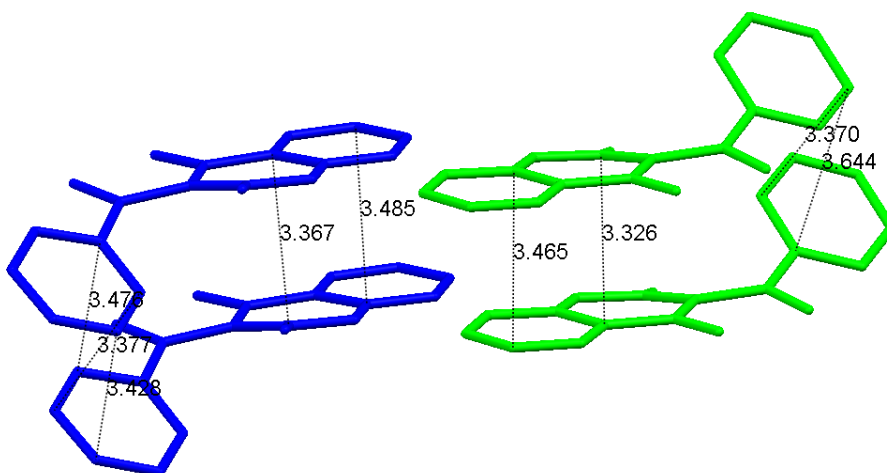
Σχήμα 11.6.4. Μοριακή δομή της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης (16). Υπό την γωνία αυτή φαίνεται η κλίση της φαινυλομάδας σε σχέση με το επίπεδο του υπόλοιπου τμήματος του μορίου.

Εκτός από τους ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου μεταξύ του O4 και του υδρογόνου του O3, υπάρχουν δύο ασθενείς δεσμοί υδρογόνου C-H...O ή οι οποίοι ενώνουν τα μόρια σχηματίζοντας διμερή. Στο ακόλουθο σχήμα φαίνονται οι διαμοριακοί αυτοί δεσμοί υδρογόνου.



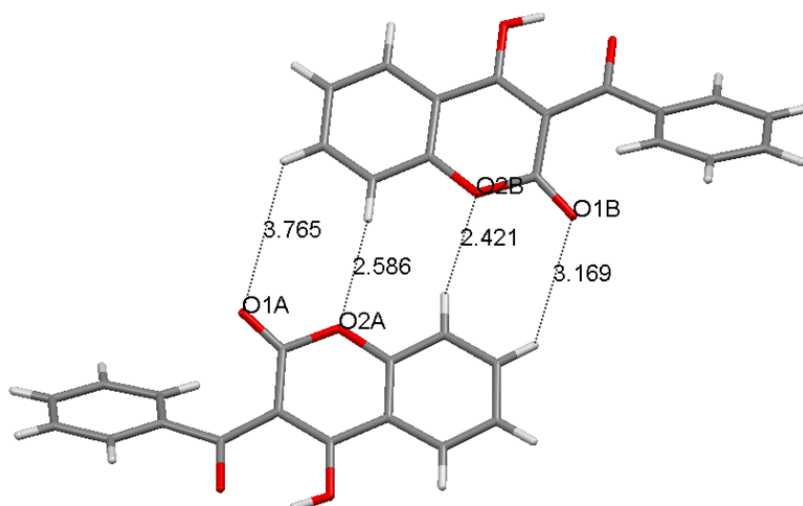
Σχήμα 11.6.5. Διμερές μορίων της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ κουμαρίνης (16) που σχηματίζεται μέσω των διαμοριακών δεσμών υδρογόνου.

Τα διμερή αυτά προσανατολίζονται – στιβάζονται στη συνέχεια μέσω π-π αλληλεπιδράσεων κάθετων στον άξονα b (self assembly) με τις διεπιφανειακές αποστάσεις των επιπέδων στα οποία βρίσκονται τα μόρια να είναι 3.3 Å. Αυτές οι π αλληλεπιδράσεις προκαλούνται από τη διαμοριακή αλληλεπικάλυψη π τροχιακών σε π συζευγμένα συστήματα όπως οι αρωματικοί δακτύλιοι, οι διπλοί δεσμοί ή τα καρβονύλια. Οι π-π αλληλεπιδράσεις είναι ένας σημαντικός παράγοντας για την οργάνωση των μορίων σε υπερμοριακές δομές. Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται οι π-π αλληλεπιδράσεις των μορίων. Τα δύο είδη μορίων αποτυπώνονται με διαφορετικά χρώματα ενώ σημειώνονται ορισμένες χαρακτηριστικές αποστάσεις μεταξύ ατόμων δύο μορίων 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ κουμαρίνης σε δύο διαδοχικά παράλληλα επίπεδα. Τα επίπεδα που σχηματίζουν οι συμπυκνωμένοι αρωματικοί δακτύλιοι των μορίων είναι μεταξύ τους παράλληλα εξαιτίας των π-π αλληλεπιδράσεων. Το ίδιο ισχύει και για τα επίπεδα των φαινυλικών ομάδων στις οποίες επίσης υπάρχουν π-π αλληλεπιδράσεις. Οι δύο κατηγορίες μορίων αυτοοργανώνονται σε διαφορετικές στίβες η μία με την άλλη όπως φαίνεται καλύτερα σε επόμενα σχήματα και μάλιστα εναλλάσσονται η μία με την άλλη. Αναφέρονται ενδεικτικά ορισμένες αποστάσεις μεταξύ ατόμων μορίων δύο διαδοχικών επιπέδων, με το άτομο που αναγράφεται πρώτο να ανήκει στο επάνω μόριο και το άτομο που αναγράφεται δεύτερο να ανήκει στο μόριο που βρίσκεται ακριβώς κάτω του στο κρυσταλλικό πλέγμα. Στην πρώτη κατηγορία μορίων έχουμε: C7 - C1 = 3.367 Å , C5 - C2 = 3.485 Å, C12 - C16 = 3.377 Å, C13 - C14 = 3.428, C11 - C16 = 3.476 Å. Στην άλλη κατηγορία μορίων έχουμε C7 - C1 = 3.326 Å, C5 - C2 = 3.464 Å, C13 - C11 = 3.644 Å και C13 - C12 Å. Παρατηρούμε πως οι αποστάσεις των ίδιων ατόμων, C7 - C1 και C5 - C2 στα δύο είδη μορίων διαφέρουν μεταξύ τους λίγο (στο δεύτερο δεκαδικό ψηφίο) κάτι που είναι αναμενόμενο, δεδομένου ότι συνολικά τα μήκη και οι γωνίες των δεσμών των μορίων διαφέρουν επίσης.



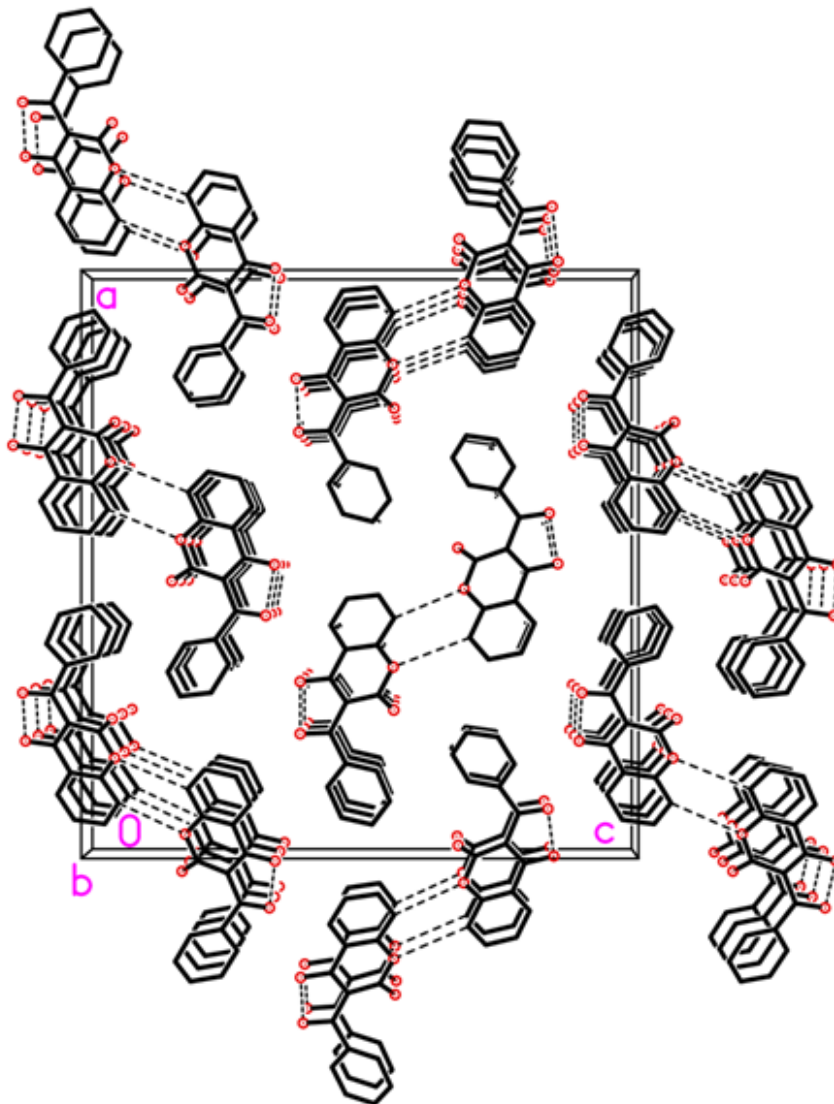
Σχήμα 11.6.6. Διαμοριακές π-π αλληλεπιδράσεις στην κρυσταλλική δομή της 3-βενζύλο-4-υδρόξυ κουμαρίνης (16). Σχετικές θέσεις των μορίων των δύο στιβών στο χώρο. Αποστάσεις απόμων μεταξύ μορίων δύο διαδοχικών επιπέδων.

Στο ακόλουθο σχήμα φαίνονται τα μήκη των διαμοριακών δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων 3-βενζύλο-4-υδρόξυ κουμαρίνης A και B. Ο δεσμός μεταξύ του O1A και του υδρογόνου του C4B είναι 3.765 Å. Ο δεσμός του O2A και του υδρογόνου του C3B είναι 2.586 Å. Επιπλέον, ο δεσμός μεταξύ του υδρογόνου του C3A και του O2B έχει μήκος 2.421 Å και ο δεσμός του υδρογόνου του C4A με το O1B είναι 3.169 Å. Αυτό που παρατηρείται είναι πως τα μήκη των όμοιων δεσμών υδρογόνου O1A – υδρογόνο του C4B και O1B – υδρογόνο του C4A είναι διαφορετικά (3.765 Å και 3.169 Å αντίστοιχα). Το ίδιο ισχύει και για τον δεσμό μεταξύ του O2A και του υδρογόνου του C3B και τον δεσμό του O2B με το υδρογόνο του C4A (2.586 Å και 2.421 Å αντίστοιχα). Οι δεσμοί διαφέρουν κατά τέτοιο τρόπο ώστε η δομή του διμερούς να “ανοίγει” δηλαδή τα δύο μόρια στην μια άκρη να είναι πλησιέστερα απ’ ότι είναι στην άλλη (παρόλο που και στις δύο άκρες εμπλέκονται τα ίδια ακριβώς άτομα και τα ίδια ακριβώς σημεία των δύο μορίων).



Σχήμα 11.6.7. Μήκη των διαμοριακών δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων A και B της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης (16).

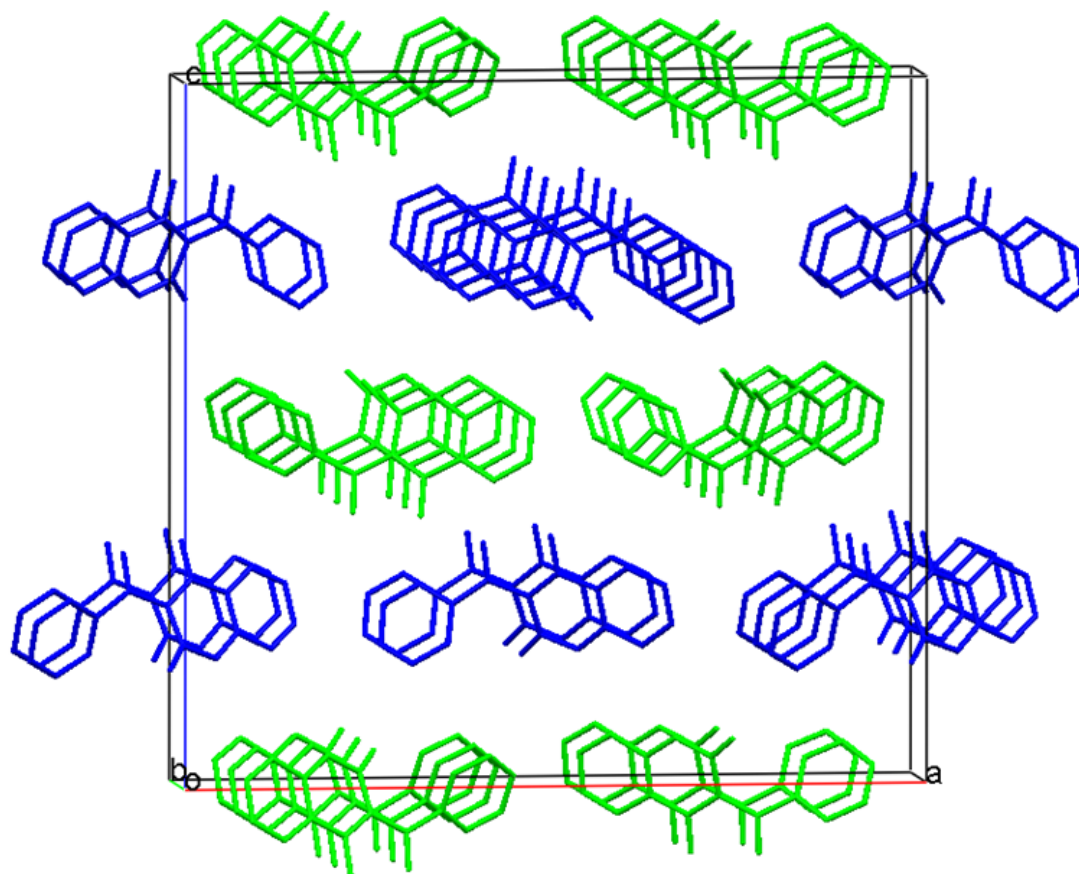
Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης κατά μήκος του άξονα b. Διακρίνονται τα διμερή, και οι ενδομοριακοί και διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου. Τα μόρια είναι οργανωμένα - “πακεταρισμένα” σε επίπεδα στρώσεις το ένα πάνω από το άλλο χάρη των π-π αλληλεπιδράσεων (π-π stacking).



Σχήμα 11.6.8. Η μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος της 3-βενζούλο-4-υδρόξυ-κουμαρίνης (16). Είναι εμφανείς οι δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζουν τα διμερή.

Στο ακόλουθο σχήμα φαίνεται η μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος κατά μήκος του άξονα b. Τα δύο είδη μορίων έχουν επισημανθεί με διαφορετικό χρώμα. Τα όμοια μόρια πακετάρονται μεταξύ τους με αποτέλεσμα να δημιουργούνται “στίβες” – λωρίδες A και B (πράσινο και μπλε) από τα μόρια A και B, οι οποίες μάλιστα εναλλάσσονται μεταξύ τους. Κοιτώντας το κρυσταλλικό πλέγμα κατά μήκος του άξονα b (δηλαδή κάθετα

στο επίπεδο που σχηματίζουν οι συμπυκνωμένοι δακτύλιοι φαίνονται στρώσεις εναλλάξ μορίων A και μορίων B.



Σχήμα 11.6.9. Η μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος. Αυτοοργάνωση των μορίων A και B χωριστά, σε εναλλάξ A και B στίβες (self assembly).

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται συνολικά τα μήκη των δεσμών των μορίων A και B της 3-βενζούλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης.

Πίνακας 11.6.2. Μήκη δεσμών (Å) των μορίων A και B της 3-βενζούλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης (16).

Δεσμός	Μήκος	Δεσμός	Μήκος
O(1A)-C(1A)	1.200(6)	O(1B)-C(1B)	1.205(6)
C(1A)-O(2A)	1.388(6)	C(1B)-O(2B)	1.387(6)

C(1A)-C(9A)	1.450(7)	C(1B)-C(9B)	1.450(7)
O(2A)-C(2A)	1.373(6)	O(2B)-C(2B)	1.368(6)
C(2A)-C(7A)	1.377(7)	C(2B)-C(7B)	1.378(7)
C(2A)-C(3A)	1.381(7)	C(2B)-C(3B)	1.383(7)
C(3A)-C(4A)	1.367(8)	C(3B)-C(4B)	1.366(8)
C(4A)-C(5A)	1.397(8)	C(4B)-C(5B)	1.385(8)
C(5A)-C(6A)	1.364(8)	C(5B)-C(6B)	1.379(8)
C(6A)-C(7A)	1.403(7)	C(6B)-C(7B)	1.388(7)
C(7A)-C(8A)	1.430(7)	C(7B)-C(8B)	1.438(7)
C(8A)-O(3A)	1.313(6)	C(8B)-O(3B)	1.310(6)
C(8A)-C(9A)	1.378(7)	C(8B)-C(9B)	1.393(7)
C(9A)-C(10A)	1.450(7)	C(9B)-C(10B)	1.458(7)
C(10A)-O(4A)	1.248(6)	C(10B)-O(4B)	1.251(6)
C(10A)-C(11A)	1.470(7)	C(10B)-C(11B)	1.465(7)
C(11A)-C(16A)	1.390(7)	C(11B)-C(12B)	1.382(7)
C(11A)-C(12A)	1.391(7)	C(11B)-C(16B)	1.394(7)
C(12A)-C(13A)	1.385(7)	C(12B)-C(13B)	1.370(7)
C(13A)-C(14A)	1.386(8)	C(13B)-C(14B)	1.381(8)
C(14A)-C(15A)	1.360(9)	C(14B)-C(15B)	1.376(8)
C(15A)-C(16A)	1.397(8)	C(15B)-C(16B)	1.386(8)

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι γωνίες που σχηματίζουν μεταξύ τους οι δεσμοί στα μόρια A και B της 3-βενζουλο-4-υδροξυ κουμαρίνης (16).

Πίνακας 11.6.3. Γωνίες δεσμών ($^{\circ}$) των μορίων A και B της 3-βενζουλο-4-υδροξυ κουμαρίνης (16).

Δεσμός	Γωνία	Δεσμός	Γωνία
O(1A)-C(1A)-O(2A)	115.1(5)	C(6A)-C(7A)-C(8A)	123.9(5)
O(1A)-C(1A)-C(9A)	127.7(5)	O(3A)-C(8A)-C(9A)	122.5(5)
O(2A)-C(1A)-C(9A)	117.2(5)	O(3A)-C(8A)-C(7A)	115.9(5)
C(2A)-O(2A)-C(1A)	122.4(4)	C(9A)-C(8A)-C(7A)	121.6(5)

O(2A)-C(2A)-C(7A)	121.1(5)	C(8A)-C(9A)-C(10A)	118.9(5)
O(2A)-C(2A)-C(3A)	116.8(5)	C(8A)-C(9A)-C(1A)	118.6(5)
C(7A)-C(2A)-C(3A)	122.0(5)	C(10A)-C(9A)-C(1A)	122.3(5)
C(4A)-C(3A)-C(2A)	118.8(5)	O(4A)-C(10A)-C(9A)	117.7(5)
C(3A)-C(4A)-C(5A)	120.7(6)	O(4A)-C(10A)-C(11A)	116.3(5)
C(6A)-C(5A)-C(4A)	119.8(6)	C(9A)-C(10A)-C(11A)	125.9(5)
C(5A)-C(6A)-C(7A)	120.4(5)	C(16A)-C(11A)-C(12A)	120.2(5)
C(2A)-C(7A)-C(6A)	118.3(5)	C(16A)-C(11A)-C(10A)	118.1(5)
C(2A)-C(7A)-C(8A)	117.9(5)	C(12A)-C(11A)-C(10A)	121.4(5)
C(13A)-C(12A)-C(11A)	119.6(5)	C(6B)-C(7B)-C(8B)	123.5(5)
C(12A)-C(13A)-C(14A)	119.9(6)	O(3B)-C(8B)-C(9B)	122.3(5)
C(15A)-C(14A)-C(13A)	120.6(6)	O(3B)-C(8B)-C(7B)	116.4(5)
C(14A)-C(15A)-C(16A)	120.6(6)	C(9B)-C(8B)-C(7B)	121.3(5)
C(11A)-C(16A)-C(15A)	119.1(6)	C(8B)-C(9B)-C(1B)	118.4(5)
O(1B)-C(1B)-O(2B)	115.2(5)	C(8B)-C(9B)-C(10B)	118.4(5)
O(1B)-C(1B)-C(9B)	127.4(5)	C(1B)-C(9B)-C(10B)	123.0(5)
O(2B)-C(1B)-C(9B)	117.4(5)	O(4B)-C(10B)-C(9B)	117.7(5)
C(2B)-O(2B)-C(1B)	122.1(4)	O(4B)-C(10B)-C(11B)	117.6(5)
O(2B)-C(2B)-C(7B)	122.2(5)	C(9B)-C(10B)-C(11B)	124.6(5)
O(2B)-C(2B)-C(3B)	116.5(5)	C(12B)-C(11B)-C(16B)	119.0(5)
C(7B)-C(2B)-C(3B)	121.3(5)	C(12B)-C(11B)-C(10B)	123.1(5)
C(4B)-C(3B)-C(2B)	118.7(5)	C(16B)-C(11B)-C(10B)	117.6(5)
C(3B)-C(4B)-C(5B)	121.1(5)	C(13B)-C(12B)-C(11B)	120.5(5)
C(6B)-C(5B)-C(4B)	119.7(5)	C(12B)-C(13B)-C(14B)	120.5(5)
C(5B)-C(6B)-C(7B)	119.8(5)	C(15B)-C(14B)-C(13B)	119.9(6)
C(2B)-C(7B)-C(6B)	119.2(5)	C(14B)-C(15B)-C(16B)	119.8(6)
C(2B)-C(7B)-C(8B)	117.2(5)	C(15B)-C(16B)-C(11B)	120.2(5)

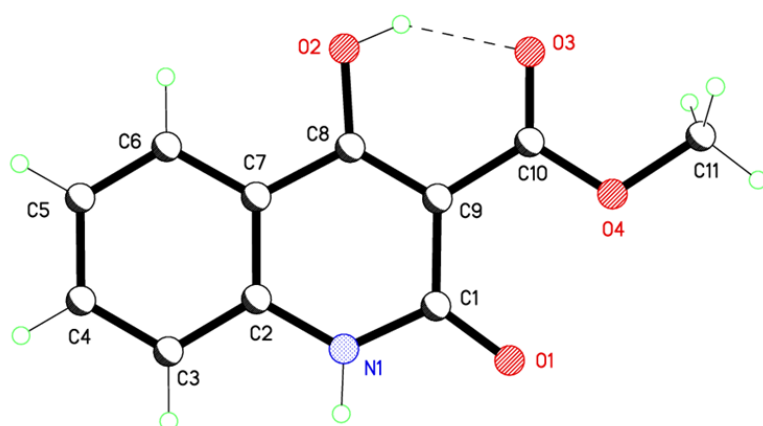
Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των ενδομοριακών και διαμοριακών δεσμών υδρογόνου.

Πίνακας 11.6.4. Γωνίες ($^{\circ}$) και μήκη δεσμών υδρογόνου (Å) στο κρυσταλλικό πλέγμα της 3-βενζουλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης (16).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(3A)-H(3A1)...O(4A)	0.84	1.70	2.441(6)	146.5
O(3B)-H(3B1)...O(4B)	0.84	1.69	2.441(5)	147.3
C(3B)-H(3B)...O(2A)	0.95	2.59	3.519(7)	167.5
C(3A)-H(3A)...O(2B)	0.95	2.42	3.315(6)	157.1

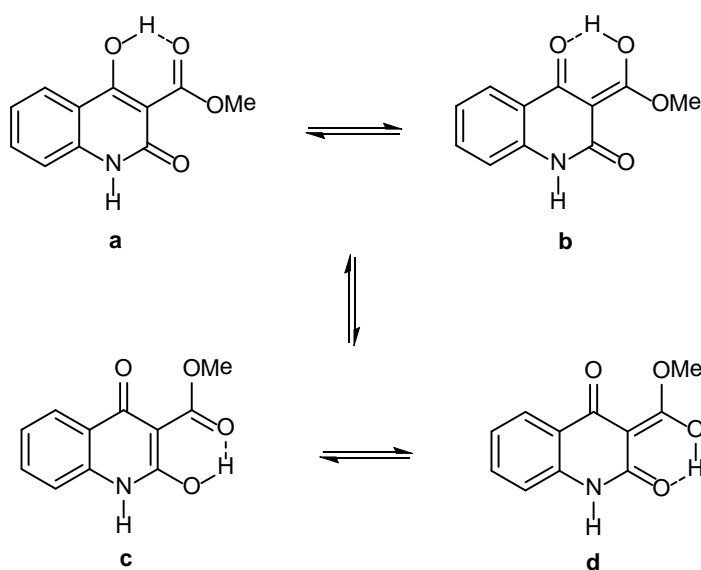
Τα πλήρη κρυσταλλογραφικά δεδομένα της 3-βενζουλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης παρατίθενται σε πίνακες σε ειδικό παράρτημα.

11.7 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ Ν-Η-3-ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥ-ΚΙΝΟΛΙΝΟΝΗΣ 2 (35)



Σχήμα 11.7.1. Δομή X-Ray της Ν-Η-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης 2 (35).

Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται οι ταυτομερείς μορφές της Ν-Η-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης 2 (35). Με τη βοήθεια της κρυσταλλογραφικής ανάλυσης είναι δυνατόν να προσδιοριστεί ποια από αυτές είναι η σταθερότερη σε στερεή φάση. Όταν η ένωση βρίσκεται διαλυμένη σε κάποιο διαλύτη αποκαθίσταται μια πρωτοτροπική ισορροπία η οποία μπορεί να εντοπιστεί σε κλίμακα χρόνου (time scale) στο NMR.



Σχήμα 11.7.2. Ταυτομερείς μορφές της Ν-Η-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης 2 (35)

Οι κρύσταλλοι της ένωσης αυτής προέκυψαν με ανακρυστάλλωση δειγμάτων σε χλωροφόρμιο ή διχλωρομεθάνιο και πετρελαϊκό αιθέρα. Πιο συγκεκριμένα ποσότητα στερεού διαλύθηκε στην ελάχιστη ποσότητα διαλύτη, είτε χλωροφορμίου είτε διχλωρομεθανίου στους οποίους παρουσιάζει ικανοποιητική διαλυτότητα και στη συνέχεια προστέθηκε στάγδην πετρελαϊκός αιθέρας στον οποίο η ουσία είναι πλήρως αδιάλυτη. Η ποσότητα του πετρελαϊκού αιθέρα προστίθεται πολύ αργά και η προσθήκη ολοκληρώνεται ακριβώς πριν τη θόλωση του διαλύματος. Στη συνέχεια το μίγμα παρέμεινε ακίνητο και μετά από λίγα λεπτά έως μερικές ώρες οπότε σχηματίζονται πάρα πολύ λεπτοί επιμήκεις βελονοειδείς λευκοί ημιδιάφανοι κρύσταλλοι.

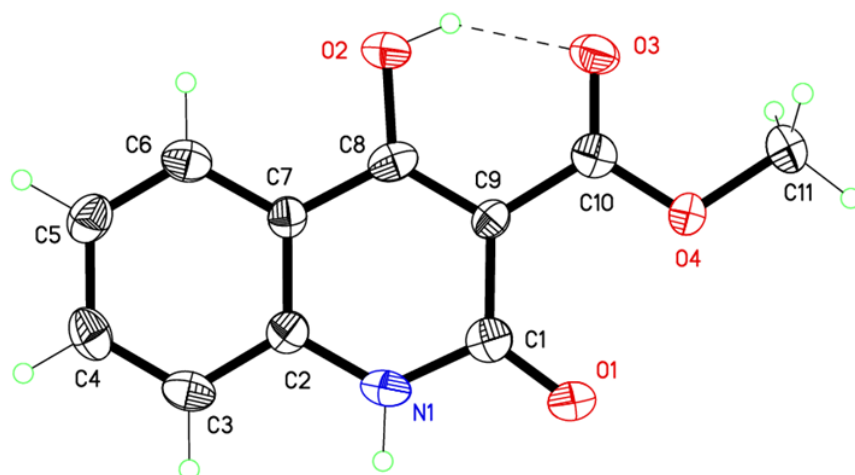
Τα στοιχεία συλλέχθηκαν στους 150(2) Κ σε περιθλασίμετρο Bruker Apex II CCD με MoK_α ακτινοβολία ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Η ανάλυση έδειξε ότι ο κρύσταλλος ήταν twinned(δύδιμος) και εντοπίστηκαν δύο domains(είδη). Η δομή αναλύθηκε με άμεσες μεθόδους και καθορίστηκε με βάση F² χρησιμοποιώντας όλες τις ανακλάσεις. Όλα τα άτομα εκτός του υδρογόνου προσδιορίστηκαν με ανισοτροπικές παραμέτρους αντικατάστασης και τα άτομα υδρογόνου εισήχθησαν σε υπολογισμένες θέσεις με βάση υπολογιστικό μοντέλο. Οι παράμετροι της συλλογής δεδομένων και βελτιστοποίησης παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 11.7.1. Κρυσταλλικά δεδομένα και βελτιστοποίηση δομής για την N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης 2 (35).

Μοριακός τύπος	C ₁₁ H ₉ N O ₄
Μοριακό βάρος	219.19
Θερμοκρασία	150(2) Κ
Μήκος κύματος	0.71073 Å
Κρυσταλλικό σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα συμμετρίας σημείου	P2(1)/c
Διαστάσεις μοναδιαίας κυψελίδας	a = 9.343(8) Å α = 90° b = 5.056(4) Å β = 101.047(18)° c = 20.685(18) Å γ = 90°.

Όγκος	958.9(14) Å ³
Μόρια ανά κυψελίδα, Z	4
Πυκνότητα (υπολογισμένη)	1.518 Mg/m ³
Συντελεστής απορρόφησης	0.118 mm ⁻¹
F(000)	456
Μέγεθος κρυστάλλου	0.36 x 0.07 x 0.04 mm ³
Περιγραφή κρυστάλλου	άχρωμη
Διακύμανση θ	2.01 έως 26.56°.
Διακύμανση των h, k, l	-11<=h<=11 0<=k<=6 0<=l<=25
Συλλεχθείσες ανακλάσεις	2557
Αριθμός ανεξάρτητων ανακλάσεων	2557 [R(int) = 0.0000]
Πληρότητα για θ=26.43°	93.5 %
Διόρθωση απορροφήσεων	Ημιεμπειρικά από ισοδύναμα
Μέγιστη και ελάχιστη μετάδοση	0.9953 και 0.9589
Μέθοδος προσδιορισμού	Πλήρους μήτρας ελαχίστων τετραγώνων στην F ²
Στοιχεία/ περιορισμοί/ παράμετροι	2557 / 0 / 146
Goodness-of-fit of F ²	1.011
Τελικές ενδείξεις R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0571, wR2 = 0.1277
Ενδείξεις R (για όλα τα στοιχεία)	R1 = 0.1349, wR2 = 0.1587
Μέγιστη διαφορά κορυφής και οπής	0.299 και -0.309 e.Å ⁻³

Στο ακόλουθο σχήμα φαίνεται η μοριακή δομή της N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης 2. Τα θερμικά ελλειψοειδή έχουν σχεδιαστεί στο 50% του επιπέδου πιθανότητας.



Σχήμα 11.7.3. Μοριακή δομή της N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης 2 (35) και αριθμηση ατόμων. Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι σχεδιασμένα στο 50% του επιπέδου πιθανότητας.

Με βάση τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα ορισμένα συμπεράσματα που προκύπτουν για τη δομή του μορίου είναι τα εξής: Ο δεσμός C8-O2 έχει μήκος 1.341 Å και ο δεσμός C10-O3 1.225 Å οπότε ξεκάθαρα φαίνεται ότι ο δεσμός C10-O3 είναι καρβονυλικός δεσμός(διπλός δεσμός) και ο C8-O2 είναι απλός δεσμός C-OH. Ο δεσμός C7- C8 με μήκος 1.446 Å σαφώς μεγαλύτερος από τον C8-C9 με μήκος 1.375 Å είναι απλός δεσμός και ο C8-C9 έχει χαρακτήρα διπλού δεσμού. Ο δεσμός C1-O1 είναι τυπικός καρβονυλικός δεσμός (C=O) έχοντας μήκος 1.242 Å και οι δεσμοί C1-N1 και C2-N1 με μήκη 1.381 Å και 1.370 Å αντίστοιχα έχουν χαρακτήρα απλού δεσμού. Ο δεσμός C9-C10 έχει χαρακτήρα απλού δεσμού με μήκος 1.448 Å όπως και ο δεσμός C10-O4 με μήκος 1.332 Å. Από τα δεδομένα αυτά οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι από τις παραπάνω ταυτομερείς μορφές σταθερότερη σε στερεή φάση είναι η α.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συνολικά όλα τα μήκη δεσμών του μορίου της N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης 2 (35).

Πίνακας 11.7.2. Μήκη δεσμών του μορίου της N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης 2 (35).

Δεσμός	Μήκος (Å)	Δεσμός	Μήκος (Å)
C(1)-O(1)	1.242(4)	C(6)-C(7)	1.400(5)
C(1)-N(1)	1.381(5)	C(7)-C(8)	1.446(5)
C(1)-C(9)	1.458(5)	C(8)-O(2)	1.341(4)
N(1)-C(2)	1.370(4)	C(8)-C(9)	1.375(5)
C(2)-C(7)	1.388(5)	C(9)-C(10)	1.468(5)
C(2)-C(3)	1.398(5)	C(10)-O(3)	1.225(4)
C(3)-C(4)	1.380(5)	C(10)-O(4)	1.332(4)
C(4)-C(5)	1.395(5)	O(4)-C(11)	1.452(4)
C(5)-C(6)	1.370(5)		

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συνολικά οι οι γωνίες όλων των δεσμών του μορίου.

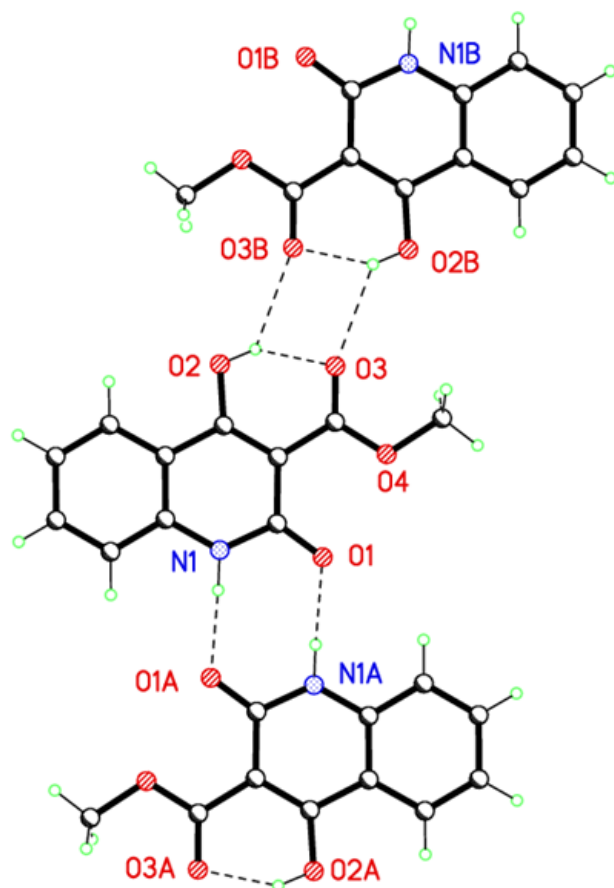
Πίνακας 11.7.3. Γωνίες των δεσμών του μορίου της N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης 2 (35).

Δεσμός	Γωνία (°)	Δεσμός	Γωνία (°)
O(1)-C(1)-N(1)	118.7(4)	C(2)-C(7)-C(8)	117.4(3)
O(1)-C(1)-C(9)	125.5(4)	C(6)-C(7)-C(8)	123.3(4)
N(1)-C(1)-C(9)	115.8(3)	O(2)-C(8)-C(9)	123.7(4)
C(2)-N(1)-C(1)	125.5(3)	O(2)-C(8)-C(7)	114.1(3)
N(1)-C(2)-C(7)	119.7(4)	C(9)-C(8)-C(7)	122.1(3)
N(1)-C(2)-C(3)	119.8(4)	C(8)-C(9)-C(1)	119.4(3)
C(7)-C(2)-C(3)	120.5(4)	C(8)-C(9)-C(10)	118.2(3)
C(4)-C(3)-C(2)	119.2(4)	C(1)-C(9)-C(10)	122.4(3)
C(3)-C(4)-C(5)	120.4(4)	O(3)-C(10)-O(4)	121.7(4)
C(6)-C(5)-C(4)	120.2(4)	O(3)-C(10)-C(9)	121.8(4)
C(5)-C(6)-C(7)	120.3(4)	O(4)-C(10)-C(9)	116.5(3)

C(2)-C(7)-C(6)	119.3(4)	C(10)-O(4)-C(11)	115.0(3)
----------------	----------	------------------	----------

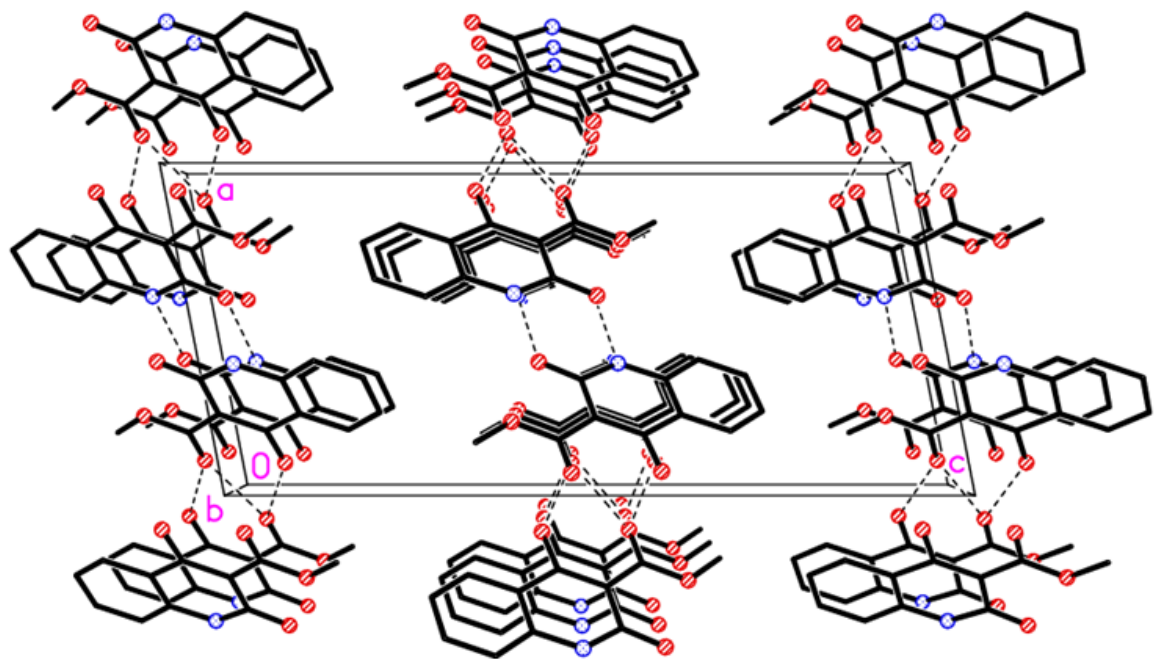
Η κρυσταλλογραφική ανάλυση έδειξε ότι τα μόρια είναι επίπεδα και είναι ενωμένα μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου σχηματίζοντας μακρομοριακές αλυσίδες- κορδέλες- ribbons. Σημειώνονται π-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων edge-edge ασθενείς. Επιπλέον, τα μόρια παρουσιάζουν αλληλέπιδράσεις C-H...π οι οποίες δεν είναι ιδιαίτερα έντονες.

Στο ακόλουθο σχήμα σημειώνονται οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των μορίων. Το κάθε μόριο ενώνεται μέσω δεσμών υδρογόνου με δύο άλλα μόρια σχηματίζοντας έτσι τα ribbons. Πιο συγκεκριμένα, ένα μόριο ενώνεται με δεσμούς υδρογόνου μέσω των ατόμων O1, O3, μέσω του υδρογόνου που είναι ενωμένο με το O2 και του υδρογόνου που βρίσκεται ενωμένο με το N1. Αν ονομάσουμε A και B τα δύο μόρια με τα οποία ενώνεται το κάθε μόριο N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης 2 (35) τότε οι δεσμοί υδρογόνου που σημειώνονται είναι οι εξής: N1-H...O1A, O1...H-N1A, O2-H...O3B, O3...H-O2B ενώ εκτός από τους διαμοριακούς δεσμούς υπάρχουν και οι ενδομοριακοί O2-H...O3. Οι διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου O2-H...O3B, O3...H-O2B και οι ενδομοριακοί O2-H...O3, O2B-H...O3B σχηματίζουν μεταξύ τους ένα τετράγωνο δεσμών υδρογόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα που είναι ευδιάκριτο στο ακόλουθο σχήμα.



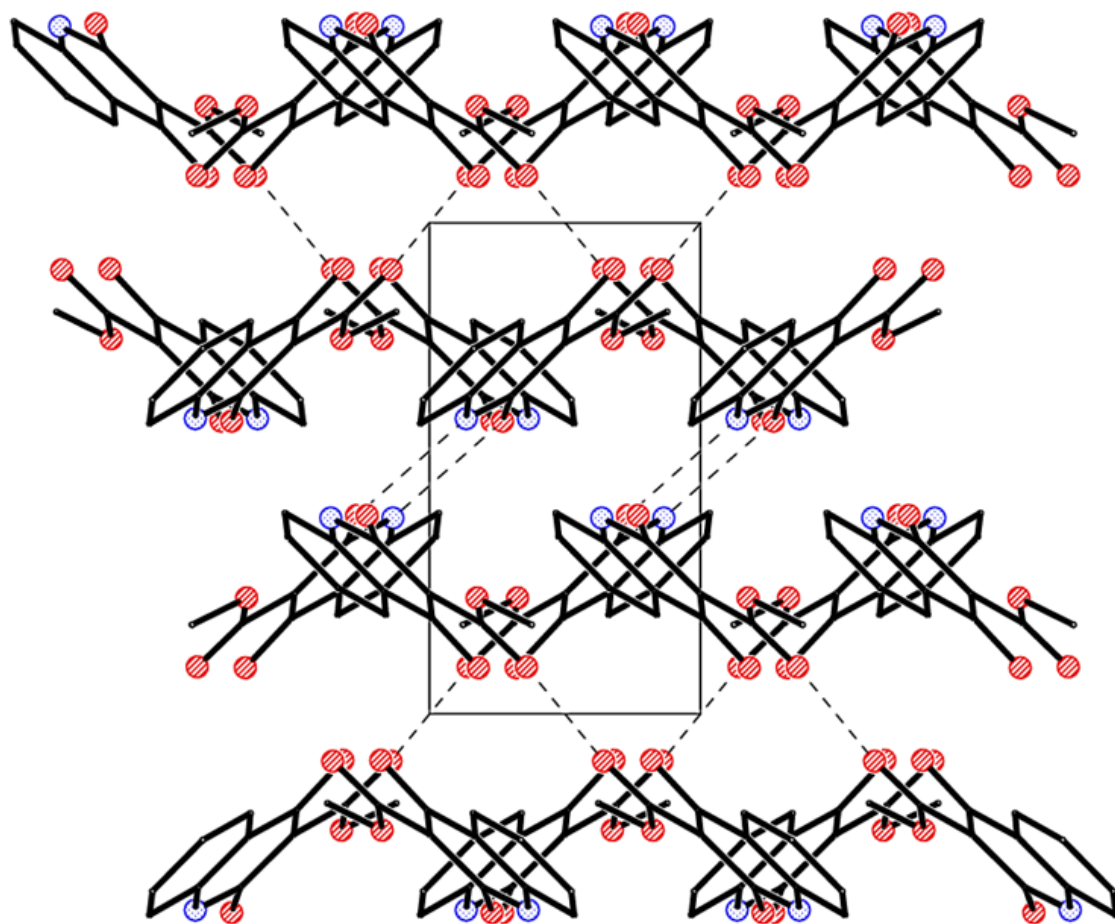
Σχήμα 11.7.4. Δεσμοί υδρογόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα της N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης 2 (35) που έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό υπερμοριακών αλυσίδων – ribbons.

Στο ακόλουθο σχήμα φαίνεται η μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος και ο τρόπος με τον οποίο πακετάρονται τα μόρια το ένα σε σχέση με το άλλο λόγω π-π αλληλεπιδράσεων. Διακρίνονται επίσης οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των μορίων και τμήματα των κορδελών – ribbons που κατά συνέπεια σχηματίζονται, πακεταρισμένα το ένα πάνω από το άλλο μέσω των π-π αλληλεπιδράσεων. Τα μόρια μοιάζουν να συνδέονται μεταξύ τους σε αυτή την 3-D δομή τόσο κάθετα (μέσω π αλληλεπιδράσεων) όσο και οριζόντια (μέσω των δεσμών υδρογόνου που σχηματίζουν τις αλυσίδες).



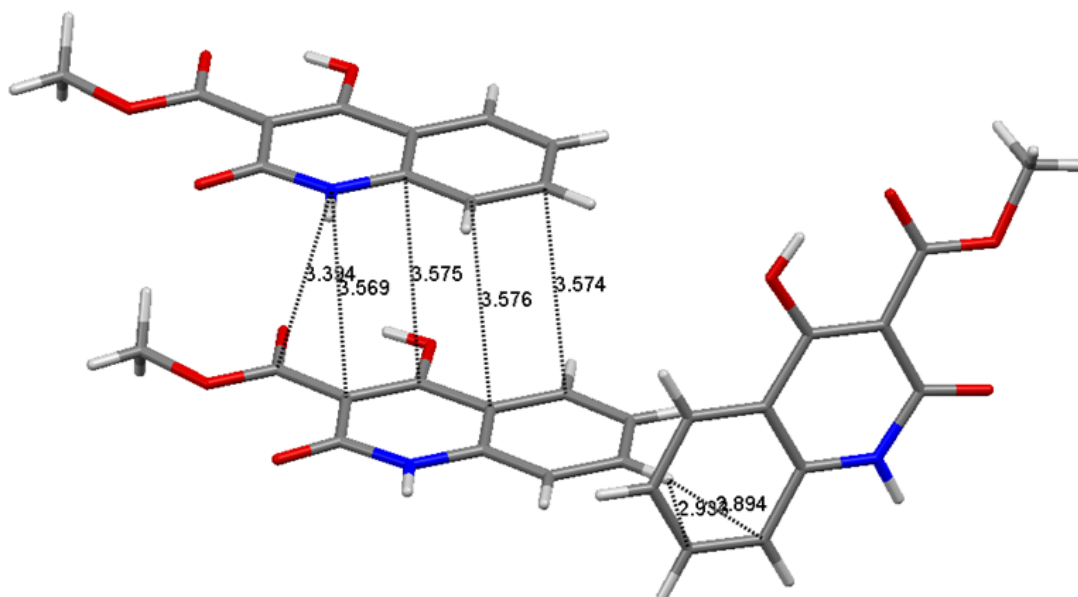
Σχήμα 11.7.5. Μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος της N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης 2 κατά μήκος του άξονα b. Είναι εμφανείς οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των μορίων που δημιουργούν υπερμοριακές αλυσίδες-κορδέλες (ribbons).

Στο σχήμα 11.7.6 φαίνεται η μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος από διαφορετική οπτική γωνία με τους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των μορίων στο πλέγμα να είναι επίσης ευδιάκριτοι.



Σχήμα 11.7.6. Κρυσταλλικό πλέγμα της N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης 2 (35).

Στο ακόλουθο σχήμα φαίνονται τρία μόρια N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης 2 (35) με τον τρόπο με τον οποίο βρίσκονται τοποθετημένα το ένα σε σχέση με το άλλο στο κρυσταλλικό πλέγμα. Φαίνονται οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις των μορίων ενώ σημειώνονται ορισμένες επιλεγμένες αποστάσεις ατόμων διαμοριακά.



Σχήμα 11.7.7. Μόρια της N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης 2 (35) όπως είναι τοποθετημένα το ένα σε σχέση με το άλλο στο κρυσταλλικό πλέγμα χάρη στις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις (self assembly) και επιλεγμένες αποστάσεις μεταξύ ατόμων των μορίων.

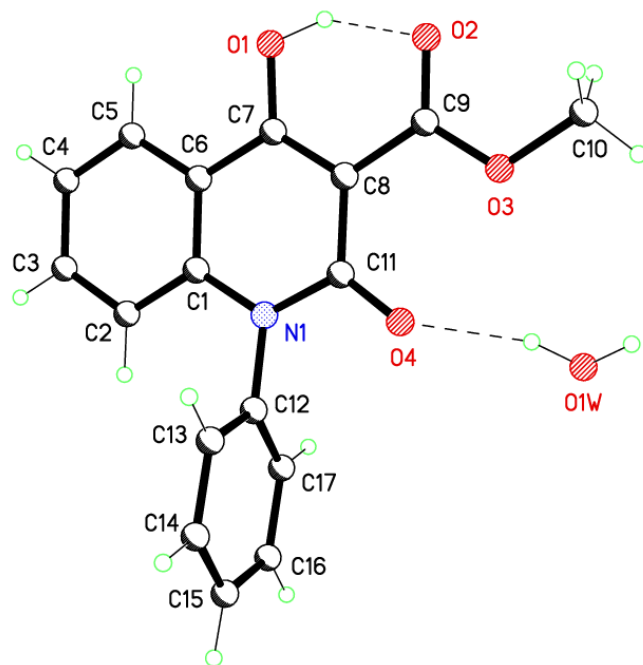
Τέλος, στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται τα δεδομένα που αφορούν στους δεσμούς υδρογόνου.

Πίνακας 11.7.4. Γωνίες ($^{\circ}$) και μήκη δεσμών υδρογόνου (Å) της N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης 2 (35).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	\angle (DHA)
N(1)-H(1)...O(1)#1	0.88	1.92	2.796(4)	176.4
O(2)-H(2)...O(3)	0.84	1.79	2.526(4)	145.1
O(2)-H(2)...O(3)#2	0.84	2.38	3.022(4)	133.1

Τα πλήρη στοιχεία και υπολογισμοί της κρυσταλλογραφικής ανάλυσης (συντεταγμένες, παράμετροι κτλ) αναφέρονται σε πίνακες σε ειδικό παράρτημα.

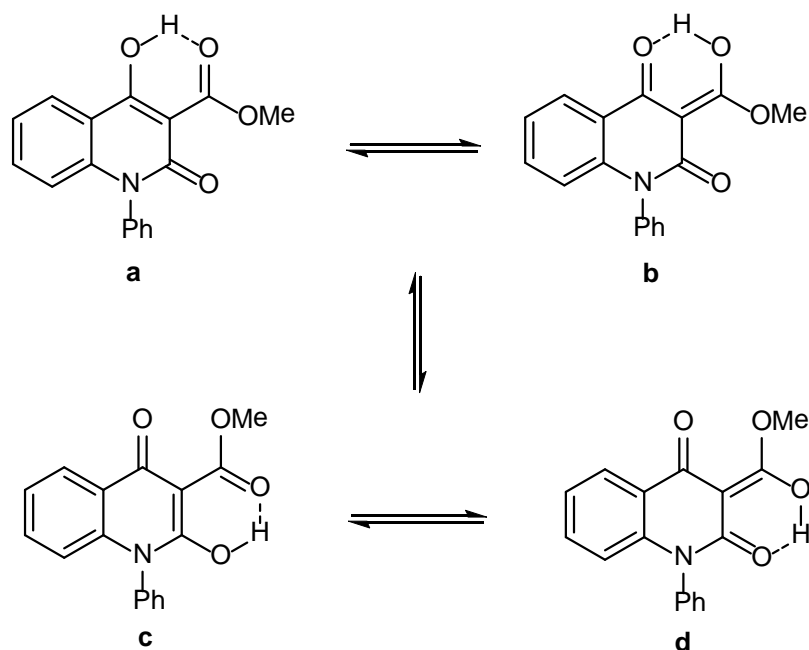
11.8 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ Ν-ΦΑΙΝΥΛΟ-3-ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥ-ΚΙΝΟΛΙΝΟΝΗΣ-2 (28)



Σχήμα 11.8.1. X-Ray δομή του μορίου της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (**28**) και αριθμηση ατόμων.

Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζονται οι τέσσερις ταυτομερείς μορφές της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (**28**).

Με τη βοήθεια της κρυσταλλογραφικής ανάλυσης είναι δυνατό να προσδιοριστεί ποια από αυτές τις μορφές είναι η σταθερότερη σε στερεή φάση. Όταν η ένωση βρίσκεται διαλυμένη σε κάποιο διαλύτη επικρατεί μια πρωτοτροπική ισορροπία η οποία μπορεί να εντοπιστεί σε κλίμακα χρόνου (time scale) στο NMR.



Σχήμα 11.8.2. Ταυτομερείς μορφές της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (28)

Η μέθοδος ανακρυστάλλωσης της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (28) που κυρίως ακολουθήθηκε είναι η εξής: Η ένωση διαλύθηκε σε διχλωρομεθάνιο στο οποίο είναι πολύ ευδιάλυτη και στη συνέχεια προστέθηκε στάγδην πετρελαϊκός αιθέρας στον οποίο η ένωση είναι δυσδιάλυτη. Η προσθήκη ολοκληρώθηκε ακριβώς πριν τη θόλωση του διαλύματος. Στη συνέχεια και με πολύ αργή εξάτμιση σχηματίστηκαν όμορφοι μεγάλοι κίτρινοι βελονοειδείς κρύσταλλοι ενωμένοι κατά συστάδες στη βάση τους ώστε μακροσκοπικά να δίνουν το σχήμα λουλουδιού, ενώ σε δείγματα τα οποία πωματίστηκαν και αφέθηκαν είτε σε θερμοκρασία δωματίου είτε στους 3-5 °C, προέκυψαν επίσης κίτρινοι βελονοειδείς κρύσταλλοι οι οποίοι όμως ήταν μικρότεροι σε μέγεθος και δεν έδωσαν μακροσκοπικά το σχήμα λουλουδιού του προηγούμενου δείγματος. Συνολικά προέκυψαν τέσσερις μορφές κρυστάλλων διαφορετικοί στην όψη και το μέγεθος τους. Η κρυσταλλογραφική ανάλυση της οποίας τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία προέκυψε από δείγμα που ανακρυσταλλώθηκε με αργή εξάτμιση διαλύτη και που έδωσε την καλύτερη μορφή κρυστάλλων με την επιπλέον μακροσκοπική διάταξη μεταξύ τους.

Τα στοιχεία συλλέχθηκαν στους 150(2)K σε περιθλασίμετρο Bruker Apex II CCD με MoK α ακτινοβολία ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Η δομή αναλύθηκε με άμεσες μεθόδους και καθορίστηκε με βάση F^2 χρησιμοποιώντας όλες τις ανακλάσεις. Όλα τα άτομα εκτός από το υδρογόνο, προσδιορίστηκαν με ανισοτροπικές ατομικές παραμέτρους αντικατάστασης. Τα άτομα του υδρογόνου που είναι ενωμένα με άτομα άνθρακα εισήχθησαν σε υπολογισμένες θέσεις με βάση υπολογιστικό μοντέλο. Τα άτομα υδρογόνου που είναι ενωμένα με άτομα οξυγόνου, εντοπίστηκαν από διαφορικούς χάρτες. Τα κρυσταλλικά δεδομένα, οι παράμετροι της συλλογής δεδομένων και βελτιστοποίησης παρουσιάζονται στους πίνακες 11.7.1, 11.7.2 και 11.7.3.

Πίνακας 11.8.1. Κρυσταλλικά δεδομένα.

Μοριακός τύπος	C ₁₇ H ₁₄ NO ₄
Μοριακό βάρος	304.29
Θερμοκρασία	150 K
Μήκος κύματος	$\lambda = 0.71073$
Κρυσταλλικό σύστημα	Μονοκλινές
Ομάδα συμμετρίας σημείου	C2/c
Διαστάσεις μοναδιαίας κυψελίδας	a = 22.841 (7) \AA b = 12.851 (4) \AA c = 9.673 (3) \AA
Όγκος	V = 2811.8 (15) \AA^3
Μόρια ανα κυψελίδα	Z = 8
Πυκνότητα (υπολογισμένη)	D _x = 1.438 Mg m ⁻³
Συντελεστής απορρόφησης	0.11 mm ⁻¹
F(000)	1272
Μέγεθος κρυστάλλου	0.47 × 0.41 × 0.13 mm
Περιγραφή κρυστάλλου	Block άχρωμο
Διακύμανση θ	$\theta = 2.7\text{--}26.4^\circ$
Συλλεχθείσες ανακλάσεις	2901
	$\beta = 97.992 (5)^\circ$

Πίνακας 11.8.2. Συλλογή στοιχείων

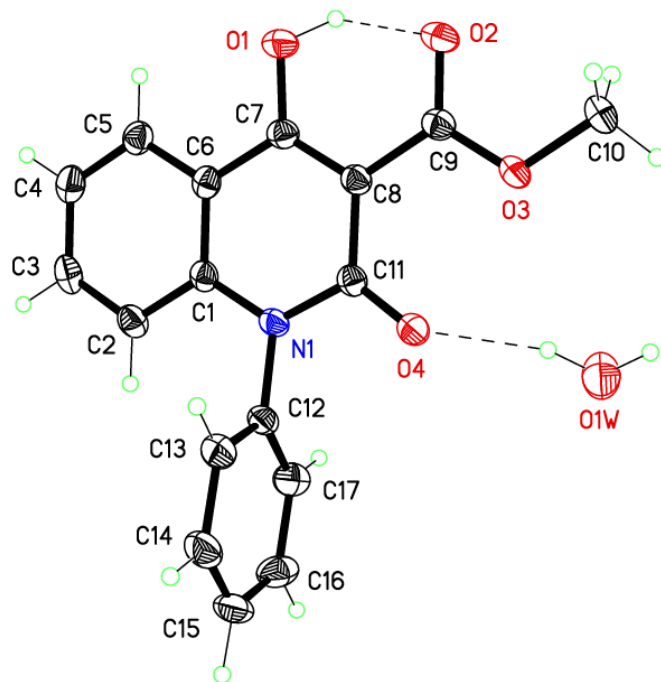
Περιθλασίμετρο Bruker APEX-II CCD	2335 ανακλάσεις με $I > 2\sigma(I)$
Πηγή ακτινοβολίας fine-focus sealed tube	$R_{\text{int}} = 0.037$
ω rotation with narrow frames scans	$\theta_{\text{max}} = 26.4^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 1.8^\circ$
Διόρθωση απορροφήσεων: multi-scan SADABS 2012/1, Sheldrick, G.M., (2012)	$h = -28 \rightarrow 28$
$T_{\text{min}} = 0.623$, $T_{\text{max}} = 0.745$	$k = -16 \rightarrow 16$
12006 συλλεχθείσες ανακλάσεις	$l = -12 \rightarrow 12$
2872 ανεξάρτητες ανακλάσεις	

Πίνακας 11.8.3. Βελτιστοποίηση

Βελτιστοποίηση σε F^2	0 restraints
Μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων: full	Hydrogen site location: mixed
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.045$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$wR(F^2) = 0.121$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0481P)^2 + 3.188P]$ όπου $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.08$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$
2872 ανακλάσεις	$\Delta)_{\text{max}} = 0.27 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
211 παράμετροι	$\Delta)_{\text{min}} = -0.21 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Η κρυσταλλογραφική ανάλυση έδειξε ότι σταθερότερη από τις ταυτομερείς μορφές του σχήματος 11.8.2 είναι η α. Ο δεσμός C7—O1 έχει μήκος 1.332 Å και είναι απλός δεσμός. Ο δεσμός C9—O2 με μήκος 1.235 Å είναι διπλός δεσμός. Ο δεσμός C11—O4 με μήκος 1.227 Å είναι τυπικός καρβονυλικός δεσμός. Ο δεσμός C9—O3 με μήκος 1.322 Å είναι απλός δεσμός. Οι δεσμοί C6—C7 και C7—C8 με μήκη 1.441 Å και 1.380 Å είναι απλός και διπλός αντίστοιχα.

Στο ακόλουθο σχήμα φαίνεται η μοριακή δομή της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (28). Οι διακεκομμένες γραμμές αναπαριστούν δεσμούς υδρογόνου. Διακρίνονται ένας ενδομοριακός και ένας διαμοριακός με μόριο νερού δεσμός υδρογόνου. Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι σχεδιασμένα στο 50% του επιπέδου πιθανότητας.

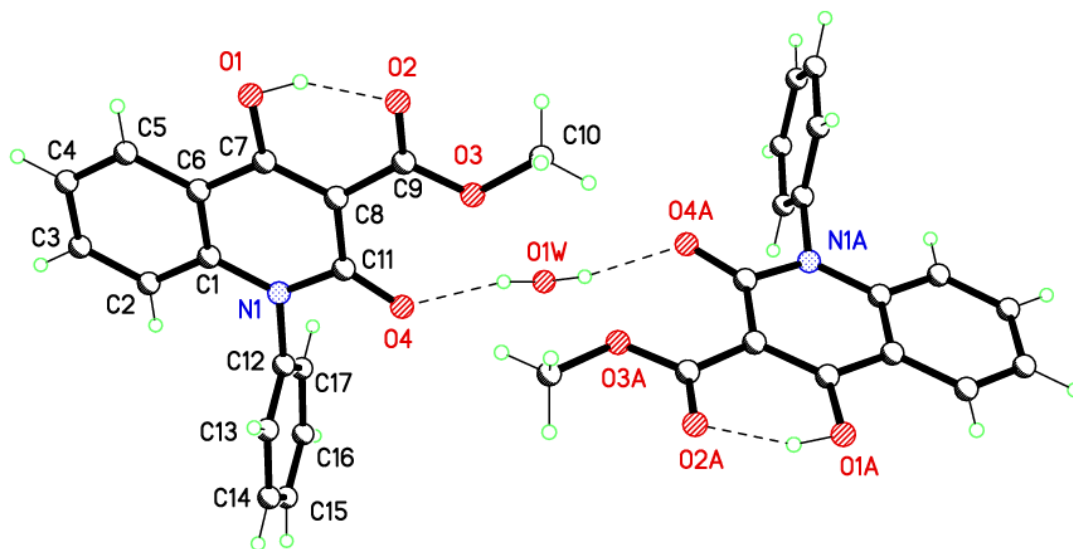


Σχήμα 11.8.3. Μοριακή δομή της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (28). Οι διακεκομμένες γραμμές αναπαριστούν δεσμούς υδρογόνου. Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι σχεδιασμένα στο 50% του επιπέδου πιθανότητας.

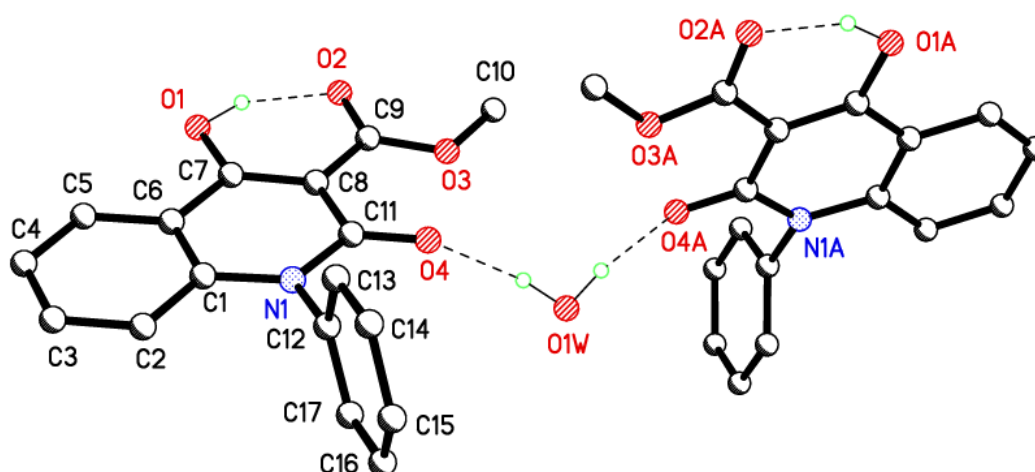
Ο κρύσταλλος της ένωσης αυτής ανήκει στην ομάδα σημείου C2/c με ένα οργανικό μόριο και μισό μόριο νερού στην ασύμμετρη μονάδα όπως φαίνεται στο σχήμα 11.7.3. Το φαινύλιο, είναι σχεδόν κάθετο στο επίπεδο που σχηματίζουν οι συμπυκνωμένοι δακτύλιοι, με την μεταξύ τους γωνία να είναι σχεδόν ορθή, $89.56(5)^\circ$. Το μόριο του νερού, βρίσκεται σε έναν 2-fold άξονα και ενώνεται με τα δύο οργανικά μόρια με δεσμούς υδρογόνου O1w – O4 με μήκος $2.9096(18)$ Å. Επίσης υπάρχει ενδομοριακός δεσμός υδρογόνου μεταξύ του εστερικού καρβονυλίου και του καρβονυλίου στον C7. Το μήκος του δεσμού O1 – O2 είναι $2.520(2)$ Å. Παρατηρείται π-π stacking μεταξύ

των ζευγών των μορίων στον κρύσταλλο. Η απόσταση του κεντρικού άξονα (C1-C6) με τον κεντρικό του ετεροκυκλικού δακτυλίου είναι 3.60 Å.

Στα ακόλουθα σχήματα, 11.7.3 και 11.7.4 φαίνεται το ζεύγος των μορίων της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (28) ενωμένα μεταξύ τους μέσω ενός μορίου νερού με το οποίο ενώνονται με τους δεσμούς υδρογόνου.



Σχήμα 11.8.4. Ζεύγος μορίων της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (28)



Σχήμα 11.7.5. Διμερές μορίων της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (28)

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συνολικά όλα τα μήκη δεσμών της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (28).

Πίνακας 11.8.4. Μήκη δεσμών του μορίου της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (28).

Δεσμός	Μήκος (Å)	Δεσμός	Μήκος (Å)
C1—N1	1.392 (2)	C9—O2	1.235 (2)
C1—C2	1.403 (3)	C9—O3	1.322 (2)
C1—C6	1.404 (2)	O3—C10	1.450 (2)
C2—C3	1.380 (3)	C11—O4	1.227 (2)
C3—C4	1.395 (3)	C11—N1	1.391 (2)
C4—C5	1.374 (3)	N1—C12	1.454 (2)
C5—C6	1.403 (2)	C12—C17	1.378 (3)
C6—C7	1.441 (2)	C12—C13	1.388 (3)
C7—O1	1.332 (2)	C13—C14	1.385 (3)
C7—C8	1.380 (2)	C14—C15	1.380 (3)
C8—C11	1.464 (2)	C15—C16	1.386 (3)
C8—C9	1.464 (2)	C16—C17	1.393 (3)

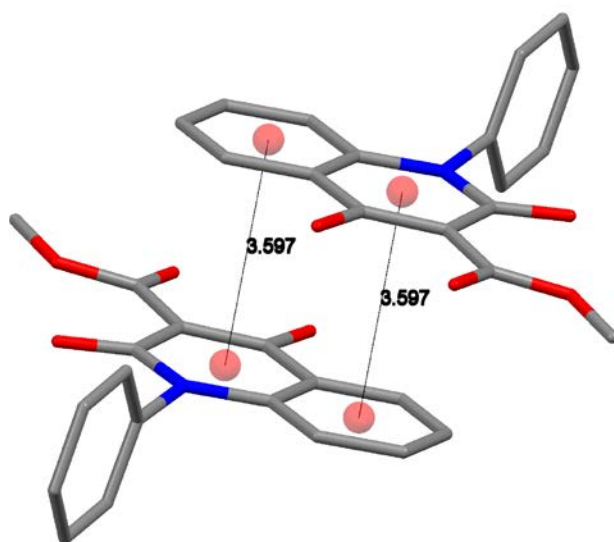
Οι γωνίες που σχηματίζουν μεταξύ τους οι δεσμοί της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (28) φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 11.8.5. Γωνίες δεσμών του μορίου της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (28)

Δεσμός	Γωνία (°)	Δεσμός	Γωνία(°)
N1—C1—C2	121.19 (16)	O2—C9—C8	122.28 (16)
N1—C1—C6	119.54 (16)	O3—C9—C8	116.62 (15)
C2—C1—C6	119.26 (16)	C9—O3—C10	115.92 (14)
C3—C2—C1	119.48 (17)	O4—C11—N1	118.85 (15)
C2—C3—C4	121.49 (18)	O4—C11—C8	124.79 (16)

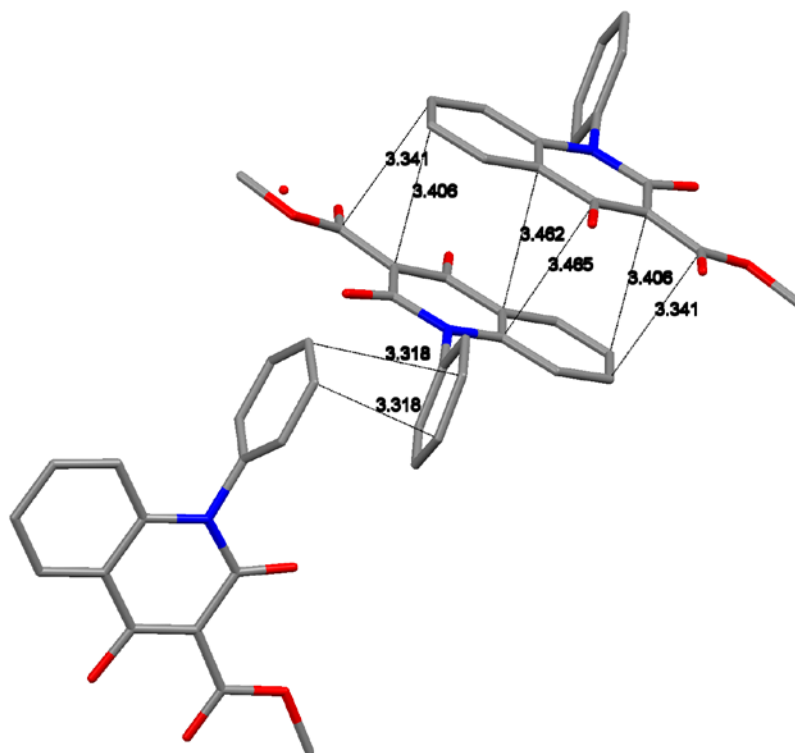
C5—C4—C3	119.44 (18)	N1—C11—C8	116.34 (15)
C4—C5—C6	120.35 (17)	C11—N1—C1	124.07 (14)
C5—C6—C1	119.96 (16)	C11—N1—C12	116.47 (14)
C5—C6—C7	121.58 (16)	C1—N1—C12	118.83 (14)
C1—C6—C7	118.46 (16)	C17—C12—C13	121.28 (17)
O1—C7—C8	123.39 (16)	C17—C12—N1	120.66 (16)
O1—C7—C6	115.42 (16)	C13—C12—N1	118.04 (16)
C8—C7—C6	121.19 (16)	C14—C13—C12	119.52 (19)
C7—C8—C11	120.25 (16)	C15—C14—C13	119.65 (19)
C7—C8—C9	117.88 (16)	C14—C15—C16	120.60 (18)
C11—C8—C9	121.85 (15)	C15—C16—C17	120.04 (19)
O2—C9—O3	121.09 (16)	C12—C17—C16	118.89 (19)

Τα μόρια της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (28) εμφανίζουν π-π αλληλεπιδράσεις στον κρύσταλλο (π-π stacking). Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται αυτές οι αλληλεπιδράσεις σε δύο μόρια, που βρίσκονται τοποθετημένα χάρη σε αυτές (self assembly) στο κρυσταλλικό πλέγμα το ένα επάνω από το άλλο. Οι αποστάσεις των αρωματικών δακτυλίων είναι ίσες με 3.567 Å.



Σχήμα 11.8.6. Διαμοριακές π-π αλληλεπιδράσεις στην κρυσταλλική μορφή της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (28)

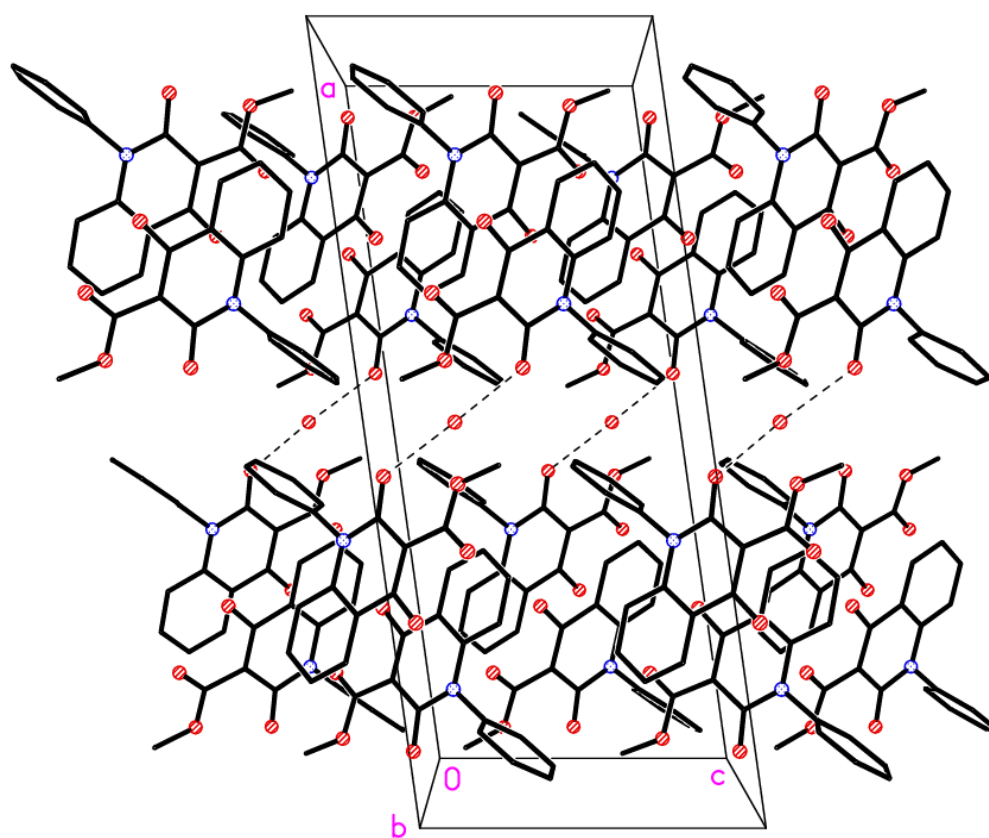
.Στο ακόλουθο σχήμα φαίνονται τρία μόρια της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινονης-2 (28) και ο τρόπος που αυτά οργανώνονται, τοποθετούνται στο χώρο χάρη στις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις (self assembly). Τα δύο μόρια βρίσκονται το ένα επάνω από το άλλο, έτσι ώστε τα επίπεδα που σχηματίζονται από τους δύο συμπυκνωμένους αρωματικούς δακτυλίους του μορίου να είναι παράλληλα. Ο δε αρωματικός δακτύλιος που είναι ενωμένος με το N1 είναι παράλληλος με τον αντίστοιχο ενός από τα δύο μόρια που περιγράψαμε παραπάνω. Αυτή η διάταξη επαναλαμβάνεται σε ολόκληρο το κρυσταλλικό πλέγμα, όπου τα επίπεδα τόσο των συμπυκνωμένων δακτυλίων μεταξύ τους όσο και των δακτυλίων N-Ph μεταξύ τους είναι παράλληλα. Μόρια δύο διαδοχικών παράλληλων επιπέδων σχηματιζόμενων από τους συμπυκνωμένους δακτυλίους (μέσω π-π stacking), είναι τοποθετημένα ανάποδα το ένα σε σχέση από το άλλο δηλαδή οι εστερική ομάδα του ενός και του άλλου βρίσκονται σε αντίθετες κατευθύνσεις. Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται ορισμένες χαρακτηριστικές διαμοριακές αποστάσεις ατόμων.



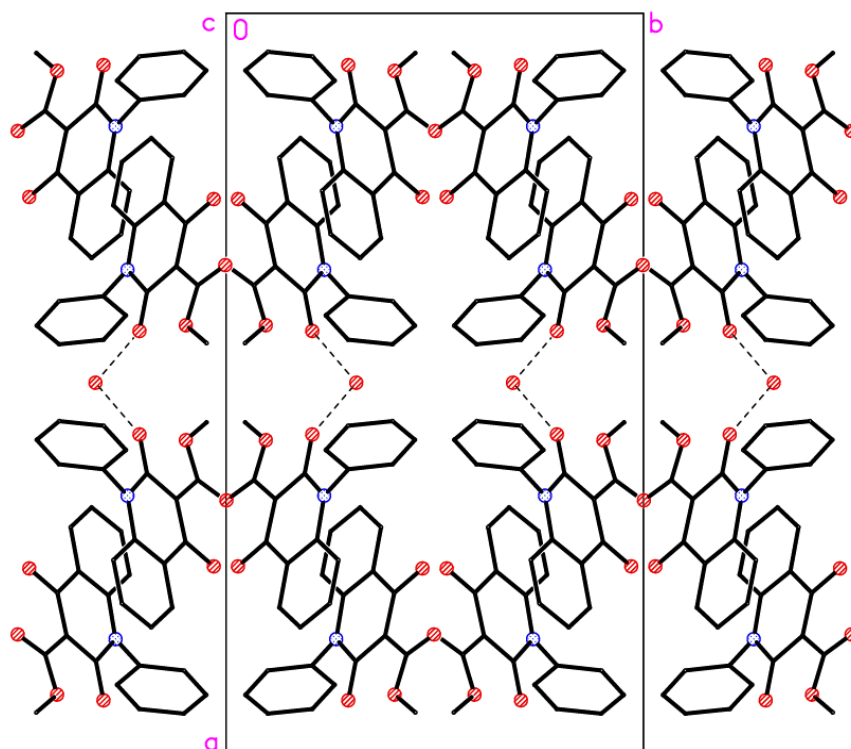
Σχήμα 11.8.7. π-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (28) στο κρυσταλλικό πλέγμα.

Στα σχήματα 11.8.8 και 11.8.9 φαίνεται η μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος υπό δύο διαφορετικές γωνίες. Σε κάθε κυψελίδα υπάρχουν οκτώ μόρια N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (28) ($Z=8$).

Τα ζεύγη των μορίων της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (28) τα οποία ενωνονται με το μόριο νερού, “πακετάρονται” στο κρυσταλλικό πλέγμα κατά τέτοιο τρόπο ώστε σχηματίζονται δύο ομοιες σειρές. Τμήματα αυτών των σειρών φαίνονται στα σχήματα 11.8.8 και 11.8.9.



Σχήμα 11.8.8. Μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (28) κατά μήκος του άξονα c.



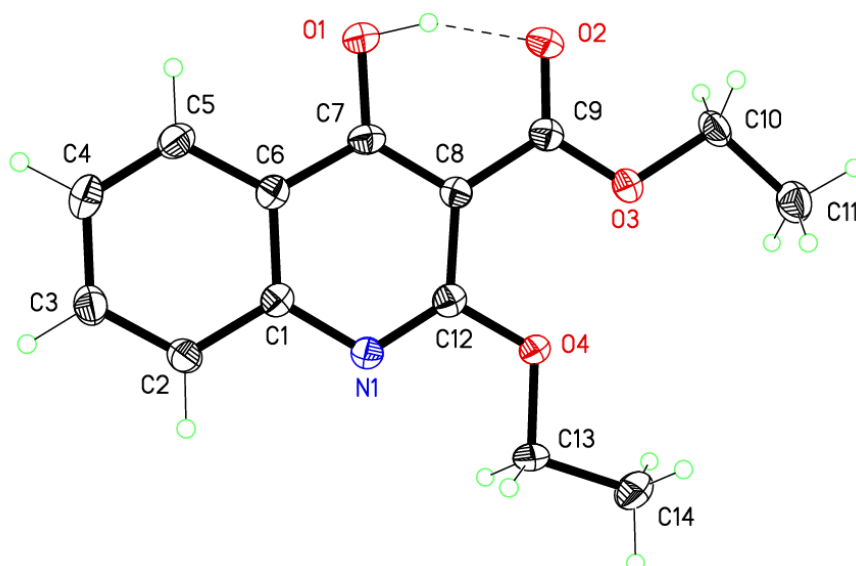
Σχήμα 11.8.9. Μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (28) προς το επίπεδο που σχηματίζουν οι άξονες b και c.

Τέλος, στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται τα γεωμετρικά δεδομένα των δεσμών υδρογόνου της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (28)

Πίνακας 11.8.6. Γεωμετρικά δεδομένα των δεσμών υδρογόνου της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (28)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O1—H1 \cdots O2	0.95 (3)	1.66 (3)	2.520 (2)	148 (2)
O1W—H1W \cdots O4	0.91 (3)	2.03 (3)	2.9096 (18)	164 (3)

11.9 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ 2-ΑΙΘΟΞΥ-3-ΑΙΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥ ΚΙΝΟΛΙΝΟΝΗΣ (48)



Σχήμα 11.9.1. Κρυσταλλική δομή της 2-αιθοξυ-3-αιθοξυκαρβονυλο-4-υδροξυ κινολινόνης (48) και αρίθμηση ατόμων.

Οι κρύσταλλοι του μορίου αυτού παρελήφθησαν με ανακρυστάλλωση με σύστημα διαλυτών αιθανόλη και αιθέρα. Συγκεκριμένα, ποσότητα του στερεού διαλύθηκε σε αιθανόλη εν θερμώ και αφέθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος χωρίς να εμφανιστούν κρύσταλλοι. Στη συνέχεια προστέθηκε ποσότητα αιθέρα τόση ώστε να μην εμφανιστεί θόλωμα στο διάλυμα και η φιάλη παρέμεινε ελαφρώς καλυμμένη ώστε να επιτυγχάνεται αργή εξάτμιση του διαλύτη οπότε προέκυψαν όμορφοι λευκοί κρύσταλλοι.

Τα στοιχεία συλλέχθηκαν στους 150(2)K με περιθλασίμετρο Bruker- Nonius ApexII CCD χρησιμοποιώντας MoK_α ακτινοβολία ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ και διορθώθηκε ως προς τις επιδράσεις πόλωσης Lorentz και ως προς την απορρόφηση (SABABS¹). Η δομή αναλύθηκε με dual space μεθόδους (SHELXT²) και καθορίστηκε στην F^2 (SHELXL-2014³) χρησιμοποιώντας όλες τις ανακλάσεις. Όλα τα άτομα εκτός του υδρογόνου προσδιορίστηκαν με ανισοτροπικές ατομικές παραμέτρους αντικατάστασης. Τα άτομα του

υδρογόνου που βρίσκονται ενωμένα με άτομα άνθρακα εισήχθησαν σε υπολογισμένες θέσεις χρησιμοποιώντας υπολογιστικό μοντέλο ενώ τα άτομα υδρογόνου που είναι ενωμένα με άλλα άτομα (εκτός του άνθρακα) εντοπίστηκαν μέσω διαφορικών χαρτών και οι συντεταγμένες τους βελτιστοποιήθηκαν. Τα κρυσταλλικά δεδομένα, τα δεδομένα συλλογής και βελτιστοποίησης δομής παρατίθενται στους πίνακες 11.9.1, 11.9.2 και 11.9.3.

Πίνακας 11.9.1. Κρυσταλλικά δεδομένα για την 2-αιθοξυ-3-αιθοξυκαρβονυλο-4-υδροξυ κινολινόνη (48)

$C_{14}H_{15}NO_4$	$Z = 2$
$M_r = 261.27$	$F(000) = 276$
Τρικλινές, $P \bar{1}$	$D_x = 1.362 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 7.0650 (12) \text{ \AA}$	Mo K α ακτινοβολία, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$b = 8.8603 (15) \text{ \AA}$	Παράμετροι κυψελίδας από 1357 ανακλάσεις
$c = 10.8439 (18) \text{ \AA}$	$\theta = 2.3\text{--}29.0^\circ$
$\alpha = 88.717 (3)^\circ$	$\mu = 0.10 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 70.995 (2)^\circ$	$T = 150 \text{ K}$
$\gamma = 83.236 (3)^\circ$	Άχρωμος βελονοειδής
$V = 637.25 (19) \text{ \AA}^3$	$0.32 \times 0.12 \times 0.04 \text{ mm}$

Πίνακας 11.9.2. Συλλογή δεδομένων για την 2-αιθοξυ-3-αιθοξυκαρβονυλο-4-υδροξυ κινολινόνη (48)

Περιθλασίμετρο Bruker- Nonius ApexII CCD	2923 ανεξάρτητες ανακλάσεις
Διόρθωση απορρόφησης : multi scan SADABS v2012/1, (Krause et al., 2015)	1632 ανακλάσεις με $I > 2\sigma(I)$
$T_{\min} = 0.686$, $T_{\max} = 0.746$	$R_{\text{int}} = 0.049$
8392 μετρημένες ανακλάσεις	

Πίνακας 11.9.3. Βελτιστοποίηση δομής.

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.047$	0 περιορισμοί
$wR(F^2) = 0.116$	Τα άτομα του Η επεξεργάστηκαν με μίγμα ανεξάρτητων και περιορισμένων ακτινοβολιών
$S = 0.96$	$\Delta>_{\max} = 0.23 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
2923 ανακλάσεις	$\Delta>_{\min} = -0.24 \text{ e } \text{Å}^{-3}$
177 παράμετροι	

Η κρυσταλλογραφική ανάλυση απεκάλυψε ότι το μόριο είναι σχεδόν επίπεδο και περιλαμβάνει έναν διαμοριακό δεσμό υδρογόνου ανάμεσα στο υδρογόνο του υδροξυλίου που είναι ενωμένο με τον C7 και το καρβονυλικό οξυγόνο O2 με το μήκος του δεσμού O1-O2 να είναι 2.5037(18) Å. Υπάρχει μια σαφής διαφορά μεταξύ του δεσμού C7 – O1 με μήκος 1.338(2) Å και είναι ο απλός δεσμός C-OH και του δεσμού (C9 – O2) που έχει μήκος ίσο με 1.236(2) Å και είναι κλασσικός καρβονυλικός δεσμός (C=O). Ο δεσμός C9-O3 με μήκος 1.317(2)Å είναι απλός δεσμός, όπως και ο δεσμός O3-C10 με μήκος 1.464(2) Å . Ο δεσμός C6-C7 είναι απλός δεσμός με μήκος 1.434(2) Å ενώ ο δεσμός C7-C8 είναι σαφώς βραχύτερος με μήκος 1.390(2) Å οπότε έχει χαρακτήρα διπλού δεσμού. Ο δεσμός C8-C12 έχει μήκος 1.442(2) Å και είναι απλός δεσμός. Οι δεσμοί N1-C1 και N1-C12 με μήκη 1.380(2) Å και 1.310(2)Å έχουν χαρακτήρα απλού και διπλού δεσμού αντίστοιχα. Ο δεσμός C12-O4 με μήκος 1.347(2) Å είναι απλός δεσμός. Ο δεσμός C8-C9 είναι απλός δεσμός με μήκος 1.472(2) Å

Στον πίνακα 11.9.4 παρουσιάζονται συνολικά όλοι οι δεσμοί του μορίου της 2-αιθοξυ-3-αιθοξυκαρβονυλο-4-υδροξυ κινολινόνης.(48).

Πίνακας 11.9.4. Μήκη (Å) δεσμών της 2-αιθοξυ-3-αιθοξυκαρβονυλο-4-υδροξυ κινολινόνης (48).

Δεσμός	Μήκος (Å)	Δεσμός	Μήκος (Å)
N1—C12	1.310 (2)	C7—C8	1.390 (2)
N1—C1	1.380 (2)	C8—C12	1.442 (2)

C1—C2	1.409 (2)	C8—C9	1.472 (2)
C1—C6	1.412 (2)	C9—O2	1.236 (2)
C2—C3	1.375 (2)	C9—O3	1.317 (2)
C3—C4	1.399 (3)	O3—C10	1.464 (2)
C4—C5	1.369 (3)	C10—C11	1.506 (2)
C5—C6	1.412 (2)	C12—O4	1.347 (2)
C6—C7	1.434 (2)	O4—C13	1.446 (2)
C7—O1	1.338 (2)	C13—C14	1.504 (2)

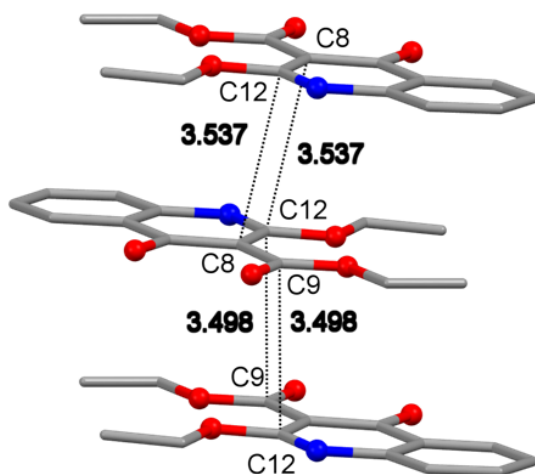
Στον πίνακα που ακολουθεί δίδονται όλες οι γωνίες των δεσμών του μορίου της 2-αιθοξυ-3-αιθοξυκαρβονυλο-4-υδροξυ κινολινόνης (48).

Πίνακας 11.9.5. Γωνίες(°) των δεσμών του μορίου της 2-αιθοξυ-3-αιθοξυκαρβονυλο-4-υδροξυ κινολινόνης (48)

Δεσμός	Γωνία(°)	Δεσμός	Γωνία(°)
C12—N1—C1	117.43 (16)	C7—C8—C12	116.20 (16)
N1—C1—C2	118.37 (16)	C7—C8—C9	117.60 (16)
N1—C1—C6	123.11 (16)	C12—C8—C9	126.20 (16)
C2—C1—C6	118.51 (16)	O2—C9—O3	121.75 (17)
C3—C2—C1	120.25 (17)	O2—C9—C8	121.77 (17)
C2—C3—C4	120.98 (18)	O3—C9—C8	116.48 (16)
C5—C4—C3	120.13 (18)	C9—O3—C10	116.44 (14)
C4—C5—C6	119.94 (18)	O3—C10—C11	106.01 (15)
C5—C6—C1	120.17 (17)	N1—C12—O4	118.51 (16)
C5—C6—C7	122.63 (17)	N1—C12—C8	125.58 (17)
C1—C6—C7	117.17 (16)	O4—C12—C8	115.91 (16)
O1—C7—C8	122.99 (17)	C12—O4—C13	117.34 (14)
O1—C7—C6	116.51 (16)	O4—C13—C14	106.27 (15)
C8—C7—C6	120.50 (16)		

Τα μόρια βρίσκονται “πακεταρισμένα” στο κρυσταλλικό πλέγμα παράλληλα προς τον άξονα a της μοναδιαίας κυψελίδας ενώ παρατηρούνται π

αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων σε διαδοχικά επίπεδα- στρώσεις μεταξύ των ακριανών δεσμών C8 – C12 των δακτυλίων που περιλαμβάνουν την καρβονυλική ομάδα. Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζονται αυτές οι π-αλληλεπιδράσεις μεταξύ τριών μορίων σε διαδοχικά επίπεδα και σημειώνονται οι αποστάσεις που αφορούν τις αλληλεπιδράσεις αυτές.

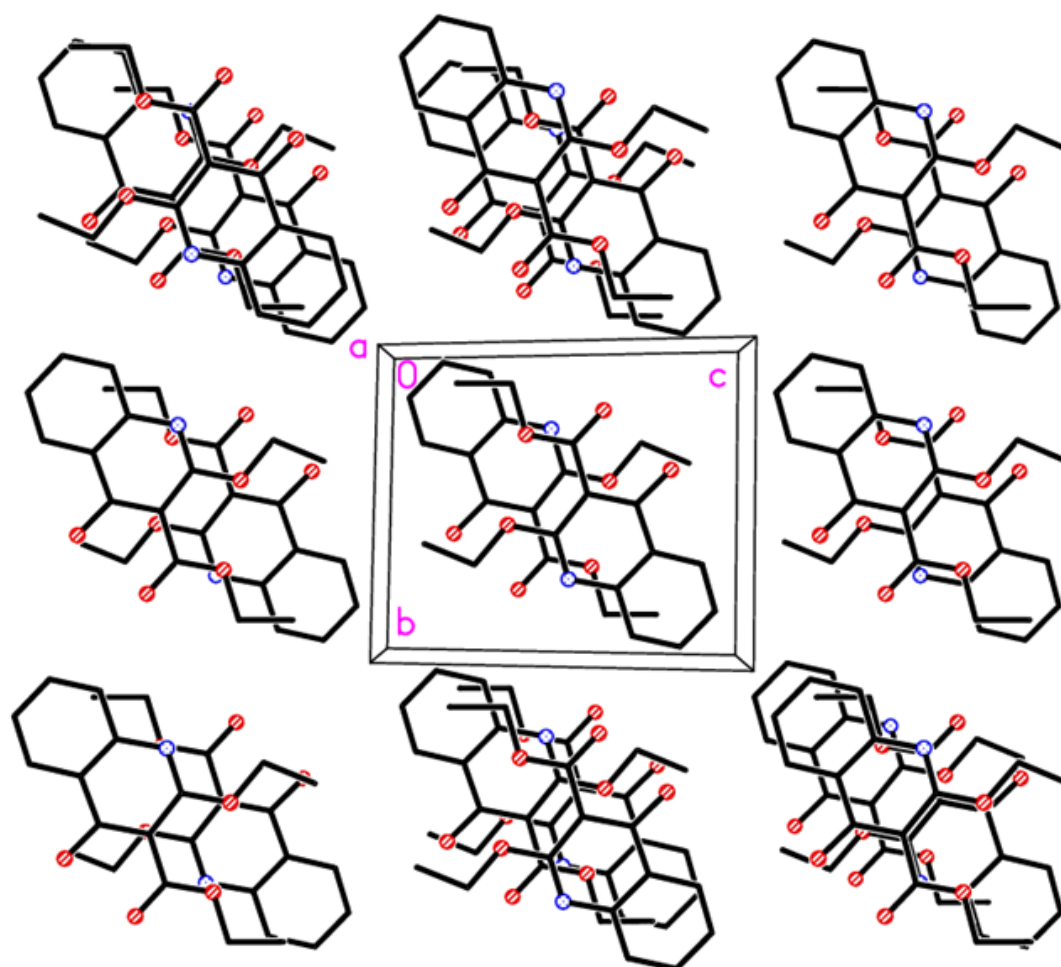


Σχήμα 11.9.2. π-αλληλεπιδράσεις μεταξύ τριών μορίων σε διαδοχικά επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος και συγκεκριμένες αποστάσεις που αφορούν τις αλληλεπιδράσεις αυτές.

Αυτό που παρατηρείται και τραβά ίσως την προσοχή στον τρόπο κρυστάλλωσης της ένωσης αυτής είναι η σε διαδοχικά επίπεδα εναλλάξ αντίθετη κατεύθυνση των μορίων στο κρυσταλλικό της πλέγμα, κάτι που δεν παρατηρήθηκε σε άλλες ενώσεις που εξετάστηκαν όπου το κάθε επίπεδο ήταν ακριβώς όμοιο με το διαδοχικό του. Η πιθανότερη εξήγηση στην προτίμηση αυτή αποδίδεται ενδεχομένως στην μεγαλύτερη σταθερότητα που προσδίδουν στο κρυσταλλικό πλέγμα οι διαμοριακές π-αλληλεπιδράσεις οι οποίες ίσως να μην ήταν τόσο ισχυρές ή να μην ήταν δυνατόν να υπάρξουν λόγω άλλων φαινομένων που ίσως να μην μπορούν να προβλεφθούν, θα είχε όμως ενδιαφέρον να ερευνηθούν.

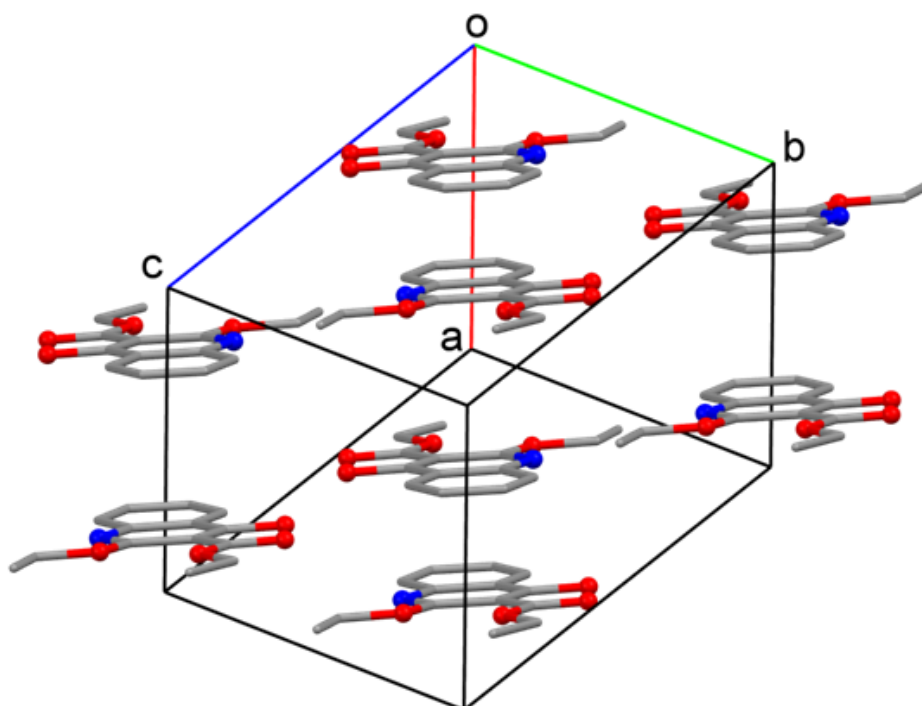
Στο ακόλουθο σχήμα φαίνεται η μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος και είναι περισσότερο εμφανής ο τρόπος με τον οποίο

διατάσσονται τα μόρια το ένα σε σχέση με το άλλο. Σε αντίθεση με τα κρυσταλλικά πλέγματα που παρουσιάστηκαν ως τώρα, εδώ τα μόρια δεν βρίσκονται τοποθετημένα ακριβώς το ένα πάνω από το άλλο με τους φαινυλικούς τους δακτυλίους να επιλέγουν να βρίσκονται απομακρυσμένοι στο κρυσταλλικό πλέγμα και με αλληλεπίδραση την ρ αλληλεπίδραση των ακριανών C8 – C12 δεσμών των μορίων.



Σχήμα 11.9.3. Η μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος της 2-αιθοξυ-3-αιθοξυκαρβονυλο-4-υδροξυ κινολινόνης (48) και ο τρόπος με τον οποίο τα μόρια τοποθετούνται σε σχέση με αυτήν και μεταξύ τους.

Στο σχήμα 11.9.4 είναι περισσότερο εμφανής η διάταξη των μορίων όπως περιγράφηκε παραπάνω.



Σχήμα 11.9.4. Η μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος υπό γωνία κατάλληλη ώστε να είναι εμφανέστερες οι θέσεις που καταλαμβάνουν τα μόρια στο κρυσταλλικό πλέγμα το ένα σε σχέση με το άλλο.

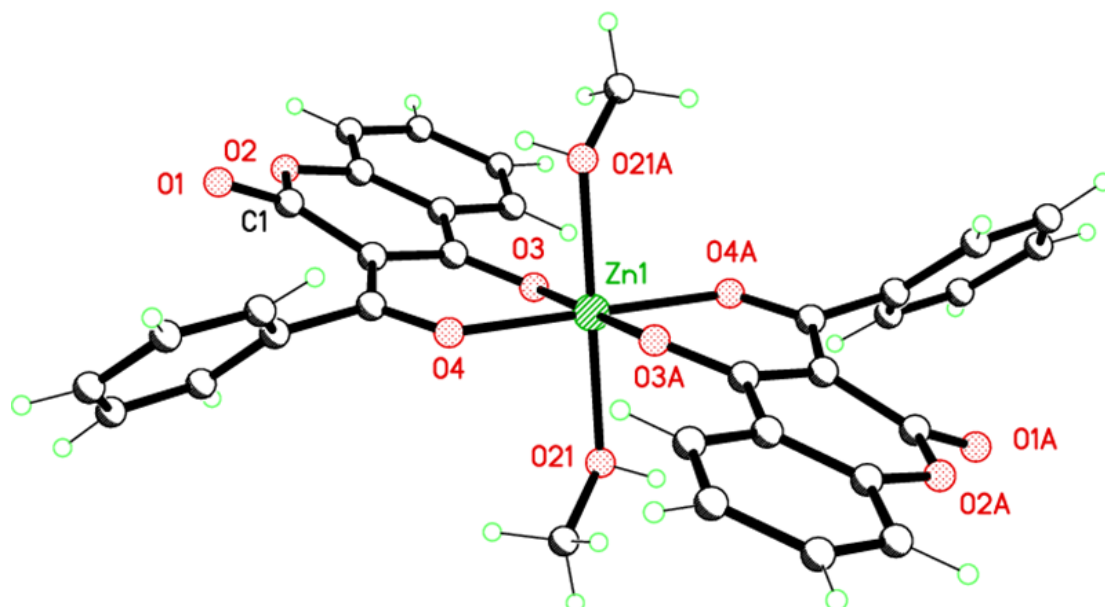
Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα δεδομένα που αφορούν στους δεσμούς υδρογόνου.

Πίνακας 11.9.6. Γωνίες και μήκη δεσμών υδρογόνου για το μόριο της 2-αιθοξυ-3-αιθοξυκαρβονυλο-4-υδροξυ κινολινόνης (48).

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
O1—H1...O2	0.93 (2)	1.61 (2)	2.5037 (18)	158 (2)

Τα πλήρη στοιχεία και υπολογισμοί της κρυσταλλογραφικής ανάλυσης (συντεταγμένες, παράμετροι) αναφέρονται σε πίνακες σε ειδικό παράρτημα.

11.10 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ ΤΗΣ 3-ΒΕΝΖΟΥΛΟ-4-ΥΔΡΟΞΥΚΟΥΜΑΡΙΝΗΣ ΜΕ Zn (49)



Σχήμα 11.10.1. Δομή X-Ray της ένωσης συναρμογής της 3-βενζουόλο-4-υδροξουκουμαρίνης με το Zn(II) (49).

Για την ανακρυστάλλωση του συμπλόκου αυτού ακολουθήθηκε η μέθοδος της ελεγχόμενης εξάτμισης. Μικρή ποσότητα στερεού διαλύθηκε σε μεθανόλη εν θερμώ σε υδρόλουτρο και η θέρμανση συνεχίστηκε μέχρι να αρχίσουν να φαίνονται στα τοιχώματα της φιάλης πολύ μικροί κόκκοι- κρύσταλλοι του στερεού λόγω της εξάτμισης μικρής ποσότητας διαλύτη. Το στόμιο της φιάλης καλύφθηκε ελαφρώς και τοποθετήθηκε σε θερμαντική πλάκα όπου συνεχίστηκε η θέρμανση έτσι ώστε να μην πραγματοποιείται βρασμός του διαλύτη. Το δείγμα παραμένει στην θερμαντική πλάκα και μετά το κλείσιμο της θέρμανσης, ώστε να εξασφαλιστεί η κατά το δυνατόν ομαλότερη μετάβαση στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια η φιάλη καλύφθηκε περισσότερο και παρέμεινε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 24 ώρες. Την επόμενη ημέρα οι μικροί κόκκοι- κρύσταλλοι που είχαν εμφανιστεί στα τοιχώματα της φιάλης είχαν μεγαλώσει, πληθύνει και σχημάτιζαν δομές με

συσσωματώματα κατά βάση βελονοειδών κρυστάλλων ενωμένων μεταξύ τους κατά τέτοιο τρόπο ώστε να θυμίζουν κλαδί δένδρου.

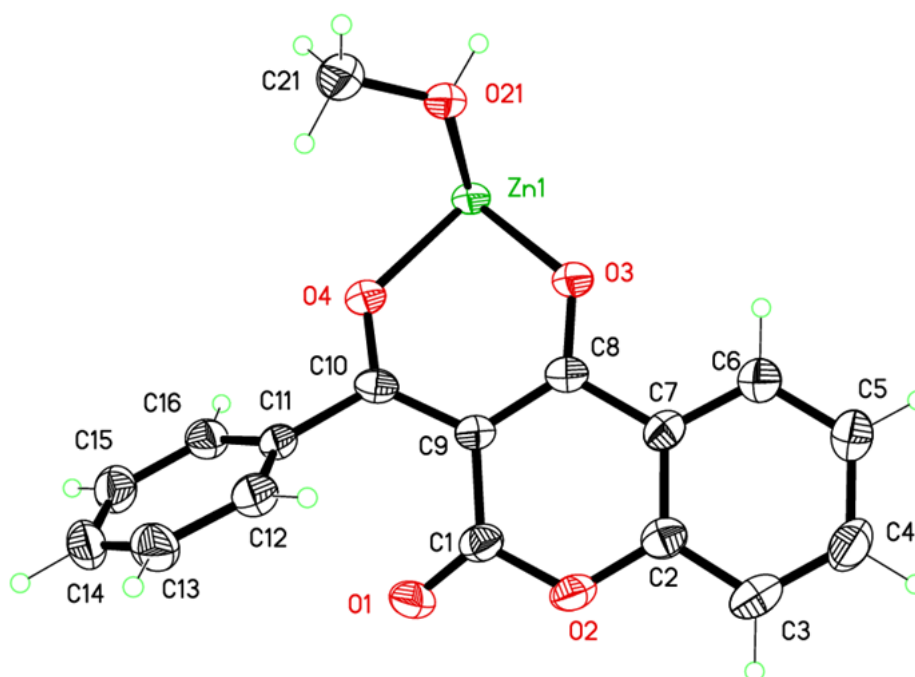
Τα στοιχεία συλλέχθηκαν στους 150(2) Κ σε περιθλασίμετρο Bruker Apex II CCD με MoK_α ακτινοβολία ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Η δομή αναλύθηκε με άμεσες μεθόδους και καθορίστηκε με βάση F² χρησιμοποιώντας όλες τις ανακλάσεις. Όλα τα άτομα εκτός του υδρογόνου προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας ανισοτροπικές ατομικές παραμέτρους αντικατάστασης. Τα άτομα του υδρογόνου εισήχθησαν σε υπολογισμένες θέσεις με βάση υπολογιστικό μοντέλο. Οι παράμετροι της συλλογής δεδομένων και βελτιστοποίησης παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 11.10.1. Κρυσταλλικά δεδομένα και βελτιστοποίηση δομής για το σύμπλοκο της 3-βενζούλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης με Zn (49).

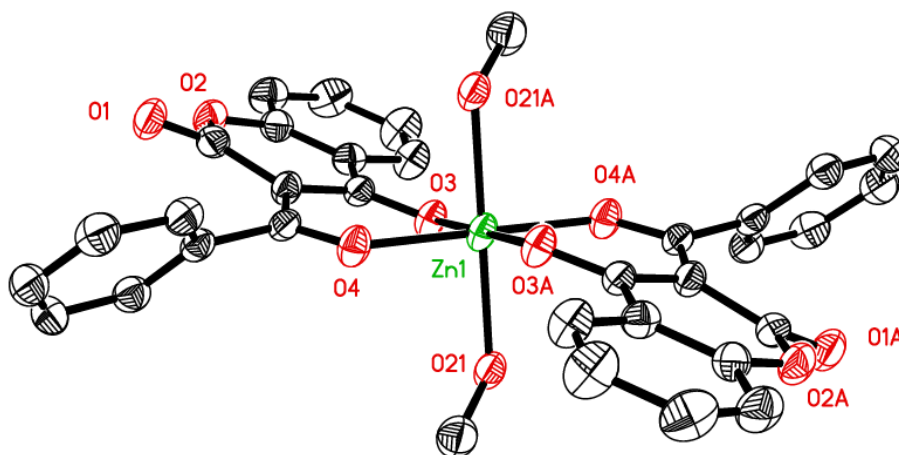
Μοριακός τύπος	C ₂₃ H ₂₆ O ₁₀ Zn
Μοριακό βάρος	659.92
Θερμοκρασία	150(2)Κ
Μήκος κύματος	0.71073 Å
Κρυσταλλικό σύστημα	Τρικλινές
Ομάδα συμμετρίας σημείου	P-1
Διαστάσεις μοναδιαίας κυψελίδας	a= 8.5160(11) Å α= 74.5110(74) ^ο b= 9.1570(12) Å β= 89.4030(18) ^ο c= 11.0190(16) Å ³ γ= 63.3290(16) ^ο
Όγκος	733.96(16) Å ³
Μόρια ανά κυψελίδα, Z	1
Πυκνότητα (υπολογισμένη)	1.493 Mg/m ³
Συντελεστής απορρόφησης	0.898 mm ⁻¹
F(000)	340
Μέγεθος κρυστάλλου	0.24 x 0.14 x 0.06 mm ³
Περιγραφή κρυστάλλου	Άχρωμη πλάκα
Διακύμανση θ	1.93 έως 26.43 ^ο
Διακύμανση των h, k, l	-10<=h<=10

	-11 ≤ k ≤ 11 -13 ≤ l ≤ 13
Συλλεχθείσες ανακλάσεις	8669
Αριθμός ανεξάρτητων ανακλάσεων	3026 [R(int) = 0.0434]
Πληρότητα για $\theta=26.43^\circ$	99.8%
Διόρθωση απορροφήσεων	Ημιεμπειρικά από ισοδύναμα
Μέγιστη και ελάχιστη μετάδοση	0.9481 και 0.8133
Μέθοδος προσδιορισμού	Πλήρους μήτρας ελαχίστων τετραγώνων στην F^2
Στοιχεία/ περιορισμοί/ παράμετροι	3026/ 0/ 205
Goodness-of-fit of F^2	1.001
Τελικές ενδείξεις R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0376, wR2 = 0.0824
Ενδείξεις R (για όλα τα στοιχεία)	R1 = 0.0567, wR2 = 0.0895
Μέγιστη διαφορά κορυφής και οπής	0.305 και -0.376 e. \AA^{-3}

Η ασύμμετρη μονάδα της ένωσης φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα.

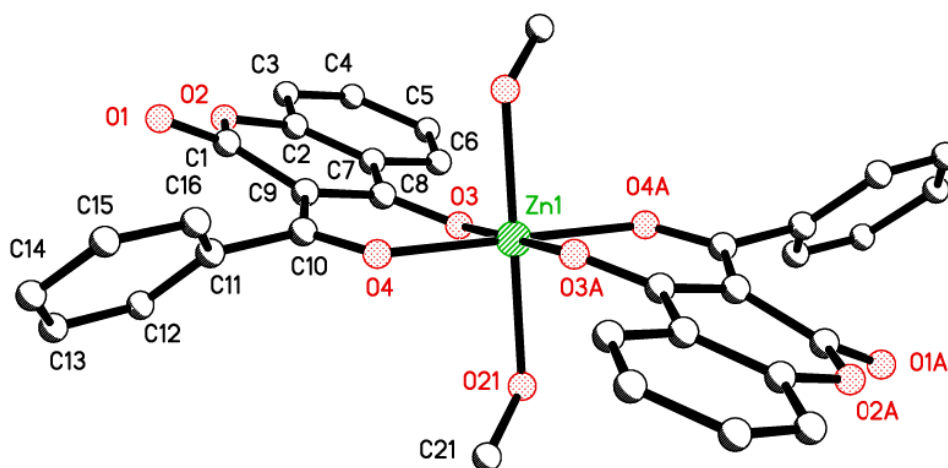


Σχήμα 11.10.2. Ασύμμετρη μονάδα της ένωσης συναρμογής της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης με το Zn(II) (49).



Σχήμα 11.10.3. Δομή της σύμπλοξης ένωσης της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης με το Zn(II) (49). Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι σχεδιασμένα στο 50% του επιπέδου πιθανότητας.

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται η δομή X-Ray του συμπλόκου της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης με το Zn(II) (49) ενώ επίσης φαίνεται και η αρίθμηση των ατόμων του μορίου.



Σχήμα 11.10.4. Μοριακή δομή του συμπλόκου της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης με το Zn(II) (49).

Το μόριο είναι κεντροσυμμετρικό με τον ψευδάργυρο να καταλαμβάνει το κέντρο συμμετρίας. Η δομή του συμπλόκου είναι οκταεδρική με τα μόρια 3-βενζόυλο-4-υδροξύ κουμαρίνης να ενώνονται με το μέταλλο μέσω των ατόμων οξυγόνου O3 και O4 δηλαδή μέσω του καρβονυλικών και υδροξυλικών ατόμων οξυγόνου. Οι δεσμοί του μετάλλου με τα O3, O4 των δυο κουμαρινικών μορίων αποτελούν τους ισημερινούς δεσμούς του οκταεδρικού συμπλόκου και βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο ενώ επάνω και κάτω από αυτό το επίπεδο εκτείνονται οι αξονικοί δεσμοί του μετάλλου με δύο μόρια μεθανόλης ενωμένα με το μέταλλο μέσω του οξυγόνου O21. Τα μήκη των δεσμών του ψευδαργύρου με τα άτομα οξυγόνου O3, O4 και O21 είναι αντίστοιχα 2.0167 Å , 2.0457 Å και 2.1404 Å, δηλαδή ακολουθούν τη σειρά Zn-O21> Zn-O4> Zn-O3 με τον αξονικό δεσμό Zn- O21 να είναι εμφανώς μεγαλύτερος από τους ισημερινούς Zn-O3 και Zn-O4 κάτι αναμενόμενο για μια τυπική οκταεδρική δομή. Όσον αφορά τον υποκαταστάτη παρατηρείται έντονη μεταβολή στον δεσμό C8-O3, ο οποίος είναι στο σύμπλοκο βραχύτερος απ' ότι στο ελεύθερο μόριο (1.262 Å στο σύμπλοκο και 1.313 και 1.310 στα δύο είδη μορίων του ελεύθερου υποκαταστάτη), καθώς και άλλες μικρότερες μεταβολές. Οι μεταβολές αυτές πραγματοποιούνται λόγω της σύμπλεξης με το μέταλλο που έχει ως συνέπεια την μεταβολή των ηλεκτρονικών νεφών που σχηματίζουν τους δεσμούς και άρα την μεταβολή των μηκών τους και αρκετές φορές των γωνιών που σχηματίζουν μεταξύ τους επίσης. Οι μεταβολές αυτές αναφέρονται αναλυτικά σε επόμενο κεφάλαιο.

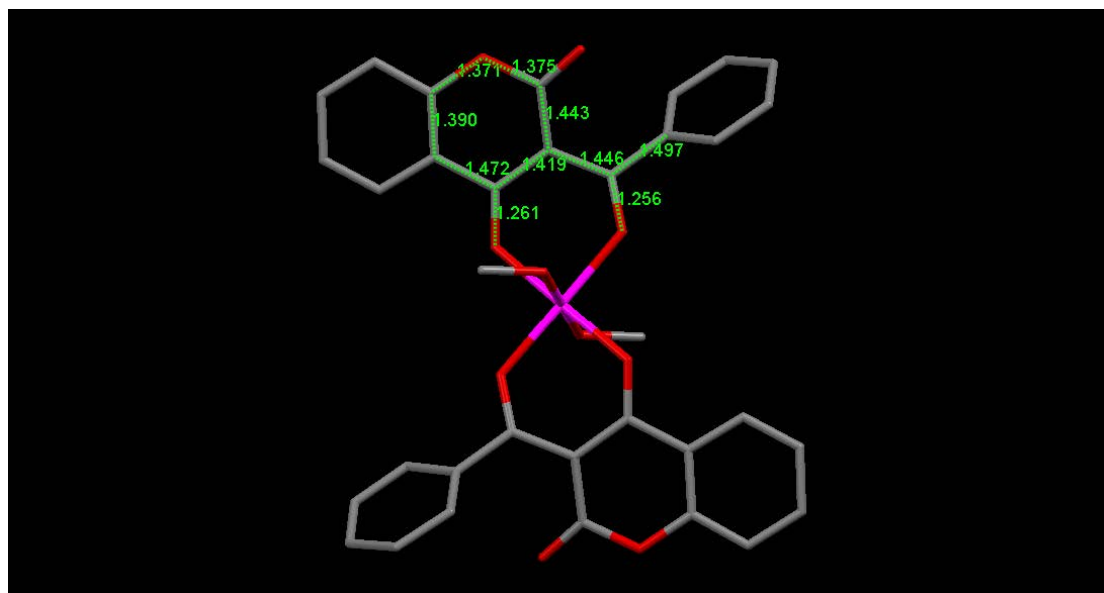
Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συνολικά όλα τα μήκη δεσμών του μορίου.

Πίνακας 11.10.2. Μήκη δεσμών του συμπλόκου της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης με το Zn(II) (49)

Δεσμός	Μήκος (Å)	Δεσμός	Μήκος (Å)
Zn(1)-O(3)#1	2.0167(15)	C(6)-C(7)	1.392(3)
Zn(1)-O(3)	2.0167(15)	C(7)-C(8)	1.472(3)
Zn(1)-O(4)#1	2.0457(16)	C(8)-O(3)	1.262(3)

Zn(1)-O(4)	2.0457(16)	C(8)-C(9)	1.418(3)
Zn(1)-O(21)#1	2.1404(16)	C(9)-C(10)	1.445(3)
Zn(1)-O(21)	2.1404(16)	C(10)-O(4)	1.256(3)
O(1)-C(1)	1.223(3)	C(10)-C(11)	1.497(3)
C(1)-O(2)	1.375(3)	C(11)-C(12)	1.389(3)
C(1)-C(9)	1.444(3)	C(11)-C(16)	1.390(3)
O(2)-C(2)	1.370(3)	C(12)-C(13)	1.383(3)
C(2)-C(3)	1.384(3)	C(13)-C(14)	1.380(4)
C(2)-C(7)	1.390(3)	C(14)-C(15)	1.388(4)
C(3)-C(4)	1.370(4)	C(15)-C(16)	1.378(3)
C(4)-C(5)	1.400(4)	O(21)-C(21)	1.426(3)
C(5)-C(6)	1.373(4)		

Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζεται το σύμπλοκο της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυκουμαρίνης με το Zn(II) (49), κάθετα στο επίπεδο των ισημερινών δεσμών ενώ σημειώνονται και ορισμένα χαρακτηριστικά μήκη δεσμών του κουμαρινικού μορίου. Οι βραχύτεροι δεσμοί έχουν χαρακτήρα διπλού δεσμού και οι μεγαλύτεροι απλού.



Σχήμα 11.10.5. Δομή του συμπλόκου της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυκουμαρίνης με ψευδάργυρο στην οποία αναγράφονται επιλεγμένα μήκη δεσμών.

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται οι γωνίες μεταξύ των δεσμών του συμπλόκου.

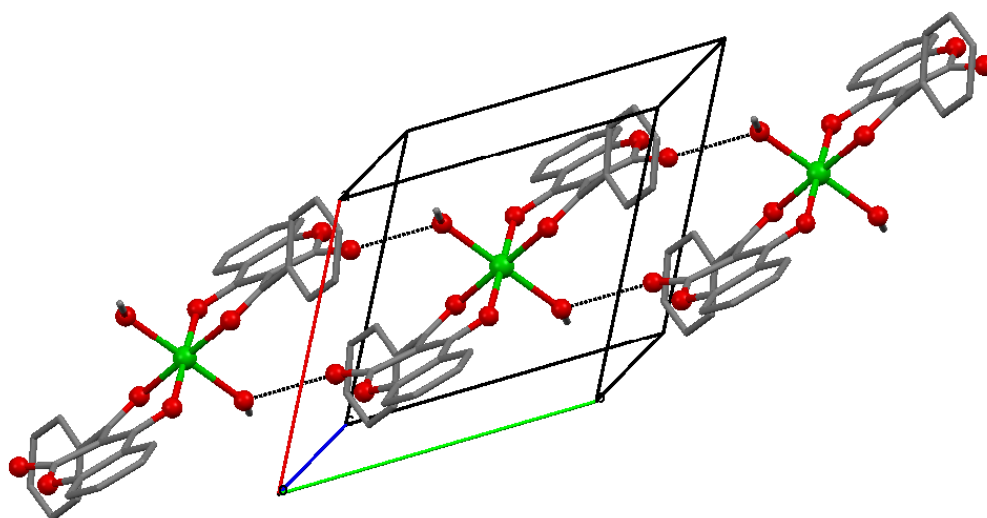
Πίνακας 11.10.3. Γωνίες δεσμών του συμπλόκου της 3-βενζόυλο-4-υδρόξυ κουμαρίνης.

Δεσμός	Γωνία(°)	Δεσμός	Γωνία(°)
O(3)#1-Zn(1)-O(3)	179.999(1)	O(2)-C(2)-C(7)	121.2(2)
O(3)#1-Zn(1)-O(4)#1	86.76(6)	C(3)-C(2)-C(7)	121.9(2)
O(3)-Zn(1)-O(4)#1	93.24(6)	C(4)-C(3)-C(2)	118.8(3)
O(3)#1-Zn(1)-O(4)	93.24(6)	C(3)-C(4)-C(5)	120.7(2)
O(3)-Zn(1)-O(4)	86.76(6)	C(6)-C(5)-C(4)	119.7(3)
O(4)#1-Zn(1)-O(4)	180.0	C(5)-C(6)-C(7)	120.8(2)
O(3)#1-Zn(1)-O(21)#1	89.31(6)	C(2)-C(7)-C(6)	118.2(2)
O(3)-Zn(1)-O(21)#1	90.69(6)	C(2)-C(7)-C(8)	119.9(2)
O(4)#1-Zn(1)-O(21)#1	90.20(6)	C(6)-C(7)-C(8)	121.9(2)
O(4)-Zn(1)-O(21)#1	89.80(6)	O(3)-C(8)-C(9)	125.9(2)
O(3)#1-Zn(1)-O(21)	90.69(6)	O(3)-C(8)-C(7)	116.9(2)
O(3)-Zn(1)-O(21)	89.31(6)	C(9)-C(8)-C(7)	117.2(2)
O(4)#1-Zn(1)-O(21)	89.80(6)	C(8)-O(3)-Zn(1)	125.71(15)
O(4)-Zn(1)-O(21)	90.20(6)	C(8)-C(9)-C(1)	119.2(2)
O(21)#1-Zn(1)-O(21)	179.999(1)	C(8)-C(9)-C(10)	122.4(2)
O(1)-C(1)-O(2)	114.2(2)	C(1)-C(9)-C(10)	118.0(2)
O(1)-C(1)-C(9)	126.0(2)	O(4)-C(10)-C(9)	123.2(2)
O(2)-C(1)-C(9)	119.9(2)	O(4)-C(10)-C(11)	114.7(2)
C(2)-O(2)-C(1)	121.33(19)	C(9)-C(10)-C(11)	122.1(2)
O(2)-C(2)-C(3)	116.8(2)	C(10)-O(4)-Zn(1)	128.78(15)
C(12)-C(11)-C(16)	119.6(2)	C(13)-C(14)-C(15)	119.8(2)
C(12)-C(11)-C(10)	121.7(2)	C(16)-C(15)-C(14)	119.9(2)
C(16)-C(11)-C(10)	118.6(2)	C(15)-C(16)-C(11)	120.3(2)
C(13)-C(12)-C(11)	119.8(2)	C(21)-O(21)-Zn(1)	122.06(15)
C(14)-C(13)-C(12)	120.5(3)		

Τα μόρια συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου μεταξύ της δεσμευμένης μεθανόλης και της καρβονυλομάδας του υποκαταστάτη Οι

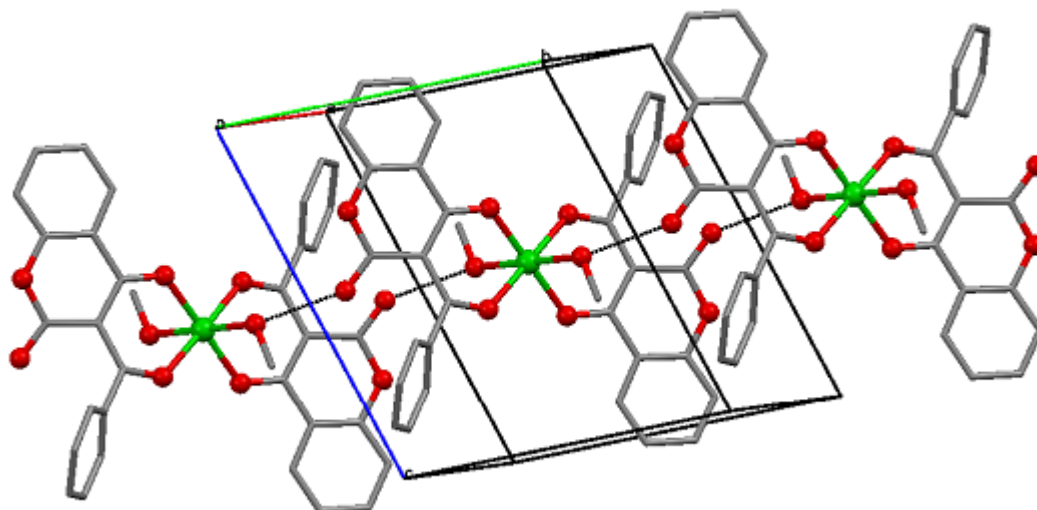
διαμοριακές αυτές αλληλεπιδράσεις οδηγούν στο σχηματισμό υπερμοριακών αλυσίδων- κορδέλλων (ribbons).

Στο ακόλουθο σχήμα φαίνονται οι ενώσεις συναρμογής της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης με το Zn(II) (49) και ο τρόπος που προσανατολίζονται η μια ως προς την άλλη χάρη στους δεσμούς υδρογόνου σχηματίζοντας μια υπερμοριακή αλυσίδα. Οι δεσμοί υδρογόνου αναπαρίστανται με διακεκομμένες γραμμές.



Σχήμα 11.10.6. Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις συμπλόκων της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης με ψευδάργυρο. Δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των ενώσεων συναρμογής οδηγούν στο σχηματισμό υπερμοριακών αλυσίδων.

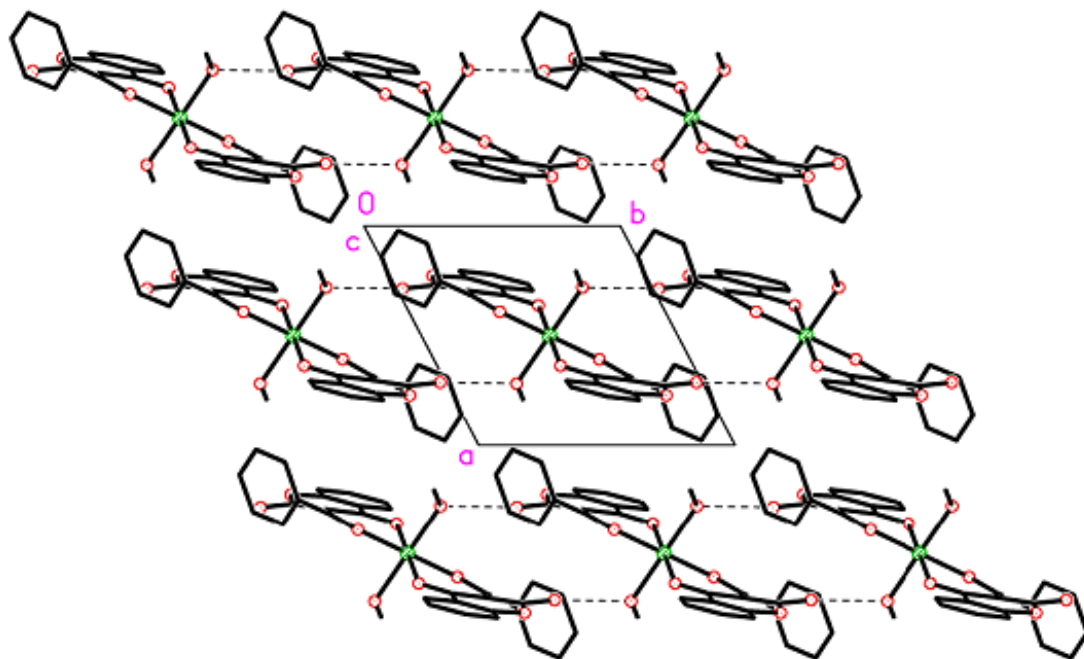
Στο ακόλουθο σχήμα φαίνεται τμήμα της υπερμοριακής αλυσίδας ως προς την μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος. Η δομή φαίνεται υπό οπτική γωνία τέτοια ώστε να είναι εμφανής η σειρά των έξι δακτυλίων που αποτελούν τη δομική μονάδα της “κορδέλας” η οποία αποτελείται από τους συμπυκνωμένους δακτυλίους των κουμαρινών και από τους δακτυλίους που σχηματίζονται με την ένωση του μετάλλου με το καρβονυλικό και καρβοξυλικό οξυγόνο τους.



Σχήμα 11.10.7. Τμήμα της κορδέλας – ribbon του συμπλόκου της 3-βενζόυλο-4-υδρόξυ κουμαρίνης με ψευδάργυρο παράλληλα προς τον άξονα b της μοναδιαίας κυψελίδας του κρυσταλλικού πλέγματος.

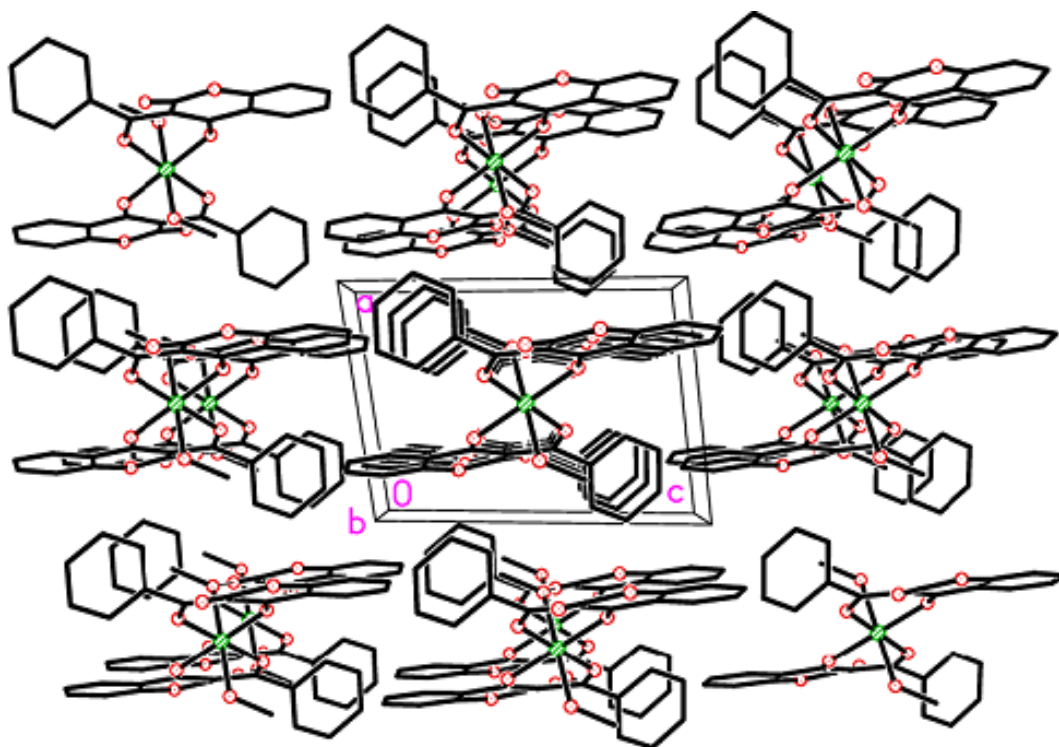
Αυτές οι υπερμοριακές αλυσίδες, στη συνέχεια, αυτοοργανώνονται χάρη σε μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις δίδοντας ένα υπερμοριακό συγκρότημα. Μεταξύ των υπερμοριακών αλυσίδων παρατηρούνται αρκετά ασθενείς π αλληλεπιδράσεις.

Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνονται οι υπερμοριακές αλυσίδες όπως αυτές οργανώνονται- διατάσσονται στο χώρο μεταξύ τους. Οι αλυσίδες εκτείνονται παράλληλα προς τον άξονα b της μοναδιαίας κυψελίδας του κρυσταλλικού πλέγματος. Είναι εμφανείς οι δεσμοί υδρογόνου που δημιουργούν τις υπερμοριακές αλυσίδες οι οποίοι σημειώνονται με διακεκομμένες γραμμές.



Σχήμα 11.10.8. Διάταξη των μακρομοριακών δομών – ribbons στο κρυσταλλικό πλέγμα κατά μήκος του άξονα c της μοναδιαίας κυψελίδας.

Στο ακόλουθο σχήμα φαίνονται οι εγκάρσιες τομές των υπερμοριακών αλυσίδων (ribbons) και ο τρόπος με τον οποίο αυτοοργανώνονται-προσανατολίζονται η μια ως προς την άλλη μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Μεταξύ των κορδελών σημειώνονται ασθενείς π αλληλεπιδράσεις.



Σχήμα 11.10.9. Εγκάρσια τομή των υπερμοριακών αλυσίδων. Τρόπος που αυτές αυτοοργανώνονται μεταξύ τους και ως προς την μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος.

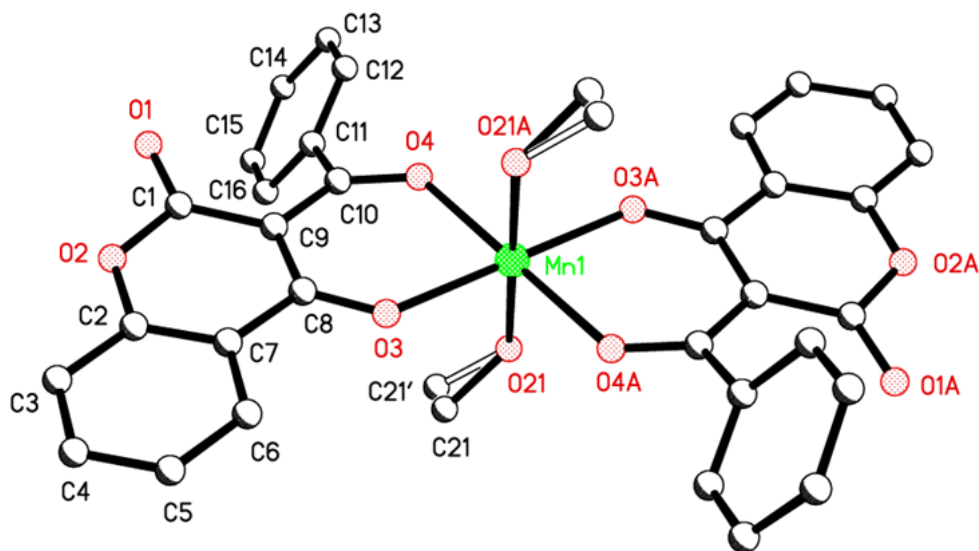
Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται τα δεδομένα που αφορούν στους δεσμούς υδρογόνου.

Πίνακας 11.10.4. Γωνίες(°) και μήκη δεσμών υδρογόνου(Å).

Δεσμός D-H...A	Μήκος D-H (Å)	Μήκος H...A (Å)	Μήκος D...A (Å)	Γωνία D-H-A DHA(°)
O(21)- H(21)...O(1)#2	0.85	1.84	2.651(2)	158.3

Τα πλήρη στοιχεία και υπολογισμοί της κρυσταλλογραφικής ανάλυσης (συντεταγμένες, παράμετροι κλπ) αναφέρονται σε πίνακες σε ειδικό παράρτημα.

11.11 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ ΤΗΣ 3-ΒΕΝΖΟΥΛΟ-4-ΥΔΡΟΞΥ ΚΟΥΜΑΡΙΝΗΣ ΜΕ Mn (50)



Σχήμα 11.11.1. Δομή X-Ray του συμπλόκου της 3-βενζουλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης με Mn (50) και αρίθμηση ατόμων.

Οι κρύσταλλοι του συμπλόκου αυτού προέκυψαν με ελεγχόμενη εξάτμιση διαλύτη (μεθανόλης). Αρχικά πραγματοποιήθηκε πολύ ήπια θέρμανση κατά την οποία εξατμίστηκε μικρή ποσότητα διαλύτη και κατόπιν το διάλυμα αφέθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με το στόμιο της φιάλης να καλύπτεται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να επιτυγχάνεται όσο το δυνατόν πιο αργή εξάτμιση. Στο κάτω μέρος της φιάλης σχηματίστηκαν όμορφοι μεσαίου προς μεγάλου μεγέθους κρύσταλλοι υποκίτρινου προς κίτρινο χρώματος οι οποίοι ήταν ενωμένοι σε ένα κοινό σημείο ώστε να σχηματίζουν σφαιρικές δομές που μοιάζουν με αχινούς ή με λουλούδια.

Τα στοιχεία συλλέχθηκαν στους 150K σε περιθλασίμετρο Bruker Nonius X8 Kappa Apex II χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) και διορθώθηκαν ως προς τις επιδράσεις της πόλωσης και της απορρόφησης. Οι

κρύσταλλοι βρέθηκε ότι είναι δίδυμοι δια περιστροφής κατά 179.7° γύρω από τον άξονα 001 και ανήχθησαν κρυσταλλογραφικά με τη μέθοδο TWINABS. Η δομή αναλύθηκε με μεθόδους dual space (SHELXT) και καθορίστηκε με βάση F^2 χρησιμοποιώντας όλες τις ανακλάσεις (SHELXL-2014). Όλα τα άτομα εκτός του υδρογόνου προσδιορίστηκαν με ανισοτροπικές ατομικές παραμέτρους αντικατάστασης. Τα άτομα υδρογόνου που είναι ενωμένα με άτομα άνθρακα εισήχθησαν σε υπολογισμένες θέσεις με βάση υπολογιστικό μοντέλο, ενώ εκείνα που είναι ενωμένα με άτομα οξυγόνου εντοπίστηκαν μέσω διαφορικών χαρτών και ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται έχει διευκρινιστεί. Το συμπλεγμένο μόριο της μεθανόλης έχει παραμορφωθεί. Το άτομο άνθρακα με τη μορφή μοντέλου καταλαμβάνει το 54:46 % στις δύο πλευρές.

Στον πίνακα 11.11.1 παρατίθενται τα κρυσταλλικά δεδομένα του συμπλόκου, ενώ τα δεδομένα συλλογής και βελτίωσης δομής παρατίθενται στους πίνακες 11.11.2 και 11.11.3 αντίστοιχα.

Πίνακας 11.11.1. Κρυσταλλικά δεδομένα του συμπλόκου της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυκουμαρίνης με Mn(II) (**50**).

$C_{34}H_{26}MnO_{10}$	$Z = 1$
$M_r = 649.49$	$F(000) = 335$
Τρικλινές $P 1$	$D_x = 1.526 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 8.9747 (5) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ ακτινοβολία, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$b = 9.4461 (7) \text{ \AA}$	Παράμετροι κυψελίδας από 4293 ανακλάσεις
$c = 9.8877 (6) \text{ \AA}$	$\theta = 2.3\text{--}30.3^\circ$
$\alpha = 91.859 (4)^\circ$	$\mu = 0.53 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 113.940 (3)^\circ$	$T = 150 \text{ K}$
$\gamma = 109.784 (3)^\circ$	Lath, κίτρινο
$V = 706.72 (8) \text{ \AA}^3$	$0.32 \times 0.13 \times 0.04 \text{ mm}$

Πίνακας 11.11.2. Συλλογή δεδομένων για την κρυσταλλογραφική ανάλυση του συμπλόκου της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης με Mn(II) (**50**).

Περιθλασίμετρο Bruker – Nonius X8APEX-II CCD	4316 ανεξάρτητες ανακλάσεις
Πηγή ακτινοβολίας: fine-focus sealed-tube	3625 ανακλάσεις με $l > 2\sigma(l)$
Ανιχνευτής ανάλυσης: 9.1 pixels mm ⁻¹	$\theta_{\max} = 30.6^\circ$, $\theta_{\min} = 2.7^\circ$
thin-slice ω and φ scans	$h = -12 \rightarrow 11$
Διόρθωση απορρόφησης : multi-scan TWINABS v2012/1, Sheldrick, G.M., (2012)	$k = -13 \rightarrow 13$
$T_{\min} = 0.654$, $T_{\max} = 0.746$	$l = 0 \rightarrow 14$
4316 measured ανακλάσεις	

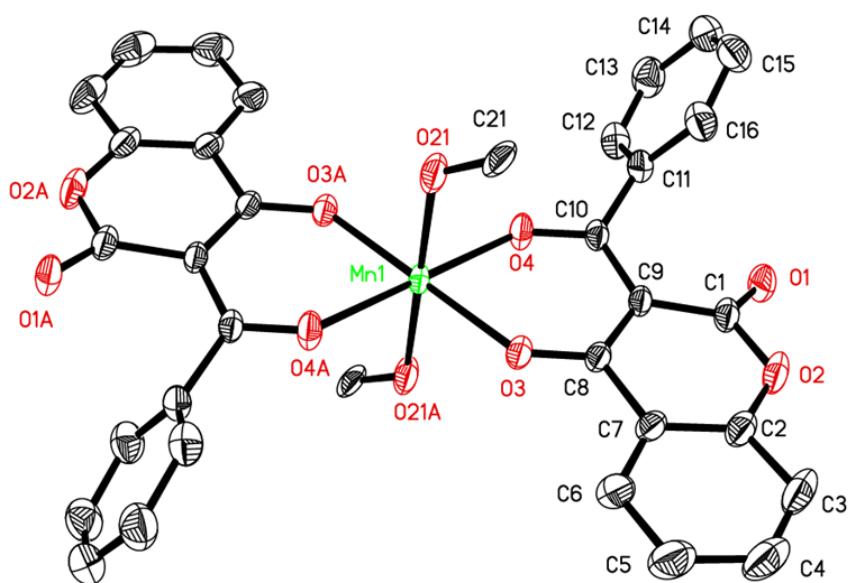
Πίνακας 11.11.3. Βελτιστοποίηση δομής του συμπλόκου της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης με Mn(II) (**50**).

Καθορισμός δομής με βάση F^2	Προσδιορισμός τοποθεσίας πρωτευόντων ατόμων: dual
Μέθοδος προσδιορισμού πλήρους μήτρας ελαχίστων τετραγώνων	Προσδιορισμός τοποθεσίας δευτερευόντων ατόμων : χάρτης Fourier
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.049$	Εύρεση θέσης ατόμων υδρογόνου: μικτή
$wR(F^2) = 0.136$	Για τα άτομα υδρογόνου εφαρμόστηκε τόσο ανεξάρτητη όσο και περιορισμένη ακτινοβολία.
$S = 1.10$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0627P)^2 + 0.3787P]$ όπου $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
4316 ανακλάσεις	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
219 παράμετροι	$\Delta)_{\max} = 0.67 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

0 περιορισμοί

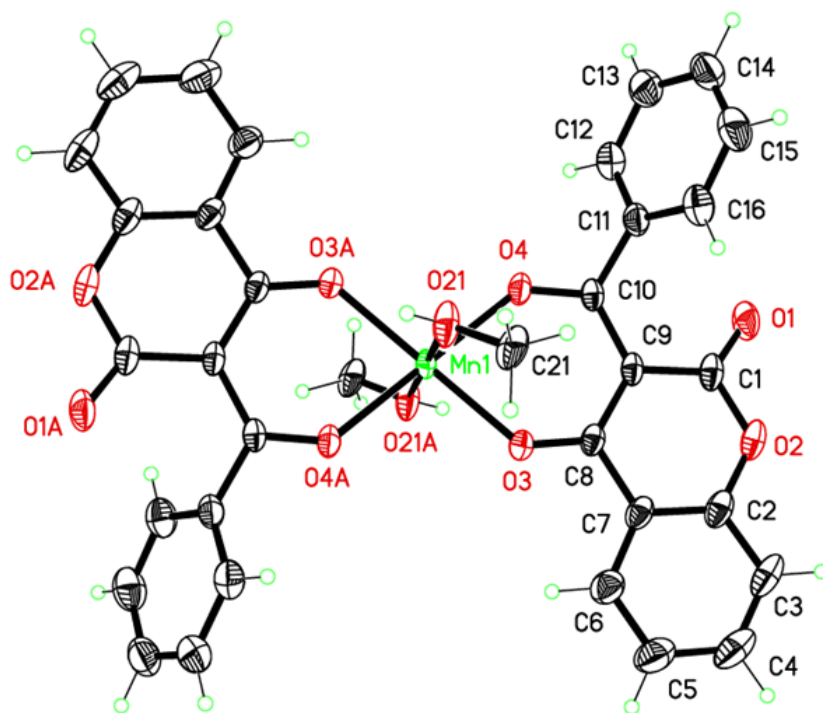
$$\Delta_{\min} = -0.62 \text{ e } \text{Å}^{-3}$$

Η κρυσταλλογραφική ανάλυση έδειξε το μόριο είναι κεντροσυμμετρικό με το μαγγάνιο να βρίσκεται στο κέντρο της συμμετρίας. Το ιόν μαγγανίου έχει αριθμό σύνταξης 6, σχηματίζοντας συνολικά έξι δεσμούς με δύο ιόντα 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης και με δύο μόρια μεθανόλης. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 11.11.1, το ιόν μαγγανίου ενώνεται χηλικά με δύο δεσμούς με κάθε έναν από τους δύο υποκαταστάτες, μέσω των ατόμων οξυγόνου O3 και O4 σχηματίζοντας εξαμελείς δακτυλίους που εμφανίζουν κάποια παραμόρφωση. Επιπλέον, ενώνεται με δύο μόρια μεθανόλης. Το σύμπλοκο έχει οκταεδρική δομή με τους χηλικούς δεσμούς να βρίσκονται πάνω σε ένα επίπεδο (ισημερινοί υποκαταστάτες) και τους δεσμούς του ιόντος μαγγανίου με τα μόρια μεθανόλης να είναι κάθετοι επάνω και κάτω από το επίπεδο αυτό (αξονικοί υποκαταστάτες) (Σχήμα 11.11.2).



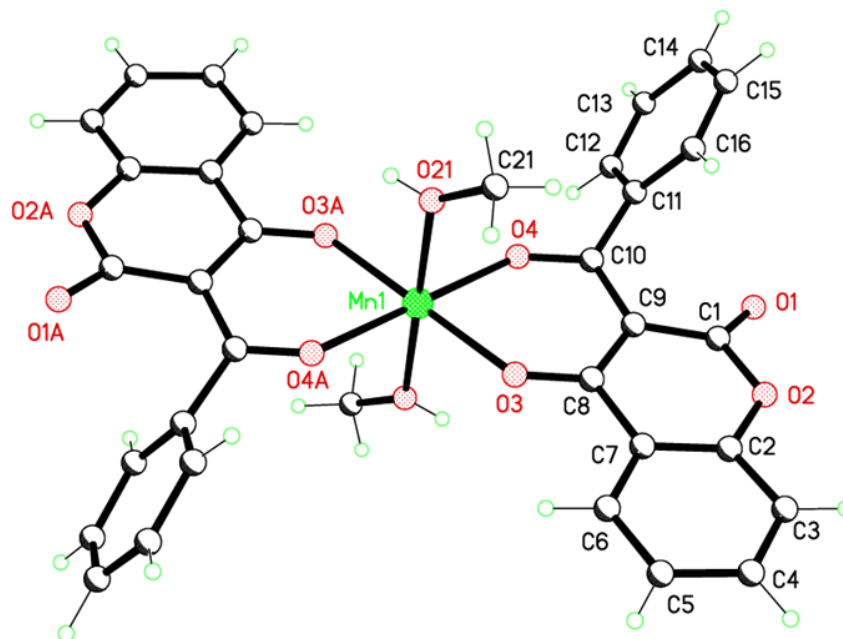
Σχήμα 11.11.2. X-Ray του συμπλόκου της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης. Τα θερμικά ελλειψοειδή έχουν σχεδιαστεί στο 50% του επιπέδου πιθανότητας.

Στο ακόλουθο σχήμα φαίνεται πάλι η δομή του συμπλόκου από κατάλληλη γωνία ώστε να είναι περισσότερο εμφανής η καθετότητα των αξονικών δεσμών του Mn προς το επίπεδο που ορίζουν οι ισημερινοί δεσμοί του Mn με τα O3, O4 και O3A, O4A των κουμαρινών.

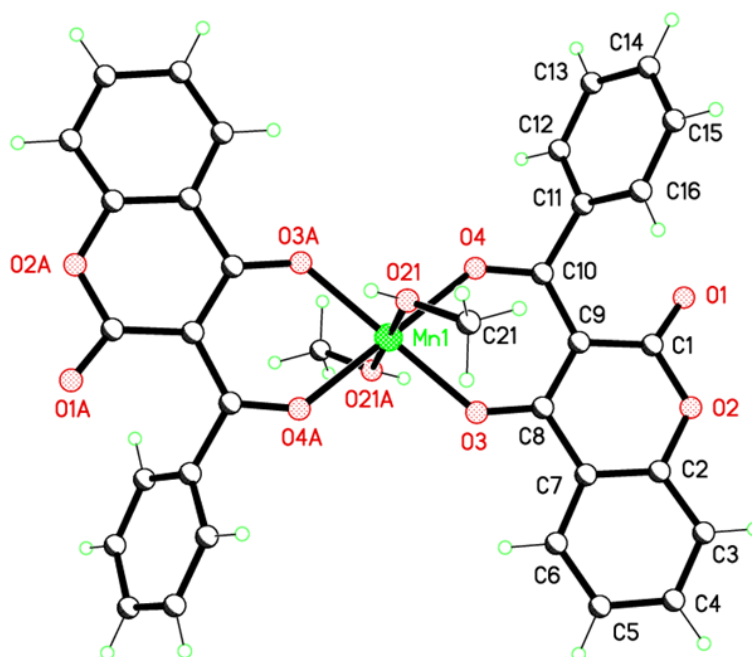


Σχήμα 11.11.3. Δομή X-Ray του συμπλόκου της 3-βενζουόλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης υπό κατάλληλη γωνία ώστε να είναι εμφανέστερη η καθετότητα των αξονικών δεσμών Mn1-O21 και Mn1-O21A προς το επίπεδο που ορίζουν οι ισημερινοί δεσμοί Mn-O3, Mn-O4, Mn-O3A και Mn-O4A. Τα θερμικά ελλειψοειδή έχουν σχεδιαστεί στο 50% του επιπέδου πιθανότητας.

Στο σχήματα 11.11.4 και 11.11.5 φαίνεται η δομή του συμπλόκου στο οποίο έχουν τοποθετηθεί και τα άτομα υδρογόνου στις θέσεις που υπολογίστηκαν, όπως αναφέρθηκε παραπάνω με βάση υπολογιστικό μοντέλο και διαφορικών χαρτών για εκείνα που είναι ενωμένα με άτομα άνθρακα και με άτομα οξυγόνου αντίστοιχα.

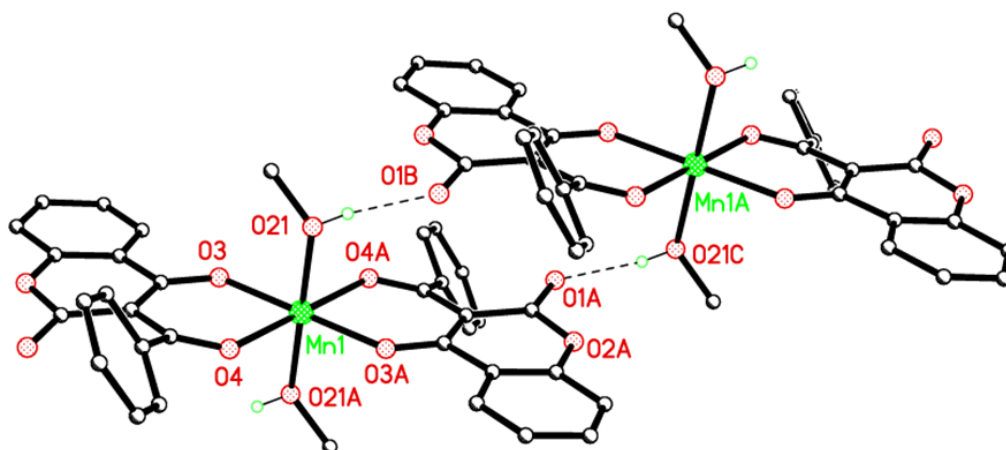


Σχήμα 11.11.4. Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυκουμαρίνης με το Mn(II) (**50**) όπου με πράσινο χρώμα σημειώνονται τα άτομα υδρογόνου, τοποθετημένα στις θέσεις όπου υπολογίστηκαν με υπολογιστικό μοντέλο και μέσω διαφορικών χαρτών.



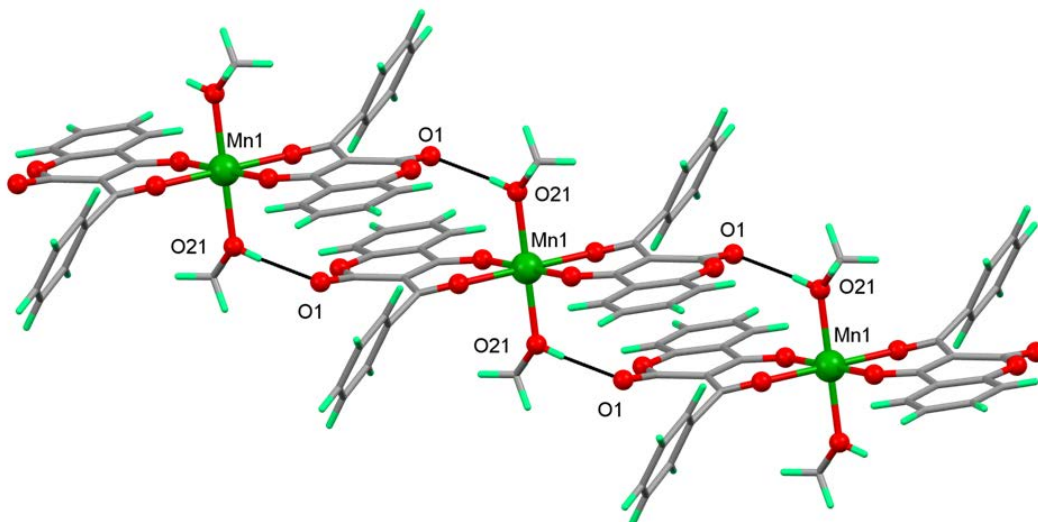
Σχήμα 11.11.5. Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυκουμαρίνης με Mn(II) (**50**).

Τα σύμπλοκα ενώνονται διαμοριακά με δεσμούς υδρογόνου σχηματίζοντας με αυτόν τον τρόπο υπερμόρια (self assembly). Συγκεκριμένα, το υδρογόνο της υποκατεστημένης μεθανόλης ενώνεται με το καρβονυλικό οξυγόνο ενός γειτονικού μορίου με την απόσταση O21-O1 να είναι 2.739(2) Å υπό τη συμμετρία (x-1, y, z). Στο Σχήμα 11.11.6 φαίνονται δύο σύμπλοκα ενωμένα μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου.



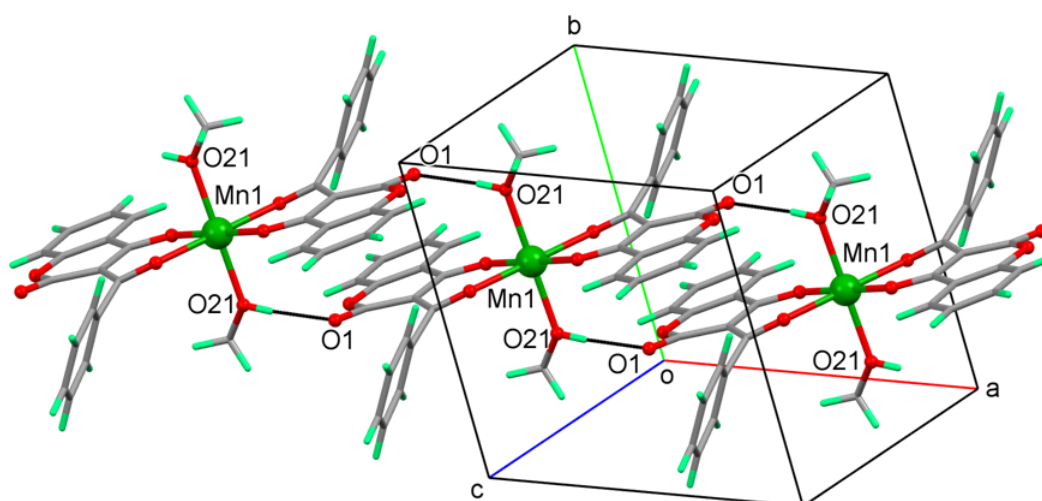
Σχήμα 11.11.6. Αυτοοργάνωση των ενώσεων συναρμογής της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης με Mn (50) σε υπερμοριακές αλυσίδες μέσω δεσμών υδρογόνου.

Αυτή η αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων οδηγεί στο σχηματισμό κορδελλων (ribbons) δηλαδή υπερμοριακών δομών που εκτείνονται παράλληλα στον άξονα a της μοναδιαίας κυψελίδας του κρυσταλλικού πλέγματος. Επιπλέον, παρατηρούνται CH-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων οι οποίες όμως δεν είναι ιδιαίτερα ισχυρές. Στο σχήμα 11.11.7 φαίνεται ένα κομμάτι της αλυσίδας που σχηματίζεται χάρη στους διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου.



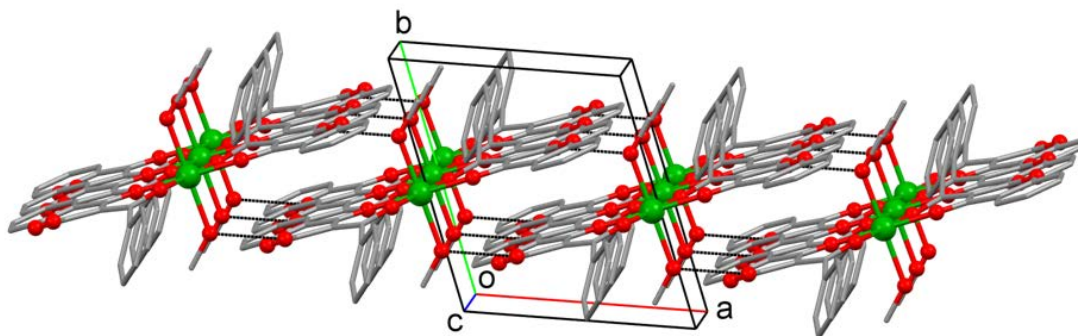
Σχήμα 11.11.7. Τμήμα της υπερμοριακής αλυσίδας που σχηματίζεται χάρη στους δεσμούς υδρογόνου ανάμεσα στο υδρογόνο της συμπλεγμένης μεθανόλης και το καρβονυλικό οξυγόνο γειτονικού μορίου. Οι δεσμοί υδρογόνου σημειώνονται με συμπαγή μαύρη γραμμή.

Στο ακόλουθο σχήμα φαίνεται το κομμάτι αλυσίδας των συμπλόκων ως προς την μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος. Σε κάθε κυψελίδα περιέχεται μια σύμπλοκη ένωση της 3-βενζούλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης με Mn (50). Η αλυσίδα εκτείνεται παράλληλα στον άξονα a της μοναδιαίας κυψελίδας.

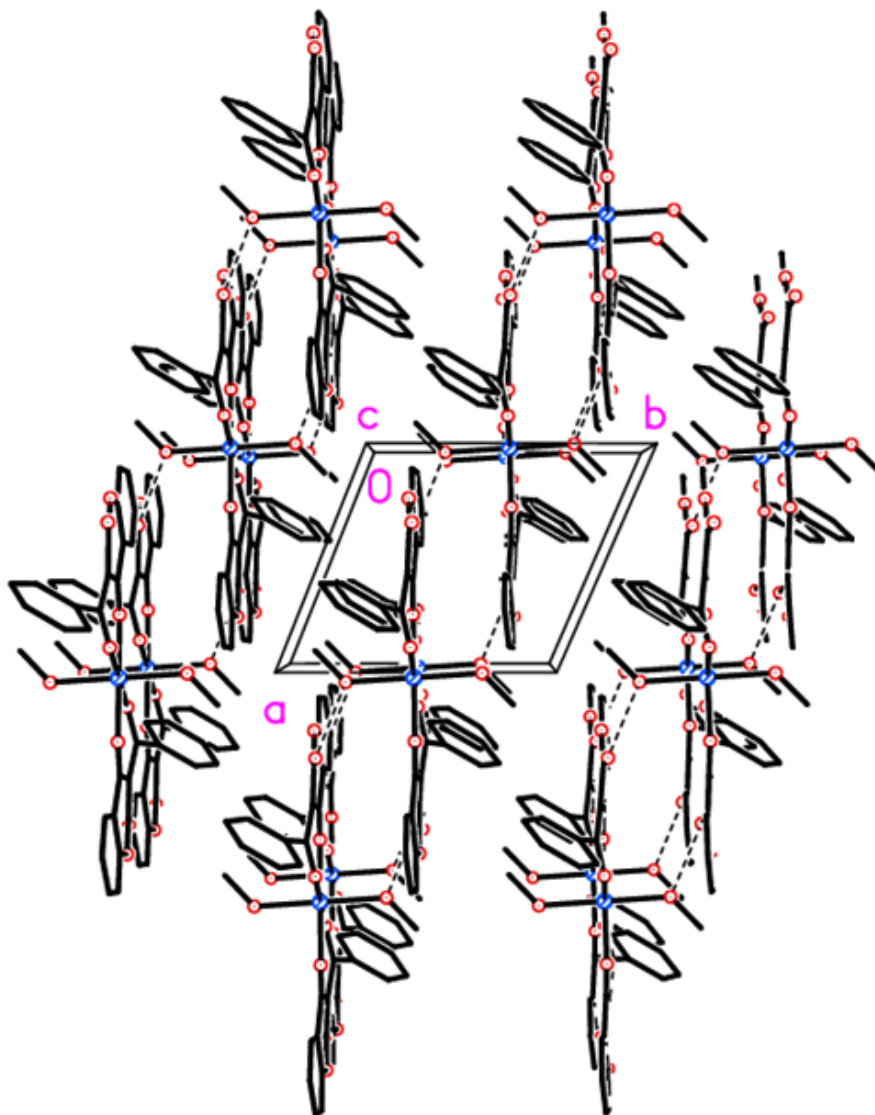


Σχήμα 11.11.8. Μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος σε τμήμα της μακρομοριακής αλυσίδας που σχηματίζουν μέσω διαμοριακών δεσμών υδρογόνου τα σύμπλοκα.

Στα σχήματα 11.11.9 και 11.11.10 φαίνεται ο τρόπος που αυτοοργανώνονται-προσανατολίζονται μεταξύ τους οι εν λόγω υπερμοριακές αλυσίδες σχηματίζοντας υπερμοριακές δομές (self assembly). Φαίνονται επιπλέον οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των ατόμων υδρογόνου της μεθανόλης και καρβονυλικού οξυγόνου γειτονικού μορίου.

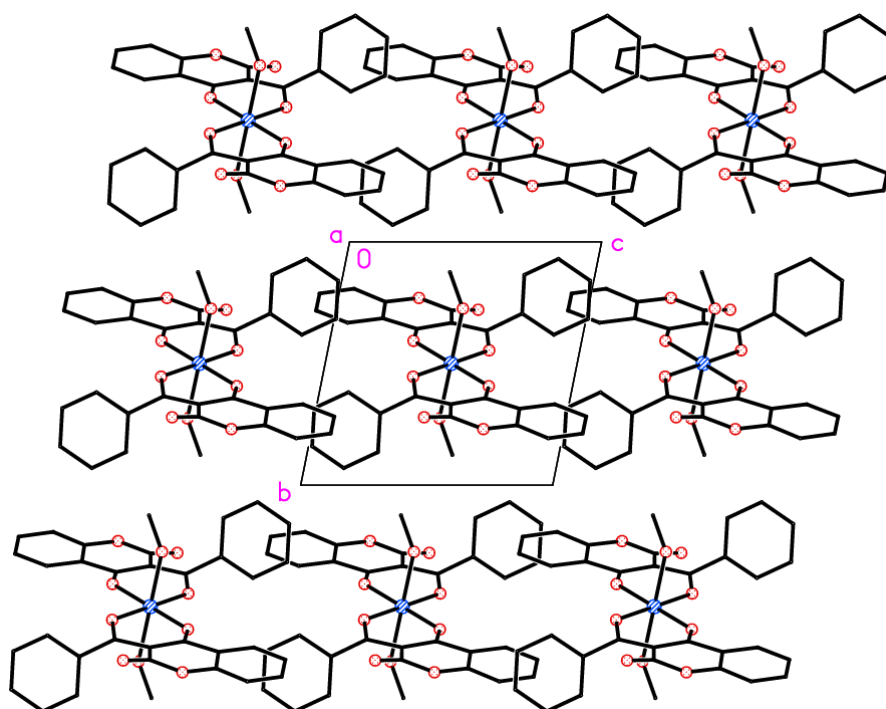


Σχήμα 11.11.9. Υπερμοριακές αλυσίδες παράλληλες στον άξονα a της μοναδιαίας κυψελίδας, έτσι όπως πακετάρονται – οργανώνονται μεταξύ τους στο κρυσταλλικό πλέγμα.



Σχήμα 11.11.10. Υπερμοριακές αλυσίδες ως προς το επίπεδο των αξόνων *a* και *b* της μοναδιαίας κυψελίδας δηλαδή κάθετα στους αξονικούς δεσμούς (με τα μόρια μεθανόλης) των συμπλόκων.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η διάταξη των μορίων στο κρυσταλλικό πλέγμα ως προς το επίπεδο που σχηματίζουν οι άξονες *b* και *c* της μοναδιαίας κυψελίδας.



Σχήμα 11.11.11. Αυτοοργάνωση των ενώσεων συναρμογής της 3-βενζούλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης με Mn (50) στο χώρο.

Στους πίνακες 11.11.4 και 11.11.5 παρατίθενται αντίστοιχα τα μήκη δεσμών και οι γωνίες που αυτοί σχηματίζουν μεταξύ τους.

Πίνακας 11.11.4. Μήκη δεσμών στο σύμπλοκο της 3-βενζούλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης με Mn.

Δεσμός	Μήκος (Å)	Δεσμός	Μήκος (Å)
Mn1—O3	2.1190 (15)	C4—C5	1.375 (4)
Mn1—O3 ⁱ	2.1190 (15)	C5—C6	1.386 (4)
Mn1—O4	2.1500 (15)	C6—C7	1.389 (4)
Mn1—O4 ⁱ	2.1500 (15)	C7—C8	1.468 (3)
Mn1—O21 ⁱ	2.1951 (17)	C8—C9	1.425 (3)
Mn1—O21	2.1951 (17)	C9—C10	1.446 (3)
O1—C1	1.220 (3)	C10—C11	1.486 (3)
C1—O2	1.372 (3)	C11—C12	1.366 (3)

C1—C9	1.450 (3)	C11—C16	1.408 (3)
O2—C2	1.375 (3)	C12—C13	1.392 (4)
C2—C3	1.384 (3)	C13—C14	1.393 (4)
C2—C7	1.388 (3)	C14—C15	1.378 (4)
O3—C8	1.263 (2)	C15—C16	1.386 (4)
C3—C4	1.372 (5)	O21—C21'	1.403 (14)
O4—C10	1.251 (2)	O21—C21	1.441 (19)

Πίνακας 11.11.5. Γωνίες των δεσμών του συμπλόκου της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυκουμαρίνης με Mn (50).

Δεσμός	Μοίρες (°)	Δεσμός	Μοίρες (°)
O3—Mn1—O3 ⁱ	180.0	C3—C4—C5	120.8 (3)
O3—Mn1—O4	79.88 (6)	C4—C5—C6	119.7 (3)
O3 ⁱ —Mn1—O4	100.12 (6)	C5—C6—C7	120.9 (3)
O3—Mn1—O4 ⁱ	100.12 (6)	C2—C7—C6	117.9 (2)
O3 ⁱ —Mn1—O4 ⁱ	79.88 (6)	C2—C7—C8	119.8 (2)
O4—Mn1—O4 ⁱ	180.0	C6—C7—C8	122.2 (2)
O3—Mn1—O21 ⁱ	87.35 (7)	O3—C8—C9	125.37 (19)
O3 ⁱ —Mn1—O21 ⁱ	92.65 (7)	O3—C8—C7	117.5 (2)
O4—Mn1—O21 ⁱ	91.24 (7)	C9—C8—C7	117.05 (18)
O4 ⁱ —Mn1—O21 ⁱ	88.76 (7)	C8—C9—C10	121.12 (17)
O3—Mn1—O21	92.65 (7)	C8—C9—C1	119.90 (19)
O3 ⁱ —Mn1—O21	87.35 (7)	C10—C9—C1	118.91 (19)
O4—Mn1—O21	88.75 (7)	O4—C10—C9	122.77 (19)
O4 ⁱ —Mn1—O21	91.24 (7)	O4—C10—C11	115.30 (19)
O21 ⁱ —Mn1—O21	180.0	C9—C10—C11	121.77 (18)
O1—C1—O2	113.92 (19)	C12—C11—C16	119.8 (2)
O1—C1—C9	126.9 (2)	C12—C11—C10	119.2 (2)
O2—C1—C9	119.1 (2)	C16—C11—C10	120.5 (2)
C1—O2—C2	121.61 (17)	C11—C12—C13	120.8 (2)
O2—C2—C3	116.9 (2)	C12—C13—C14	119.3 (3)

O2—C2—C7	121.5 (2)	C15—C14—C13	120.3 (3)
C3—C2—C7	121.6 (3)	C14—C15—C16	120.3 (3)
C8—O3—Mn1	133.86 (15)	C15—C16—C11	119.5 (3)
C4—C3—C2	119.1 (3)	C21'—O21—Mn1	126.7 (6)
C10—O4—Mn1	133.54 (15)	C21—O21—Mn1	130.0 (5)

Κώδικας συμμετρίας: (i) $-x, -y+1, -z+1$.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα γεωμετρικά δεδομένα των δεσμών υδρογόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης με Mn.

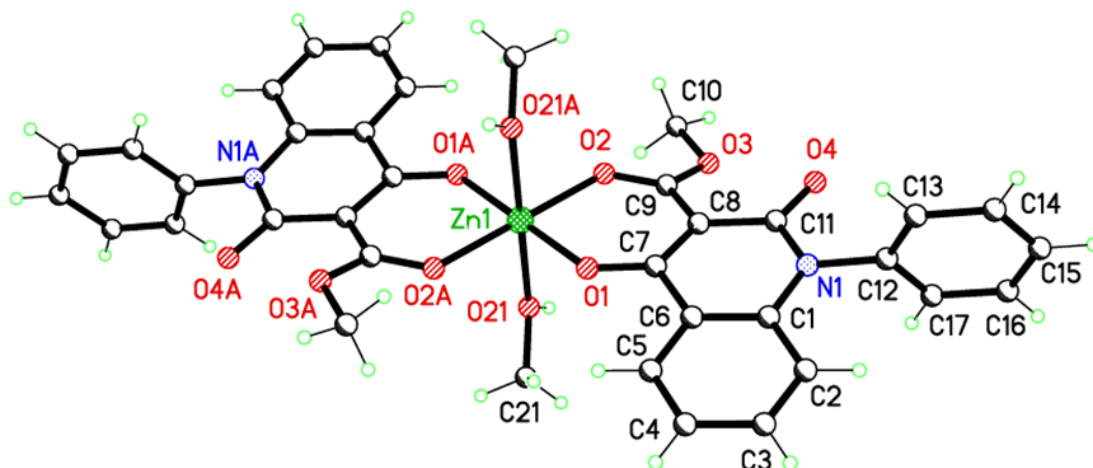
Πίνακας 11.11.7. Γωνίες(°) και μήκη δεσμών υδρογόνου(Å).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O21—H21 \cdots O1''	0.79 (4)	1.96 (4)	2.739 (2)	171 (4)

Κωδικός συμμετρίας: (ii) $x-1, y, z$.

Τα πλήρη στοιχεία και υπολογισμοί της κρυσταλλογραφικής ανάλυσης (συντεταγμένες, παράμετροι, κλπ) δίδονται σε πίνακες σε ειδικό παράρτημα.

11.12 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ ΤΗΣ Ν-ΦΑΙΝΥΛΟ -3-ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥΚΙΝΟΛΙΝΟΝΗΣ-2 ΜΕ Ζn (65)



Σχήμα 11.12.1. Δομή X-Ray του συμπλόκου της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Ζn (**65**) και αρίθμηση ατόμων.

Για να σχηματιστούν οι κρύσταλλοι του συμπλόκου της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 τα αντιδραστήρια παρασκευής του παρέμειναν διαλυμένα σε μεθανόλη υπο θέρμανση στους 55 °C χωρίς ανάδευση για δύο ημέρες, οπότε εμφανίστηκαν στα τοιχώματα της φιάλης σφαιρικές, για την ακρίβεια ωοειδείς δομές, αποτελούμενες από πολύ λεπτούς βελονοειδείς κρυστάλλους ενωμένους μεταξύ τους στο κέντρο και εκτεινόμενους προς τα έξω ακτινωτά. Το σύστημα παρέμεινε ως είχε για ακόμη τρεις ημέρες μέχρις ότου οι κρύσταλλοι να μην μεταβάλλονται πλέον σε μέγεθος και πλήθος, οπότε παρελήφθησαν.

Τα στοιχεία συλλέχθηκαν στους 150(2) Κ σε περιθλασίμετρο Bruker Apex II CCD με MoK α ακτινοβολία ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$). Η δομή αναλύθηκε με άμεσες μεθόδους (SIR2004)¹ και καθορίστηκε με βάση F² χρησιμοποιώντας όλες τις ανακλάσεις (SHELX2014)². Όλα τα άτομα εκτός του υδρογόνου προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας ανισοτροπικές ατομικές παραμέτρους αντικατάστασης. Τα άτομα υδρογόνου που βρίσκονται ενωμένα με άτομα

άνθρακα εισήχθησαν σε υπολογισμένες θέσεις με βάση υπολογιστικό μοντέλο.

Στον πίνακα 11.12.1 παρατίθενται τα κρυσταλλικά δεδομένα του συμπλόκου, ενώ τα δεδομένα συλλογής και βελτίωσης δομής παρατίθενται στους πίνακες 2 και 3 αντίστοιχα.

Πίνακας 11.12.1. Κρυσταλλικά δεδομένα του συμπλόκου της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Zn (**65**).

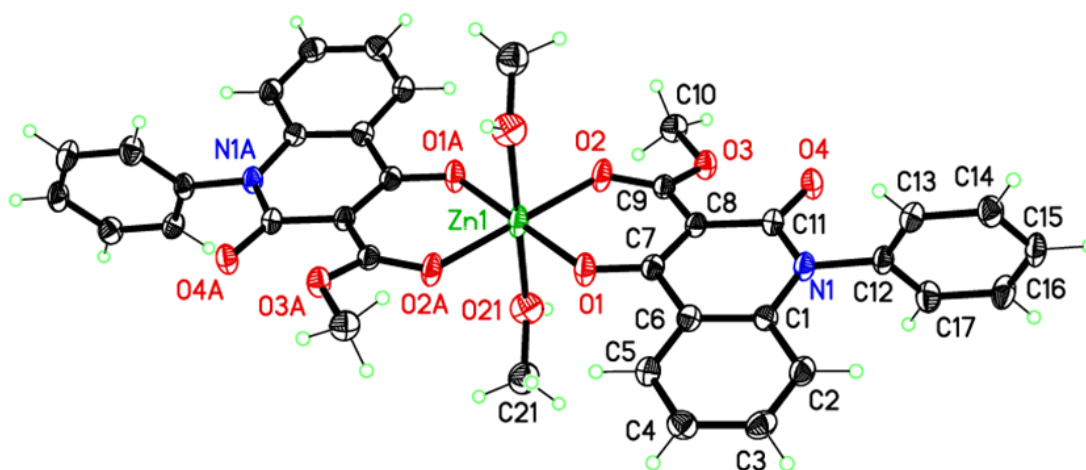
$C_{36}H_{32}N_2O_{10}Zn$	$Z = 1$
$M_r = 718.00$	$F(000) = 372$
Τρικλινές, $P\bar{1}$	$D_x = 1.509 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 7.9882 (17) \text{ \AA}$	Mo K_α radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$b = 8.5383 (18) \text{ \AA}$	Cell parameters from 1571 reflections
$c = 11.903 (3) \text{ \AA}$	$\theta = 2.4\text{--}22.8^\circ$
$\alpha = 87.523 (4)^\circ$	$\mu = 0.84 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 81.753 (4)^\circ$	$T = 150 \text{ K}$
$\gamma = 79.592 (4)^\circ$	Block, colourless
$V = 790.1 (3) \text{ \AA}^3$	$0.24 \times 0.17 \times 0.13 \text{ mm}$

Πίνακας 11.12.2. Συλλογή δεδομένων για την κρυσταλλογραφική ανάλυση του συμπλόκου της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Zn (**65**).

Περιθλασίμετρο Bruker APEX 2 CCD	2633 ανακλάσεις με $I > 2\sigma(I)$
ω rotation with narrow frames scans	$R_{\text{int}} = 0.050$
Διόρθωση απορρόφησης: multi-scan SADABS v2012/1, Sheldrick, G.M., (2012)	$\theta_{\text{max}} = 27.5^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 1.7^\circ$
$T_{\text{min}} = 0.659$, $T_{\text{max}} = 0.746$	$h = -10 \rightarrow 10$
Συλλεχθείσες ανακλάσεις: 9515	$k = -11 \rightarrow 11$
Αριθμός ανεξάρτητων ανακλάσεων: 3629	$l = -15 \rightarrow 15$

Πίνακας 11.12.3. Βελτιστοποίηση δομής του συμπλόκου της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Zn (**65**).

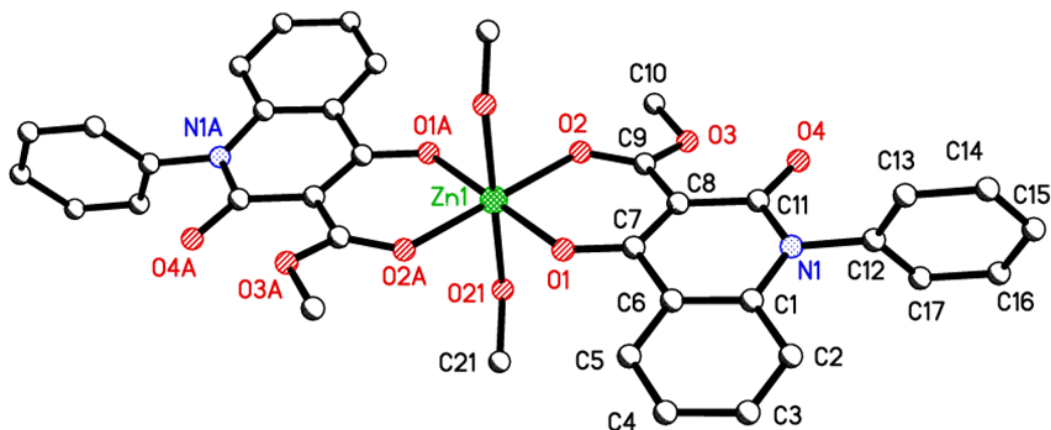
Βελτιστοποίηση σε βάση F^2	0 περιορισμοί
Πλήρης μήτρα ελαχίστων τετραγώνων	Hydrogen site location: mixed
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.045$	Τα άτομα του υδρογόνου επεξεργάστηκαν με μίγμα ανεξάρτητης και περιορισμένης ακτινοβολίας
$wR(F^2) = 0.095$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0317P)^2 + 0.2231P]$ όπου $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.04$	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
3629 ανακλάσεις	$\Delta>_{\max} = 0.33 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
228 παράμετροι	$\Delta>_{\min} = -0.47 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$



Σχήμα 11.12.2. Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Zn (**65**). Τα θερμικά ελλειψοειδή είναι σχεδιασμένα στο 50% του επιπέδου πιθανότητας.

Η κρυσταλλογραφική ανάλυση απεκάλυψε ότι το ιόν του ψευδαργύρου βρίσκεται σε ένα κέντρο συμμετρίας και βρίσκεται ενωμένο με δύο L^- ιόντα N-

φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 και δύο μόρια διαλύτη (μεθανόλης) σε *trans* θέσεις. Τα ιόντα (L^-) της κινολινόνης λειτουργούν ως δισχιδείς υποκαταστάτες και ενώνονται με το ιόν ψευδαργύρου μέσω δύο ατόμων οξυγόνου που είναι οι δότες ηλεκτρονίων, σχηματίζοντας έτσι εξαμελείς χηλικούς δακτυλίους.



Σχήμα 11.12.3. Δομή του συμπλόκου της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Zn (65). Οι δεσμοί του ιόντος Zn1 με τα O1, O2, O1A, O2A σχηματίζουν ένα επίπεδο αποτελώντας τους ισημερινούς υποκαταστάτες του οκταεδρικού συμπλόκου ενώ οι δεσμοί του Zn1 με τα O21 και O21A είναι οι αξονικοί υποκαταστάτες, εκτείνονται πάνω και κάτω κάθετα στο επίπεδο.

Οι ισημερινοί δεσμοί Zn1—O1, Zn1—O1ⁱ, Zn1—O2, Zn1—O2ⁱ έχουν μήκη 1.9769 (17) Å, 1.9770 (17) Å, 2.0412 (17) Å, 2.0412 (17) Å αντίστοιχα. Ανά δύο είναι ίσοι (Zn1—O1, Zn1—O1ⁱ και Zn1—O2, Zn1—O2ⁱ) αλλά διαφέρουν φυσικά σε μήκος δηλαδή σε ισχύ οι δεσμοί του μετάλλου με τα O1 και O2 των υποκαταστατών δεδομένης της διαφορετικής ισχύος και ηλεκτρονικής πυκνότητας των δεσμών C7—O1 και C9—O2 και άρα της διαφορετικής δυνατότητας εκχώρησης ηλεκτρονίων στο μέταλλο για να σχηματιστούν οι δεσμοί Zn1—O1 και Zn1—O2. Οι δεσμοί Zn—O21 και Zn—O21A είναι οι αξονικοί δεσμοί της οκταεδρικής δομής του συμπλόκου και είναι επιμηκέστεροι των ισημερινών, με μήκος 2.195 (2) Å έκαστος κάτι αναμενόμενο για την οκταεδρική δομή. Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται συνολικά τα μήκη όλοι οι δεσμοί του συμπλόκου.

Πίνακας 11.12.4. Μήκη (Å) δεσμών του συμπλόκου της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με το Zn (65).

Δεσμός	Μήκος(Å)	Δεσμός	Μήκος(Å)
Zn1—O1	1.9769 (17)	C8—C9	1.454 (3)
Zn1—O1 ⁱ	1.9770 (17)	C8—C11	1.464 (3)
Zn1—O2	2.0412 (17)	C9—O2	1.242 (3)
Zn1—O2 ⁱ	2.0412 (17)	C9—O3	1.333 (3)
Zn1—O21	2.195 (2)	O3—C10	1.445 (3)
Zn1—O21 ⁱ	2.195 (2)	C11—O4	1.238 (3)
O1—C7	1.273 (3)	C11—N1	1.390 (3)
C1—C6	1.399 (3)	N1—C12	1.459 (3)
C1—C2	1.401 (3)	C12—C17	1.376 (3)
C1—N1	1.401 (3)	C12—C13	1.378 (3)
C2—C3	1.376 (3)	C13—C14	1.393 (3)
C3—C4	1.391 (4)	C14—C15	1.376 (4)
C4—C5	1.373 (3)	C15—C16	1.381 (4)
C5—C6	1.403 (3)	C16—C17	1.388 (3)
C6—C7	1.467 (3)	O21—C21	1.428 (3)
C7—C8	1.418 (3)		

Στον πίνακα που ακολουθεί δίδονται όλες οι γωνίες των δεσμών του συμπλόκου.

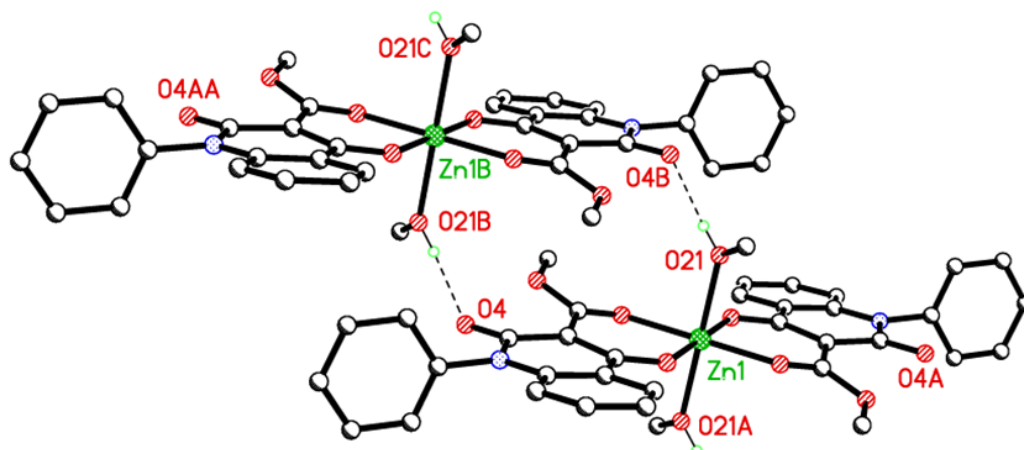
Πίνακας 11.12.5. Γωνίες (°) των δεσμών της σύμπλοκης ένωσης της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με το Zn (65).

Δεσμός	Γωνία(°)	Δεσμός	Γωνία(°)
O1—Zn1—O1 ⁱ	180.0	O1—C7—C8	126.3 (2)
O1—Zn1—O2	86.95 (7)	O1—C7—C6	115.7 (2)
O1 ⁱ —Zn1—O2	93.05 (7)	C8—C7—C6	117.9 (2)
O1—Zn1—O2 ⁱ	93.05 (7)	C7—C8—C9	119.8 (2)
O1 ⁱ —Zn1—O2 ⁱ	86.95 (7)	C7—C8—C11	120.6 (2)

O2—Zn1—O2 ⁱ	180.0	C9—C8—C11	119.6 (2)
O1—Zn1—O21	89.24 (8)	O2—C9—O3	117.7 (2)
O1 ⁱ —Zn1—O21	90.76 (8)	O2—C9—C8	125.6 (2)
O2—Zn1—O21	92.09 (7)	O3—C9—C8	116.7 (2)
O2 ⁱ —Zn1—O21	87.91 (7)	C9—O2—Zn1	129.02 (17)
O1—Zn1—O21 ⁱ	90.76 (8)	C9—O3—C10	115.72 (18)
O1 ⁱ —Zn1—O21 ⁱ	89.24 (8)	O4—C11—N1	117.8 (2)
O2—Zn1—O21 ⁱ	87.91 (7)	O4—C11—C8	125.0 (2)
O2 ⁱ —Zn1—O21 ⁱ	92.09 (7)	N1—C11—C8	117.1 (2)
O21—Zn1—O21 ⁱ	180.0	C11—N1—C1	124.06 (19)
C7—O1—Zn1	130.65 (16)	C11—N1—C12	117.26 (19)
C6—C1—C2	119.7 (2)	C1—N1—C12	118.7 (2)
C6—C1—N1	118.7 (2)	C17—C12—C13	120.9 (2)
C2—C1—N1	121.6 (2)	C17—C12—N1	120.0 (2)
C3—C2—C1	119.9 (2)	C13—C12—N1	119.1 (2)
C2—C3—C4	120.9 (2)	C12—C13—C14	119.5 (2)
C5—C4—C3	119.5 (2)	C15—C14—C13	119.8 (2)
C4—C5—C6	121.0 (2)	C14—C15—C16	120.2 (2)
C1—C6—C5	119.0 (2)	C15—C16—C17	120.2 (2)
C1—C6—C7	120.7 (2)	C12—C17—C16	119.4 (2)
C5—C6—C7	120.2 (2)	C21—O21—Zn1	122.25 (16)

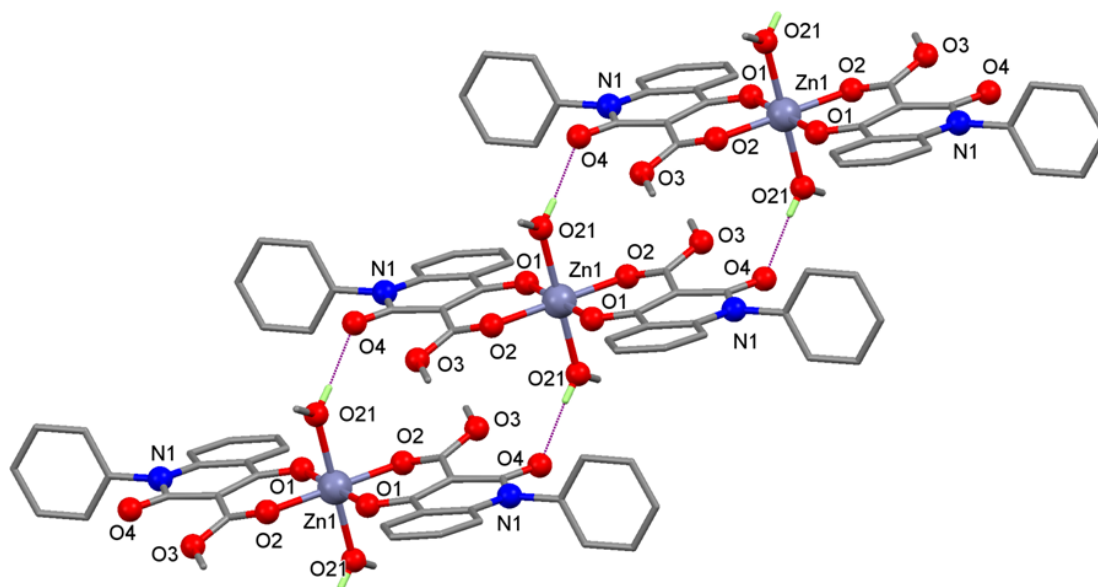
Symmetry code: (i) -x+1, -y+1, -z+1.

Κάθε μεθανολικός υποκαταστάτης ενώνεται με δεσμούς υδρογόνου με την ελεύθερη καρβονυλική ομάδα ενός γειτονικού μορίου (O21 – O4, 2.733(3)Å υπό τη συμμετρία -x, -y+1, -z+1) και αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα μόρια να ενώνονται και να σχηματίζονται υπερμοριακές δομές ribbons (κορδέλες) παράλληλες στον άξονα a της μοναδιαίας κυψελίδας του κρυσταλλικού πλέγματος. Στο ακόλουθο σχήμα φαίνονται οι διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου μεταξύ δύο συμπλόκων.



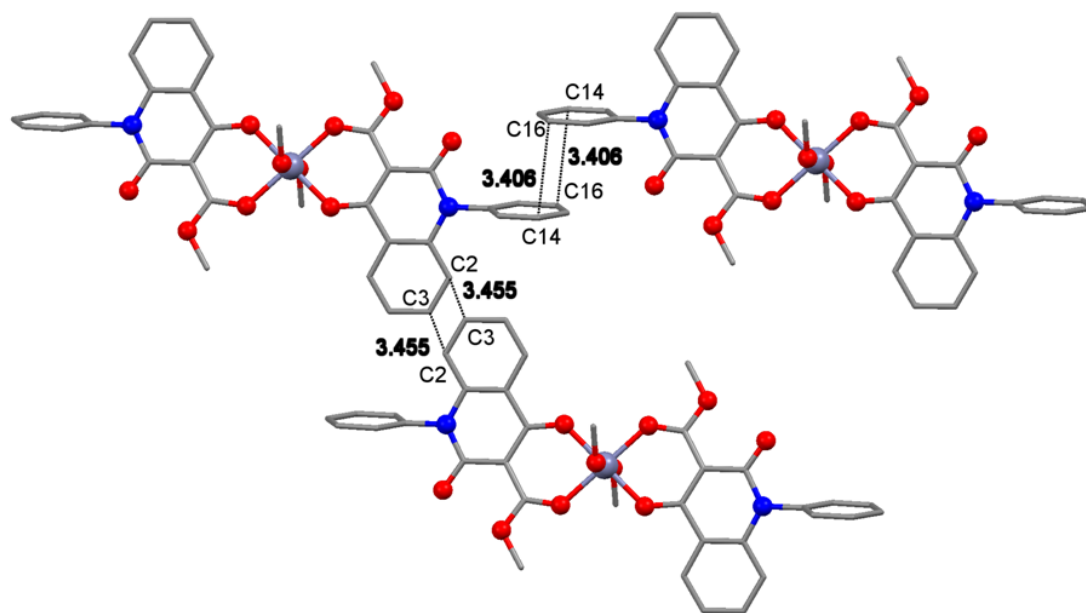
Σχήμα 11.12.4. Διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου μεταξύ ενός πρωτονίου μεθανολικού υποκαταστάτη και ελεύθερης καρβονυλικής ομάδας γειτονικού μορίου που οδηγούν στο σχηματισμό υπερμοριακών δομών (ribbons).

Στο ακόλουθο σχήμα φαίνεται ένα τμήμα της υπερμοριακής αλυσίδας των συμπλόκων ως αποτέλεσμα των διαμοριακών δεσμών υδρογόνου. Η δομή είναι τέτοια ώστε να θυμίζει σκαλοπάτια ή πτυχωτό επίπεδο.



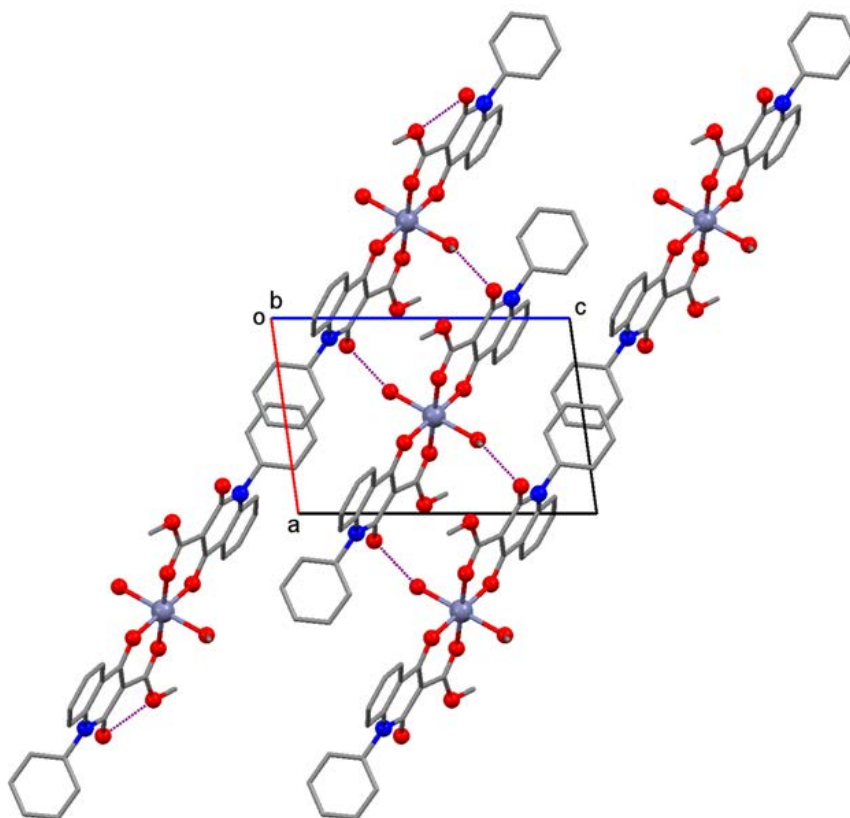
Σχήμα 11.12.5. Τμήμα της υπερμοριακής αλυσίδας των συμπλόκων. Η δομή μοιάζει με σκαλοπάτια ή με πτυχωτό επίπεδο.

Οι κορδέλες αυτές παρουσιάζουν επιπλέον αλληλεπίδραση π-π stacking κατά μήκος του άξονα b. Στο ακόλουθο σχήμα φαίνονται αυτές οι αλληλεπιδράσεις ενώ σημειώνονται και οι διαμοριακές αποστάσεις που τις αφορούν.



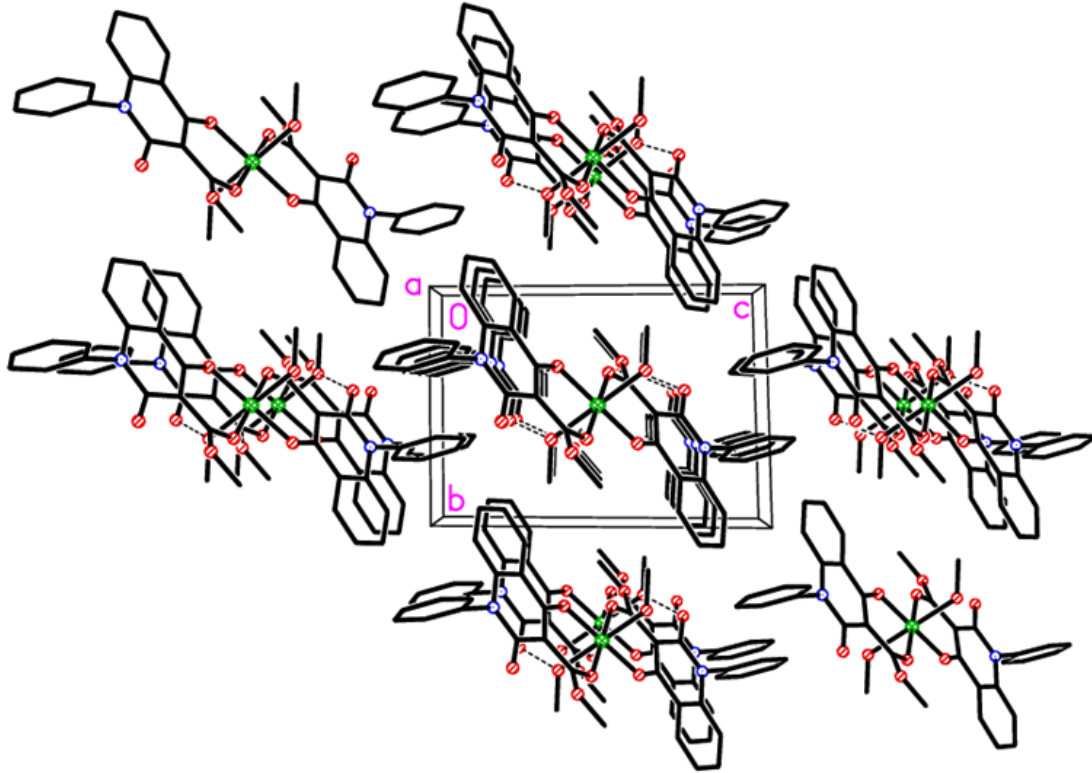
Σχήμα 6. π-π stacking μεταξύ των μορίων των υποκαταστατών του συμπλόκου. Σημειώνονται οι διατομικές αποστάσεις που αφορούν τις π-αλληλεπιδράσεις.

Η εκδήλωση αρχικά των δεσμών υδρογόνου προς σχηματισμό υπερμοριακών αλυσίδων και στη συνέχεια αυτών των π-π αλληλεπιδράσεων έχει ως συνέπεια την χωροθέτηση, τοποθέτηση των μορίων- αλυσίδων στο κρυσταλλικό πλέγμα σε συγκεκριμένες θέσεις (self assembly). Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνεται η μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος από το επίπεδο που σχηματίζουν οι άξονες a και c. Το κέντρο της μοναδιαίας κυψελίδας καταλαμβάνει ιόν ψευδαργύρου και είναι εμφανείς οι δεσμοί υδρογόνου των πρωτονίων των μεθανολικών υποκαταστατών με την ελεύθερη καρβονυλική ομάδα γειτονικού μορίου που έχουν ως συνέπεια το σχηματισμό αλυσίδων. Τμήμα μιας τέτοιας αλυσίδας φαίνεται στο σχήμα να εκτείνεται παράλληλα στον άξονα a της μοναδιαίας κυψελίδας.



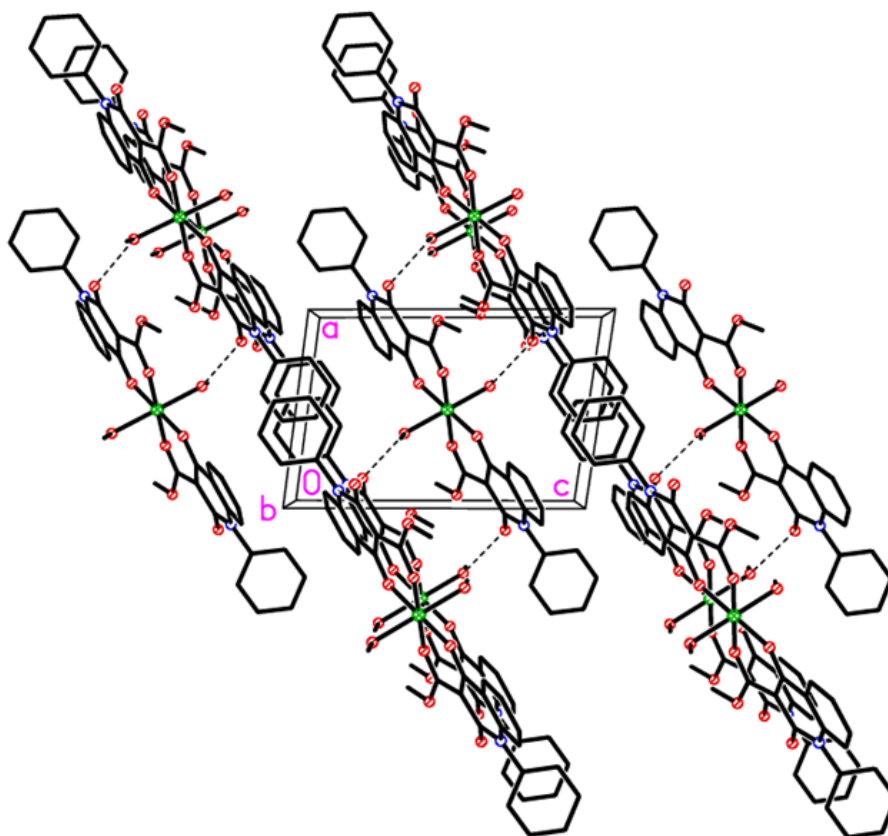
Σχήμα 11.12.7. Η μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος. Τμήμα της υπερμοριακής αλυσίδας παράλληλα προς τον άξονα a.

Τα μόρια πακετάρονται στο κρυσταλλικό πλέγμα κατά τέτοιο τρόπο ώστε τα επίπεδα που σχηματίζονται από τους συμπτυγμένους δακτυλίους να είναι παράλληλα, ενώ το ίδιο ισχύει και για τα επίπεδα που ορίζονται από τα φαινύλια που είναι ενωμένα με τα άτομα αζώτου N1 των κινολινών. Στο σχήμα 11.12.6 φαίνεται η μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος όπου φαίνεται ο τρόπος που διευθετούνται τα μόρια στο χώρο σε σχέση με αυτήν και μεταξύ τους.



Σχήμα 11.12.8. Η μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος. Εγκάρσια τομή των αλυσίδων.

Ο τρόπος με τον οποίο τοποθετούνται οι υπερμοριακές αλυσίδες στο χώρο μεταξύ τους (self assembly) και ως προς την μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος είναι εμφανέστερος στο ακόλουθο σχήμα όπου φαίνονται κατά μήκος τους τμήματα των υπερμοριακών αλυσίδων.



Σχήμα 11.12.9. Τμήματα των υπερμοριακών αλυσίδων στο κρυσταλλικό πλέγμα του συμπλόκου της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με το Zn (65).

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται τα δεδομένα που αφορούν στους δεσμούς υδρογόνου.

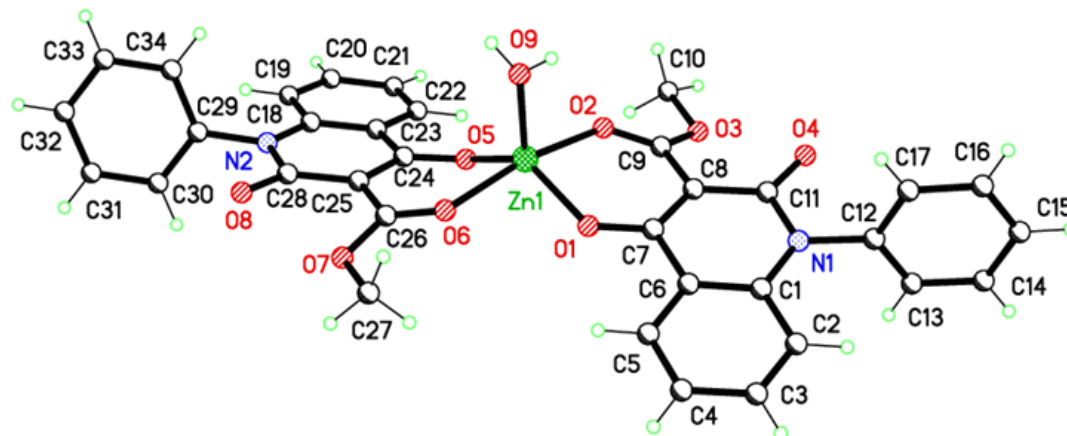
Πίνακας 11.12.6. Γωνίες(°) και μήκη(Å) δεσμών υδρογόνου

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$O21-H21\cdots O4^{ii}$	0.81 (3)	1.93 (3)	2.733 (3)	176 (3)

Symmetry code: (ii) $-x, -y+1, -z+1$.

Τα πλήρη στοιχεία και υπολογισμοί της κρυσταλλογραφικής ανάλυσης (συντεταγμένες, παράμετροι κλπ) αναφέρονται σε πίνακες σε ειδικό παράρτημα.

11.13 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ ΤΗΣ Ν-ΦΑΙΝΥΛΟ -3-ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥΚΙΝΟΛΙΝΟΝΗΣ-2 ΜΕ Ζn (66)



Σχήμα 11.13.1. Δομή X-Ray του συμπλόκου της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολιόνης-2 με Ζn (**66**) και αρίθμηση ατόμων.

Στο προηγούμενο κεφάλαιο, παρουσιάστηκε η κρυσταλλογραφική ανάλυση του συμπλόκου της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολιόνης-2 με Ζn με ανακρυστάλωσή του με μεθανόλη. Σε αυτό το κεφάλαιο μελετάται η κρυσταλλογραφική ανάλυση του ίδιου συμπλόκου, το οποίο ανακρυσταλλωμένο σε διαφορετικό σύστημα διαλύτων (ακετονιτρίλιο και αιθέρα αντί μεθανόλης) οδήγησε σε κρυσταλλική μορφή εντελώς διαφορετικής γεωμετρίας. Με ότι αυτό μπορεί να συνεπάγεται για τις ιδιότητες και χρήσης αυτού αυτού ως φαρμακευτική ένωση ή ως υλικού. Δεν είναι όμως αυτό και τόσο παράξενο, δεδομένου ότι εμείς μπορεί από την σκοπιά μας να δίνουμε περισσότερη έμφαση στη δομή του οργανικού μορίου που έχει παρασκευαστεί και που αποτελεί τον υποκαταστάτη του συμπλόκου, όμως και ο διαλύτης που χρησιμοποιείται δεν παύει και εκείνος να είναι ένας υποκαταστάτης με συγκεκριμένα ηλεκτρονικά νέφη, συγκεκριμένη ηλεκτραρνητικότητα, συγκεκριμένη στερεοχημεία και άρα συγκεκριμένες τάσεις- συμπεριφορά στην σύμπλεξη που εντέλει μπορεί να οδηγήσουν σε

διαφοροποίηση της γεωμετρίας του συμπλόκου. Και παρόλο που όλα αυτά συμβαίνουν σε στερεά φάση στην περίπτωση που μια τέτοια ένωση πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ως φάρμακο –κάτι που σημαίνει εφαρμογή υποστρώματος φαρμάκου (κλειδαριάς- κλειδιού) ο διαλύτης μέσα στον οποίο βρίσκεται, δημιουργείται, ανακρυσταλλώνεται ή παραμένει πριν τη χορήγησή του το φάρμακο (δηλαδή η δραστική ουσία του φαρμάκου) θα πρέπει να παίζει σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση της γεωμετρίας της φαρμακευτικής ένωσης και άρα στην αποτελεσματικότητά της που έχει να κάνει με τη δυνατότητα της σύνδεσης με το υπόστρωμα ή μη. Εξάλλου, στην υγρή φάση επίσης θα είναι υπαρκτές οι διαφορετικές ιδιότητες του διαλύτη που χρησιμοποιείται ως υποκαταστάτης. Άρα επιλέγοντας κατάλληλο διαλύτη για να παρασκευάσουμε ή για να ανακρυσταλλώσουμε μια τέτοια σύμπλοκη ένωση, ενδεχομένως να διαφοροποιούμε σύμφωνα πάντα με τις δυνατότητες της ένωσης τη γεωμετρία της και να επιρρεάζουμε κατά το δοκούν τη δραστηριότητα και αποτελεσματικότητα της ως φάρμακο.

Από την άλλη πλευρά, οι σύμπλοκες αυτές ενώσεις λόγω της υπεμοριακής δομής που έχουν πολλές φορές προτιμώνται και χρησιμοποιούνται ως υλικά (MOFS, OLEDS). Διαφορετική γεωμετρική δομή (πέρα από την μοριακή δομή των υποκαταστατών που έχουν επιλεγεί για σύμπλεξη που παραμένει ίδια) σημαίνει διαφορετική χωροταξική δομή της αλυσίδας που σχηματίζεται, διαφορετικές δυνατότητες για σχηματισμό δεσμών υδρογόνου ενδεχομένως (κάτι τόσο σημαντικό που κάνει σημαντική διαφορά, αν λάβει κανείς υπόψη του ότι η ζωή υπάρχει με τη μορφή που ξέρουμε σήμερα χάρη στους δεσμούς υδρογόνου στις πρωτεΐνες του DNA), διαφορετικές αποστάσεις ατόμων, διαμοριακές αποστάσεις, αποστάσεις μεταξύ των υπερμοριακών αλυσίδων και άλλων χαρακτηριστικών που όλα τους έχουν αντίκτυπο στις μακροσκοπικές ιδιότητες του υλικού, όπως αντοχή σε μηχανική πίεση, υψηλές θερμοκρασίες, ελαστικότητα, ικανότητα να σπάει εύκολα ή δύσκολα και τρόπος που συμβαίνει αυτό και πολλές άλλες ιδιότητες που επιρρεάζουν και καθορίζουν τη χρήση του υλικού.

Οι κρύσταλλοι προέκυψαν σε διάλυμα ακετονιτριλίου με διαβίβαση ατμών αιθέρα. Τα στοιχεία συλλέχθηκαν στους 150(2) K σε περιθλασίμετρο Bruker Apex II CCD με MoK α ακτινοβολία ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$). Η δομή αναλύθηκε με intrinsic phasing και καθορίστηκε με βάση F² χρησιμοποιώντας όλες τις ανακλάσεις. Όλα τα άτομα εκτός του υδρογόνου προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας ανισοτροπικές ατομικές παραμέτρους αντικατάστασης. Τα άτομα του υδρογόνου του μορίου του νερού εντοπίστηκαν μέσω διαφορικών χαρτών και καθορίστηκαν με γεωμετρικούς περιορισμούς (geometric restraints). Τα κρυσταλλικά δεδομένα, τα δεδομένα συλλογής και βελτιστοποίησης δομής παρατίθενται στους πίνακες 11.13.1, 11.13.2 και 11.13.3.

Πίνακας 11.13.1. Κρυσταλλικά δεδομένα για το σύμπλοκο της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με το Zn (**66**).

Μοριακός τύπος	C ₃₄ H ₂₆ N ₂ O ₉ Zn
Mr	671.94
Κρυσταλλικό σύστημα, ομάδα(συμμετρίας) σημείου	Μονοκλινές, C2/c
Θερμοκρασία (K)	150
α , b , c (Å)	20.3732 (12), 12.8805 (8), 24.5372 (14)
β (°)	98.041 (1)
V (Å ³)	6375.7 (7)
Z	8
Ακτινοβολία	Mo K α
M (mm ⁻¹)	0.83
Μέγεθος κρυστάλλου	0.27 × 0.22 × 0.05

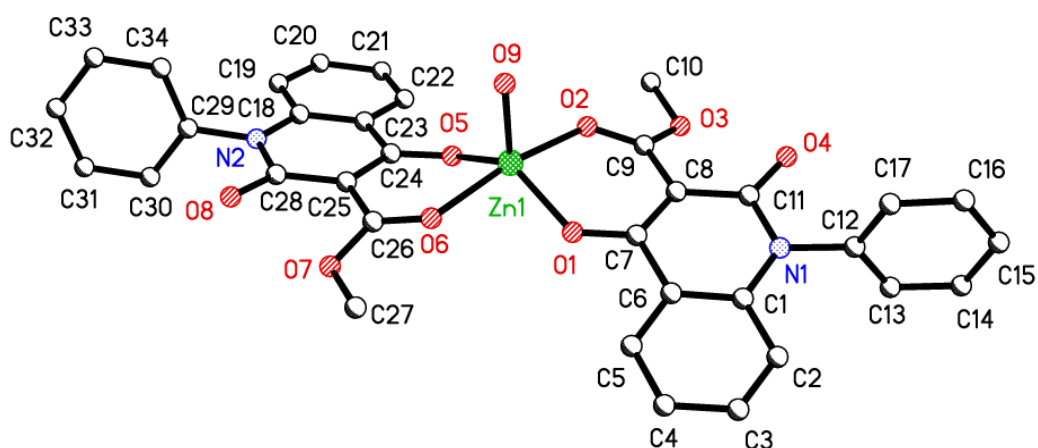
Πίνακας 11.13.2. Συλλογή δεδομένων

Περιθλασίμετρο	Bruker APEX 2 CCD diffractometer
Διόρθωση απορρόφησης	Multi-scan

	SADABS v2012/1, Sheldrick, G.M., (2012)
T_{\min}, T_{\max}	0.669, 0.746
Αριθμός μετρημένων, ανεξάρτητων και observed ανακλάσεων [$I > 2\sigma(I)$]	27346, 6261, 4664
R_{int}	0.043
$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ (\AA^{-1})	0.617

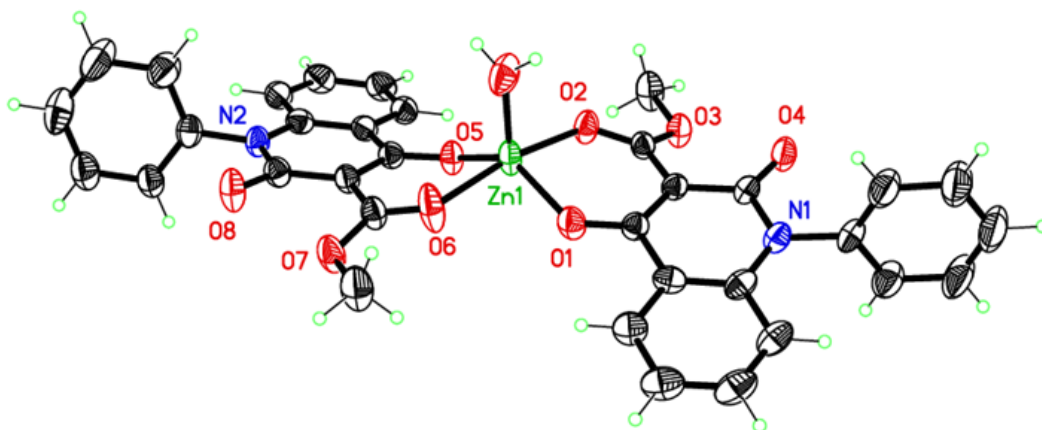
Πίνακας 11.13.3. Βελτιστοποίηση δομής.

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.041, 0.113, 1.02
Αριθμός ανακλάσεων	6261
Αριθμός παραμέτρων	423
Αριθμός περιορισμών	5
Επεξεργασία υδρογονοατόμων	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ ($e \text{\AA}^{-3}$)	0.82, -0.48



Σχήμα 11.13.2. Δομή X-Ray του συμπλόκου της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Zn (**66**) και αρίθμηση ατόμων.

Η κρυσταλλογραφική ανάλυση αποκάλυψε ότι το ιόν Zn σχηματίζει πέντε δεσμούς, όντας ενωμένο με δύο αποπρωτονιωμένα L^- ιόντα υποκαταστάτη μέσω των καρβονυλικών οξυγόνων που λειτουργούν ως δότες και με ένα μόριο νερού. Στο ακόλουθο σχήμα φαίνεται η κρυσταλλική δομή του συμπλόκου. Το ιόν Zn βρίσκεται στο κέντρο της δομής, αριστερά και δεξιά τα δύο μόρια οργανικού υποκαταστάτη ενωμένα με το ιόν Zn μέσω των εστερικών οξυγόνων των καρβονυλίων O2 και O6 και των ατόμων O του υδροξυλίου του υποκαταστάτη (που τώρα έχει χάσει το πρωτόνιο του και έχει μετατραπεί σε ιόν L^- ενώ προς τα επάνω εκτείνεται ο δεσμός του Zn με το οξυγόνο του μορίου του νερού που αποτελεί τον τρίτο υποκαταστάτη του συμπλόκου και πεμπτο δεσμό του ιόντος του μετάλλου.



Σχήμα 11.13.3. Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Zn (**66**). Τα θερμικά ελλειψοειδή έχουν σχεδιαστεί στο 50% του επιπέδου πιθανότητας.

Η γεωμετρία του μεταλλικού ιόντος σε αυτό το σύμπλοκο θα μπορούσε να περιγραφεί ως τριγωνική πυραμίδα με τα εστερικά καρβονύλια- δότες να σχηματίζουν τους αξονικούς δεσμούς. Η τιμή τ , δείκτης που προσδιορίζει την γεωμετρία είναι 0.57, τιμή ενδιάμεση της τριγωνικής πυραμίδας και της τετραγωνικής πυραμίδας, ωστόσο, οι δεσμοί Zn-O με τα εστερικά άτομα οξυγόνου (2.0728 (18) Å και 2.095 (2) Å για τα O2 και O6 αντίστοιχα) είναι εντυπωσιακά μεγαλύτεροι από εκείνους στο τριγωνικό επίπεδο (1.9425 (19),

1.9567 (18) και 1.939 (2) για τα O1, O5 και το O9 του μορίου του νερού, αντίστοιχα). Το μόριο νερού που είναι ενωμένο με το ιόν Zn είναι ενωμένο με δύο επιπλέον μόρια οργανικού υποκαταστάτη μέσω δεσμών υδρογόνου. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συνολικά τα μήκη όλων των δεσμών.

Πίνακας 11.13.1. Μήκη [Å] δεσμών της σύμπλοκης ένωσης της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με το Zn(66).

Δεσμός	Μήκος [Å]	Δεσμός	Μήκος [Å]
Zn1—O9	1.939 (2)	C15—C16	1.381 (5)
Zn1—O1	1.9425 (19)	C16—C17	1.386 (5)
Zn1—O5	1.9567 (18)	O5—C24	1.272 (3)
Zn1—O2	2.0728 (18)	O6—C26	1.220 (3)
Zn1—O6	2.095 (2)	N2—C18	1.398 (3)
O1—C7	1.269 (3)	N2—C28	1.406 (3)
O2—C9	1.229 (3)	N2—C29	1.448 (3)
N1—C11	1.393 (3)	C18—C23	1.397 (4)
N1—C1	1.395 (3)	C18—C19	1.406 (4)
N1—C12	1.452 (3)	C19—C20	1.381 (4)
C1—C6	1.390 (4)	C20—C21	1.386 (4)
C1—C2	1.413 (4)	C21—C22	1.377 (4)
C2—C3	1.365 (4)	C22—C23	1.406 (4)
C3—C4	1.386 (5)	C23—C24	1.468 (3)
C4—C5	1.384 (4)	C24—C25	1.411 (4)
C5—C6	1.402 (4)	C25—C28	1.444 (4)
C6—C7	1.470 (4)	C25—C26	1.466 (4)
C7—C8	1.408 (3)	C26—O7	1.321 (3)
C8—C11	1.456 (3)	O7—C27	1.458 (3)
C8—C9	1.460 (3)	C28—O8	1.238 (3)
C9—O3	1.328 (3)	C29—C34	1.376 (4)
O3—C10	1.453 (3)	C29—C30	1.379 (4)
C11—O4	1.234 (3)	C30—C31	1.393 (4)

C12—C17	1.379 (4)	C31—C32	1.373 (5)
C12—C13	1.383 (4)	C32—C33	1.385 (5)
C13—C14	1.387 (5)	C33—C34	1.392 (5)
C14—C15	1.381 (5)		

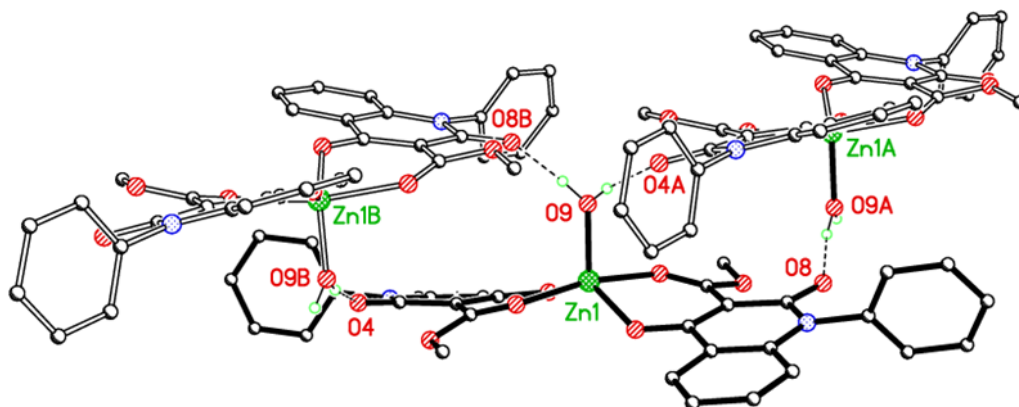
Οι γωνίες που σχηματίζουν μεταξύ τους οι δεσμοί του συμπλόκου της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με το Ζη (66) φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 11.13.2. Γωνίες [°] των δεσμών της σύμπλοκης ένωσης της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με το Ζη (66).

Δεσμός	Γωνία [°]	Δεσμός	Γωνία [°]
O9—Zn1—O1	112.81 (9)	C12—C13—C14	119.2 (3)
O9—Zn1—O5	112.86 (8)	C15—C14—C13	120.2 (3)
O1—Zn1—O5	134.26 (8)	C16—C15—C14	120.4 (3)
O9—Zn1—O2	95.42 (9)	C15—C16—C17	119.5 (3)
O1—Zn1—O2	86.77 (7)	C12—C17—C16	120.1 (3)
O5—Zn1—O2	91.41 (7)	C24—O5—Zn1	127.75 (16)
O9—Zn1—O6	95.86 (11)	C26—O6—Zn1	128.12 (18)
O1—Zn1—O6	88.16 (8)	C18—N2—C28	123.0 (2)
O5—Zn1—O6	84.91 (8)	C18—N2—C29	120.3 (2)
O2—Zn1—O6	168.69 (9)	C28—N2—C29	116.7 (2)
C7—O1—Zn1	130.77 (17)	C23—C18—N2	119.1 (2)
C9—O2—Zn1	127.77 (17)	C23—C18—C19	119.4 (2)
C11—N1—C1	123.1 (2)	N2—C18—C19	121.5 (2)
C11—N1—C12	116.4 (2)	C20—C19—C18	119.8 (3)
C1—N1—C12	120.4 (2)	C19—C20—C21	121.3 (3)
C6—C1—N1	119.4 (2)	C22—C21—C20	119.2 (3)
C6—C1—C2	119.6 (3)	C21—C22—C23	121.0 (3)
N1—C1—C2	121.0 (3)	C18—C23—C22	119.3 (2)

C3—C2—C1	119.3 (3)	C18—C23—C24	120.9 (2)
C2—C3—C4	121.8 (3)	C22—C23—C24	119.8 (2)
C5—C4—C3	119.4 (3)	O5—C24—C25	126.3 (2)
C4—C5—C6	120.2 (3)	O5—C24—C23	115.9 (2)
C1—C6—C5	119.7 (2)	C25—C24—C23	117.8 (2)
C1—C6—C7	120.8 (2)	C24—C25—C28	121.2 (2)
C5—C6—C7	119.5 (2)	C24—C25—C26	118.4 (2)
O1—C7—C8	126.1 (2)	C28—C25—C26	120.5 (2)
O1—C7—C6	116.4 (2)	O6—C26—O7	118.7 (2)
C8—C7—C6	117.5 (2)	O6—C26—C25	125.4 (2)
C7—C8—C11	120.8 (2)	O7—C26—C25	115.9 (2)
C7—C8—C9	119.3 (2)	C26—O7—C27	116.2 (2)
C11—C8—C9	119.9 (2)	O8—C28—N2	116.4 (2)
O2—C9—O3	119.1 (2)	O8—C28—C25	125.8 (2)
O2—C9—C8	125.8 (2)	N2—C28—C25	117.8 (2)
O3—C9—C8	115.0 (2)	C34—C29—C30	120.5 (3)
C9—O3—C10	116.2 (2)	C34—C29—N2	119.3 (3)
O4—C11—N1	116.4 (2)	C30—C29—N2	120.3 (2)
O4—C11—C8	125.8 (2)	C29—C30—C31	120.0 (3)
N1—C11—C8	117.8 (2)	C32—C31—C30	119.7 (3)
C17—C12—C13	120.6 (3)	C31—C32—C33	120.3 (3)
C17—C12—N1	119.1 (2)	C32—C33—C34	120.0 (3)
C13—C12—N1	120.3 (3)	C29—C34—C33	119.6 (3)

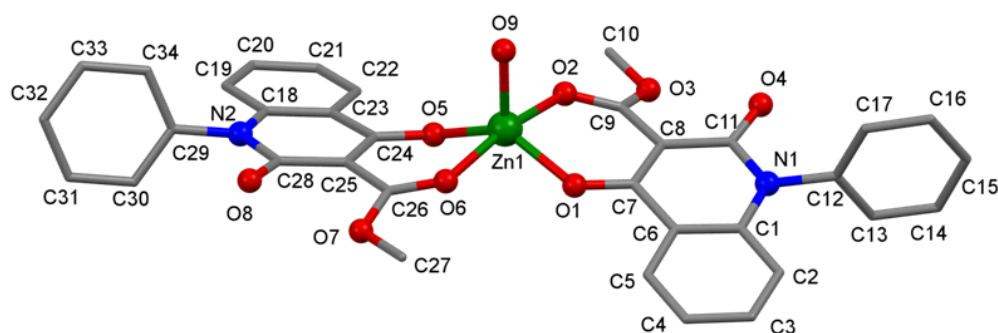
Στο ακόλουθο σχήμα φαίνεται ο τρόπος και η γεωμετρία με την οποία γίνεται αυτή η σύνδεση του νερού με τα δύο μόρια υποκαταστατών συμπλόκων που βρίσκονται επάνω αριστερά και δεξιά σε σχέση με το κεντρικό σύμπλοκο. Το μόριο νερού του κεντρικού συμπλόκου (του ιόντος ψευδαργύρου Zn1) είναι ενωμένο μέσω των υδρογόνων του με δεσμούς υδρογόνου με δύο μόρια υποκαταστάτη των συμπλόκων του Zn1A και Zn1B μέσω των ελεύθερων καρβονυλικών οξυγόνων τους (O4A και O8B). Δευτερευόντως παρατηρούνται ασθενέστερες αλληλεπιδράσεις με τα αιθερικά άτομα O3A και O7B.



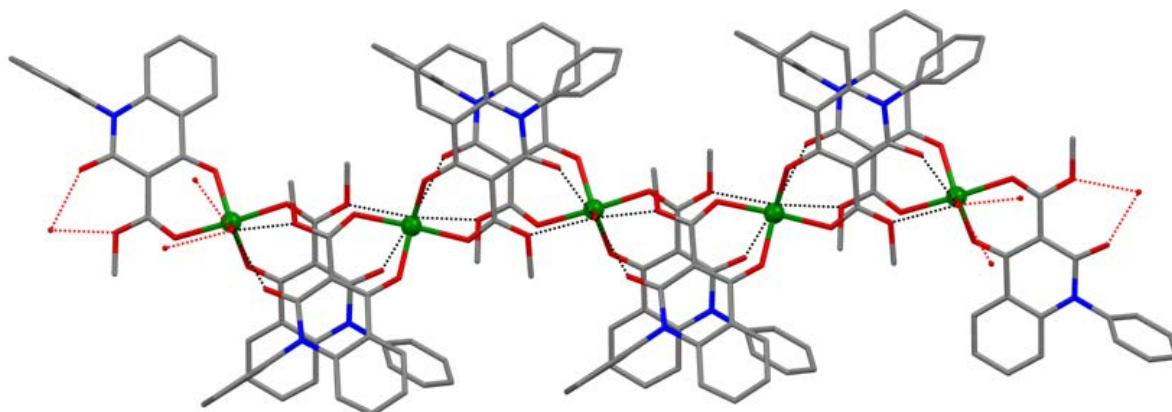
Σχήμα 11.13.4. Δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των συμπλεγμένων μορίων νερού και των ελεύθερων καρβονυλικών οξυγόνων γειτονικών υποκαταστατών.

Επίσης όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα, το μόριο νερού του κάθε ενός από τα σύμπλοκα των μεταλλικών ιόντων Zn1A και Zn1B είναι ενωμένο με το ελεύθερο καρβονυλικό οξυγόνο εκείνου του υποκαταστάτη του Zn1 που βρίσκεται ακριβώς κάτω του, δηλαδή με τα O8 και O4.

Αυτοί οι δεσμοί υδρογόνου έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μιας διπλής αλυσίδας κάθετης προς τον άξονα b. Η διπλή αυτή αλυσίδα αποτελείται από την επανάληψη της δομικής μονάδας του σχήματος 11.13.5 και έχει την μορφή που φαίνεται στο σχήμα 11.13.6.

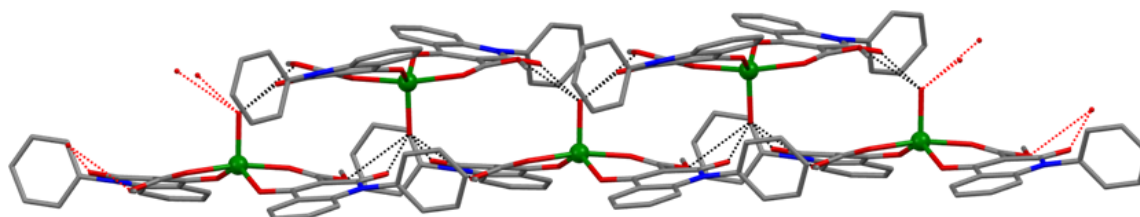


Σχήμα 11.13.5. Δομική μονάδα της διπλής αλυσίδας της σύμπλοκης ένωσης της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Zn (66).



Σχήμα 11.13.6. Η διπλή αλυσίδα που σχηματίζεται από την επανάληψη της δομικής μονάδας του σχήματος 11.13.5 χάρη στους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των ατόμων υδρογόνου των συμπλεγμένων μορίων νερού και των ελεύθερων καρβονυλίων γειτονικών μορίων υποκαταστατών.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η διπλή αλυσίδα του συμπλόκου υπό κατάλληλη γωνία ώστε να είναι εμφανείς οι δεσμοί υδρογόνου που κρατούν τις δομικές μονάδες ενωμένες σε αλυσίδα. Επίσης, υπό αυτή την γωνία φαίνεται καλύτερα το ότι η αλυσίδα αποτελείται από δύο στρώσεις σειρές (διπλή αλυσίδα) υποκαταστατών επάνω και κάτω με τα συμπλεγμένα μόρια νερού στη μέση να συγκρατούν τους υποκαταστάτες σε αυτή την διάταξη.



Σχήμα 11.13.7. Διπλή αλυσίδα του συμπλόκου της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Zn (66) υπό κατάλληλη γωνία ώστε να είναι εμφανείς οι δεσμοί υδρογόνου των συμπλεγμένων μορίων νερού με τα μόρια υποκαταστάτη.

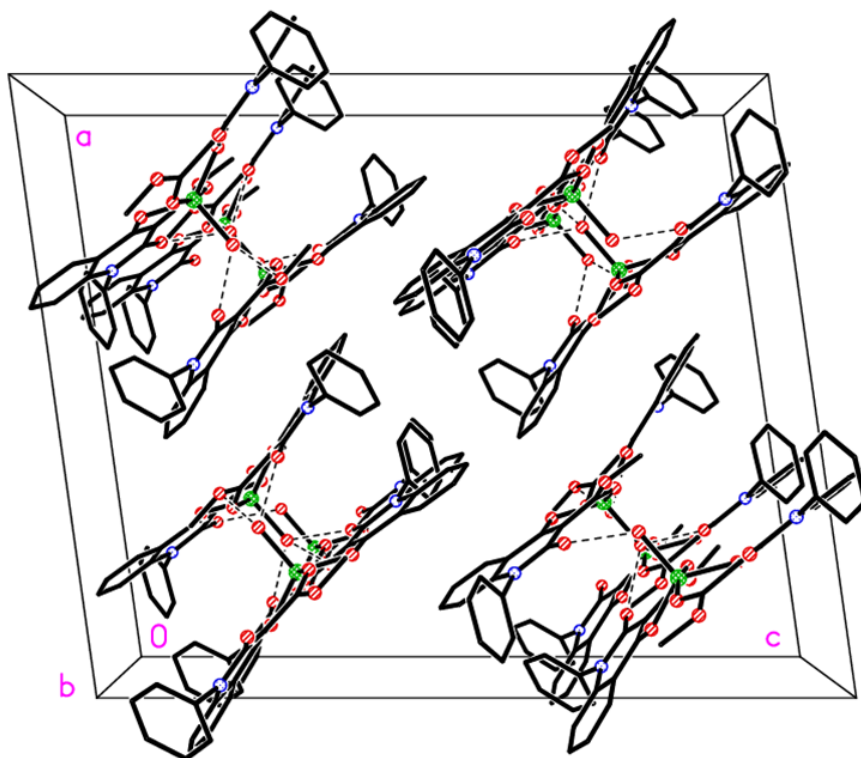
Στον πίνακα 11.13.3 παρουσιάζονται τα δεδομένα που αφορούν στους δεσμούς υδρογόνου.

Πίνακας 11.13.3. Γωνίες [°] και μήκη [Å] δεσμών υδρογόνου.

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$O9-H9A\cdots O8^I$	0.84 (2)	1.84 (2)	2.648 (3)	162 (4)
$O9-H9A\cdots O7^I$	0.84 (2)	2.42 (4)	2.938 (3)	121 (3)
$O9-H9B\cdots O3^{II}$	0.82 (2)	2.53 (4)	2.889 (3)	108 (3)
$O9-H9B\cdots O4^{II}$	0.82 (2)	1.82 (2)	2.627 (3)	171 (3)

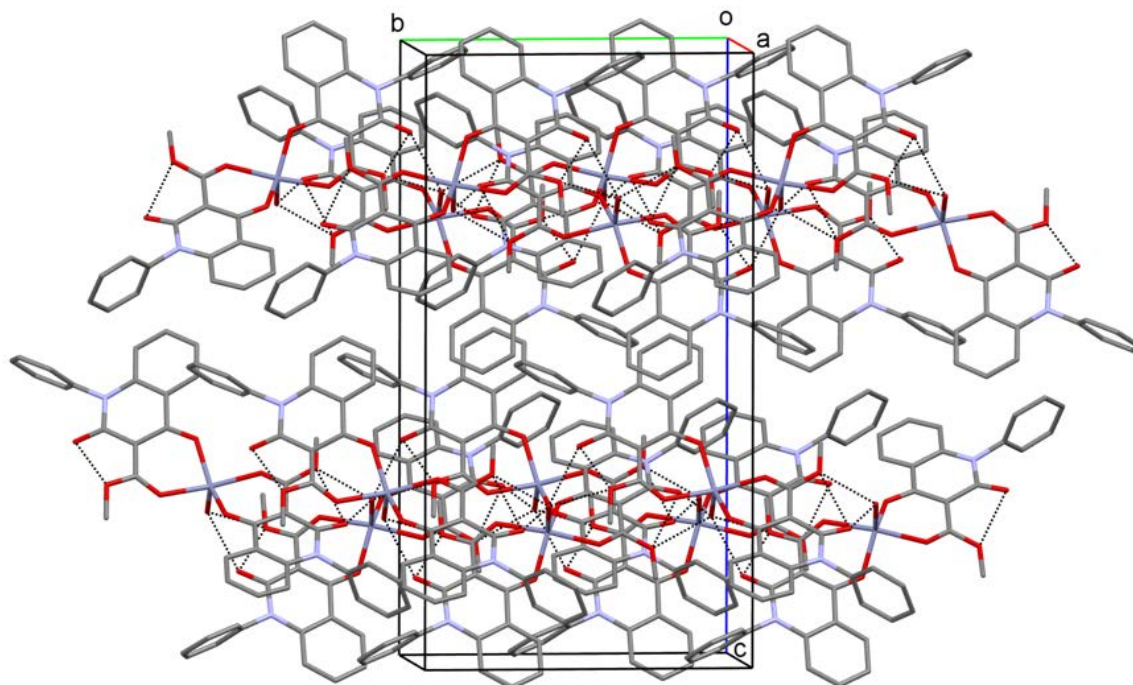
Κωδικοί συμμετρίας: (i) $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$; (ii) $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$.

Στο ακόλουθο σχήμα φαίνεται η εγκάρσια τομή των αλυσίδων αυτών καθώς επίσης και ο τρόπος με τον οποίο τα μόρια τοποθετούνται στο χώρο, στην μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος.



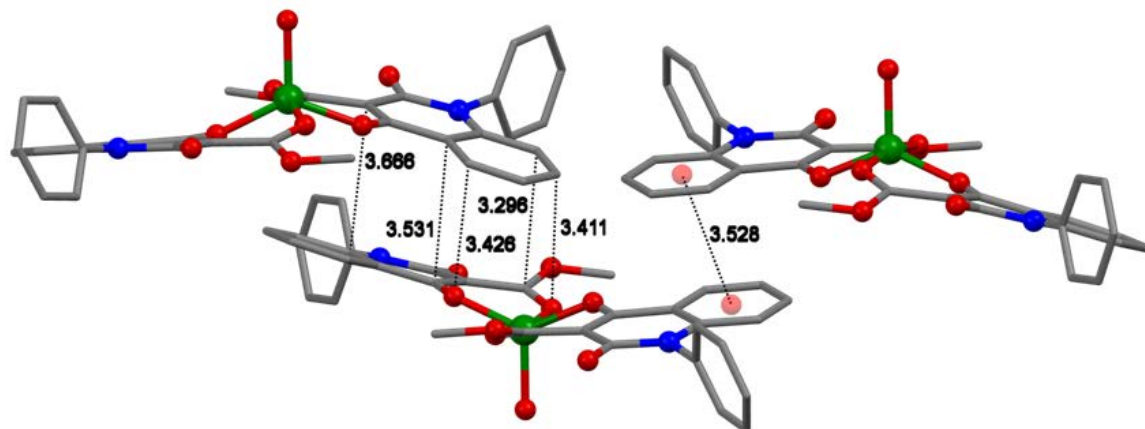
Σχήμα 11.13.8. Εγκάρσια τομή των μακρομοριακών αλυσίδων που σχηματίζονται χάρη στους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των ατόμων υδρογόνου των συμπλεγμένων μορίων νερού και των ελεύθερων καρβονυλίων γειτονικών μορίων υποκαταστατών.

Τμήματα των διπλών αλυσίδων και ο τρόπος που εκτείνονται σε σχέση με την μοναδιαία κυψελίδα φαίνονται στο ακόλουθο σχήμα.



Σχήμα 11.13.9. Η μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος και ο τρόπος που διατάσσονται στο χώρο και μεταξύ τους.

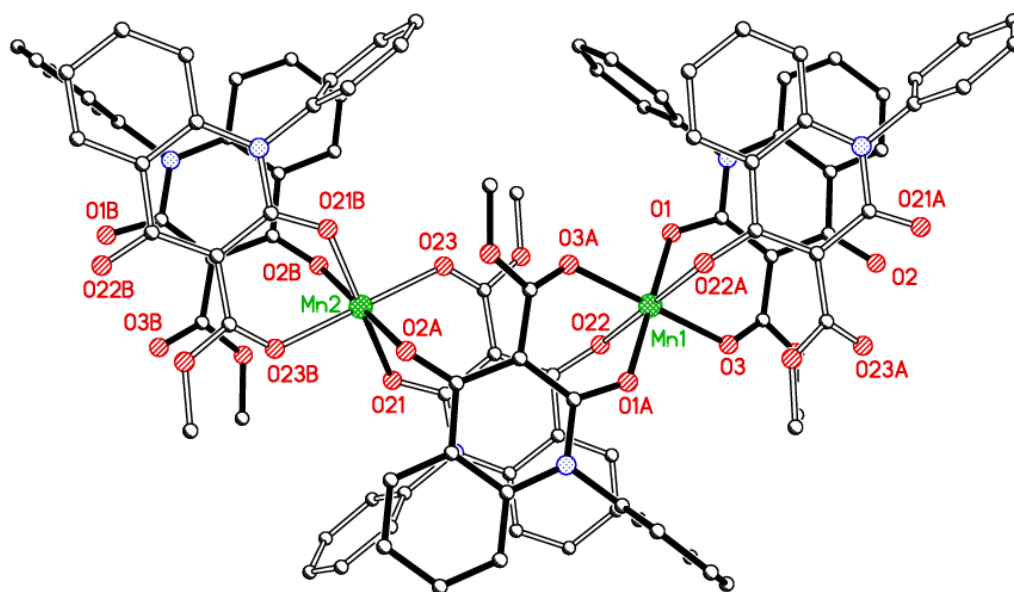
Οι αλυσίδες αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μέσω π-stacking. Υπάρχει μία συμβατική π-π αλληλεπίδραση μεταξύ του δακτυλίου που περιλαμβάνει τα άτομα C18-C23 και του ισοδυνάμου του (δηλαδή του ίδιου σημείου στο γειτονικό μόριο) με την centroid- centroid απόστασή τους να είναι 3.53 Å όπως φαίνεται στο σχήμα 11.13.10. Η δεύτερη αλληλεπίδραση που παρατηρείται περιλαμβάνει τον άλλο υποκαταστάτη και του ισοδυνάμου του. Η επικάλυψη περιλαμβάνει τις ενωμένες (με το μέταλλο) καρβονυλικές ομάδες και τους συμπυκνωμένους δακτυλίους των υποκαταστατών. Στο σχήμα 11.13.10 σημειώνονται όλες αυτές οι π-π αλληλεπιδράσεις.



Σχήμα 11.13.10. π-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υποκαταστατών που βρίσκονται σε δύο γειτονικές αλυσίδες και αποστάσεις που αφορούν αυτές τις αλληλεπιδράσεις.

Τα πλήρη στοιχεία και υπολογισμοί της κρυσταλλογραφικής ανάλυσης (συντεταγμένες, παράμετροι) αναφέρονται σε πίνακες σε ειδικό παράρτημα.

11.14 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ ΤΗΣ Ν-ΦΑΙΝΥΛΟ -3-ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥΚΙΝΟΛΙΝΟΝΗΣ-2 ΜΕ Mn (67)



Σχήμα 11.14.1. Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου- πολυμερούς της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινονης-2 με το Mn (**67**).

Κρύσταλλοι του συμπλόκου αυτού παρελείφθησαν με δύο τρόπους. Ο ένας είναι η ανακρυστάλλωση ποσότητας του στερεού που παρελήφθη και ο άλλος είναι μία παραλλαγή της πρώτης διεργασίας κατά τον οποίο χρησιμοποιήθηκε μέρος του διαλύματος από το οποίο δημιουργήθηκε το προϊόν ή του διηθήματος μετά την απομάκρυνση του στερεού (που ως αρκετά ευδιάλυτο στο διαλύτη σε αυτή τη συγκέντρωση δεν καταβυθίζεται πλήρως αν δεν γίνει εξάτμιση). Η κατεργασία των διαλυμάτων αυτών έγινε με παρόμοιο τρόπο με αυτόν της ανακρυστάλλωσης.

Για την ανακρυστάλλωση του συμπλόκου αυτού μικρή ποσότητα στερεού διαλύθηκε εν θερμώ στην απαιτούμενη ποσότητα μεθανόλης και συνεχίστηκε μέχρι να αρχίσουν να φαίνονται στα τοιχώματα της φιάλης πολύ μικροί κόκκοι-

κρύσταλλοι του στερεού λόγω της εξάτμισης μικρής ποσότητας διαλύτη. Η θέρμανση πραγματοποιήθηκε σε φιάλη ελαφρώς καλυμμένη ώστε να αποφευχθεί απότομη μείωση διαλύτη. Ρυθμίζοντας τη θερμοκρασία και κάποιες φορές απομακρύνοντας και επανατοποθετώντας το δείγμα στην θερμαντική πλάκα, λειτουργώντας πάντα με βάση αυτό που βλέπουμε να συμβαίνει στο δείγμα, οι πολύ μικροί κρύσταλλοι των τοιχωμάτων αυξήθηκαν σε μέγεθος. Οι κατά διαστήματα πολύ γρήγορες περιστροφές της φιάλης ούτως ώστε να έρθει σε επαφή το μητρικό υγρό με τους κρυστάλλους των τοιχωμάτων διαλύει μεν τους πολύ μικρούς αλλά “ θρέφει “ τους μεγαλύτερους οι οποίοι μεγαλώνουν ακόμη περισσότερο εφόσον εναποτίθεται σε αυτούς επιπλέον ποσότητα ουσίας που είναι διαλυμένη στο μητρικό υγρό ενώ παράλληλα τους καθιστά ανθεκτικότερους στην μετά την ανακρυστάλλωση παραμονή τους. Δηλαδή έχει παρατηρηθεί ότι οι κρύσταλλοι τουλάχιστον των συγκεκριμένων μορίων καταστρέφονται ή διαφορετικά καταρρέουν λιγότερο εύκολα από άλλους που δεν έχουν υποστεί τέτοια κατεργασία. Οι κρύσταλλοι που προκύπτουν είναι βραχείς, όχι πολύ λεπτοί ραβδοειδείς υποκίτρινου προς κίτρινο χρώματος κρύσταλλοι.

Ο εναλλακτικός τρόπος παραγωγής κρυστάλλων του συμπλόκου αυτού είναι ο εξής: Μετά το πέρας της αντίδρασης, λαμβάνεται μέρος του διαλύματος στο οποίο βρίσκεται το σύμπλοκο και θερμαίνεται σε θερμαντική πλάκα έως ότου εμφανιστούν πολύ λεπτοί κόκκοι κρύσταλλοι στα τοιχώματα της φιάλης. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα το δείγμα ανακινείται ώστε μητρικό υγρό να “περάσει” πάνω από την εσωτερική επιφάνεια της φιάλης, στην αρχή για να “κολλήσει” εκεί ποσότητα του συμπλόκου που θέλουμε να κρυσταλλώσουμε και όταν γίνει αυτό για να μεγαλώσουν οι λεπτοί κόκκοι- κρύσταλλοι των τοιχωμάτων της φιάλης. Έπειτα η φιάλη απομακρύνεται από την θερμαντική πλάκα και καλύπτεται λίγο περισσότερο όμως όχι πλήρως. Το δείγμα αφήνεται σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου οπότε σταδιακά οι κρύσταλλοι “χτιζονται” δηλαδή αυξάνουν μέρα με τη μέρα σε μέγεθος αλλά και σε πλήθος.

Τα στοιχεία συλλέχθηκαν στους 150(2) Κ σε περιθλασίμετρο Bruker Apex II CCD με MoK_α ακτινοβολία ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Η ανάλυση έδειξε ότι ο

κρύσταλλος ήταν δίδυμος και εντοπίστηκαν τρία πεδία- κομμάτια. Η δομή αναλύθηκε με άμεσες μεθόδους και καθορίστηκε με βάση F^2 χρησιμοποιώντας όλες τις ανακλάσεις. Όλα τα άτομα εκτός του υδρογόνου προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας ανισοτροπικές ατομικές παραμέτρους αντικατάστασης. Τα άτομα του υδρογόνου εισήχθησαν σε υπολογισμένες θέσεις με βάση υπολογιστικό μοντέλο. Οι παράμετροι της συλλογής δεδομένων και βελτιστοποίησης παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 11.14.1. Κρυσταλλικά δεδομένα και βελτιστοποίηση δομής για το σύμπλοκο της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με το Μn (**67**).

Μοριακός τύπος	C ₃₄ H ₂₄ Mn N ₂ O ₈
Μοριακό βάρος	643.49
Θερμοκρασία	150(2)K
Μήκος κύματος	0.71073 Å
Κρυσταλλικό σύστημα	Τρικλινές
Ομάδα συμμετρίας σημείου	P-1
Διαστάσεις μοναδιαίας κυψελίδας	a= 9.177(3) Å α= 101.344(6)° b= 12.531(4) Å β= 100.805(6)° c= 12.826(4) Å ³ γ= 91.929(6)°
Όγκος	1416.7(8) Å ³
Μόρια ανά κυψελίδα, Z	2
Πυκνότητα (υπολογισμένη)	1.509 Mg/m ³
Συντελεστής απορρόφησης	0.526 mm ⁻¹
F(000)	662
Μέγεθος κρυστάλλου	0.21 x 0.16 x 0.05 mm ³
Περιγραφή κρυστάλλου	? ?
Διακύμανση θ	1.65 to 26.45°
Διακύμανση των h, k, l	-11<=h<=11 -15<=k<=15 0<=l<=16

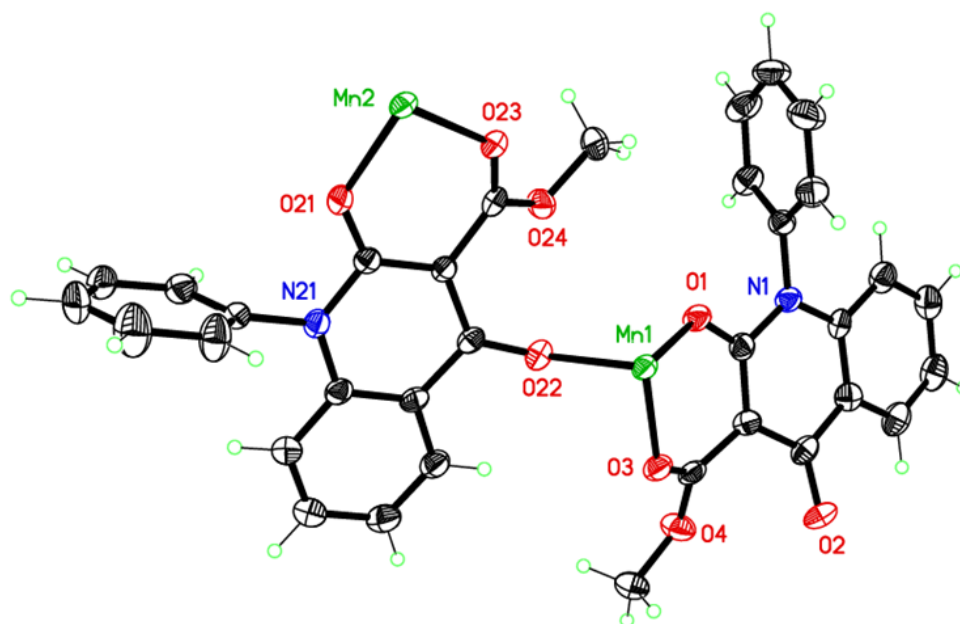
Συλλεχθείσες ανακλάσεις	5868
Αριθμός ανεξάρτητων ανακλάσεων	5868 [R(int) = 0.0000]
Πληρότητα για $\theta=26.43^\circ$	99.0 %
Διόρθωση απορροφήσεων	Ημιεμπειρικά από ισοδύναμα
Μέγιστη και ελάχιστη μετάδοση	0.9742 και 0.8976
Μέθοδος προσδιορισμού	Πλήρους μήτρας ελαχίστων τετραγώνων στην F^2
Στοιχεία/ περιορισμοί/ παράμετροι	5868 / 0 / 411
Goodness-of-fit of F^2	1.020
Τελικές ενδείξεις R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0543, wR2 = 0.1053
Ενδείξεις R (για όλα τα στοιχεία)	R1 = 0.0982, wR2 = 0.1221
Μέγιστη διαφορά κορυφής και οπής	0.454 και -0.374 e.Å ⁻³

Η κρυσταλλογραφική ανάλυση απεκάλυψε ότι το σύμπλοκο αυτό έχει μια πραγματικά πολύ όμορφη δομή η οποία φαίνεται στο Σχήμα 11.14.1. Η ασύμμετρη μονάδα περιλαμβάνει δύο ανεξάρτητα (non identical) ιόντα υποκαταστάτη και δύο ανεξάρτητα “μισά” ιόντα Mn. Τα ιόντα Mn βρίσκονται στο κέντρο συμμετρίας της δομής. Κάθε Mn βρίσκεται ενωμένο με δύο ιόντα υποκαταστάτη με δισχιδή τρόπο, δηλαδή μέσω του φαινολικού και εστερικού καρβονυλίου και με δύο επιπλέον υποκαταστάτες με μονοσχιδή τρόπο ενωμένων μέσω του υδροξυλικού οξυγόνου του συμπυκνωμένου δακτυλίου.. Κάθε υποκαταστάτης έχει σχηματίσει δύο δεσμούς με ένα ιόν Mn και έναν άλλο δεσμό με ένα άλλο Mn.

Η όλη δομή συνιστά ένα πολυμερές με τις πολυμερικές αλυσίδες να εκτείνονται παράλληλα προς τον άξονα b. Δεν υπάρχουν πολύ έντονες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων. Παρατηρούνται μόνο CH...π αλληλεπιδράσεις.

Η ασύμμετρη μονάδα του κρυστάλλου του συμπλόκου της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με το Mn που περιγράφηκε παραπάνω

παρουσιάζεται στο ακόλουθο σχήμα. Είναι εμφανείς οι δύο υποκαταστάτες και τα δύο ιόντα που την αποτελούν καθώς επίσης και οι μεταξύ τους δεσμοί. Το κάθε Mn βρίσκεται ενωμένο με δύο υποκαταστάτες. Δισχιδώς με τον έναν και μονοσχιδώς με τον άλλο. Συγκεκριμένα ας πάρουμε για παράδειγμα το Mn1 του σχήματος 2. Το Mn1 είναι ενωμένο δισχιδώς μέσω των O1 και O3 του ενός υποκαταστάτη και παράλληλα είναι ενωμένο με το O22 του δεύτερου υποκαταστάτη. Στο σχήμα σημειώνονται επίσης οι δεσμοί Mn2-O21 και Mn2-O23 που είναι οι δισχιδείς δεσμοί που σχηματίζει με το μαγγάνιο ο υποκαταστάτης που με το Mn1 ενώνεται μέσω του O22 μονοσχιδώς. .

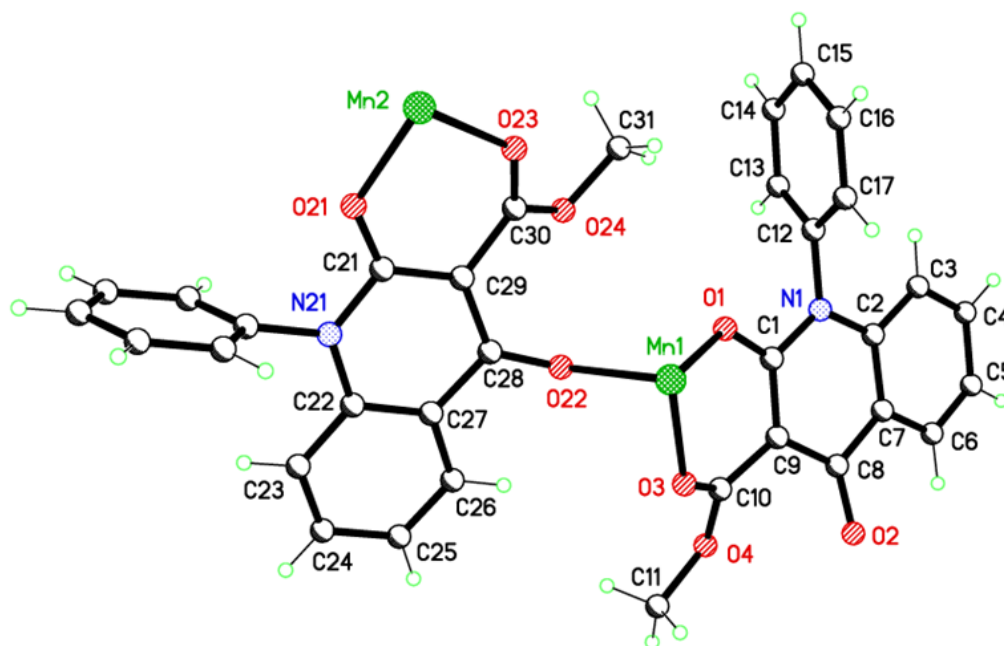


Σχήμα 11.14.2. Η ασύμετρη μονάδα του συμπλόκου της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Mn (**67**). Τα θερμικά ελλειψοειδή έχουν σχεδιαστεί στο 50% του επιπέδου πιθανότητας.

Σύμφωνα με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, για τους δεσμούς των ιόντων Mn με τα άτομα οξυγόνου των υποκαταστατών ισχύουν τα εξής: Ο δεσμός Mn1-O1 έχει μήκος 2.147 Å, ο δεσμός Mn1- O3 έχει μήκος 2.173 Å και ο δεσμός Mn1-O22 έχει μήκος 2.146 Å. Επίσης, οι δεσμοί Mn2-O21, Mn-O23 και Mn-O2 έχουν μήκη 2.155 Å, 2.156 Å και 2.161 Å αντίστοιχα.

Αυτό που προκαλεί ίσως εντύπωση και φαινόταν μη αναμενόμενο είναι το γεγονός ότι οι δεσμοί Mn1-O1 και Mn2-O21, οι δεσμοί Mn1-O3 και Mn2-O23 και οι δεσμοί Mn1-O22 και Mn2-O2 παρόλο που είναι δεσμοί του μετάλλου με το ίδιο άτομο οξυγόνου στα δύο μόρια υποκαταστατών, δεν έχουν τα ίδια μήκη.

Στο ακόλουθο σχήμα φαίνεται η μοριακή δομή του συμπλόκου και δίδεται η αρίθμηση των ατόμων.



Σχήμα 11.14.3. Μοριακή δομή του συμπλόκου της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Mn (67) και αρίθμηση ατόμων.

Οι δεσμοί Mn1-O1 και Mn2-O21 είναι και οι δύο δεσμοί του Mn με το καρβονυλικό οξυγόνο (C=O) του C1-O1 στο ένα μόριο και C21-O21 στο άλλο που είναι ακριβώς το ίδιο σημείο. Παρόλ' αυτά ο δεσμός Mn1-O1 έχει μήκος 2.147 Å και ο δεσμός Mn2-O21 έχει μήκος 2.155 Å.

Οι δεσμοί Mn1-O3 και Mn2-O23 είναι και οι δύο δεσμοί του Mn με το εστερικό καρβονύλιο της ομάδας -COOCH₃ του υποκαταστάτη. Όμως ο δεσμός Mn1-O3 έχει μήκος 2.173 Å και ο δεσμός Mn2-O23 έχει μήκος 2.156 Å.

Οι δεσμοί Mn1-O22 και Mn2-O2 είναι και οι δύο δεσμοί του Mn με το οξυγόνο της υδροξυλικής ομάδας του υποκαταστάτη, και πάλι δηλαδή ακριβώς το ίδιο

σημείο στα μόρια των υποκαταστατών. Και πάλι τα μήκη των δεσμών είναι διαφορετικά με τον δεσμό Mn1-O22 να έχει μήκος 2.146 Å και τον δεσμό Mn2-O2 να έχει μήκος 2.161 Å.

Παρατηρείται λοιπόν με βάση τα παραπάνω ότι τα δύο Mn της ασύμμετρης μονάδας σχηματίζουν δεσμούς (με ακριβώς τα ίδια άτομα στα ακριβώς ίδια μόρια υποκαταστάτη) διαφορετικούς μεταξύ τους.

Ο υποκαταστάτης ενώνεται με το ιόν του μαγγανίου μέσω τριών διαφορετικών ατόμων οξυγόνου O1, O2 και O3 που ευρισκόμενα σε διαφορετικά σημεία του μορίου έχουν διαφορετικό ηλεκτρονιακό περιβάλλον και λειτουργούν ουσιαστικά ως τρεις διαφορετικοί υποκαταστάτες.

Στα αποτελέσματα της κρυσταλλογραφικής ανάλυσης αναφέρεται ότι στον κρύσταλλο υπάρχουν δύο διαφορετικά είδη ιόντων μαγγανίου και δύο είδη υποκαταστατών (N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινονης-2).

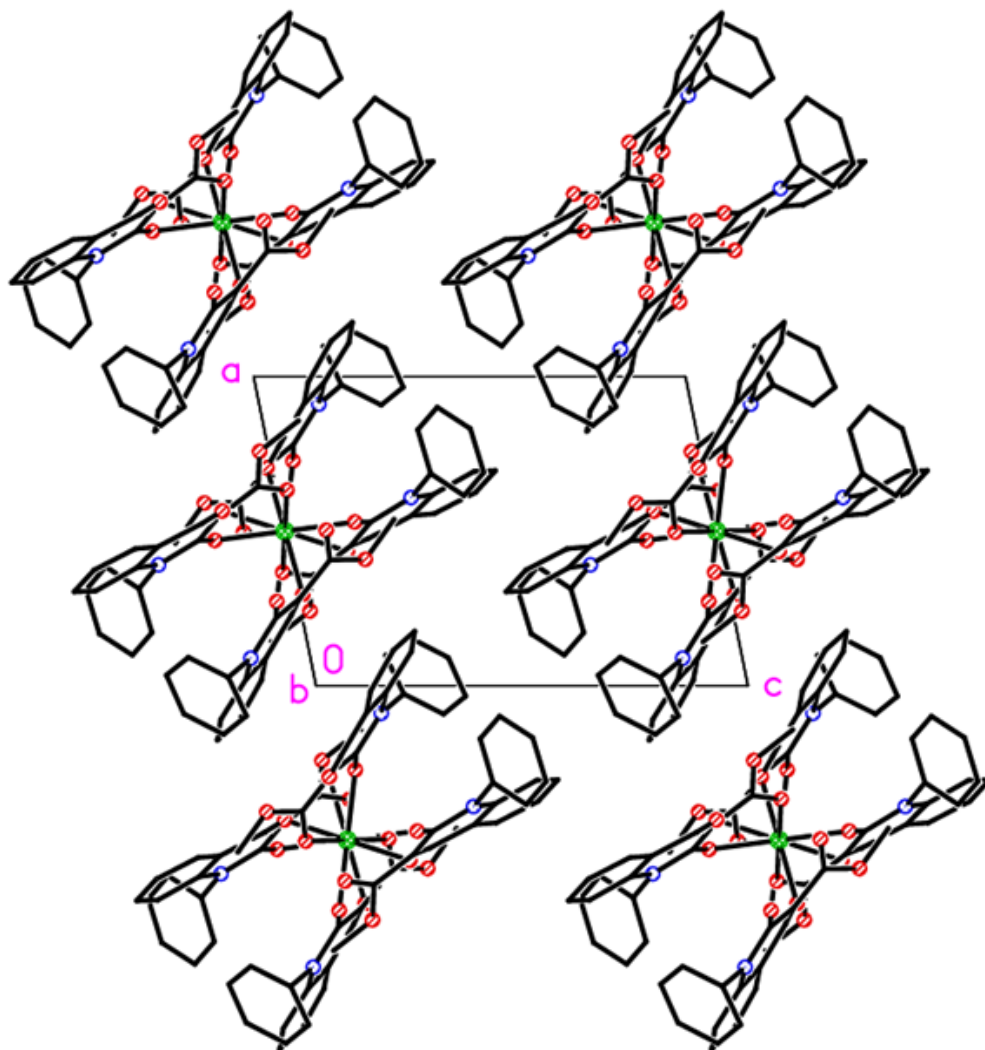
Τα ιόντα Mn στην αλυσίδα που σχηματίζουν και που εικονίζεται στο σχήμα 11.14.6, επηρεάζουν εναλλάξ με διαφορετικό τρόπο τα μήκη και τις γωνίες των υποκαταστατών με τους οποίους συνδέονται με αποτέλεσμα στην αλυσίδα να υπάρχουν δύο “είδη” υποκαταστατών.

Κάθε ιόν Mn βρίσκεται στην αλυσίδα ενωμένο με δύο υποκαταστάτες δισχιδώς με τους τέσσερις αυτούς δεσμούς να σχηματίζουν ένα νοητό επίπεδο και μονοσχιδώς με άλλους δύο υποκαταστάτες με τους δεσμούς να εκτείνονται επάνω και κάτω του νοητού επιπέδου.

Το κάθε ένα Mn ενώνεται μέσω των ίδιων ατόμων με τους υποκαταστάτες τόσο μονοσχιδώς όσο και δισχιδώς και ο κάθε ένας υποκαταστάτης επίσης, ενώνεται δισχιδώς με ένα ιόν Mn και μονοσχιδώς με το διαδοχικό του ιόν Mn. Οι δεσμοί Mn1-O1 και Mn2-O21 έχουν μήκη 2.147(2)Å και 2.155(2)Å αντίστοιχα, οι δεσμοί Mn1-O3 και Mn2-O23 έχουν μήκη 2.173(2)Å και 2.156(2) Å αντίστοιχα και οι δεσμοί Mn1-O22 και Mn2-O2 έχουν μήκη 2.146(2) Å και 2.161(3) Å αντίστοιχα. Ανά ζεύγη οι δεσμοί αυτοί είναι δεσμοί των ιόντων μετάλλου με το ίδιο στα μόρια των υποκαταστατών.

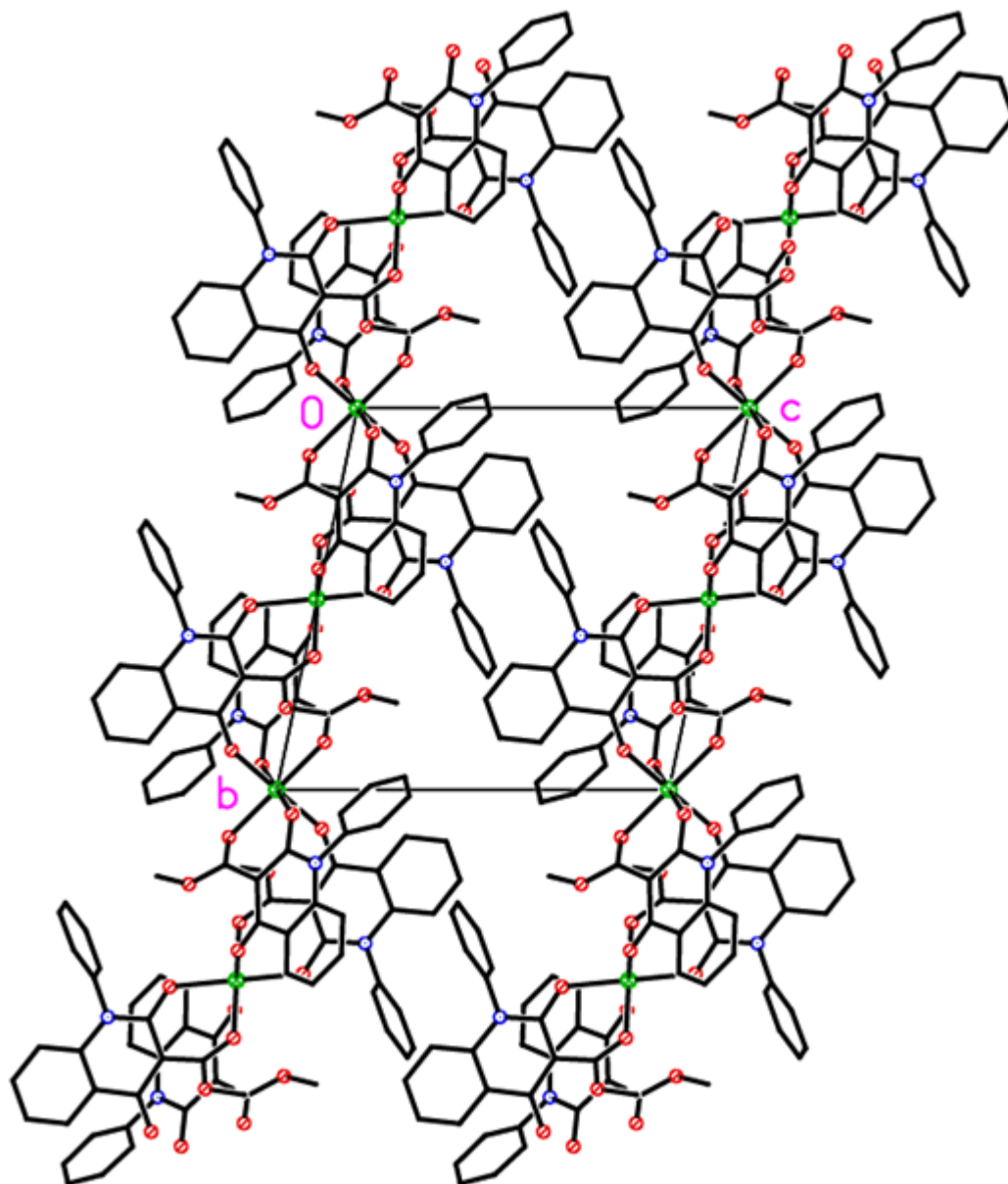
Μια πιθανή εξήγηση η οποία αποτελεί μόνο μια υπόθεση που μετά τη διεξαγωγή θεωρητικών υπολογισμών για τη δομή αυτή μπορεί να επιβεβαιωθεί ή όχι, είναι ότι το κάθε “είδος” ιόντος μαγγανίου προσφέρει διαφορετικά τροχιακά για τον σχηματισμό των δεσμών με τα ομοειδή – ανάλογα άτομα οξυγόνου στα δυο είδη υποκαταστατών. Έτσι, όπως οι αξονικοί δεσμοί του συμπλόκου $Mn(CH_3OH)_6$ έχουν μεγαλύτερο μήκος από τους ισημερινούς παρόλο που ο υποκαταστάτης είναι ο ίδιος, γιατί οι αξονικοί δεσμοί δημιουργούνται με προσφορά διαφορετικών τροχιακών από τους ισημερινούς, έτσι και στην περίπτωση που εξετάζεται οι δεσμοί του μετάλλου με τα ακριβώς όμοια-ισοδύναμα άτομα οξυγόνου στα μόρια των υποκαταστατών, έχουν διαφορετικό μήκος αν τα ιόντα μαγγανίου προσφέρουν διαφορετικά τροχιακά για το σχηματισμό τους. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως αυτό αποτελεί μια σκέψη – υπόθεση η οποία θα διερευνηθεί με θεωρητικούς υπολογισμούς ώστε να επιβεβαιωθεί ή όχι.

Οι δομές που σχηματίζονται φαίνονται στο ακόλουθο σχήμα, κατά μήκος του άξονα b της μοναδιαίας κυψελίδας.



Σχήμα 11.14.4 Οι δομές - μονάδες που αποτελούν τη σύμπλοκη ένωση της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με το Μn (67) και ο τρόπος με τον οποίο διευθετούνται στο χώρο η μία σε σχέση με την άλλη.

Στο σχήμα 11.14.5, φαίνονται οι ίδιες δομές και ο τρόπος διευθέτησής τους στο χώρο κατά μήκος του άξονα *a* της μοναδιαίας κυψελίδας του κρυσταλλικού πλέγματος.



Σχήμα 11.14.5 Οι δομές- μονάδες που αποτελούν τη σύμπλοκη ένωση της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με το Μη (**67**) κατά μήκος του άξονα a.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συνολικά τα μήκη όλων των δεσμών της δομής αυτής.

Πίνακας 11.14.2 Μήκη [Å] δεσμών της σύμπλοκης ένωσης της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με το Mn (67).

Δεσμός	Μήκος [Å]	Δεσμός	Μήκος [Å]
Mn(1)-O(22)	2.146(2)	C(12)-C(17)	1.380(6)
Mn(1)-O(22)#1	2.146(2)	C(12)-C(13)	1.386(5)
Mn(1)-O(1)	2.147(2)	C(13)-C(14)	1.390(6)
Mn(1)-O(1)#1	2.147(2)	C(14)-C(15)	1.391(6)
Mn(1)-O(3)	2.173(2)	C(15)-C(16)	1.382(6)
Mn(1)-O(3)#1	2.173(2)	C(16)-C(17)	1.382(6)
Mn(2)-O(21)#2	2.155(2)	O(21)-C(21)	1.251(4)
Mn(2)-O(21)	2.155(2)	C(21)-N(21)	1.394(4)
Mn(2)-O(23)#2	2.156(2)	C(21)-C(29)	1.429(5)
Mn(2)-O(23)	2.156(2)	N(21)-C(22)	1.396(4)
Mn(2)-O(2)#3	2.161(3)	N(21)-C(32)	1.442(4)
Mn(2)-O(2)#1	2.161(3)	C(22)-C(23)	1.398(5)
O(1)-C(1)	1.255(4)	C(22)-C(27)	1.399(5)
C(1)-N(1)	1.395(5)	C(23)-C(24)	1.377(5)
C(1)-C(9)	1.427(5)	C(24)-C(25)	1.400(6)
N(1)-C(2)	1.397(4)	C(25)-C(26)	1.371(5)
N(1)-C(12)	1.446(4)	C(26)-C(27)	1.405(5)
C(2)-C(3)	1.395(5)	C(27)-C(28)	1.464(5)
C(2)-C(7)	1.405(5)	C(28)-O(22)	1.266(4)
C(3)-C(4)	1.371(6)	C(28)-C(29)	1.419(5)
C(4)-C(5)	1.394(6)	C(29)-C(30)	1.460(5)
C(5)-C(6)	1.372(6)	C(30)-O(23)	1.235(4)
C(6)-C(7)	1.397(5)	C(30)-O(24)	1.333(4)
C(7)-C(8)	1.471(5)	O(24)-C(31)	1.442(4)
C(8)-O(2)	1.256(4)	C(32)-C(33)	1.365(5)
C(8)-C(9)	1.426(5)	C(32)-C(37)	1.387(5)
O(2)-Mn(2)#4	2.161(3)	C(33)-C(34)	1.384(6)
C(9)-C(10)	1.461(5)	C(34)-C(35)	1.376(6)

C(10)-O(3)	1.229(4)	C(35)-C(36)	1.365(6)
C(10)-O(4)	1.334(4)	C(36)-C(37)	1.388(6)
O(4)-C(11)	1.437(5)		

Στον ακόλουθο πίνακα δίδονται οι γωνίες όλων των δεσμών της δομής της σύμπλοκης ένωσης της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με το Mn (**67**).

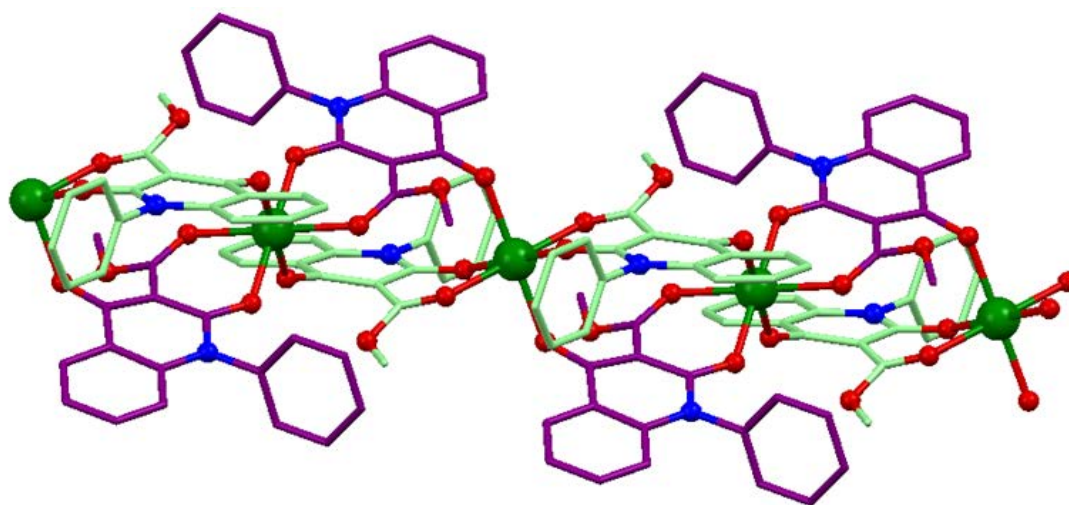
Πίνακας 11.14.3. Γωνίες [°] των δεσμών της σύμπλοκης ένωσης της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με το Mn (**67**)

Δεσμός	Γωνία [°]	Δεσμός	Γωνία [°]
O(22)-Mn(1)-O(22)#1	180.0	O(22)#1-Mn(1)-O(1)#1	87.64(10)
O(22)-Mn(1)-O(1)	87.64(10)	O(1)-Mn(1)-O(1)#1	180.0
O(22)#1-Mn(1)-O(1)	92.36(10)	O(22)-Mn(1)-O(3)	84.64(9)
O(22)-Mn(1)-O(1)#1	92.36(10)	O(22)#1-Mn(1)-O(3)	95.36(9)
O(1)-Mn(1)-O(3)	80.69(9)	C(2)-C(7)-C(8)	120.4(3)
O(1)#1-Mn(1)-O(3)	99.31(9)	O(2)-C(8)-C(9)	124.4(4)
O(22)-Mn(1)-O(3)#1	95.36(9)	O(2)-C(8)-C(7)	119.3(3)
O(22)#1-Mn(1)-O(3)#1	84.64(9)	C(9)-C(8)-C(7)	116.3(3)
O(1)-Mn(1)-O(3)#1	99.31(9)	C(8)-O(2)-Mn(2)#4	137.1(2)
O(1)#1-Mn(1)-O(3)#1	80.69(9)	C(8)-C(9)-C(1)	121.9(3)
O(3)-Mn(1)-O(3)#1	180.00(10)	C(8)-C(9)-C(10)	120.2(3)
O(21)#2-Mn(2)-O(21)	180.00(13)	C(1)-C(9)-C(10)	117.8(3)
O(21)#2-Mn(2)- O(23)#2	81.13(9)	O(3)-C(10)-O(4)	120.3(4)
O(21)-Mn(2)-O(23)#2	98.87(9)	O(3)-C(10)-C(9)	127.0(3)
O(21)#2-Mn(2)-O(23)	98.87(9)	O(4)-C(10)-C(9)	112.6(3)
O(21)-Mn(2)-O(23)	81.13(9)	C(10)-O(3)-Mn(1)	128.7(2)
O(23)#2-Mn(2)-O(23)	180.0	C(10)-O(4)-C(11)	117.2(3)
O(21)#2-Mn(2)-O(2)#3	89.16(10)	C(17)-C(12)-C(13)	120.9(4)
O(21)-Mn(2)-O(2)#3	90.84(10)	C(17)-C(12)-N(1)	119.4(3)
O(23)#2-Mn(2)-O(2)#3	94.54(10)	C(13)-C(12)-N(1)	119.8(3)
O(23)-Mn(2)-O(2)#3	85.46(10)	C(12)-C(13)-C(14)	118.8(4)

O(21)#2-Mn(2)-O(2)#1	90.84(10)	C(13)-C(14)-C(15)	120.4(4)
O(21)-Mn(2)-O(2)#1	89.16(10)	C(16)-C(15)-C(14)	119.8(4)
O(23)#2-Mn(2)-O(2)#1	85.46(10)	C(17)-C(16)-C(15)	120.0(4)
O(23)-Mn(2)-O(2)#1	94.54(10)	C(12)-C(17)-C(16)	120.0(4)
O(2)#3-Mn(2)-O(2)#1	180.00(15)	C(21)-O(21)-Mn(2)	128.7(2)
C(1)-O(1)-Mn(1)	128.7(2)	O(21)-C(21)-N(21)	116.8(3)
O(1)-C(1)-N(1)	116.7(3)	O(21)-C(21)-C(29)	125.6(3)
O(1)-C(1)-C(9)	125.4(3)	N(21)-C(21)-C(29)	117.6(3)
N(1)-C(1)-C(9)	117.9(3)	C(21)-N(21)-C(22)	123.2(3)
C(1)-N(1)-C(2)	122.7(3)	C(21)-N(21)-C(32)	117.5(3)
C(1)-N(1)-C(12)	117.3(3)	C(22)-N(21)-C(32)	119.3(3)
C(2)-N(1)-C(12)	119.9(3)	N(21)-C(22)-C(23)	121.6(3)
C(3)-C(2)-N(1)	121.8(3)	N(21)-C(22)-C(27)	119.1(3)
C(3)-C(2)-C(7)	118.5(3)	C(23)-C(22)-C(27)	119.4(3)
N(1)-C(2)-C(7)	119.7(3)	C(24)-C(23)-C(22)	120.0(4)
C(4)-C(3)-C(2)	120.5(4)	C(23)-C(24)-C(25)	120.9(4)
C(3)-C(4)-C(5)	121.2(4)	C(26)-C(25)-C(24)	119.4(4)
C(6)-C(5)-C(4)	118.9(4)	C(25)-C(26)-C(27)	120.5(4)
C(5)-C(6)-C(7)	120.9(4)	C(22)-C(27)-C(26)	119.7(3)
C(6)-C(7)-C(2)	119.9(4)	C(22)-C(27)-C(28)	120.6(3)
C(6)-C(7)-C(8)	119.7(4)	C(26)-C(27)-C(28)	119.7(3)
O(22)-C(28)-C(29)	125.1(3)	C(30)-O(23)-Mn(2)	129.3(2)
O(22)-C(28)-C(27)	118.1(3)	C(30)-O(24)-C(31)	117.4(3)
C(29)-C(28)-C(27)	116.7(3)	C(33)-C(32)-C(37)	120.5(4)
C(28)-O(22)-Mn(1)	133.9(2)	C(33)-C(32)-N(21)	120.5(3)
C(28)-C(29)-C(21)	121.5(3)	C(37)-C(32)-N(21)	119.0(3)
C(28)-C(29)-C(30)	120.0(3)	C(32)-C(33)-C(34)	119.7(4)
C(21)-C(29)-C(30)	118.4(3)	C(35)-C(34)-C(33)	120.0(4)
O(23)-C(30)-O(24)	120.3(3)	C(36)-C(35)-C(34)	120.4(4)
O(23)-C(30)-C(29)	126.8(3)	C(35)-C(36)-C(37)	119.9(4)
O(24)-C(30)-C(29)	112.9(3)	C(36)-C(37)-C(32)	119.4(4)

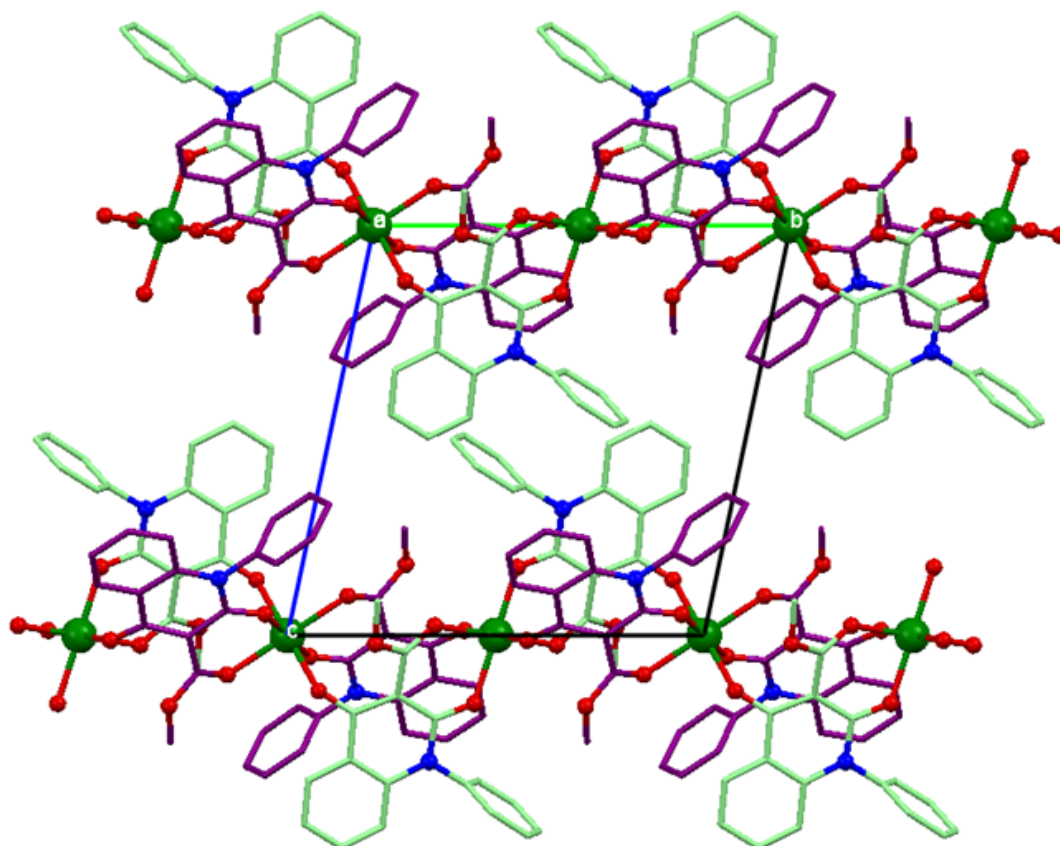
Στο ακόλουθο σχήμα φαίνεται ένα τμήμα της πολυμερικής αλυσίδας της δομής που σχηματίζει το σύμπλοκο της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-

κινολινόνης-2 με το Mn (67). Οι έντονες μεγάλες πράσινες σφαίρες στο εσωτερικό και κατά μήκος της δομής αναπαριστούν τα ιόντα Mn. Τα άτομα οξυγόνου με τα οποία ενώνονται τα ιόντα Mn αναπαρίστανται με τις σφαίρες κόκκινου χρώματος. Οι δομές με μώβ και γαλαζοπράσινο χρώμα αναπαριστούν τα διαφορετικά μόρια υποκαταστάτη. Οι υποκαταστάτες σημειώνονται με διαφορετικό χρώμα για να είναι εμφανές πώς (μονοσχιδώς ή δισχιδώς) και σε ποια θέση στο χώρο βρίσκονται οι ενωμένοι με το Mn υποκαταστάτες. Έτσι για παράδειγμα και ξεκινώντας από αριστερά το πρώτο Mn που φαίνεται είναι ενωμένο δισχιδώς με γαλάζιο υποκαταστάτη, (και με έναν ακόμη ο οποίος δεν σημειώνεται στο σχήμα) και μονοσχιδώς με δύο μώβ υποκαταστάτες. Το δεύτερο Mn είναι ενωμένο με δύο μώβ υποκαταστάτες δισχιδώς και με δύο γαλάζιους μονοσχιδώς. Το τρίτο κατά σειρά Mn είναι ενωμένο δισχιδώς με δύο γαλάζιους υποκαταστάτες και μονοσχιδώς με δύο μώβ και ούτω καθεξής.



Σχήμα 11.14.6 Τμήμα της πολυμερικής αλυσίδας που σχηματίζει η σύμπλοκη ένωση της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με το Mn (67).

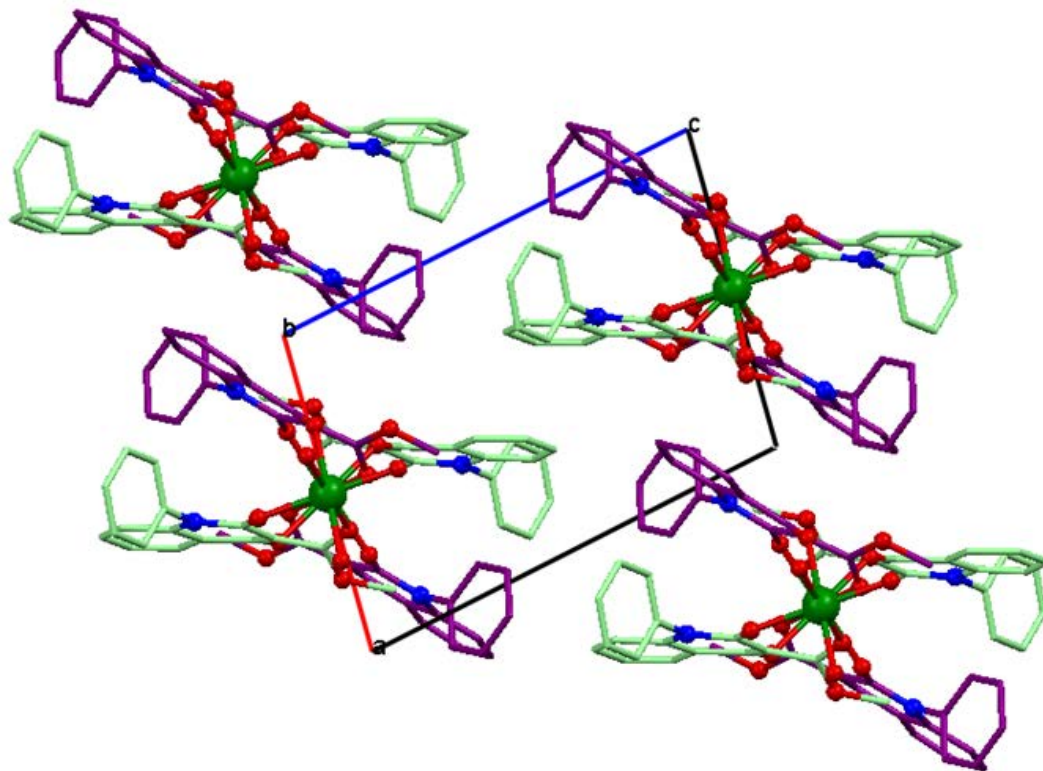
Στο σχήμα 11.14.7 φαίνονται δύο τμήματα πολυμερικών αλυσίδων έτσι όπως εκτείνονται και διευθετούνται η μια ως προς την άλλη σε σχέση με την μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος. Οι αλυσίδες εκτείνονται παράλληλα προς τον άξονα b.



Σχήμα 11.14.7. Δύο τμήματα πολυμερικών αλυσίδων όπως εκτείνονται σε σχέση με την μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος της σύμπλοκης ένωσης της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με το Mn (67).

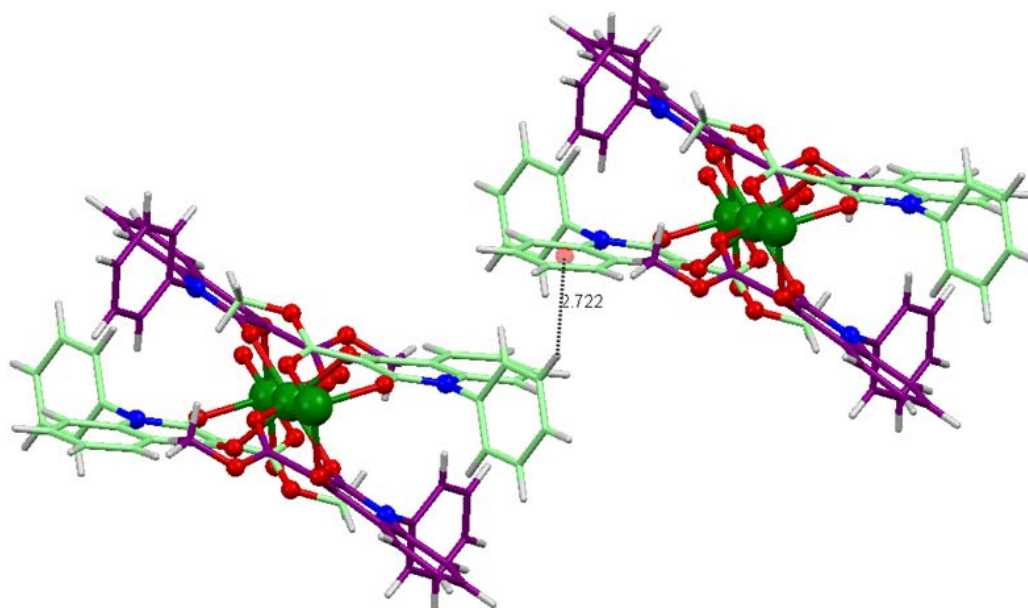
Στο ακόλουθο σχήμα φαίνονται οι εγκάρσιες τομές των πολυμερικών αλυσίδων όπως τοποθετούνται σε σχέση με την μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος αλλά και μεταξύ τους. Παρατηρείται επίσης ότι οι υποκαταστάτες που είναι ενωμένοι με το κάθε Mn δισχιδώς και μονοσχιδώς και που σημειώνονται με διαφορετικά χρώματα είναι εναλλάξ τοποθετημένοι γύρω από το Mn ή διαφορετικά στο νοητό παραλληλόγραμμο που σχηματίζει

η εγκάρσια τομή της πολυμερικής αλυσίδας οι υποκαταστάτες είναι τοποθετημένοι ανά είδος για το κάθε Mn (μονοσχιδώς και δισχιδώς ενωμένοι) επάνω στις διαγωνίους του παραλληλογράμμου.



Σχήμα 11.14.8. Εγκάρσιες τομές των πολυμερικών αλυσίδων της σύμπλοκης ένωσης της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με το Mn (67).

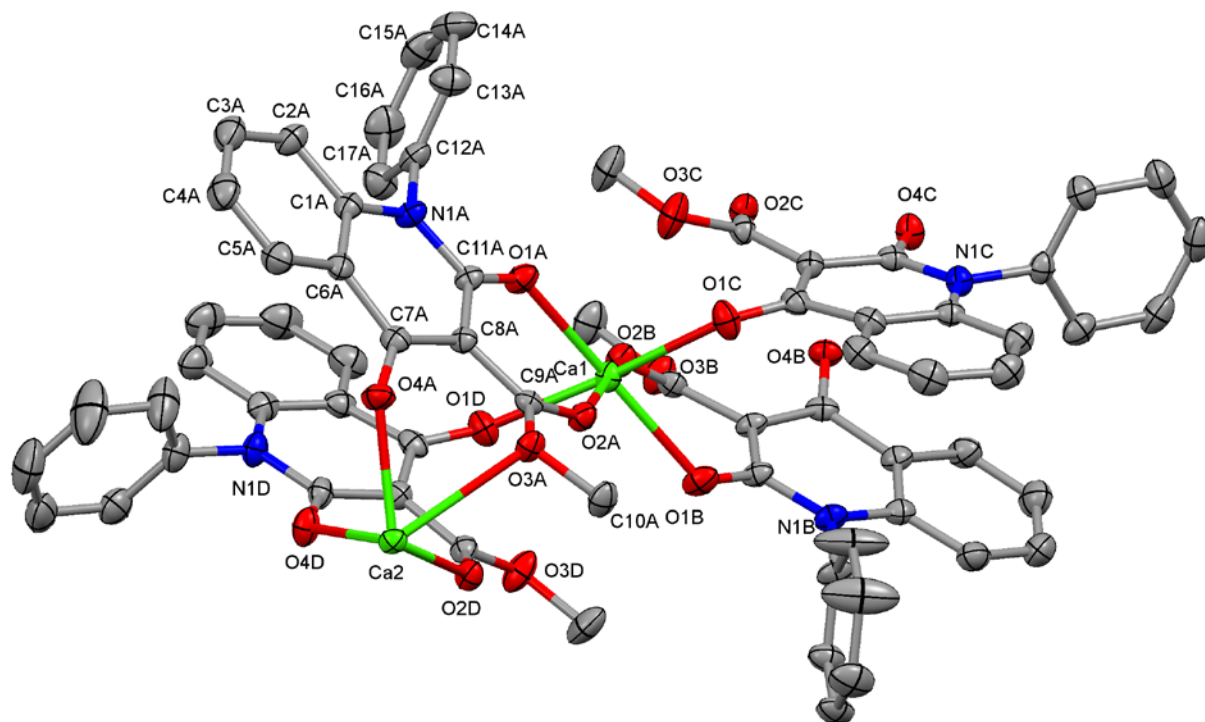
Μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων και κατά μήκος τους σημειώνονται C-H...π αλληλεπιδράσεις οι οποίες φαίνονται στο ακόλουθο σχήμα. Ο δεσμός C-H (συγκεκριμένα του C14) της φαινυλικής ομάδας που είναι ενωμένη με το άτομο αζώτου μορίου υποκαταστάτη της μιας πολυμερικής αλυσίδας παρουσιάζει π αλληλεπίδραση με τον μη υποκατεστημένο συμπτυγμένο δακτύλιο μορίου υποκαταστάτη γειτονικής πολυμερικής αλυσίδας. Η μεταξύ τους απόσταση είναι 2.722 Å.



Σχήμα 11.14.9. Οι C-H...O αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο πολυμερικών αλυσίδων της σύμπλοκης ένωσης της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με το Mn (67).

Τα πλήρη στοιχεία και υπολογισμοί της κρυσταλλογραφικής ανάλυσης (συντεταγμένες, παράμετροι) αναφέρονται σε πίνακες σε ειδικό παράρτημα.

11.15 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ ΤΗΣ Ν-ΦΑΙΝΥΛΟ -3-ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥΚΙΝΟΛΙΝΟΝΗΣ-2 ΜΕ Ca (84)



Σχήμα 11.15.1. Κρυσταλλική δομή της ένωσης συναρμογής - πολυμερούς της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινονης-2 με το Ca **84**. Ασύμμετρη μονάδα. Πλήρης αρίθμηση ατόμων για τον υποκαταστάτη Α, ενώ ισχύει η ίδια αρίθμηση για τα άτομα που δεν σημειώνονται και για τους υποκαταστάτες Β, C και D.

Οι κρύσταλλοι αυτοί δημιουργήθηκαν με θέρμανση χωρίς ανάδευση του αντιδρώντος μίγματος, με αναρροή, σε θερμοκρασία 55 °C για 48 ώρες. Δημιουργήθηκε μια στρώση αρχικά μικρών κρυστάλλων λευκού χρώματος στην επιφάνεια της φιάλης οι οποίοι με την περεταίρω παραμονή τους στο μητρικό υγρό αυξήθηκαν σε μέγεθος και αριθμό. Το σχήμα των κρυστάλλων ήταν ραβδόμορφο.

Τα στοιχεία συλλέχθηκαν στους 150(2) Κ σε περιθλασίμετρο Synergy, Dualflex, AtlasS2 χρησιμοποιώντας CuKα ακτινοβολία ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) και διορθώθηκαν ως προς τις επιδράσεις της πολικότητας Lorentz και τις απορροφήσεις. Χρησιμοποιώντας Olex2 η δομή αναλύθηκε μέσω dual space μεθόδους (SHELXT) και καθορίστηκε με βάση F^2 χρησιμοποιώντας όλες τις ανακλάσεις (SHELXL-2014). Όλα τα μη υδρογονικά άτομα προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας ανισοτροπικές ατομικές παραμέτρους αντικατάστασης και τα άτομα του υδρογόνου εισήχθησαν σε υπολογισμένες θέσεις με βάση υπολογιστικό μοντέλο. Τα κρυσταλλικά δεδομένα, οι παράμετροι της συλλογής δεδομένων και βελτιστοποίησης παρατίθενται στους πίνακες 11.15.1, 11.15.2 και 11.15.3.

Πίνακας 11.15.1. Κρυσταλλικά δεδομένα για την ένωση συναρμογής της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με το Ca (**84**).

$0.5(\text{C}_{68}\text{H}_{48}\text{Ca}_2\text{N}_4\text{O}_{16})$	$F(000) = 2608$
$M_r = 628.63$	$D_x = 1.406 \text{ Mg m}^{-3}$
Μονικλινές, $P2_1/n$	Ακτινοβολία Cu Kα, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$
$a = 12.6190 (4) \text{ \AA}$	Παράμετροι κυψελίδας από 3964 ανακλάσεις
$b = 35.0381 (10) \text{ \AA}$	$\theta = 4.4\text{--}76.3^\circ$
$c = 13.7238 (4) \text{ \AA}$	$\mu = 2.31 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 101.787 (3)^\circ$	$T = 150 \text{ K}$
$V = 5939.9 (3) \text{ \AA}^3$	Άχρωμη ράβδος
$Z = 8$	$0.12 \times 0.02 \times 0.01 \text{ mm}$

Πίνακας 11.15.2. Συλλογή δεδομένων για την ένωση συναρμογής της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με το Ca (**84**).

XtaLAB Synergy, Dualflex, AtlasS2 diffractometer	11692 independent reflections
Radiation source: micro-focus sealed X-ray tube, PhotonJet (Cu) X-ray Source	7911 reflections with $I > 2\sigma(I)$

Mirror monochromator	$R_{\text{int}} = 0.049$
Detector resolution: 5.2387 pixels mm ⁻¹	$\theta_{\text{max}} = 76.6^\circ, \theta_{\text{min}} = 3.8^\circ$
ω scans	$h = -15 \rightarrow 15$
Absorption correction: gaussian <i>CrysAlis PRO</i> 1.171.39.8d (Rigaku Oxford Diffraction, 2015) Numerical absorption correction based on gaussian integration over a multifaceted crystal model Empirical absorption correction using spherical harmonics, implemented in SCALE3 ABSPACK scaling algorithm.	$k = -29 \rightarrow 42$
$T_{\text{min}} = 0.834, T_{\text{max}} = 1.000$	$l = -16 \rightarrow 14$
20879 measured reflections	

Πίνακας 11.15.3. Διόρθωση

Καθορισμός με βάση F^2	Primary atom site location: structure-invariant direct methods
Πλήρους μήτρας ελαχίστων τετραγώνων	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.051$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.126$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0508P)^2 + 0.8316P]$ όπου $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.01$	$(\Delta\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
11692 ανακλάσεις	$\Delta_{\text{max}} = 0.38 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
815 παράμετροι	$\Delta_{\text{min}} = -0.35 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
0 περιορισμοί	

Η πλέον σημαντική και ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα πληροφορία που παρέιχε η παρούσα κρυσταλλογραφική ανάλυση είναι ότι προέκυψε ένα πολυμερές το οποίο παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με την πολυμερική αλυσίδα που δημιουργήθηκε με τη σύμπλεξη του υποκαταστάτη με το Mn (**67**), με τη

διαφορά ότι τώρα το μέταλλο σύμπλεξης δεν είναι ένα στοιχείο μετάπτωσης αλλά μια αλκαλική γαία. Έτσι, στις πειραματικές συνθήκες που διεξήχθη το πείραμα και που περιγράφονται στο συνθετικό μέρος, το προϊόν είναι ένα πολυμερές και όχι κάποιο άλας όπως ίσως θα αναμενόταν.

Η κρυσταλλογραφική ανάλυση έδειξε ότι το πολυμερές έχει εμπειρικό τύπο $\text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{NO}_4)_2$ με δύο ανεξάρτητα ιόντα ασβεστίου και δύο ανιοντικούς υποκαταστάτες στην ασύμμετρη μονάδα. Για κάθε ιόν ασβεστίου, δύο υποκαταστάτες ενώνονται δισχιδώς με cis γεωμετρία, χρησιμοποιώντας το αλκοολικό και εστερικό άτομο οξυγόνου ώστε να σχηματιστεί χηλικό παράγωγο (με κάποια μετατόπιση-παραμόρφωση) ενώ οι αξονικοί δότες είναι καρβονυλικά άτομα οξυγόνου δότες από δύο άλλους υποκαταστάτες.

Όπως αναφέρθηκε υπάρχουν δυο είδη υποκαταστατών, τα οποία εκδηλώνουν διαφορετική συμπεριφορά κατά την σύμπλεξη.

Σημειώνεται πως σύμφωνα με την αρίθμηση ατόμων που δίδεται στο σχήμα 11.15.1, και οι τέσσερις υποκαταστάτες έχουν ακριβώς την ίδια αρίθμηση εκτός από το υδροξυλικό οξυγόνο του C7 που αναφέρεται ως O4 στους υποκαταστάτες A και B και ως O1 στους C και D και το καρβονυλικό οξυγόνο του C11 που αναφέρεται ως O1 στους A και B και ως O4 στους C και D.

Οι υποκαταστάτες A και C, προσφέρουν στα μεταλλικά ιόντα και τα τέσσερα άτομα οξυγόνου που διαθέτουν στο μόριό τους. Οι υποκαταστάτες B και D προσφέρουν τα O1, O2 και O4 ενώ το O3 παραμένει μη δεσμευμένο με μέταλλο.

Αναλυτικότερα, ο υποκαταστάτης A προσφέρει τα O1, O2 στο Ca1 και τα O3, O4 στο Ca2.

Ο υποκαταστάτης C προσφέρει τα O1(που είναι το ίδιο σημείο με το O4 του A) και O3 στο Ca1 και τα O2, O4(που είναι το ίδιο σημείο με το O1 του A) στο Ca2.

Έτσι, ο κάθε ένας από τους υποκαταστάτες A και C, συνδέεται δισχιδώς και με τα δύο ιόντα ασβεστίου, με τέτοιο τρόπο ώστε το κάθε ιόν ασβεστίου Ca1

και Ca² να είναι ενωμένο και με τα τέσσερα είδη ατόμων οξυγόνου που περιέχει στο μόριο ο υποκαταστάτης. Συγκεκριμένα το κάθε ένα ιόν ασβεστίου βρίσκεται ενωμένο με το υδροξυλικό οξυγόνο (O1 ή O4) και το οξυγόνο που είναι ενωμένο με τη μεθυλομάδα (O3) της ομάδας –COOCH₃ του ενός υποκαταστάτη και με το καρβονυλικό οξυγόνο του συμπυκνωμένου δακτυλίου (O4 ή O1) και το καρβονυλικό οξυγόνο (O2) της ομάδας –COOCH₃ του άλλου υποκαταστάτη.

Ο υποκαταστάτης B προσφέρει τα O1, O2 στο Ca1 και το O4 (υδροξυλικό οξυγόνο του υποκαταστάτη) στο Ca2. Το οξυγόνο που ενώνεται με τη μεθυλομάδα, O3 της ομάδας –COOCH₃ του υποκαταστάτη αυτού δε σχηματίζει δεσμό με το μέταλλο.

Ο υποκαταστάτης D προσφέρει το O1 (που είναι το ίδιο με το O4 του υποκαταστάτη B) στο Ca1 και τα O2, O4 (που είναι το ίδιο με το O1 του υποκαταστάτη B).

Έτσι, ο κάθε ένας από τους υποκαταστάτες B και D συνδέεται δισχιδώς με το ένα ιόν ασβεστίου και μονοσχιδώς με το άλλο. Δισχιδώς με το καρβονυλικό οξυγόνο του συμπυκνωμένου δακτυλίου (O1 ή O4) και με το καρβονυλικό οξυγόνο της ομάδας –COOCH₃ του ενός υποκαταστάτη και μονοσχιδώς με το υδροξυλικό (O1 ή O4) οξυγόνο του άλλου υποκαταστάτη. Το O3 αυτών των υποκαταστατών δεν συνδέεται με τα μέταλλα.

Συνοψίζοντας λοιπόν,

Οι δεσμοί μεταλλικών ιόντων ασβεστίου με το οξυγόνο του καρβονυλίου του συμπυκνωμένου δακτυλίου του υποκαταστάτη (O1 για A,B, O4 για C,D) είναι:

Ca1-O1A με μήκος 2.326 Å, Ca1-O1B με μήκος 2.373 Å, Ca2-O4C με μήκος 2.3314 Å και Ca2-O4D με μήκος 2.3287 Å.

Οι δεσμοί μεταλλικών ιόντων ασβεστίου με το καρβονυλικό οξυγόνο της ομάδας –COOCH₃ του υποκαταστάτη (O2) είναι:

Ca1-O2A με μήκος 2.3225 Å, Ca1-O2B με μήκος 2.3501 Å, Ca2-O2C με μήκος 2.3423 Å και Ca2-O2D με μήκος 2.3798 Å.

Οι δεσμοί μεταλλικών ιόντων ασβεστίου με το οξυγόνο της μεθοξυ ομάδας του $-\text{COOCH}_3$ του υποκαταστάτη (O3) είναι:

Ca1-O3C με μήκος 2.901 Å και Ca2-O3A με μήκος 2.694 Å.

Οι δεσμοί μεταλλικών ιόντων ασβεστίου με το υδροξυλικό οξυγόνο του συμπυκνωμένου δακτυλίου του υποκαταστάτη (O4 για A,B, O1 για C,D) είναι:

Ca1-O1C με μήκος 2.322 Å, Ca1-O1D με μήκος 2.232 Å, Ca2-O4A με μήκος 2.333 Å και Ca2-O4B με μήκος 2.291 Å.

Τα δύο είδη ιόντων ασβεστίου σχηματίζουν με τους υποκαταστάτες ακριβώς τον ίδιο αριθμό και είδος δεσμών όπως φαίνεται από τα δεδομένα που αναφέρθηκαν παραπάνω. Παρολ' αυτά, οι όμοιοι δεσμοί που σχηματίζονται ανά κατηγορία (δηλαδή ανα είδος οξυγόνου που ενώνεται με το μέταλλο) δεν έχουν ακριβώς το ίδιο μήκος. Ενδιαφέρον επίσης προκαλεί το γεγονός ότι επισημαίνονται στην κρυσταλλογραφική δύο είδη ιόντων μετάλλου και όχι ένα. Μία υπόθεση, η οποία φυσικά θα πρέπει να διερευνηθεί με θεωρητικούς υπολογισμούς για να επιβεβαιωθεί ή όχι, είναι ότι ναι μεν τα δυο μεταλλικά ιόντα έχουν ακριβώς τους ίδιους δεσμούς μεταξύ τους, οι δεσμοί όμως αυτοί δημιουργούνται με μόρια δυο κατηγοριών ως προς τη συμπεριφορά τους στη σύμπλεξη. Τα A,C που προσφέρουν και τα τέσσερα άτομα οξυγόνου που περιέχουν στο μόριό τους και τα B,D που προσφέρουν μόνο τα O1, O2, O4 αλλά όχι το O3. Αυτή η διαφορετική συμπεριφορά των δύο ειδών υποκαταστατών έχει ως αποτέλεσμα μια διαφοροποίηση στην κατανομή των ηλεκτρονικών νεφών, με αυτή να είναι εντονότερη πλησιέστερα στο σημείο σύνδεσης με το μέταλλο, δηλαδή κοντά στο O3 και η οποία εξασθενίζει όσο απομακρυνόμαστε από αυτό. Μία και μόνη διαφοροποίηση όπως αυτή της σύνδεσης ή μη του O3, προκαλεί μεταβολές όμως σε ολόκληρο το μόριο, οι οποίες αν και μικρές είναι υπαρκτές και ενδεχομένως να είναι αυτές που προκαλούν ή συμβάλουν κατά κάποιο ποσοστό στην περίπτωση που υπάρχει και άλλη αιτία στη διαφοροποίηση των μηκών των δεσμών των μεταλλικών

ιόντων με τα ακριβώς όμοια σε θέση άτομα οξυγόνου των άλλων υποκαταστατών.

Επιπλέον, παρατηρείται πως οι δεσμοί των ιόντων Ca με τα O3 των υποκαταστατών έχουν αρκετά μεγαλύτερο μήκος σε σχέση με όλους τους υπόλοιπους.

Διευκρινήσεις και απαντήσεις σε ερωτήματα που αφορούν την δομή, μπορεί να δώσει θεωρητική μελέτη για τον προσδιορισμό καταρχήν του τρόπου και των τροχιακών που συμμετέχουν για την δημιουργία της δομής αυτής.

Όταν ένας υποκαταστάτης ενώνεται με κάποιο μέταλλο τότε πραγματοποιούνται μεταβολές στις κατανομές ηλεκτρονιακών νεφών στο μόριό του με αποτέλεσμα να μεταβάλλονται τα μήκη και οι γωνίες των δεσμών. Πολλές φορές δε, μπορεί να μεταβληθεί τόσο πολύ που κάποιος για παράδειγμα διπλός δεσμός να αποκτήσει χαρακτήρα απλού δεσμού γιατί ηλεκτρονικό νέφος μετακινήθηκε από αυτόν τον δεσμό. Αυτό ακριβώς συνέβη και στην περίπτωση που εξετάζουμε, την πολυμερική αλυσίδα που σχηματίζουν μεταλλικά ιόντα ασβεστίου με την N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινονη-2. Ο δεσμός C7-C8 στον ελεύθερο υποκαταστάτη είναι διπλός δεσμός και στο πολυμερές που σχηματίζει με τα ιόντα ασβεστίου έχει επιμηκυνθεί τόσο, ώστε θα μπορούσε να θεωρηθεί απλός.

Επιπλέον, ο υδροξυλικός (απλός) δεσμός C7-O4 (για τα A,B και C7-O1 για τα C,D) του συμπυκνωμένου δακτυλίου απέκτησε μετά τη σύμπλεξη χαρακτήρα διπλού δεσμού.

Ακολούθως αναφέρονται τα μήκη των δεσμών των υποκαταστατών, κοντά στα σημεία σύνδεσης με τα μέταλλα που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον.

Ο δεσμός C6-C7 με μήκη 1.473 Å, 1.465 Å, 1.475 Å, 1.471 Å για τους A, B, C, D υποκαταστάτες είναι απλός δεσμός.

Ο δεσμός C7-C8 με μήκη 1.422 Å, 1.415 Å, 1.429 Å, 1.418 Å για τα A, B, C, D μόρια αντίστοιχα έχει χαρακτήρα απλού δεσμού.

Ο δεσμός C8-C11 με μήκη 1.449 Å, 1.439 Å, 1.434 Å, 1.434 Å για τους υποκαταστάτες A, B, C, D αντίστοιχα έχει χαρακτήρα απλού δεσμού.

Ο δεσμός C7-O4 με μήκη 1.254 Å και 1.263 Å για τα μόρια A και B μα και ο δεσμός C7-O1 με μήκη 1.250 Å και 1.252 Å για τα μόρια C και D οι οποίοι περιγράφουν πάντως το ίδιο σημείο στα μόρια των υποκαταστατών, (ίδιο υδροξυλικό δεσμό στο μόριο του ελεύθερου υποκαταστάτη), σύμφωνα με την αρίθμηση που δίδεται στο σχήμα 11.15.1, έχει αποκτήσει με την σύμπλεξη χαρακτήρα διπλού δεσμού.

Ο δεσμός C11-O1 με μήκη 1.245 Å και 1.250 Å για τα μόρια A και B μα και ο δεσμός C11-O4 με μήκη 1.246 Å και 1.248 Å για τα μόρια C και D οι οποίοι περιγράφουν πάντως το ίδιο σημείο (ίδιο καρβονυλικό δεσμό δίπλα στην ομάδα N-Ph) στα μόρια των υποκαταστατών, σύμφωνα με την αρίθμηση που δίδεται στο σχήμα 11.15.1, είναι τυπικός καρβονυλικός δεσμός (C=O).

Ο δεσμός C1-N1 με μήκη 1.391 Å, 1.398 Å, 1.399 Å, 1.395 Å για τους υποκαταστάτες A, B, C, D αντίστοιχα είναι απλός δεσμός.

Ο δεσμός C1-N11 με μήκη 1.393 Å, 1.390 Å, 1.394 Å, 1.397 Å για τα μόρια A, B, C, D αντίστοιχα είναι απλός δεσμός.

Ο δεσμός C8-C9 με μήκη 1.457 Å, 1.463 Å, 1.452 Å, 1.465 Å για τα μόρια A, B, C, D αντίστοιχα είναι απλός δεσμός.

Ο δεσμός C9-O2 με μήκη 1.229 Å, 1.220 Å, 1.226 Å, 1.221 Å για τους υποκαταστάτες A, B, C, D αντίστοιχα, είναι τυπικός καρβονυλικός δεσμός (C=O).

Ο δεσμός C9-O3 με μήκη 1.354 Å, 1.336 Å, 1.348 Å, 1.340 Å για τους υποκαταστάτες A, B, C, D αντίστοιχα, είναι απλός δεσμός.

Ο δεσμός O3-C10 με μήκη 1.452 Å, 1.440 Å, 1.451 Å, 1.442 Å για τους υποκαταστάτες A, B, C, D αντίστοιχα, είναι απλός δεσμός.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συνολικά τα μήκη όλων των δεσμών της δομής αυτής.

Πίνακας 11.15.4. Μήκη [Å] δεσμών της σύμπλοκης ένωσης της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με το Ca (**84**).

Δεσμός	Μήκος [Å]	Δεσμός	Μήκος [Å]
Ca1—O1A	2.326 (2)	C8B—C11B	1.439 (3)
Ca1—O2A	2.3225 (18)	C12B—C13B	1.375 (4)
Ca1—O1B	2.373 (2)	C12B—C17B	1.357 (4)
Ca1—O2B	2.3501 (19)	C13B—C14B	1.382 (4)
Ca1—O1C	2.322 (2)	C14B—C15B	1.369 (5)
Ca1—O3C	2.901 (3)	C15B—C16B	1.369 (5)
Ca1—O1D	2.323 (2)	C16B—C17B	1.391 (5)
Ca2—O3A ⁱ	2.694 (2)	N1C—C1C	1.399 (3)
Ca2—O4A ⁱ	2.333 (2)	N1C—C11C	1.394 (3)
Ca2—O4B	2.291 (2)	N1C—C12C	1.448 (3)
Ca2—O2C	2.3423 (19)	O1C—C7C	1.250 (3)
Ca2—O4C	2.3314 (19)	C1C—C2C	1.399 (4)
Ca2—O2D ⁱ	2.3798 (19)	C1C—C6C	1.394 (4)
Ca2—O4D ⁱ	2.3287 (19)	O2C—C9C	1.226 (3)
N1A—C1A	1.391 (3)	C2C—C3C	1.385 (4)
N1A—C11A	1.393 (3)	O3C—C9C	1.348 (3)
N1A—C12A	1.446 (3)	O3C—C10C	1.451 (4)
C1A—C2A	1.406 (4)	C3C—C4C	1.389 (5)
C1A—C6A	1.393 (4)	O4C—C11C	1.246 (3)
O1A—C11A	1.245 (3)	C4C—C5C	1.378 (4)
C2A—C3A	1.384 (4)	C5C—C6C	1.404 (4)
O2A—C9A	1.229 (3)	C6C—C7C	1.475 (4)
C3A—C4A	1.397 (5)	C7C—C8C	1.429 (4)
O3A—Ca2 ⁱⁱ	2.694 (2)	C8C—C9C	1.452 (4)
O3A—C9A	1.354 (3)	C8C—C11C	1.434 (4)
O3A—C10A	1.452 (3)	C12C—C13C	1.385 (4)
C4A—C5A	1.370 (5)	C12C—C17C	1.378 (4)
O4A—Ca2 ⁱⁱ	2.333 (2)	C13C—C14C	1.394 (4)

O4A—C7A	1.254 (3)	C14C—C15C	1.377 (5)
C5A—C6A	1.422 (4)	C15C—C16C	1.378 (5)
C6A—C7A	1.473 (4)	C16C—C17C	1.390 (4)
C7A—C8A	1.422 (4)	N1D—C1D	1.395 (4)
C8A—C9A	1.457 (4)	N1D—C11D	1.397 (3)
C8A—C11A	1.449 (4)	N1D—C12D	1.449 (4)
C12A—C13A	1.366 (4)	C1D—C2D	1.413 (4)
C12A—C17A	1.386 (4)	C1D—C6D	1.391 (4)
C13A—C14A	1.396 (5)	O1D—C7D	1.252 (3)
C14A—C15A	1.380 (5)	C2D—C3D	1.378 (5)
C15A—C16A	1.378 (5)	O2D—Ca ²⁺	2.3799 (19)
C16A—C17A	1.385 (4)	O2D—C9D	1.221 (3)
O1B—C11B	1.250 (3)	C3D—C4D	1.389 (5)
N1B—C1B	1.398 (4)	O3D—C9D	1.340 (3)
N1B—C11B	1.390 (3)	O3D—C10D	1.442 (4)
N1B—C12B	1.449 (3)	C4D—C5D	1.375 (5)
C1B—C2B	1.404 (4)	O4D—Ca ²⁺	2.3287 (19)
C1B—C6B	1.401 (4)	O4D—C11D	1.248 (3)
C2B—C3B	1.378 (4)	C5D—C6D	1.409 (4)
O2B—C9B	1.220 (3)	C6D—C7D	1.471 (4)
C3B—C4B	1.390 (5)	C7D—C8D	1.418 (4)
O3B—C9B	1.336 (3)	C8D—C9D	1.465 (4)
O3B—C10B	1.440 (4)	C8D—C11D	1.434 (4)
C4B—C5B	1.371 (4)	C12D—C13D	1.368 (5)
O4B—C7B	1.263 (3)	C12D—C17D	1.379 (5)
C5B—C6B	1.397 (4)	C13D—C14D	1.384 (5)
C6B—C7B	1.465 (4)	C14D—C15D	1.370 (6)
C7B—C8B	1.415 (4)	C15D—C16D	1.377 (7)
C8B—C9B	1.463 (4)	C16D—C17D	1.385 (6)

Πίνακας 11.15.5. Γωνίες [°] των δεσμών της σύμπλοκης ένωσης της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με το Ca (**84**).

Δεσμοί	Γωνία [°]	Δεσμοί	Γωνία [°]
O1A—Ca1—O1B	174.16 (7)	C5B—C6B—C7B	119.6 (2)
O1A—Ca1—O2B	113.56 (7)	O4B—C7B—C6B	118.6 (2)
O1A—Ca1—O3C	74.39 (7)	O4B—C7B—C8B	124.2 (2)
O2A—Ca1—O1A	70.97 (7)	C8B—C7B—C6B	117.2 (2)
O2A—Ca1—O1B	103.49 (7)	C7B—C8B—C9B	120.2 (2)
O2A—Ca1—O2B	168.71 (7)	C7B—C8B—C11B	121.2 (2)
O2A—Ca1—O1C	81.49 (7)	C11B—C8B—C9B	118.2 (2)
O2A—Ca1—O3C	125.04 (7)	O2B—C9B—O3B	120.7 (2)
O2A—Ca1—O1D	94.26 (7)	O2B—C9B—C8B	126.7 (2)
O1B—Ca1—O3C	108.26 (7)	O3B—C9B—C8B	112.6 (2)
O2B—Ca1—O1B	72.23 (7)	O1B—C11B—N1B	118.1 (2)
O2B—Ca1—O3C	66.08 (7)	O1B—C11B—C8B	124.3 (2)
O1C—Ca1—O1A	92.29 (8)	N1B—C11B—C8B	117.6 (2)
O1C—Ca1—O1B	84.91 (8)	C13B—C12B—N1B	120.1 (2)
O1C—Ca1—O2B	108.12 (7)	C17B—C12B—N1B	120.2 (3)
O1C—Ca1—O3C	58.60 (7)	C17B—C12B—C13B	119.7 (3)
O1C—Ca1—O1D	174.34 (8)	C12B—C13B—C14B	120.0 (3)
O1D—Ca1—O1A	82.74 (7)	C15B—C14B—C13B	121.0 (3)
O1D—Ca1—O1B	99.78 (8)	C14B—C15B—C16B	118.4 (3)
O1D—Ca1—O2B	76.51 (7)	C15B—C16B—C17B	121.1 (3)
O1D—Ca1—O3C	122.11 (7)	C12B—C17B—C16B	119.9 (3)
O4A ⁱ —Ca2—O3A ⁱ	62.12 (7)	C1C—N1C—C12C	119.8 (2)
O4A ⁱ —Ca2—O2C	81.17 (7)	C11C—N1C—C1C	123.2 (2)
O4A ⁱ —Ca2—O2D ⁱ	111.15 (7)	C11C—N1C—C12C	117.0 (2)
O4B—Ca2—O3A ⁱ	130.26 (7)	C7C—O1C—Ca1	131.53 (18)
O4B—Ca2—O4A ⁱ	167.44 (7)	C2C—C1C—N1C	121.0 (3)
O4B—Ca2—O2C	87.92 (7)	C6C—C1C—N1C	119.3 (2)
O4B—Ca2—O4C	86.53 (7)	C6C—C1C—C2C	119.6 (3)
O4B—Ca2—O2D ⁱ	78.61 (7)	C9C—O2C—Ca2	136.84 (18)
O4B—Ca2—O4D ⁱ	90.49 (7)	C3C—C2C—C1C	119.8 (3)

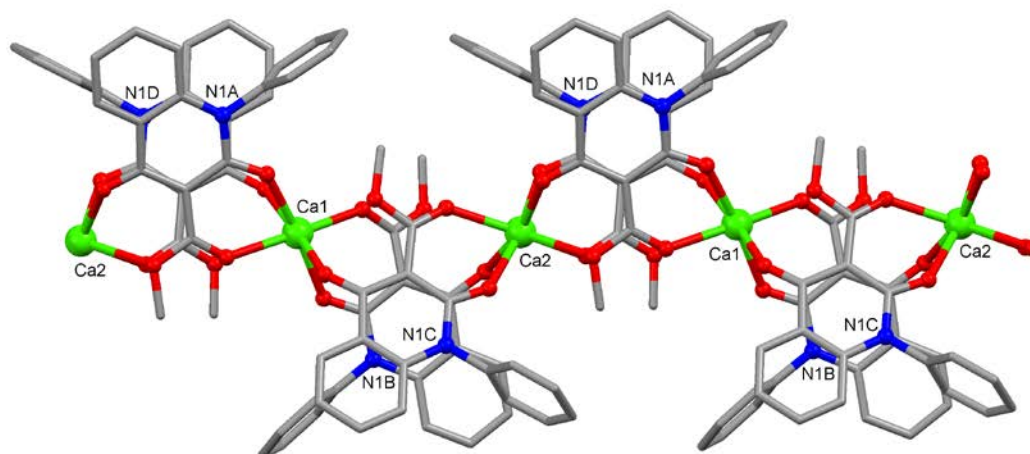
O2C—Ca2—O3A ⁱ	127.43 (7)	C9C—O3C—Ca1	107.45 (17)
O2C—Ca2—O2D ⁱ	164.16 (7)	C9C—O3C—C10C	115.6 (2)
O4C—Ca2—O3A ⁱ	76.49 (6)	C10C—O3C—Ca1	109.8 (2)
O4C—Ca2—O4A ⁱ	95.67 (8)	C2C—C3C—C4C	120.8 (3)
O4C—Ca2—O2C	70.92 (7)	C11C—O4C—Ca2	136.80 (18)
O4C—Ca2—O2D ⁱ	115.99 (7)	C5C—C4C—C3C	119.5 (3)
O2D ⁱ —Ca2—O3A ⁱ	68.32 (6)	C4C—C5C—C6C	120.7 (3)
O4D ⁱ —Ca2—O3A ⁱ	111.33 (7)	C1C—C6C—C5C	119.5 (3)
O4D ⁱ —Ca2—O4A ⁱ	85.57 (8)	C1C—C6C—C7C	120.9 (2)
O4D ⁱ —Ca2—O2C	101.05 (7)	C5C—C6C—C7C	119.6 (3)
O4D ⁱ —Ca2—O4C	171.51 (7)	O1C—C7C—C6C	117.8 (2)
O4D ⁱ —Ca2—O2D ⁱ	71.07 (7)	O1C—C7C—C8C	125.5 (3)
C1A—N1A—C11A	123.5 (2)	C8C—C7C—C6C	116.6 (2)
C1A—N1A—C12A	120.1 (2)	C7C—C8C—C9C	121.1 (2)
C11A—N1A—C12A	116.4 (2)	C7C—C8C—C11C	121.4 (2)
N1A—C1A—C2A	121.3 (3)	C11C—C8C—C9C	117.5 (2)
N1A—C1A—C6A	119.4 (2)	O2C—C9C—O3C	119.4 (2)
C6A—C1A—C2A	119.2 (3)	O2C—C9C—C8C	126.9 (2)
C11A—O1A—Ca1	136.48 (18)	O3C—C9C—C8C	113.6 (2)
C3A—C2A—C1A	119.6 (3)	N1C—C11C—C8C	118.1 (2)
C9A—O2A—Ca1	136.69 (17)	O4C—C11C—N1C	116.3 (2)
C2A—C3A—C4A	121.7 (3)	O4C—C11C—C8C	125.6 (2)
C9A—O3A—Ca2 ⁱⁱ	111.00 (15)	C13C—C12C—N1C	118.8 (2)
C9A—O3A—C10A	115.0 (2)	C17C—C12C—N1C	120.1 (3)
C10A—O3A—Ca2 ⁱⁱ	108.32 (16)	C17C—C12C—C13C	121.1 (3)
C5A—C4A—C3A	118.8 (3)	C12C—C13C—C14C	119.2 (3)
C7A—O4A—Ca2 ⁱⁱ	130.20 (18)	C15C—C14C—C13C	119.8 (3)
C4A—C5A—C6A	120.8 (3)	C14C—C15C—C16C	120.6 (3)
C1A—C6A—C5A	119.7 (3)	C15C—C16C—C17C	120.2 (3)
C1A—C6A—C7A	120.7 (2)	C12C—C17C—C16C	119.1 (3)
C5A—C6A—C7A	119.6 (3)	C1D—N1D—C11D	123.1 (2)

O4A—C7A—C6A	117.7 (2)	C1D—N1D—C12D	120.8 (2)
O4A—C7A—C8A	125.1 (3)	C11D—N1D—C12D	116.1 (2)
C8A—C7A—C6A	117.1 (2)	N1D—C1D—C2D	121.1 (3)
C7A—C8A—C9A	121.6 (2)	C6D—C1D—N1D	119.4 (3)
C7A—C8A—C11A	120.8 (2)	C6D—C1D—C2D	119.4 (3)
C11A—C8A—C9A	117.6 (2)	C7D—O1D—Ca1	135.56 (18)
O2A—C9A—O3A	118.9 (2)	C3D—C2D—C1D	119.7 (3)
O2A—C9A—C8A	126.5 (2)	C9D—O2D—Ca2 ^{II}	131.36 (18)
O3A—C9A—C8A	114.5 (2)	C2D—C3D—C4D	120.8 (3)
N1A—C11A—C8A	117.8 (2)	C9D—O3D—C10D	116.9 (2)
O1A—C11A—N1A	117.2 (2)	C5D—C4D—C3D	119.9 (3)
O1A—C11A—C8A	125.0 (2)	C11D—O4D—Ca2 ^{II}	128.94 (18)
C13A—C12A—N1A	120.3 (3)	C4D—C5D—C6D	120.4 (3)
C13A—C12A—C17A	121.4 (3)	C1D—C6D—C5D	119.6 (3)
C17A—C12A—N1A	118.3 (3)	C1D—C6D—C7D	120.6 (3)
C12A—C13A—C14A	118.9 (3)	C5D—C6D—C7D	119.8 (3)
C15A—C14A—C13A	120.4 (3)	O1D—C7D—C6D	118.3 (3)
C16A—C15A—C14A	119.8 (3)	O1D—C7D—C8D	125.0 (3)
C15A—C16A—C17A	120.4 (3)	C8D—C7D—C6D	116.7 (2)
C16A—C17A—C12A	119.0 (3)	C7D—C8D—C9D	121.2 (2)
C11B—O1B—Ca1	128.42 (17)	C7D—C8D—C11D	121.2 (2)
C1B—N1B—C12B	118.8 (2)	C11D—C8D—C9D	117.5 (2)
C11B—N1B—C1B	123.0 (2)	O2D—C9D—O3D	120.9 (3)
C11B—N1B—C12B	118.2 (2)	O2D—C9D—C8D	126.6 (2)
N1B—C1B—C2B	122.1 (2)	O3D—C9D—C8D	112.5 (2)
N1B—C1B—C6B	119.5 (2)	N1D—C11D—C8D	117.6 (2)
C6B—C1B—C2B	118.4 (3)	O4D—C11D—N1D	116.8 (2)
C3B—C2B—C1B	120.3 (3)	O4D—C11D—C8D	125.6 (2)
C9B—O2B—Ca1	132.76 (17)	C13D—C12D—N1D	119.7 (3)
C2B—C3B—C4B	121.1 (3)	C13D—C12D—C17D	120.3 (3)
C9B—O3B—C10B	116.1 (2)	C17D—C12D—N1D	119.9 (3)

C5B—C4B—C3B	119.2 (3)	C12D—C13D—C14D	120.1 (3)
C7B—O4B—Ca2	133.35 (17)	C15D—C14D—C13D	120.0 (4)
C4B—C5B—C6B	120.8 (3)	C14D—C15D—C16D	120.0 (4)
C1B—C6B—C7B	120.2 (2)	C15D—C16D—C17D	120.3 (4)
C5B—C6B—C1B	120.1 (3)	C12D—C17D—C16D	119.3 (4)

Symmetry codes: (i) $x+1, y, z$; (ii) $x-1, y, z$.

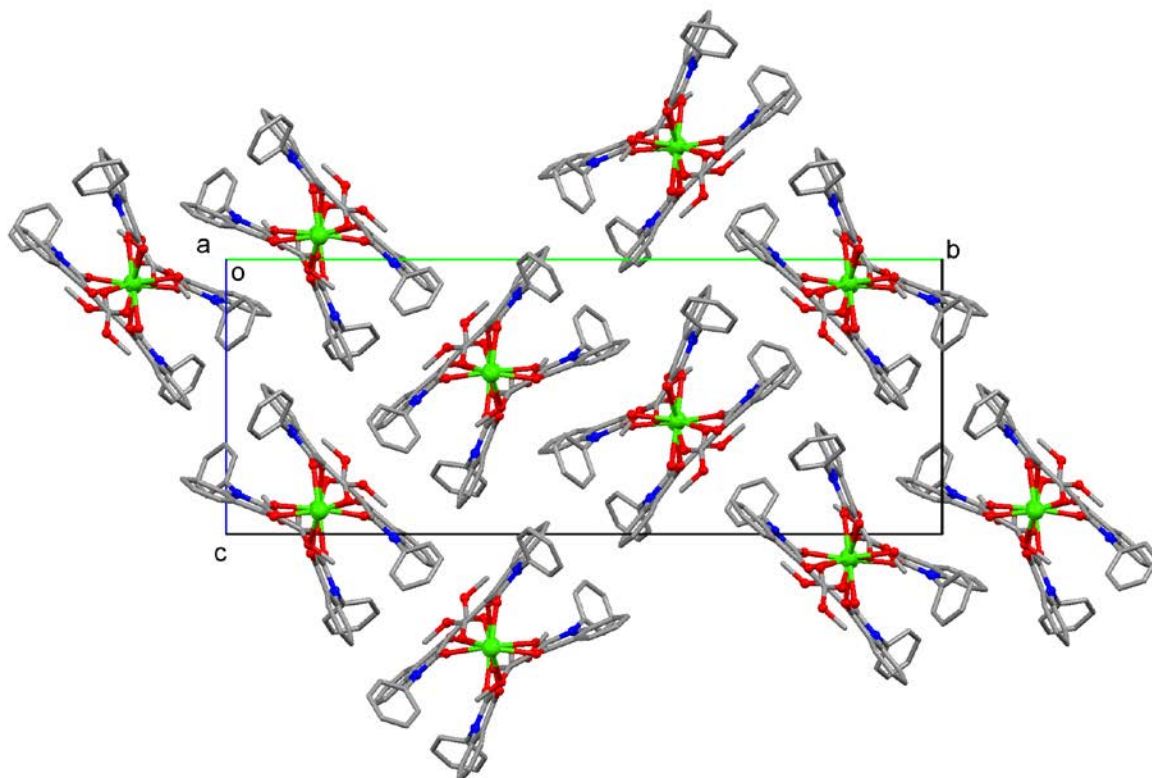
Ο τρόπος σύνδεσης των υποκαταστατών με τα μεταλλικά ιόντα ασβεστίου, οδηγεί στο σχηματισμό ενός 2-D πολυμερούς παράλληλα προς τον άξονα a της μοναδιαίας κυψελίδας του κρυσταλλικού πλέγματος. Στο ακόλουθο σχήμα φαίνεται τμήμα της πολυμερικής αλυσίδας.



Σχήμα 11.15.2. Πολυμερική αλυσίδα της ένωσης συναρμογής N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με το Ca **84**. Τα δύο είδη ιόντων ασβεστίου εμφανίζονται εναλλάξ στην αλυσίδα.

Μεταξύ των αλυσίδων αυτών, παρατηρούνται αλληλεπιδράσεις και συγκεκριμένα οι αλυσίδες αυτές αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου $C-H \cdots O$ που έχουν ως αποτέλεσμα την κατά συγκεκριμένο τρόπο διεύθυνση των αλυσίδων αυτών μεταξύ τους στο χώρο σχηματίζοντας έτσι το

υπερμοριακό συγκρότημα που φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα. Οι αλυσίδες εικονίζονται ως προς την μοναδιαία κυψελίδα του κρυσταλλικού πλέγματος. Εκτείνονται παράλληλα προς τον άξονα a και εδώ φαίνεται η εγκάρσια τομή τους, εικονίζονται δηλαδή ως προς το επίπεδο που σχηματίζουν οι άξονες b και c, ούτως ώστε να είναι απόλυτα εμφανής ο τρόπος που ταξινομούνται στο χώρο η μία ως προς την άλλη.



Σχήμα 11.15.3 Υπερμοριακό συγκρότημα που σχηματίζεται χάρη στους δεσμούς υδρογόνου C-H...O μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων οι οποίοι εξαναγκάζουν τις αλυσίδες να διευθετηθούν με συγκεκριμένο τρόπο μεταξύ τους στο χώρο.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα μήκη [\AA] και οι γωνίες [$^\circ$] των δεσμών υδρογόνου.

Πίνακας 11.15.6 Γεωμετρικά δεδομένα [\AA], [$^\circ$] των δεσμών υδρογόνου.

$D-H...A$	$D-H$	$H...A$	$D...A$	$D-H...A$
$C10A-H10A...O4C^{II}$	0.98	2.62	3.234 (3)	121
$C10A-H10C...O2D$	0.98	2.50	3.110 (4)	120
$C13A-H13A...O4A^{III}$	0.95	2.45	3.388 (4)	168
$C2B-H2B...O3D^V$	0.95	2.60	3.326 (4)	134
$C10C-H10I...O2B$	0.98	2.65	3.204 (4)	116

Symmetry codes: (ii) $x-1, y, z$; (iii) $-x, -y+1, -z+1$; (iv) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$.

Τα πλήρη στοιχεία και υπολογισμοί της κρυσταλλογραφικής ανάλυσης (συντεταγμένες, παράμετροι) αναφέρονται σε πίνακες σε ειδικό παράρτημα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ - ΣΥΜΠΛΕΓΜΕΝΩΝ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΟΥ ΙΔΙΟΥ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗ ΜΕ ΜΕΤΑΛΛΑ. ΥΠΕΡΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΟΜΕΣ

12.1 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΟΥ Zn ΜΕ ΤΗΝ Ν-ΦΑΙΝΥΛΟ -3-ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥ-ΚΙΝΟΛΙΝΟΝΗΣ-2

Κατά την σύμπλεξη ενός υποκαταστάτη με κάποιο μέταλλο-στοιχείο μετάπτωσης πραγματοποιείται εκχώρηση ηλεκτρονικού νέφους από το άτομο δότη του υποκαταστάτη στα κενά d τροχιακά του μετάλλου. Η σύμπλεξη υποκαταστάτη με το μέταλλο έχει ως συνέπεια μικρές ή μεγάλες διαφοροποιήσεις στα μήκη των δεσμών και τις γωνίες του. Ο βαθμός στον οποίο αυτό συμβαίνει είναι συνάρτηση της φύσης του υποκαταστάτη που καθορίζει και την γεωμετρία του συμπλόκου που θα προκύψει. Η γεωμετρία είναι κάτι ιδιαίτερα σημαντικό για ενώσεις που δυνητικά προορίζονται να χρησιμοποιηθούν ως φάρμακα δεδομένου ότι η γεωμετρία καθορίζει την δυνατότητα εφαρμογής ή μη στα πλαίσια του προτύπου κλειδιού- κλειδαριάς, του φαρμάκου με το υπόστρωμα το οποίο θα έχει συγκεκριμένη γεωμετρία και μόρια μόνο κατάλληλης γεωμετρίας μπορούν να εισέλθουν και να συνδεθούν με αυτό.

Επιπλέον, διαφορετική γεωμετρία των συμπλόκων συνεπάγεται διαφορετική ταξινόμηση τους στο κρυσταλλικό πλέγμα και διαφορετικές δυνατότητες σχηματισμού δεσμών υδρογόνων κάτι που μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικές διαφορές στις μακροσκοπικές ιδιότητες του στερεού όπως είναι η αντοχή στην μηχανική πίεση, τις υψηλές θερμοκρασίες, τη δυνατότητα μορφοποίησης του και άλλες ιδιότητες που καθορίζουν τις δυνατότητες χρήσης και επεξεργασίας

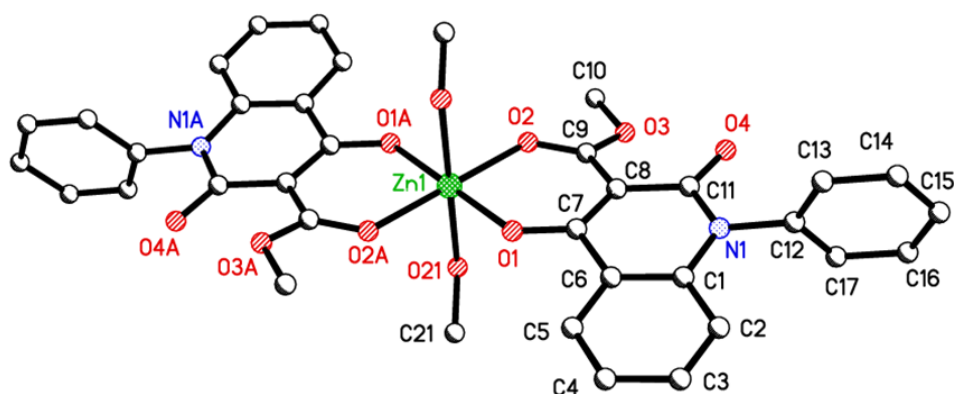
του στερεού ως υλικό όπως είναι τα MOFS, OLEDs, ως καταλύτη ή ως μαγνητικό υλικό.

Στην προσπάθεια να ερευνηθεί το αποτέλεσμα του συνδυασμού των βιολογικών ιδιοτήτων της ένωσης N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με τον σημαντικό ρόλο που μπορεί υπό κατάλληλες συνθήκες να παίξει το ιόν του Zn πραγματοποιήθηκε σύμπλεξη αυτού του υποκαταστάτη με τον Zn. Το στερεό ανακρυσταλλώθηκε σε δύο συστήματα διαλυτών και προέκυψαν κρυσταλλικές δομές διαφορετικής γεωμετρίας δεδομένου ότι μόρια του διαλύτη συμπλέκονται επίσης με το μέταλλο και έχοντας διαφορετική ηλεκτρική αγωγιμότητα, διαφορετικά ηλεκτρονικά νέφη, οδηγούν στη διαφοροποίηση της γεωμετρίας.

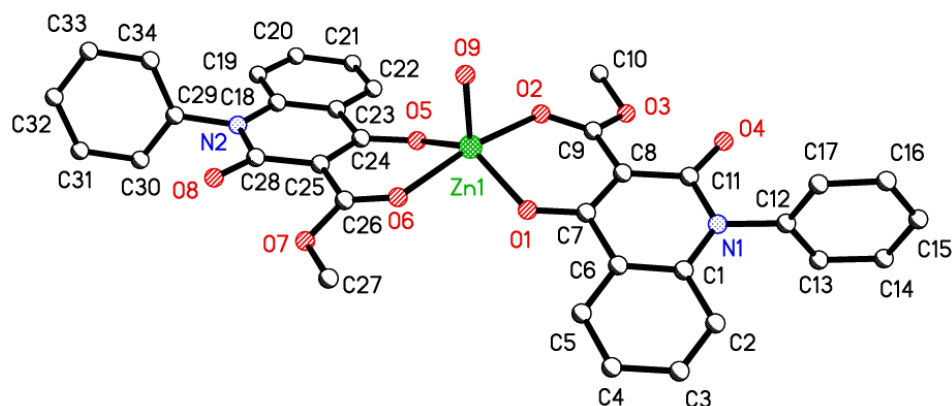
Στο σχήμα 12.1.1 φαίνονται τα δύο σύμπλοκα της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με τον Zn όπου α) το οκταεδρικής γεωμετρίας σύμπλοκο **(65)** που προέκυψε με ανακρυστάλλωση σε μεθανόλη και β) το γεωμετρίας τριγωνικής πυραμίδας σύμπλοκο **(66)** που προέκυψε με ανακρυστάλλωση σε διάλυμα ακετονιτριλίου και διαβίβαση ατμών αιθέρα.

Σημειώνεται πως τα δύο αυτά σύμπλοκα προέκυψαν από το ίδιο δείγμα που ανακρυσταλλώθηκε σε διαφορετικά συστήματα διαλυτών. Το σύμπλοκο παρασκευάστηκε σε διάλυμα μεθανόλης και αυτό σημαίνει πως το στερεό που ανακρυσταλλώθηκε και έδωσε την μορφή β είχε την δομή α πριν την ανακρυστάλλωση κατά την διάρκεια της οποίας οι δύο δεσμοί του μετάλλου με τα άτομα οξυγόνου των μορίων μεθανόλης έσπασαν και σχηματίστηκε ένας δεσμός με ένα μόριο νερού.

Εκτός από την πολύ εμφανή μεταβολή στη συνολική γεωμετρία της δομής που προκάλεσε η αλλαγή του υποκαταστάτη προκαλούνται επίσης μεταβολές στις γωνίες και τα μήκη δεσμών στα μόρια των υποκαταστατών, οι οποίες θα παρατηρούνταν ακόμα και αν δεν άλλαζε η γεωμετρία του συμπλόκου αφού η αλλαγή ενός υποκαταστάτη στη σφαίρα σύνταξης του συμπλόκου είναι δυνατόν να προκαλέσει τέτοιες μεταβολές αφού όλο το σύστημα αποτελεί μια “δυναμική ισορροπία” και όταν κάτι αλλάζει σε αυτό τότε παρατηρούνται και άλλες μεταβολές ως συνέπεια αυτής της αλλαγής.



-α-



-β-

Σχήμα 12.1.1. α) Σύμπλοκο της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Zn (**65**) που κρυσταλλώθηκε σε διάλυμα μεθανόλης

β) Σύμπλοκο της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Zn (**66**) που ανακρυσταλλώθηκε σε διάλυμα ακετονιτριλίου με διαβίβαση ατμών διαιθυλαιθέρα.

Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός αυτό, στην περίπτωση που ερευνάται η βιολογική δραστηριότητα δεν αρκεί μόνο η επιλογή του μετάλλου και του υποκαταστάτη των οποίων τις ιδιότητες θέλουμε συνδυασμένα να αξιοποιήσουμε αλλά η επιλογή του διαλύτη στον οποίο το σύμπλοκο θα παρασκευαστεί ή ανακρυσταλλωθεί φαίνεται να είναι εξίσου μεγάλης σημασίας και μάλιστα είναι δυνατόν ή τουλάχιστον έχει ενδιαφέρον να ερευνηθεί .

Επιλέγοντας κατάλληλο διαλύτη για να παρασκευάσουμε ή για να ανακρυσταλλώσουμε μια τέτοια σύμπλοκη ένωση, ενδεχομένως να διαφοροποιούμε σύμφωνα πάντα με τις δυνατότητες της ένωσης τη γεωμετρία της και να επηρεάζουμε κατά το δοκούν τη δραστικότητα και αποτελεσματικότητα της ως φάρμακο.

Στον πίνακα 12.1.1 παρουσιάζονται τα μήκη των δεσμών του ελεύθερου και του συμπλεγμένου υποκαταστάτη στα σύμπλοκα $ZnL_2(MeOH)_2$ και ZnL_2H_2O , (L: ιόν της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2). Το μήκος συνδέεται με την ισχύ που με την σειρά της σημαίνει συγκεκριμένη ηλεκτρονική πυκνότητα σε ένα δεσμό. Βραχύτεροι δεσμοί σημαίνει μεγαλύτερη αλληλεπικάλυψη δεσμικών τροχιακών των ατόμων του δεσμού επομένως ισχυρότερο δεσμό και επομένως μικρότερη μεταξύ τους απόσταση.

Πίνακας 12.1.1 Μήκη [Å] των δεσμών του ελεύθερου και του συμπλεγμένου υποκαταστάτη στα σύμπλοκα $ZnL_2(MeOH)_2$ (**65**) και ZnL_2H_2O (**66**).

Δεσμός	Μήκος[Å] δεσμού ελεύθερου υποκαταστάτη	Μήκος[Å] δεσμού συμπλόκου $ZnL_2(MeOH)_2$	Μήκος [Å] δεσμού συμπλόκου ZnL_2H_2O a	Μήκος[Å] δεσμού συμπλόκου ZnL_2H_2O b
C1—N1	1.392 (2)	1.401 (3)	1.395 (3)	N2-C18:1.398 (3)
C1—C2	1.403 (3)	1.401 (3)	1.413 (4)	C18-C19:1.406 (4)
C1—C6	1.404 (2)	1.399 (3)	1.390 (4)	C18-C23:1.397 (4)
C2—C3	1.380 (3)	1.376 (3)	1.365 (4)	C19-C20: 1.381 (4)
C3—C4	1.395 (3)	1.391 (4)	1.386 (5)	C20-C21: 1.386 (4)
C4—C5	1.374 (3)	1.373 (3)	1.384 (4)	C21-C22: 1.377 (4)
C5—C6	1.403 (2)	1.403 (3)	1.402 (4)	C22-C23: 1.406 (4)
C6—C7	1.441 (2)	1.467 (3)	1.470 (4)	C23-24: 1.468 (3)
C7—O1	1.332 (2)	1.273 (3)	1.269 (3)	C24-O5: 1.272 (3)
C7—C8	1.380 (2)	1.418 (3)	1.408 (3)	C24-C25: 1.411 (4)
C8—C11	1.464 (2)	1.464 (3)	1.456 (3)	C25-C28: 1.444 (4)
C8—C9	1.464 (2)	1.454 (3)	1.460 (3)	C25-C26: 1.466 (4)
C9—O2	1.235 (2)	1.242 (3)	1.229 (3)	C26-O6: 1.220 (3)
C9—O3	1.322 (2)	1.333 (3)	1.328 (3)	C26-O7: 1.321 (3)
O3—C10	1.450 (2)	1.445 (3)	1.453 (3)	O7-C27: 1.458 (3)

C11—O4	1.227 (2)	1.238 (3)	1.234 (3)	C28-O8: 1.238 (3)
C11—N1	1.391 (2)	1.390 (3)	1.393 (3)	C28-N2: 1.406 (3)
N1—C12	1.454 (2)	1.459 (3)	1.452 (3)	N2-C29 :1.448 (3)
C12—C17	1.378 (3)	1.376 (3)	1.379 (4)	C29-C34: 1.376 (4)
C12—C13	1.388 (3)	1.378 (3)	1.383 (4)	C29-C30: 1.379 (4)
C13—C14	1.385 (3)	1.393 (3)	1.387 (5)	C30-C31: 1.393 (4)
C14—C15	1.380 (3)	1.376 (4)	1.381 (5)	C31-C32: 1.373 (5)
C15—C16	1.386 (3)	1.381 (4)	1.381 (5)	C32-C33: 1.385 (5)
C16—C17	1.393 (3)	1.388 (3)	1.386 (5)	C33-C34: 1.392 (5)

Για το σύμπλοκο ZnL_2H_2O (**66**) υπάρχουν δύο στήλες, a και b διότι οι δύο υποκαταστάτες που ενώνονται με το ιόν Zn επηρεάζονται σε διαφορετικό βαθμό από την σύμπλεξη με το μέταλλο, κάτι που γενικά είναι αναμενόμενο δεδομένου ότι και οι δεσμοί Zn1—O1 και Zn1—O5 όπως και οι Zn1—O2 και Zn1—O6 διαφέρουν λίγο μεταξύ τους με μήκη 1.9425(19) Å, 1.9567(18) Å, 2.0728(18) Å, 2.095(2) Å αντίστοιχα.

Αντίθετα στο οκταεδρικό σύμπλοκο (**65**) οι δεσμοί του μετάλλου με τα άτομα οξυγόνου δότες, Zn1 – O1(1.9769(17) Å), Zn1 – O1A(1.9770(17) Å) και Zn1 – O2 (2.0412(17) Å), Zn1 – O2A(2.0412(17) Å) είναι ίσοι μεταξύ τους και δεν παρατηρούνται μεταβολές στα μήκη και τις γωνίες των δύο υποκαταστατών.

Στο τριγωνικής πυραμιδικής γεωμετρίας σύμπλοκο, ZnL_2H_2O , οι δεσμοί του υποκαταστάτη C7-O1, C24-O5 και C9-O2, C26-O6 οι οποίοι ανά ζεύγη είναι ισοδύναμοι στα δύο μόρια των υποκαταστατών εμφανίζονται βραχύτεροι από ότι είναι στον μη συμπλεγμένο υποκαταστάτη. Στον ελεύθερο υποκαταστάτη ο δεσμός C7-O1 έχει μήκος 1.332 (2) Å ενώ στο σύμπλοκο C7-O1: 1.269 (3) Å (δηλαδή μείωση της τάξης του 4.73%) και C24-O5: 1.272 (3) Å (δηλαδή μείωση 4.5%). Επίσης ο δεσμός C9-O2 στον ελεύθερο υποκαταστάτη έχει μήκος 1.235 (2) Å και στον συμπλεγμένο C9-O2: 1.229 (3) Å (μείωση 0.486%) και C26-O6: 1.220 (3) Å (μείωση 1.215%). Παρατηρείται λοιπόν πως από την σύμπλεξη επηρεάζονται αρκετά περισσότερο οι αλκοολικοί δεσμοί C7-O1 και C24-O5 από τους καρβονυλικούς C9-O2 και C26-O6.

Στο οκταεδρικό σύμπλοκο $ZnL_2(MeOH)_2$ οι δεσμοί C7-O1 με μήκος 1,273(3) Å παρουσιάζουν μείωση της τάξης 4.429% και οι δεσμοί C9-O2 με μήκος 1.242

(3) Å παρουσιάζουν αύξηση της τάξης 0.57%. Παρατηρείται πως και στα δύο σύμπλοκα περισσότερο επηρεάζεται ο απλός δεσμός C-O και πολύ λιγότερο ο διπλός.

Οι δεσμοί C6-C7 και C7-C8 μεταβάλλονται πολύ και στα δύο σύμπλοκα. Συγκεκριμένα στο $ZnL_2(MeOH)_2$ ο δεσμός C6-C7 αυξάνεται κατά 1.804% έχοντας τιμές 1.441(2) Å και 1.467(3) Å στον ελεύθερο και συμπλεγμένο υποκαταστάτη αντίστοιχα. Ο δεσμός C7-C8 παρουσιάζει αύξηση 2.754% σε σχέση με το μήκος του στον ελεύθερο υποκαταστάτη με μήκη συμπλεγμένου και ελεύθερου 1.418 (3) Å και 1.380 (2) Å αντίστοιχα.

Στο ZnL_2H_2O ο δεσμός C6-C7 με μήκος 1.470 (4) Å παρουσιάζει αύξηση 2.012% σε σχέση με το μήκος του στον ελεύθερο υποκαταστάτη (1.441(2) Å), ενώ ο ισοδύναμος του C23-C24 στο δεύτερο μόριο υποκαταστάτη επηρεάζεται λιγότερο έχοντας μήκος 1.468 (3) Å και αυξανόμενος κατά 1.874% σε σχέση με το μήκος του στον ελεύθερο υποκαταστάτη. Ο δεσμός C7-C8 με μήκος 1.408 (3) Å στο σύμπλοκο παρουσιάζει αύξηση 2.029% σε σχέση με το μήκος του στον ελεύθερο υποκαταστάτη, ενώ ο ισοδύναμος του C24-C25 επηρεάζεται περισσότερο, αποκτώντας μήκος 1.411(4) Å, δηλαδή αυξανόμενος κατά 2.25%.

Εκτός από αυτούς τους δεσμούς που επηρεάστηκαν και στα δύο σύμπλοκα όπως ήταν αναμενόμενο εφόσον βρίσκονται πολύ κοντά στο σημείο όπου πραγματοποιήθηκε η σύνδεση με το μέταλλο, υπάρχουν κάποιοι άλλοι δεσμοί οι οποίοι επηρεάστηκαν σημαντικά περισσότερο στο ένα μόνο από τα δύο σύμπλοκα ενώ υπάρχουν και δεσμοί στο σύμπλοκο ZnL_2H_2O που επηρεάστηκαν πολύ περισσότερο στον έναν μόνο υποκαταστάτη αλλά όχι και στον δεύτερο.

Ο δεσμός C8-C9 παρουσιάζει μείωση της τάξης 0.68% στο $ZnL_2(MeOH)_2$ και στο ZnL_2H_2O πολύ μικρότερη μείωση στον ένα υποκαταστάτη (a) και μικρή αύξηση στον άλλο (b).

Ο δεσμός C9-O3 βρίσκεται κοντά στο σημείο σύνδεσης του υποκαταστάτη με το μέταλλο, παρόλ' αυτά παρουσιάζει μικρή αύξηση (0.83%) στο σύμπλοκο

$ZnL_2(MeOH)_2$, ενώ δεν μεταβάλλεται σχεδόν καθόλου στους υποκαταστάτες του ZnL_2H_2O .

Ο δεσμός C2-C3 παρουσιάζει πολύ μικρή μείωση στο $ZnL_2(MeOH)_2$, μεγαλύτερη μείωση στον ένα υποκαταστάτη (a) του ZnL_2H_2O (1.09%), ενώ στον άλλο του υποκαταστάτη (b) δεν μεταβάλλεται σχεδόν καθόλου!

Ο δεσμός C3-C4 βρίσκεται αρκετά μακριά από το σημείο σύνδεσης του υποκαταστάτη με το μέταλλο. Παρουσιάζει ελάχιστη μείωση στο $ZnL_2(MeOH)_2$ κάτι που είναι αναμενόμενο αλλά παρουσιάζει μεγαλύτερη μείωση (κατά 0.645%) και στους δύο υποκαταστάτες του ZnL_2H_2O .

Ο δεσμός C4-C5, δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα στο $ZnL_2(MeOH)_2$, όμως στο ZnL_2H_2O επηρεάζεται πολύ περισσότερο στον ένα υποκαταστάτη (a) και ελάχιστα στον άλλο (b).

Ο δεσμός C8-C11 δεν μεταβάλλεται καθόλου στο $ZnL_2(MeOH)_2$ ενώ στο ZnL_2H_2O μεταβάλλεται αρκετά στον ένα υποκαταστάτη (b), παρουσιάζοντας μείωση κατά 1.37% ενώ επηρεάζεται λίγο στον άλλο υποκαταστάτη (a) στον οποίο παρουσιάζει μείωση κατά 0.55%.

Ο δεσμός C11-N1 παρουσιάζει μια αύξηση κατά 1.08% στον ένα υποκαταστάτη (b) του ZnL_2H_2O , ενώ δεν μεταβάλλεται σχεδόν καθόλου στον άλλο υποκαταστάτη (a), ούτε στους υποκαταστάτες του $ZnL_2(MeOH)_2$.

Όλες αυτές οι μικρές και μεγάλες μεταβολές στους δεσμούς του μορίου του υποκαταστάτη έχουν ως άμεση συνέπεια και την μεταβολή των γωνιών που σχηματίζουν μεταξύ τους.

Στον πίνακα 12.1.2 δίδονται οι γωνίες του ελεύθερου και συμπλεγμένου υποκαταστάτη στα σύμπλοκα $ZnL_2(MeOH)_2$ και ZnL_2H_2O . Παρατηρούνται μεταβολές σε σχεδόν όλες τις γωνίες δεσμών και ιδιαίτερα στις γωνίες C8-C7-C6, C25-C24-C23 και O2-C9-O3 και O6-C26-O7 κάτι αναμενόμενο δεδομένου ότι οι δεσμοί που σχηματίζουν τις γωνίες αυτές είναι οι πλησιέστεροι στις περιοχές όπου πραγματοποιήθηκαν μεταβολές και ανακατατάξεις στα ηλεκτρονικά νέφη λόγω της σύνδεσης με το μέταλλο.

Η γωνία C8-C7-C6 είναι 121.19(16)^ο στον ελεύθερο υποκαταστάτη, 117.9 (2)^ο στο ZnL₂(MeOH)₂ (μείωση κατά 2.71%), 117.5(2)^ο στον υποκαταστάτη a του ZnL₂H₂O (μείωση κατά 3.045%) και 117.8 (2)^ο στον υποκαταστάτη b (C25-C24-C23) (μείωση κατά 2.8%).

Η γωνία O2-C9-O3 είναι 121.09(16)^ο στον ελεύθερο υποκαταστάτη, 117.7(2)^ο στο ZnL₂(MeOH)₂ (μείωση κατά 2.8%), 119.1(2)^ο στον υποκαταστάτη a του ZnL₂H₂O (μείωση κατά 1.643%) και 118.7(2)^ο στον υποκαταστάτη b (O6—C26—O7) (μείωση κατά 1.974%).

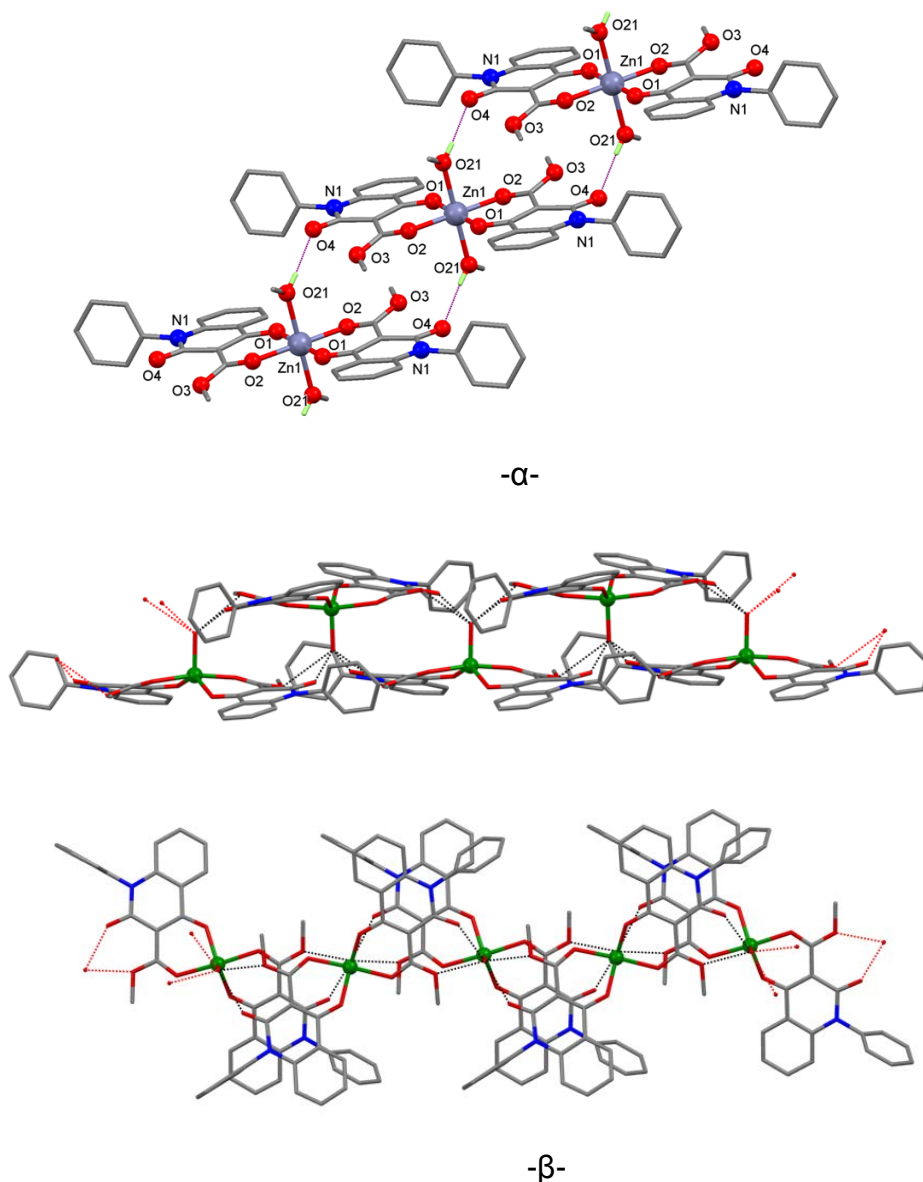
Πίνακας 12.1.2. Γωνίες [°] των δεσμών του ελεύθερου και του συμπλεγμένου υποκαταστάτη στα σύμπλοκα ZnL₂(MeOH)₂ και ZnL₂H₂O.

Δεσμός	Γωνία(°) δεσμών ελεύθερου υποκαταστάτη	Γωνία (°) δεσμών συμπλόκου ZnL ₂ (MeOH) ₂	Γωνία (°) δεσμών συμπλόκου ZnL ₂ H ₂ O a	Γωνία (°) δεσμών συμπλόκου ZnL ₂ H ₂ O b
N1—C1—C2	121.19 (16)	121.6 (2)	121.0 (3)	N2—C18—C19 121.5 (2)
N1—C1—C6	119.54 (16)	118.7 (2)	119.4 (2)	C23—C18—N2 119.1 (2)
C2—C1—C6	119.26 (16)	119.7 (2)	119.6 (3)	C23—C18—C19 119.4 (2)
C3—C2—C1	119.48 (17)	119.9 (2)	119.3 (3)	C20—C19—C18 119.8 (3)
C2—C3—C4	121.49 (18)	120.9 (2)	121.8 (3)	C19—C20—C21 121.3 (3)
C5—C4—C3	119.44 (18)	119.5 (2)	119.4 (3)	C22—C21—C20 119.2 (3)
C4—C5—C6	120.35 (17)	121.0 (2)	120.2 (3)	C21—C22—C23 121.0 (3)
C5—C6—C1	119.96 (16)	119.0 (2)	119.7 (2)	C18—C23—C22 119.3 (2)
C5—C6—C7	121.58 (16)	120.2 (2)	119.5 (2)	C22—C23—C24 119.8 (2)
C1—C6—C7	118.46 (16)	120.7 (2)	120.8 (2)	C18—C23—C24 120.9 (2)
O1—C7—C8	123.39 (16)	126.3 (2)	126.1 (2)	O5—C24—C25 126.3 (2)
O1—C7—C6	115.42 (16)	115.7 (2)	116.4 (2)	O5—C24—C23

				115.9 (2)
C8—C7—C6	121.19 (16)	117.9 (2)	117.5 (2)	C25—C24—C23 117.8 (2)
C7—C8—C11	120.25 (16)	120.6 (2)	120.8 (2)	C24—C25—C28 121.2 (2)
C7—C8—C9	117.88 (16)	119.8 (2)	119.3 (2)	C24—C25—C26 118.4 (2)
C11—C8—C9	121.85 (15)	119.6 (2)	119.9 (2)	C28—C25—C26 120.5 (2)
O2—C9—O3	121.09 (16)	117.7 (2)	119.1 (2)	O6—C26—O7 118.7 (2)
O2—C9—C8	122.28 (16)	125.6 (2)	125.8 (2)	O6—C26—C25 125.4 (2)
O3—C9—C8	116.62 (15)	116.7 (2)	115.0 (2)	O7—C26—C25 115.9 (2)
C9—O3—C10	115.92 (14)	115.72 (18)	116.2 (2)	C26—O7—C27 116.2 (2)
O4—C11—N1	118.85 (15)	117.8 (2)	116.4 (2)	O8—C28—N2 116.4 (2)
O4—C11—C8	124.79 (16)	125.0 (2)	125.8 (2)	O8—C28—C25 125.8 (2)
N1—C11—C8	116.34 (15)	117.1 (2)	117.8 (2)	N2—C28—C25 117.8 (2)
C11—N1—C1	124.07 (14)	124.06 (19)	123.1 (2)	C18—N2—C28 123.0 (2)
C11—N1—C12	116.47 (14)	117.26 (19)	116.4 (2)	C28—N2—C29 116.7 (2)
C1—N1—C12	118.83 (14)	118.7 (2)	120.4 (2)	C18—N2—C29 120.3 (2)
C17—C12—C13	121.28 (17)	120.9 (2)	120.6 (3)	C34—C29—C30 120.5 (3)
C17—C12—N1	120.66 (16)	120.0 (2)	119.1 (2)	C34—C29—N2 119.3 (3)
C13—C12—N1	118.04 (16)	119.1 (2)	120.3 (3)	C30—C29—N2 120.3 (2)
C14—C13—C12	119.52 (19)	119.5 (2)	119.2 (3)	C29—C30—C31 120.0 (3)
C15—C14—C13	119.65 (19)	119.8 (2)	120.2 (3)	C32—C31—C30 119.7 (3)
C14—C15—C16	120.60 (18)	120.2 (2)	120.4 (3)	C31—C32—C33 120.3 (3)
C15—C16—C17	120.04 (19)	120.2 (2)	119.5 (3)	C32—C33—C34

				120.0 (3)
C12—C17—C16	118.89 (19)	119.4 (2)	120.1 (3)	C29—C34—C33 119.6 (3)

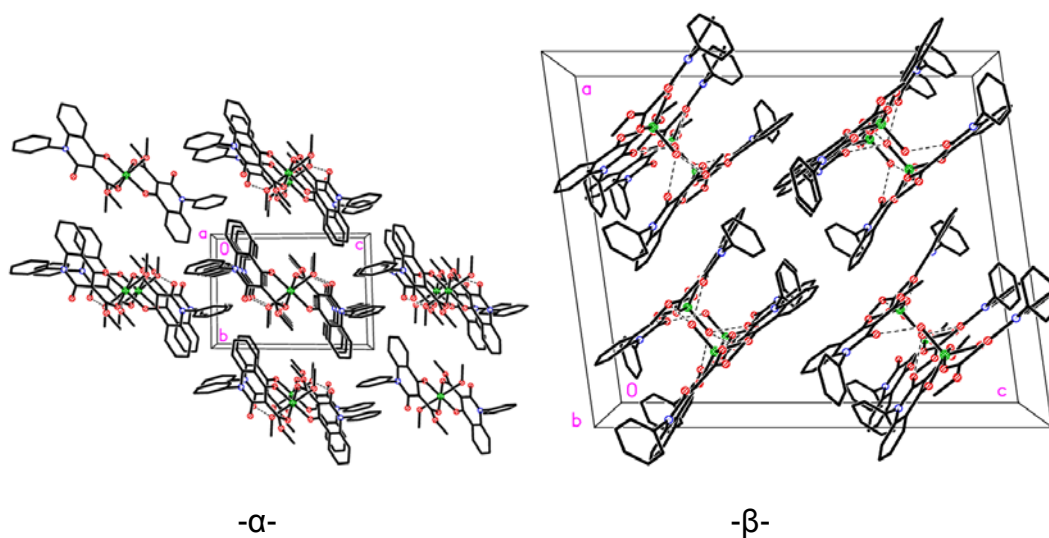
Στο ακόλουθο σχήμα φαίνονται τμήματα των κορδελλών- ribbons των κρυσταλλικών πλεγμάτων των δύο συμπλόκων. Η διαφορετική δομή και γεωμετρία των δομικών μονάδων τους συνεπάγεται διαφορετικές δυνατότητες για σχηματισμό δεσμών υδρογόνου χάρη στους οποίους σχηματίζονται οι αλυσίδες οπότε προκύπτουν αλυσίδες διαφορετικής γεωμετρίας κάτι που ίσως να σηματοδοτεί διαφοροποιήσεις στις μακροσκοπικές ιδιότητες των συμπλόκων ως υλικών ως MOFS, OLEDs ή ως καταλυτών.



Σχήμα 12.1.2 α) Τμήμα της αλυσίδας του οκταεδρικού συμπλόκου $ZnL_2(MeOH)_2$ (**65**), β) Τμήματα της διπλής αλυσίδας του τριγωνικής πυραμιδικής γεωμετρίας συμπλόκου ZnL_2H_2O (**66**).

Παρατηρείται πως οι αλυσίδες του οκταεδρικού συμπλόκου $ZnL_2(MeOH)_2$ (**65**) είναι ευθύγραμμες με τα ιόντα Zn να βρίσκονται πάνω στην ίδια ευθεία και τους υποκαταστάτες να εκτείνονται αριστερά και δεξιά, ενώ πιο περίπλοκη είναι η δομή της αλυσίδας του τριγωνικής πυραμιδικής γεωμετρίας συμπλόκου ZnL_2H_2O (**66**) η οποία είναι διπλή, τα ιόντα Zn βρίσκονται εναλλάξ στο επάνω και κάτω τμήμα της και έχει σχήμα ζικ ζακ.

Η εγκάρσια τομή των αλυσίδων φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα.

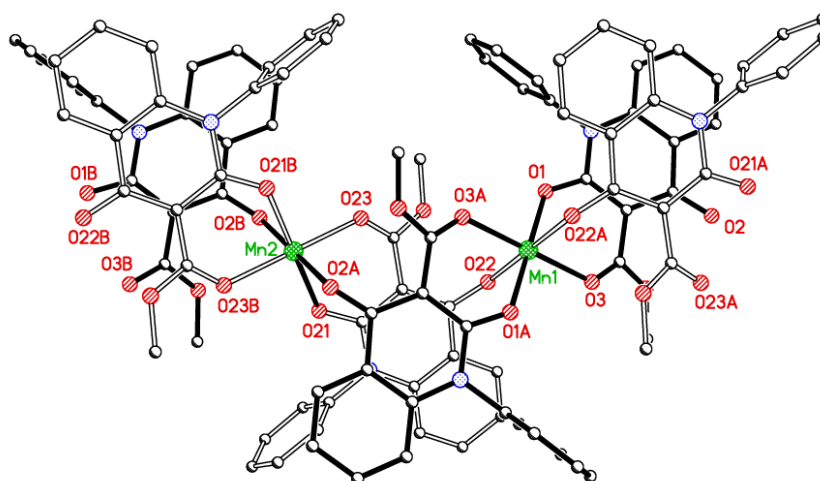


Σχήμα 11.16.3. Εγκάρσια τομή των αλυσίδων α) του οκταεδρικού συμπλόκου $ZnL_2(MeOH)_2$ (**65**) και β) του τριγωνικής πυραμιδικής γεωμετρίας συμπλόκου ZnL_2H_2O (**66**).

Η διαφοροποίηση του συστήματος διαλυτών ανακρυστάλλωσης του ίδιου δείγματος συμπλόκου της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινονης-2 με το Zn οδήγησε σε αυτές τις πολύ διαφορετικές δομικές μονάδες που με τη σειρά τους οδήγησαν σε πολύ διαφορετικού σχήματος αλυσίδες.

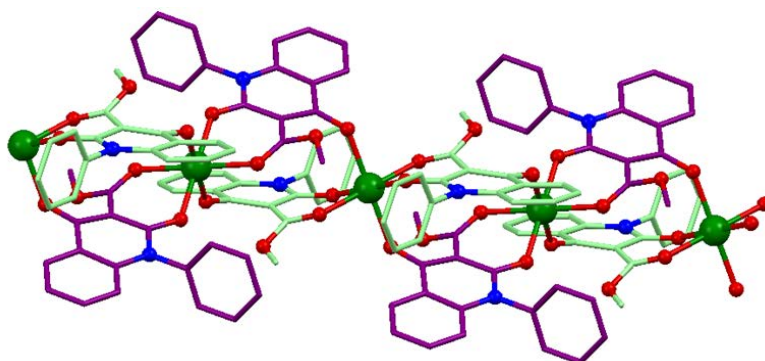
Αυτό σημαίνει ότι με επιλογή κατάλληλου συστήματος διαλυτών παρασκευής ή ανακρυστάλλωσης ίσως να είναι δυνατόν (ή τουλάχιστον θα άξιζε να ερευνηθεί) να αξιοποιηθούν οι συνδυασμένες ιδιότητες του επιλεγμένου υποκαταστάτη και του μετάλλου σε περισσότερες περιπτώσεις, μορφοποιώντας το σύστημά μας (μέταλλου-υποκαταστάτη) κατά τις δυνατότητες πάντα των ενώσεων που χρησιμοποιούνται.

12.2 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΗΣ Ν-ΦΑΙΝΥΛΟ -3-ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥΚΙΝΟΛΙΝΟΝΗΣ-2 ΜΕ Mn ΚΑΙ Zn.



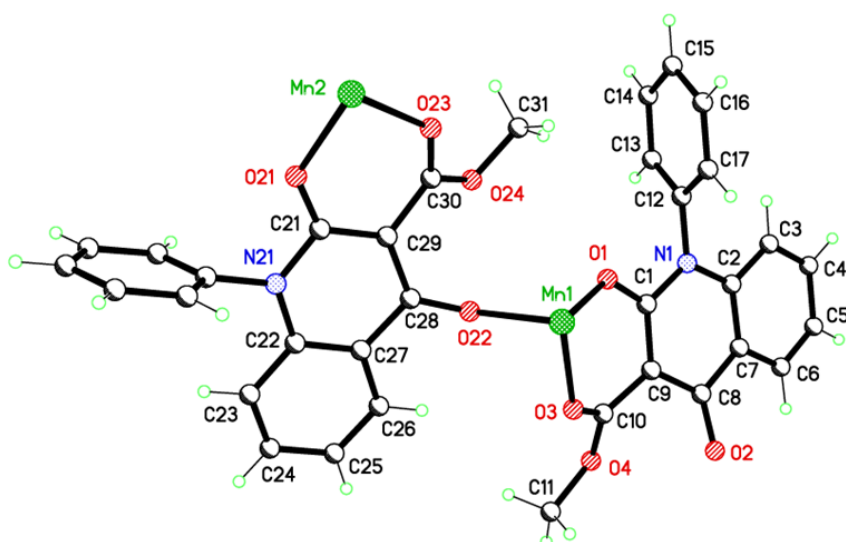
Σχήμα 12.2.1. Δομή X-Ray του συμπλόκου της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με το Mn (**67**).

Η δομή του συμπλόκου της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με το Mn είναι ίσως η ωραιότερη και πλέον ενδιαφέρουσα δομή συμπλόκου από εκείνες που έχουν παρασκευαστεί στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Η κύρια διαφορά της δομής αυτής με τις άλλες είναι ότι οι δομικές μονάδες των αλυσίδων της είναι ενωμένες μεταξύ τους με χημικό δεσμό αντί των δεσμών υδρογόνου που ενώνουν τις δομικές μονάδες των άλλων συμπλόκων (με αποτέλεσμα όπως είδαμε και σε αυτές τις περιπτώσεις το σχηματισμό αλυσίδων-ribbons στο κρυσταλλικό πλέγμα). Προκύπτει έτσι ένα πολυμερές, $[Mn(L^-)_2]_n$, ένα πολυμεταλλικό σύμπλοκο στο οποίο τα μέταλλα δεν ενώνονται βέβαια απευθείας μεταξύ τους με χημικό δεσμό αλλά ενώνονται και συγκρατούνται σε μια αλυσίδα μέσω υποκαταστατών – γέφυρες. Τμήμα της πολυμερικής αυτής αλυσίδας φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Οι υποκαταστάτες του συμπλόκου σημειώνονται με δύο χρώματα, γαλάζιο και μωβ διότι επηρεάζονται με διαφορετικό τρόπο από την σύμπλεξή τους με το μέταλλο.



Σχήμα 12.2.2. Τμήμα της αλυσίδας του πολυμερούς $[Mn(L')_2]_n$. Ο υποκαταστάτης λειτουργεί ως γέφυρα που κρατά τα μεταλλικά ιόντα συνδεδεμένα στην αλυσίδα που σχηματίζεται.

Η ασύμμετρη μονάδα, επανάληψη της οποίας οδηγεί στο σχηματισμό αυτής της αλυσίδας, περιλαμβάνει δύο ανεξάρτητα ιόντα υποκαταστάτη και δύο ανεξάρτητα “μισά” ιόντα Mn. Τα ιόντα Mn βρίσκονται στο κέντρο συμμετρίας της δομής. Κάθε Mn βρίσκεται ενωμένο με δύο ιόντα υποκαταστάτη με δισχιδή τρόπο, δηλαδή μέσω του φαινολικού και εστερικού καρβονυλίου και με δύο επιπλέον υποκαταστάτες με μονοσχιδή τρόπο ενωμένων μέσω του υδροξυλικού οξυγόνου. Κάθε υποκαταστάτης σχηματίζει δύο δεσμούς με ένα ιόν Mn και έναν άλλο δεσμό με ένα άλλο ιόν Mn. Η ασύμμετρη μονάδα φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα.

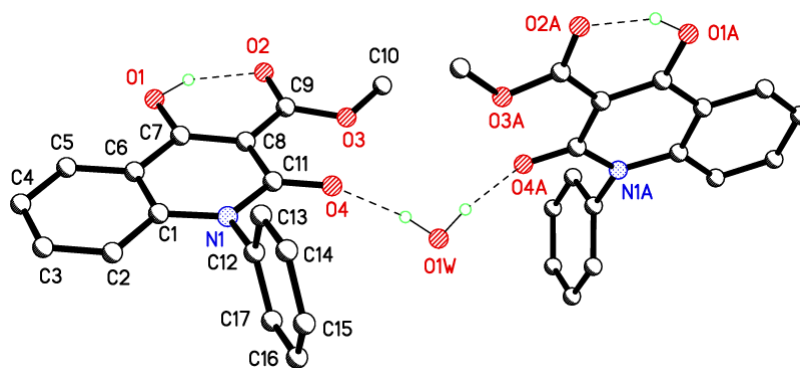


Σχήμα 12.2.3 Η ασύμμετρη μονάδα του συμπλόκου της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με το Mn (**67**).

Οι χημικοί δεσμοί του μετάλλου με τα άτομα οξυγόνου-δότες του υποκαταστάτη γέφυρα είναι ισχυρότεροι των δεσμών υδρογόνου και αυτό είναι πολύ πιθανό να συνεπάγεται σημαντικές διαφοροποιήσεις όσον αφορά τη σταθερότητα και ανθεκτικότητα του συμπλόκου αυτού ως υλικό σε σχέση με άλλα σύμπλοκα

Η διαφορά στην ισχύ των δεσμών που σχηματίζουν τις μακρομοριακές αλυσίδες ενδεχομένως να έχει κάποιο αντίκτυπο στις μακροσκοπικές ιδιότητες του υλικού, όπως αντοχή σε μηχανική πίεση, υψηλές θερμοκρασίες, ελαστικότητα, ικανότητα να σπάει εύκολα ή δύσκολα και πολλές άλλες ιδιότητες που επηρεάζουν και καθορίζουν τη χρήση του υλικού. Φυσικά δεν θα είχε νόημα μια “αυστηρή” σύγκριση των ιδιοτήτων του συμπλόκου αυτού του Μη με κάποιο άλλο σύμπλοκο του ίδιου υποκαταστάτη με διαφορετικό μέταλλο που σχηματίζει αλυσίδες μέσω δεσμών υδρογόνου, εφόσον και η διαφορετική φύση του άλλου μετάλλου θα μπορούσε να σημαίνει επίσης διαφορετικές ιδιότητες οπότε τα αποτελέσματα της σύγκρισης δεν θα ήταν ασφαλή. Παρόλ' αυτά πάντως, η ύπαρξη χημικών δεσμών μεταξύ μετάλλου-υποκαταστάτη αντί δεσμών υδρογόνου δημιουργεί μια προδιάθεση υπέρ της σκέψης ότι το υλικό αυτό ενδέχεται να παρουσιάζει ίσως μεγαλύτερη σταθερότητα από άλλες δομές, εφόσον οι χημικοί δεσμοί που αντικαθιστούν τους δεσμούς υδρογόνου είναι ισχυρότεροι.

Κατά την σύμπλεξη των υποκαταστατών με τα ιόντα Μη πραγματοποιούνται μεταβολές στα μήκη και κατά συνέπεια και στις γωνίες των δεσμών των υποκαταστατών. Στον πίνακα 12.2.2 παρουσιάζονται οι μεταβολές στα μήκη των δεσμών των δύο ειδών υποκαταστατών a και b σε σχέση με αυτά στον ελεύθερο υποκαταστάτη. Η αρίθμηση ατόμων που δίδεται για τον υποκαταστάτη του πολυμερούς συμπλόκου $[Mn(L^-)_2]_n$ διαφέρει από αυτή που δόθηκε στην κρυσταλλογραφική ανάλυση του ελεύθερου υποκαταστάτη στο κεφάλαιο 11.8. Η δομή του ελεύθερου υποκαταστάτη και η αρίθμηση ατόμων φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα.



Σχήμα 12.2.4. Αρίθμηση ατόμων στην κρυσταλλική δομή της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (**28**) που χρησιμοποιείται για την σύγκριση των κρυσταλλογραφικών δεδομένων των συμπλόκων.

Για να μπορέσουν να γίνουν συγκρίσεις των δεσμών των υποκαταστατών του συμπλόκου με το Mn τόσο με τους αντίστοιχους δεσμούς του ελεύθερου υποκαταστάτη όσο και με τους δεσμούς των υποκαταστατών των συμπλόκων $ZnL_2(MeOH)_2$ (**65**) και ZnL_2H_2O (**66**) έχει γίνει μια “αναγωγή” των ατόμων του πολυμερούς συμπλόκου $[Mn(L^-)_2]_n$ ως προς την αρίθμηση τους στον ελεύθερο υποκαταστάτη. Η αντιστοιχία όλων των ατόμων στον ελεύθερο και συμπλεγμένο υποκαταστάτη φαίνεται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίνακας 12.2.1. Αντιστοιχία ατόμων ελεύθερου και συμπλεγμένου υποκαταστάτη του πολυμερούς $[Mn(L^-)_2]_n$ (**67**).

Αρίθμηση ατόμου στον ελεύθερο υποκαταστάτη	Αρίθμηση ατόμου στους υποκαταστάτες a, b του $[Mn(L^-)_2]_n$	Αρίθμηση ατόμου στον ελεύθερο υποκαταστάτη	Αρίθμηση ατόμου στους υποκαταστάτες a, b του $[Mn(L^-)_2]_n$
C1	a: C2, b: C22	C12	a: C12, b: C32
C2	a: C3, b: C23	C13	a: C13, b: C33
C3	a: C4, b: C24	C14	a: C14, b: C34
C4	a: C5, b: C25	C15	a: C15, b: C35
C5	a: C6, b: C26	C16	a: C16, b: C36
C6	a: C7, b: C27	C17	a: C17, b: C37
C7	a: C8, b: C28	O1	a: O2, b: O22

C8	a: C9, b: C29	O2	a: O3, b: O23
C9	a: C10, b: C30	O3	a: O4, b: O24
C10	a: C11, b: C31	O4	a: O1, b: O21
C11	a: C1, b: C21	N1	a: N1, b: N21

Πίνακας 12.2.2. Μήκη [Å] δεσμών του ελεύθερου και συμπλεγμένου υποκαταστάτη στο πολυμερές $[\text{Mn}(\text{L}^-)_2]_n$ (**67**).

Δεσμός	Μήκος [Å] δεσμού ελεύθερου υποκαταστάτη	Μήκος [Å] δεσμού συμπλεγμένου υποκαταστάτη a του $[\text{Mn}(\text{L}^-)_2]_n$	Μήκος [Å] δεσμού συμπλεγμένου υποκαταστάτη b του $[\text{Mn}(\text{L}^-)_2]_n$
C1—N1	1.392 (2)	C2 -N1: 1.397(4)	C22-N21: 1.396(4)
C1—C2	1.403 (3)	C2 -C3: 1.395(5)	C22-C23: 1.398(5)
C1—C6	1.404 (2)	C2 -C7: 1.405(5)	C22-C27: 1.399(5)
C2—C3	1.380 (3)	C3 -C4: 1.371(6)	C23-C24: 1.377(5)
C3—C4	1.395 (3)	C4 -C5: 1.394(6)	C24-C25: 1.400(6)
C4—C5	1.374 (3)	C5 -C6: 1.372(6)	C25-C26: 1.371(5)
C5—C6	1.403 (2)	C6-C7: 1.397(5)	C26-C27: 1.405(5)
C6—C7	1.441 (2)	C7-C8: 1.471(5)	C27-C28: 1.464(5)
C7—O1	1.332 (2)	C8-O2: 1.256(4)	C28-O22: 1.266(4)
C7—C8	1.380 (2)	C8-C9: 1.426(5)	C28-C29: 1.419(5)
C8—C11	1.464 (2)	C9-C1: 1.427(5)	C29-C21: 1.429(5)
C8—C9	1.464 (2)	C9-C10: 1.461(5)	C29-C30: 1.460(5)
C9—O2	1.235 (2)	C10-O3: 1.229(4)	C30-O23: 1.235(4)
C9—O3	1.322 (2)	C10-O4: 1.334(4)	C30-O24: 1.333(4)
O3—C10	1.450 (2)	O4-C11: 1.437(5)	O24-C31: 1.442(4)
C11—O4	1.227 (2)	C1-O1: 1.255(4)	C21-O21: 1.251(4)
C11—N1	1.391 (2)	C1-N1: 1.395(5)	C21-N21: 1.394(4)
N1—C12	1.454 (2)	N1-C12: 1.446(4)	N21-C32: 1.442(4)
C12—C17	1.378 (3)	C12—C17:1.380(6)	C32-C37: 1.387(5)
C12—C13	1.388 (3)	C12—C13:1.386(5)	C32-C33: 1.365(5)
C13—C14	1.385 (3)	C13—C14: 1.390(6)	C33-C34: 1.384(6)
C14—C15	1.380 (3)	C14—C15: 1.391(6)	C34-C35: 1.376(6)
C15—C16	1.386 (3)	C15—C16: 1.382(6)	C35-C36: 1.365(6)

C16—C17	1.393 (3)	C16—C17: 1.382(6)	C36-C37: 1.388(6)
---------	-----------	-------------------	-------------------

Κάτι που παρατηρείται και φαινόταν ίσως μη αναμενόμενο, είναι ότι τα ιόντα Mn στην αλυσίδα που σχηματίζουν και που εικονίζεται στο σχήμα 11.17.1, επηρεάζουν εναλλάξ με διαφορετικό τρόπο τα μήκη και τις γωνίες των υποκαταστατών με τους οποίους συνδέονται με αποτέλεσμα στην αλυσίδα να υπάρχουν δύο “είδη” υποκαταστατών που στο σχήμα 11.17.1 εικονίζονται με διαφορετικά χρώματα, γαλάζιο και μωβ. Το κάθε ένα ιόν Mn βρίσκεται στην αλυσίδα ενωμένο με δύο υποκαταστάτες δισχιδώς με τους τέσσερις αυτούς δεσμούς να σχηματίζουν ένα νοητό επίπεδο και μονοσχιδώς με άλλους δύο υποκαταστάτες με τους δεσμούς να εκτείνονται επάνω και κάτω του νοητού επιπέδου. Το κάθε ένα Mn ενώνεται μέσω των ίδιων ατόμων με τους υποκαταστάτες τόσο μονοσχιδώς όσο και δισχιδώς και ο κάθε ένας υποκαταστάτης επίσης, ενώνεται δισχιδώς με ένα ιόν Mn και μονοσχιδώς με το διαδοχικό του ιόν Mn. Οι δεσμοί Mn1-O1 και Mn2-O21 έχουν μήκη 2.147(2)Å και 2.155(2)Å αντίστοιχα, οι δεσμοί Mn1-O3 και Mn2-O23 έχουν μήκη 2.173(2)Å και 2.156(2) Å αντίστοιχα και οι δεσμοί Mn1-O22 και Mn2-O2 έχουν μήκη 2.146(2) Å και 2.161(3) Å αντίστοιχα.

Επειδή τα οξυγόνα O1, O21 και O3,O23 και O2, O22 είναι ανά ζεύγη όμοια, δηλαδή έχουν την ίδια θέση στα μόρια των υποκαταστατών, η διαφορά στα μήκη των δεσμών πρέπει να αναζητηθεί μάλλον στα μεταλλικά ιόντα.

Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι σε ένα οκταεδρικό σύμπλοκο μετάλλου μετάπτωσης όπως είναι για παράδειγμα το $M(NH_3)_6$, οι δεσμοί M-N δεν είναι όλοι ίσοι μεταξύ τους, με τους αξονικούς δεσμούς να έχουν διαφορετικό μήκος από τους ισημερινούς και με τη διάσχιση των d τροχιακών του μετάλλου να δίνει δύο ίδιας ενέργειας e_g τροχιακά (dx^2-y^2 και dz^2) και τρία ίδιας ενέργειας t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}), θεωρητικοί υπολογισμοί για την εύρεση του τρόπου διάσχισης των d τροχιακών του μαγγανίου στο πολυμερές $[Mn(L^-)_2]_n$ (**67**) ενδεχομένως να έδιναν πληροφορίες που θα αποσαφήνιζαν τις αιτίες των διαφορών αυτών.

Ο υποκαταστάτης ενώνεται με το ιόν του μαγγανίου μέσω τριών διαφορετικών ατόμων οξυγόνου O1, O2 και O3 που ευρισκόμενα σε

διαφορετικά σημεία του μορίου έχουν διαφορετικό ηλεκτρονιακό περιβάλλον και λειτουργούν ουσιαστικά ως τρεις διαφορετικοί υποκαταστάτες.

Συγκρίνοντας τις τιμές των δεσμών των ιόντων Mn με τα άτομα οξυγόνου των υποκαταστατών, παρατηρείται ότι οι δεσμοί Mn1-O3 (2.173(2) Å) και Mn2-O2 (2.161(3) Å) είναι οι επιμηκύτεροι όλων, οπότε σε μια δομή παρόμοια με αυτή που περιγράφηκε παραπάνω θα μπορούσε κανείς να πει ότι αυτοί οι δύο δεσμοί είναι αξονικοί και οι υπόλοιποι ισημερινοί. Φυσικά πάντα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη το γεγονός ότι τα άτομα οξυγόνου δεν είναι όμοια διότι έχουν διαφορετικό ηλεκτρονιακό περιβάλλον. Αυτό δεν είναι παρά μια υπόθεση που θα πρέπει να ελεγχθεί με θεωρητικούς υπολογισμούς για να επαληθευθεί ή όχι.

Σύμφωνα πάντως με την υπόθεση αυτή, ο υποκαταστάτης a σχηματίζει έναν ισημερινό (Mn1-O1) και δύο αξονικούς δεσμούς (Mn1-O3, Mn2-O2) ενώ ο υποκαταστάτης b σχηματίζει τρεις ισημερινούς δεσμούς (Mn2-O23 και Mn2-O21 και Mn1-O22). Αυτό έχει αντίκτυπο στα μόρια των υποκαταστατών a και b τα οποία επηρεάζονται με διαφορετικό τρόπο εμφανίζοντας διαφορετικά μήκη και γωνίες δεσμών.

Με βάση τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα, παρατηρείται πως ο υποκαταστάτης a επηρεάζεται κατά την σύμπλεξη με το μέταλλο περισσότερο από τον b παρουσιάζοντας μεταβολές στα μήκη των δεσμών του σε μεγαλύτερο ποσοστό.

Ο δεσμός C7-O1(1.332(2) Å) του ελεύθερου υποκαταστάτη εμφανίζεται μειωμένος κατά 5.71% στον υποκαταστάτη a (C8-O2, 1.256(4) Å) του $[Mn(L^-)_2]_n$ και 4.95% στον υποκαταστάτη b (C28-O22, 1.266(4) Å).

Ο δεσμός C6-C7 (1.441(2) Å) του ελεύθερου υποκαταστάτη επιμηκύνεται κατά 2.08% στον υποκαταστάτη a (C7-C8, 1.471(5) Å) και κατά 1.6% στον υποκαταστάτη b (C27-C28, 1.464(5) Å) του $[Mn(L^-)_2]_n$.

Ο δεσμός C7-C8 (1.380(2) Å) του ελεύθερου υποκαταστάτη αυξάνεται κατά 3.33% στον υποκαταστάτη a (C8-C9, 1.426(5) Å) του $[Mn(L^-)_2]_n$ και κατά 2.83% στον b (C28-C29, 1.419(5) Å).

Ο δεσμός C8-C11 με μήκος 1.464(2) Å στον ελεύθερο υποκαταστάτη παρουσιάζει μείωση 2.53% στον υποκαταστάτη a (C9-C1, 1.427(5) Å) του $[Mn(L^-)_2]_n$ λίγο μικρότερη μείωση στον υποκαταστάτη b (C29-C21, 1.429(5) Å).

Ο δεσμός C11-O4 έχει μήκος 1.227(2) Å στον ελεύθερο υποκαταστάτη, 1.255(4) Å στον υποκαταστάτη a (C1-O1) του $[Mn(L^-)_2]_n$ και 1.251(4) Å στον υποκαταστάτη b (C21-O21) δηλαδή παρουσιάζει αύξηση 2.28% και 2.00% στους a και b αντίστοιχα.

Μικρότερες μεταβολές παρουσιάζουν άλλοι δεσμοί που επίσης βρίσκονται κοντά στα σημεία σύνδεσης των υποκαταστατών με τα μέταλλα.

Ο δεσμός C9-O2 του ελεύθερου υποκαταστάτη με μήκος 1.235(2) Å εμφανίζει μείωση 0.49% στον υποκαταστάτη a (C10-O3) στον οποίο έχει μήκος 1.229(4) Å ενώ στον υποκαταστάτη b δεν μεταβάλεται καθόλου.

Ο δεσμός C9-O3 (1.322(2) Å) του ελεύθερου υποκαταστάτη εμφανίζει αύξηση κατά 0.91% στον υποκαταστάτη a (C10-O4, 1.334(4) Å) και αύξηση κατά 0.83% στον υποκαταστάτη b (C30-O24, 1.333(4) Å).

Ο δεσμός C8-C9 (1.464(2) Å) του ελεύθερου υποκαταστάτη παρουσιάζει μείωση 0.21% στον υποκαταστάτη a (C9-C10, 1.461(5) Å) και μείωση 0.27% στον b (C29-C30, 1.460(5) Å).

Ο δεσμός C1-N1 (1.392(2) Å) του ελεύθερου υποκαταστάτη εμφανίζεται ελαφρώς επιμηκυμένος στους δύο υποκαταστάτες του $[Mn(L^-)_2]_n$ και συγκεκριμένα κατά 0.36% στον υποκαταστάτη a (C2-N1, 1.397(4) Å) και κατά 0.29% στον b (C22-N21, 1.396(4) Å).

Ο δεσμός N1-C11 (1.391(2) Å) του ελεύθερου υποκαταστάτη επιμηκύνεται κατά 0.29% στον υποκαταστάτη a (C1-N1, 1.395(4) Å) και κατά 0.22% στον b (C21-N21, 1.394(4) Å).

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται οι γωνίες των δεσμών του ελεύθερου και των συμπλεγμένων υποκαταστατών a και b.

Πίνακας 12.2.3. Γωνίες [°] των δεσμών του ελεύθερου και του συμπλεγμένου υποκαταστάτη στο πολυμερές $[Mn(L^-)_2]_n$

Δεσμός	Γωνία(°) δεσμών ελεύθερου υποκαταστάτη	Γωνία (°) δεσμών πολυμερούς $[Mn(L^-)_2]_n$ a	Γωνία (°) δεσμών πολυμερούς $[Mn(L^-)_2]_n$ b
N1—C1—C2	121.19 (16)	N1-C2-C3:121.8(3)	N21-C22-C23: 121.6(3)
N1—C1—C6	119.54 (16)	N1-C2-C7:119.7(3)	N21-C22-C27: 119.1(3)
C2—C1—C6	119.26 (16)	C3-C2-C7:118.5(3)	C23-C22-C27: 119.4(3)
C3—C2—C1	119.48 (17)	C4-C3-C2:120.5(4)	C24-C23-C22: 120.0(4)
C2—C3—C4	121.49 (18)	C3-C4-C5:121.2(4)	C23-C24-C25: 120.9(4)
C5—C4—C3	119.44 (18)	C6-C5-C4: 118.9(4)	C26-C25-C24: 119.4(4)
C4—C5—C6	120.35 (17)	C5-C6-C7: 120.9(4)	C25-C26-C27: 120.5(4)
C5—C6—C1	119.96 (16)	C6-C7-C2: 119.9(4)	C26-C27-C22: 119.7(3)
C5—C6—C7	121.58 (16)	C6-C7-C8: 119.7(4)	C26-C27-C28: 119.7(3)
C1—C6—C7	118.46 (16)	C2-C7-C8: 120.4(3)	C22-C27-C28: 120.6(3)
O1—C7—C8	123.39 (16)	O2-C8-C9: 124.4(4)	O22-C28-C29: 125.1(3)
O1—C7—C6	115.42 (16)	O2-C8-C7: 119.3(3)	O22-C28-C27: 118.1(3)
C8—C7—C6	121.19 (16)	C9-C8-C7: 116.3(3)	C29-C28-C27: 116.7(3)
C7—C8—C11	120.25 (16)	C8-C9-C1: 121.9(3)	C28-C29-C21: 121.5(3)
C7—C8—C9	117.88 (16)	C8-C9-C10: 120.2(3)	C28-C29-C30: 120.0(3)
C11—C8—C9	121.85 (15)	C1-C9-C10: 117.8(3)	C21-C29-C30: 118.4(3)
O2—C9—O3	121.09 (16)	O3-C10-O4: 120.3(4)	O23-C30-O24: 120.3(3)
O2—C9—C8	122.28 (16)	O3-C10-C9: 127.0(3)	O23-C30-C29: 126.8(3)
O3—C9—C8	116.62 (15)	O4-C10-C9: 112.6(3)	O24-C30-C29: 112.9(3)
C9—O3—C10	115.92 (14)	C10-O4-C11: 117.2(3)	C30-O24-C31: 117.4(3)
O4—C11—N1	118.85 (15)	O1-C1-N1: 116.7(3)	O21-C21-N21: 116.8(3)
O4—C11—C8	124.79 (16)	O1-C1-C9: 125.4(3)	O21-C21-C29: 125.6(3)
N1—C11—C8	116.34 (15)	N1-C1-C9: 117.9(3)	N21-C21-C29: 117.6(3)
C11—N1—C1	124.07 (14)	C1-N1-C2: 122.7(3)	C21-N21-C22: 123.2(3)
C11—N1—C12	116.47 (14)	C1-N1-C12: 117.3(3)	C21-N21-C32: 117.5(3)
C1—N1—C12	118.83 (14)	C2-N1-C12: 119.9(3)	C22-N21-C32: 119.3(3)
C17—C12—C13	121.28 (17)	C17-C12-C13: 120.9(4)	C37-C32-C33: 120.5(4)
C17—C12—N1	120.66 (16)	C17-C12-N1: 119.4(3)	C37-C32-N21: 119.0(3)
C13—C12—N1	118.04 (16)	C13-C12-N1: 119.8(3)	C33-C32-N21: 120.5(3)
C14—C13—C12	119.52 (19)	C14-C13-C12: 118.8(4)	C34-C33-C32: 119.7(4)

C15—C14—C13	119.65 (19)	C15-C14-C13: 120.4(4)	C35-C34-C33: 120.0(4)
C14—C15—C16	120.60 (18)	C14-C15-C16: 119.8(4)	C34-C35-C36: 120.4(4)
C15—C16—C17	120.04 (19)	C15-C16-C17: 120.0(4)	C35-C36-C37: 119.9(4)
C12—C17—C16	118.89 (19)	C12-C17-C16: 120.0(4)	C32-C37-C36: 119.4(4)

Η γωνία C8-C7-C6 (121.19(16)^ο) του ελεύθερου υποκαταστάτη παρουσιάζει 4.03% μείωση στον υποκαταστάτη a (C9-C8-C7, 116.3(3)^ο) του [Mn(L⁻)₂]_n και 3.7% στον b (C29-C28-C27, 116.7(3)^ο).

Η γωνία C7-C8-C11 (120.25(16)^ο) του ελεύθερου υποκαταστάτη εμφανίζει αύξηση κατά 1.37% στον υποκαταστάτη a (C8-C9-C1, 121.9(3)^ο) και κατά 1.03% στον υποκαταστάτη b (C28-C29-C21, 121.5(3)^ο) του [Mn(L⁻)₂]_n.

Η γωνία C7-C8-C9 (117.88(16)^ο) του ελεύθερου υποκαταστάτη εμφανίζει αύξηση κατά 1.97% στον a υποκαταστάτη (C8-C9-C10, 120.2(3)^ο) και αύξηση 1.8% στον υποκαταστάτη b (C28-C29-C30, 120.0(3)^ο).

Η γωνία N1-C11-C8 (116.34(15)^ο) του ελεύθερου υποκαταστάτη έχει αυξηθεί κατά ποσοστό 1.34% στον υποκαταστάτη a (N1-C1-C9, 117.9(3)^ο) του [Mn(L⁻)₂]_n και 1.08% στον υποκαταστάτη b (N21-C21-C29, 117.6(3)^ο).

Η γωνία O3-C9-C8 (116.62(15)^ο) του ελεύθερου υποκαταστάτη μειώνεται κατά 3.34% στον υποκαταστάτη a (O4-C10-C9, 112.6(3)^ο) και κατά 3.19% στον υποκαταστάτη b (O24-C30-C29, 112.9(3)^ο).

Η γωνία O1-C7-C8 (123.39(16)^ο) του ελεύθερου υποκαταστάτη αυξάνεται κατά 0.82% στον υποκαταστάτη a (O2-C8-C9, 123.39(16)^ο) και κατά 1.38% στον υποκαταστάτη b (O22-C28-C29, 125.1(3)^ο).

Η γωνία O2-C9-C8 (122.28(16)^ο) του ελεύθερου υποκαταστάτη παρουσιάζει αύξηση κατά 3.86% στον υποκαταστάτη a (O3-C10-C9, 127.0(3)^ο) και 3.7% στον b (O22-C30-C29, 126.8 (3)^ο).

Η γωνία O4-C11-N1 (118.85(15)^ο) του ελεύθερου υποκαταστάτη εμφανίζει μείωση 1.8% στον υποκαταστάτη a (O1-C1-N1, 116.7(3)^ο) και 1.72% στον υποκαταστάτη b (O21-C21-N21, 116.8(3)^ο).

Συγκρίνοντας τις μεταβολές τόσο στα μήκη δεσμών όσο και στις μεταξύ τους γωνίες, προκύπτει πως από την σύμπλεξη με το μαγγάνιο περισσότερο επηρεάζεται ο υποκαταστάτης a σε σχέση με τον b.

Στον πίνακα 12.2.4 παρατίθενται συνολικά τα μήκη δεσμών των συμπλόκων ZnL₂(MeOH)₂, ZnL₂H₂O και [Mn(L⁻)₂]_n ώστε να καταστεί ευκολότερη η σύγκριση των δεσμών του υποκαταστάτη σε κάθε ένα από αυτά τα σύμπλοκα.

Πίνακας 12.2.4. Μήκη [Å] δεσμών των υποκαταστατών των συμπλόκων ZnL₂(MeOH)₂, ZnL₂H₂O και [Mn(L⁻)₂]_n.

ZnL ₂ (MeOH) ₂ Μήκη [Å] δεσμών των υποκαταστάτων	ZnL ₂ H ₂ O Μήκη [Å] δεσμών του υποκαταστάτη a	ZnL ₂ H ₂ O Μήκη [Å] δεσμών του υποκαταστάτη b	[Mn(L ⁻) ₂] _n Μήκη [Å] δεσμών του υποκαταστάτη a	[Mn(L ⁻) ₂] _n Μήκη [Å] δεσμών του υποκαταστάτη b
C1—N1: 1.401 (3)	C1—N1: 1.395 (3)	N2-C18:1.398 (3)	C2 -N1: 1.397(4)	C22-N21: 1.396(4)
C1—C2: 1.401 (3)	C1—C2: 1.413 (4)	C18-C19:1.406 (4)	C2 -C3: 1.395(5)	C22-C23: 1.398(5)
C1—C6: 1.399 (3)	C1—C6: 1.390 (4)	C18-C23:1.397 (4)	C2 -C7: 1.405(5)	C22-C27: 1.399(5)
C2—C3: 1.376 (3)	C2—C3: 1.365 (4)	C19-C20: 1.381 (4)	C3 -C4: 1.371(6)	C23-C24: 1.377(5)
C3—C4: 1.391 (4)	C3—C4: 1.386 (5)	C20-C21: 1.386 (4)	C4 -C5: 1.394(6)	C24-C25: 1.400(6)
C4—C5: 1.373 (3)	C4—C5: 1.384 (4)	C21-C22: 1.377 (4)	C5 -C6: 1.372(6)	C25-C26: 1.371(5)
C5—C6: 1.403 (3)	C5—C6: 1.402 (4)	C22-C23: 1.406 (4)	C6-C7: 1.397(5)	C26-C27: 1.405(5)
C6—C7: 1.467 (3)	C6—C7: 1.470 (4)	C23-24: 1.468 (3)	C7-C8: 1.471(5)	C27-C28: 1.464(5)

C7—O1: 1.273 (3)	C7—O1: 1.269 (3)	C24-O5: 1.272 (3)	C8-O2: 1.256(4)	C28-O22: 1.266(4)
C7—C8: 1.418 (3)	C7—C8: 1.408 (3)	C24-C25: 1.411 (4)	C8-C9: 1.426(5)	C28-C29: 1.419(5)
C8—C11: 1.464 (3)	C8—C11: 1.456 (3)	C25-C28: 1.444 (4)	C9-C1: 1.427(5)	C29-C21: 1.429(5)
C8—C9: 1.454 (3)	C8—C9: 1.460 (3)	C25-C26: 1.466 (4)	C9-C10: 1.461(5)	C29-C30: 1.460(5)
C9—O2: 1.242 (3)	C9—O2: 1.229 (3)	C26-O6: 1.220 (3)	C10-O3: 1.229(4)	C30-O23: 1.235(4)
C9—O3: 1.333 (3)	C9—O3: 1.328 (3)	C26-O7: 1.321 (3)	C10-O4: 1.334(4)	C30-O24: 1.333(4)
O3—C10: 1.445 (3)	O3—C10: 1.453 (3)	O7-C27: 1.458 (3)	O4-C11: 1.437(5)	O24-C31: 1.442(4)
C11—O4: 1.238 (3)	C11—O4: 1.234 (3)	C28-O8: 1.238 (3)	C1-O1: 1.255(4)	C21-O21: 1.251(4)
C11—N1: 1.390 (3)	C11—N1: 1.393 (3)	C28-N2: 1.406 (3)	C1-N1: 1.395(5)	C21-N21: 1.394(4)
N1—C12: 1.459 (3)	N1—C12: 1.452 (3)	N2-C29 :1.448 (3)	N1-C12: 1.446(4)	N21-C32: 1.442(4)
C12—C17: 1.376 (3)	C12—C17: 1.379 (4)	C29-C34: 1.376 (4)	C12— C17:1.380(6)	C32-C37: 1.387(5)
C12—C13: 1.378 (3)	C12—C13: 1.383 (4)	C29-C30: 1.379 (4)	C12— C13:1.386(5)	C32-C33: 1.365(5)
C13—C14: 1.393 (3)	C13—C14: 1.387 (5)	C30-C31: 1.393 (4)	C13—C14: 1.390(6)	C33-C34: 1.384(6)
C14—C15: 1.376 (4)	C14—C15: 1.381 (5)	C31-C32: 1.373 (5)	C14—C15: 1.391(6)	C34-C35: 1.376(6)
C15—C16: 1.381 (4)	C15—C16: 1.381 (5)	C32-C33: 1.385 (5)	C15—C16: 1.382(6)	C35-C36: 1.365(6)
C16—C17: 1.388 (3)	C16—C17: 1.386 (5)	C33-C34: 1.392 (5)	C16—C17: 1.382(6)	C36-C37: 1.388(6)

Στον πίνακα 11.17.5 παρατίθενται συνολικά οι γωνίες των δεσμών των υποκαταστατών στα σύμπλοκα $ZnL_2(MeOH)_2$, ZnL_2H_2O και $[Mn(L^-)_2]_n$ ώστε να καταστεί ευκολότερη η μεταξύ τους σύγκριση.

Πίνακας 12.2.5. Γωνίες [°] δεσμών των υποκαταστατών στα σύμπλοκα $ZnL_2(MeOH)_2$, ZnL_2H_2O και $[Mn(L^-)_2]_n$.

$ZnL_2(MeOH)_2$ Γωνίες [°] δεσμών των υποκαταστών	ZnL_2H_2O Γωνίες [°] δεσμών του υποκαταστάτη a	ZnL_2H_2O Γωνίες [°] δεσμών του υποκαταστάτη b	$[Mn(L^-)_2]_n$ Γωνίες [°] δεσμών του υποκαταστάτη a	$[Mn(L^-)_2]_n$ Γωνίες [°] δεσμών του υποκαταστάτη b
N1—C1—C2: 121.6 (2)	N1—C1—C2: 121.0 (3)	N2—C18—C19 121.5 (2)	N1-C2- C3:121.8(3)	N21-C22-C23: 121.6(3)
N1—C1—C6: 118.7 (2)	N1—C1—C6: 119.4 (2)	C23—C18—N2 119.1 (2)	N1-C2- C7:119.7(3)	N21-C22-C27: 119.1(3)
C2—C1—C6: 119.7 (2)	C2—C1—C6: 119.6 (3)	C23—C18— C19 119.4 (2)	C3-C2- C7:118.5(3)	C23-C22-C27: 119.4(3)
C3—C2—C1: 119.9 (2)	C3—C2—C1: 119.3 (3)	C20—C19— C18 119.8 (3)	C4-C3- C2:120.5(4)	C24-C23-C22: 120.0(4)
C2—C3—C4: 120.9 (2)	C2—C3—C4: 121.8 (3)	C19—C20— C21 121.3 (3)	C3-C4- C5:121.2(4)	C23-C24-C25: 120.9(4)
C5—C4—C3: 119.5 (2)	C5—C4—C3: 119.4 (3)	C22—C21— C20 119.2 (3)	C6-C5-C4: 118.9(4)	C26-C25-C24: 119.4(4)
C4—C5—C6: 121.0 (2)	C4—C5—C6: 120.2 (3)	C21—C22— C23 121.0 (3)	C5-C6-C7: 120.9(4)	C25-C26-C27: 120.5(4)
C5—C6—C1: 119.0 (2)	C5—C6—C1: 119.7 (2)	C18—C23— C22 119.3 (2)	C6-C7-C2: 119.9(4)	C26-C27-C22: 119.7(3)
C5—C6—C7: 120.2 (2)	C5—C6—C7: 119.5 (2)	C22—C23— C24 119.8 (2)	C6-C7-C8: 119.7(4)	C26-C27-C28: 119.7(3)
C1—C6—C7: 120.7 (2)	C1—C6—C7: 120.8 (2)	C18—C23— C24 120.9 (2)	C2-C7-C8: 120.4(3)	C22-C27-C28: 120.6(3)
O1—C7—C8: 126.3 (2)	O1—C7—C8: 126.1 (2)	O5—C24—C25 126.3 (2)	O2-C8-C9: 124.4(4)	O22-C28-C29: 125.1(3)
O1—C7—C6: 115.7 (2)	O1—C7—C6: 116.4 (2)	O5—C24—C23 115.9 (2)	O2-C8-C7: 119.3(3)	O22-C28-C27: 118.1(3)
C8—C7—C6: 115.7 (2)	C8—C7—C6: 116.4 (2)	C25—C24— 115.9 (2)	C9-C8-C7: 119.3(3)	C29-C28-C27: 118.1(3)

117.9 (2)	117.5 (2)	C23 117.8 (2)	116.3(3)	116.7(3)
C7—C8—C11: 120.6 (2)	C7—C8—C11: 120.8 (2)	C24—C25— C28 121.2 (2)	C8-C9-C1: 121.9(3)	C28-C29-C21: 121.5(3)
C7—C8—C9: 119.8 (2)	C7—C8—C9: 119.3 (2)	C24—C25— C26 118.4 (2)	C8-C9-C10: 120.2(3)	C28-C29-C30: 120.0(3)
C11—C8—C9: 119.6 (2)	C11—C8—C9: 119.9 (2)	C28—C25— C26 120.5 (2)	C1-C9-C10: 117.8(3)	C21-C29-C30: 118.4(3)
O2—C9—O3: 117.7 (2)	O2—C9—O3: 119.1 (2)	O6—C26—O7 118.7 (2)	O3-C10-O4: 120.3(4)	O23-C30-O24: 120.3(3)
O2—C9—C8: 125.6 (2)	O2—C9—C8: 125.8 (2)	O6—C26—C25 125.4 (2)	O3-C10-C9: 127.0(3)	O23-C30-C29: 126.8(3)
O3—C9—C8: 116.7 (2)	O3—C9—C8: 115.0 (2)	O7—C26—C25 115.9 (2)	O4-C10-C9: 112.6(3)	O24-C30-C29: 112.9(3)
C9—O3—C10: 115.72 (18)	C9—O3—C10: 116.2 (2)	C26—O7—C27 116.2 (2)	C10-O4-C11: 117.2(3)	C30-O24-C31: 117.4(3)
O4—C11—N1: 117.8 (2)	O4—C11—N1: 116.4 (2)	O8—C28—N2 116.4 (2)	O1-C1-N1: 116.7(3)	O21-C21-N21: 116.8(3)
O4—C11—C8: 125.0 (2)	O4—C11—C8: 125.8 (2)	O8—C28—C25 125.8 (2)	O1-C1-C9: 125.4(3)	O21-C21-C29: 125.6(3)
N1—C11—C8: 117.1 (2)	N1—C11—C8: 117.8 (2)	N2—C28—C25 117.8 (2)	N1-C1-C9: 117.9(3)	N21-C21-C29: 117.6(3)
C11—N1—C1: 124.06 (19)	C11—N1—C1: 123.1 (2)	C18—N2—C28 123.0 (2)	C1-N1-C2: 122.7(3)	C21-N21-C22: 123.2(3)
C11—N1—C12: 117.26 (19)	C11—N1—C12: 116.4 (2)	C28—N2—C29 116.7 (2)	C1-N1-C12: 117.3(3)	C21-N21-C32: 117.5(3)
C1—N1— C12: 118.7 (2)	C1—N1— C12: 120.4 (2)	C18—N2—C29 120.3 (2)	C2-N1-C12: 119.9(3)	C22-N21-C32: 119.3(3)
C17—C12— C13: 120.9 (2)	C17—C12— C13: 120.6 (3)	C34—C29— C30 120.5 (3)	C17-C12-C13: 120.9(4)	C37-C32-C33: 120.5(4)
C17—C12—N1: 120.0 (2)	C17—C12—N1: 119.1 (2)	C34—C29—N2 119.3 (3)	C17-C12-N1: 119.4(3)	C37-C32- N21 :119.0(3)
C13—C12—N1: 119.1 (2)	C13—C12—N1: 120.3 (3)	C30—C29—N2 120.3 (2)	C13-C12-N1: 119.8(3)	C33-C32-N21: 120.5(3)

C14—C13— C12: 119.5 (2)	C14—C13— C12: 119.2 (3)	C29—C30— C31 120.0 (3)	C14-C13-C12: 118.8(4)	C34-C33-C32: 119.7(4)
C15—C14— C13: 119.8 (2)	C15—C14— C13: 120.2 (3)	C32—C31— C30 119.7 (3)	C15-C14-C13: 120.4(4)	C35-C34-C33: 120.0(4)
C14—C15— C16: 120.2 (2)	C14—C15— C16: 120.4 (3)	C31—C32— C33 120.3 (3)	C14-C15-C16: 119.8(4)	C34-C35-C36: 120.4(4)
C15—C16— C17: 120.2 (2)	C15—C16— C17: 119.5 (3)	C32—C33— C34 120.0 (3)	C15-C16-C17: 120.0(4)	C35-C36-C37: 119.9(4)
C12—C17— C16: 119.4 (2)	C12—C17— C16: 120.1 (3)	C29—C34— C33 119.6 (3)	C12-C17-C16: 120.0(4)	C32-C37-C36: 119.4(4)

Τόσο στα σύμπλοκα του Zn(II), **(65)**, **(66)**, όσο και στο σύμπλοκο-πολυμερές του Mn(II), **(67)**, ο υποκαταστάτης ενώνεται μέσω του υδροξυλικού οξυγόνου, O1 του δεσμού C7-O1 σύμφωνα με την αρίθμηση που δίδεται για τον ελεύθερο υποκαταστάτη (σχήμα 12.2.3) και του καρβονυλικού οξυγόνου O2 του δεσμού C9-O2. Στο σύμπλοκο-πολυμερές $[Mn(L^-)_2]_n$ υπάρχει ένα επιπλέον σημείο σύνδεσης, το O4 του δεσμού C11-O4. Ο υποκαταστάτης ενώνεται δισχιδώς με το μέταλλο μέσω των O4, O2 και μονοσχιδώς με ένα άλλο μεταλλικό ιόν μέσω του O1. Η σύνδεση αυτή είναι και η αιτία της δημιουργίας της πολυμερικής αλυσίδας δεδομένου ότι με αυτό το επιπλέον σημείο σύνδεσης ο κάθε ένας από τους υποκαταστάτες “γεφυρώνει”, συγκρατεί δύο μεταλλικά ιόντα μαζί, με αποτέλεσμα το σχηματισμό πολυμερικής αλυσίδας.

- Τα μήκη των δεσμών του ιόντος Zn στο $ZnL_2(MeOH)_2$ **(65)** με τα άτομα οξυγόνου των υποκαταστατών είναι:

Με το υδροξυλικό άτομο του υποκαταστάτη: Zn1-O1: 1.9769 Å, Zn1-O1A:1.9770 Å.

Με το καρβονυλικό οξυγόνο της ομάδας $-COOCH_3$: Zn1-O2: 2.0412 Å, Zn1-O2A: 2.0412 Å.

- Τα μήκη των δεσμών του ιόντος Zn στο ZnL_2H_2O (**66**) με τα άτομα οξυγόνου των υποκαταστατών είναι:

Με το υδροξυλικό οξυγόνο του υποκαταστάτη: Zn-O1: 1.9425 Å, Zn-O5: 1.9567 Å.

Με το καρβονυλικό οξυγόνο της ομάδας $-COOCH_3$: Zn-O2: 2.0728 Å, Zn-O6: 2.095 Å.

- Τα μήκη των δεσμών των ιόντων Mn (**67**) με τα άτομα οξυγόνου των υποκαταστατών είναι:

Με το υδροξυλικό οξυγόνο: Mn(1)-O(22): 2.146 Å, Mn-O(2): 2.161 Å.

Με το καρβονυλικό οξυγόνο της ομάδας $-COOCH_3$: Mn(1)-O(3): 2.173 Å, Mn(2)-O(23): 2.156 Å.

Με το καρβονυλικό οξυγόνο του συμπυκνωμένου δακτυλίου του υποκαταστάτη: Mn(1)-O(1): 2.147 Å, Mn(2)-O(21): 2.155 Å.

Παράθεση των μηκών των δεσμών των μεταλλικών ιόντων με τα άτομα οξυγόνου των υποκαταστατών, δείχνει ότι οι δεσμοί του Zn με τα άτομα οξυγόνου είναι ισχυρότεροι (αφού είναι βραχύτεροι) σε σχέση με αυτούς του Mn.

Επίσης όσον αφορά τα σύμπλοκα με του Zn, **65**, **66**, ο δεσμός του μεταλλικού ιόντος με το υδροξυλικό οξυγόνο είναι βραχύτερος άρα ισχυρότερος στο ZnL_2H_2O (**66**) και ο δεσμός με το καρβονυλικό οξυγόνο της ομάδας $-COOCH_3$ είναι βραχύτερος στο $ZnL_2(MeOH)_2$ (**65**).

Με τη σύμπλεξη μεταβάλλονται τα μήκη (και ως εκ τούτου και οι γωνίες) των δεσμών του υποκαταστάτη, κυρίως κοντά στα σημεία σύνδεσης. Ακολούθως αναφέρεται ο τρόπος που μεταβάλλονται οι δεσμοί των ατόμων οξυγόνου που ενώνονται με τα μέταλλα.

Τόσο στα σύμπλοκα του Zn όσο και στο σύμπλοκο του Mn οι δεσμοί C7-O1 και C9-O2 επηρεάζονται με παρόμοιο τρόπο. Σε όλα τα σύμπλοκα

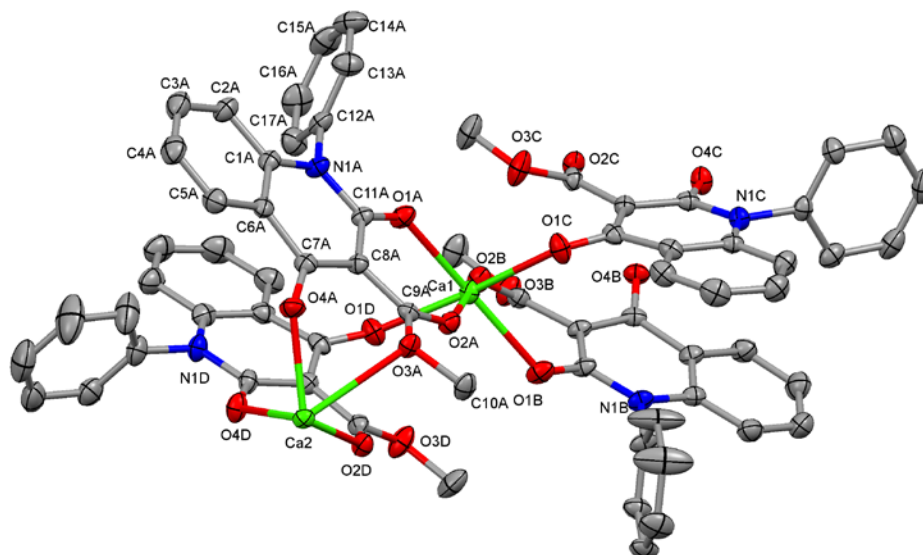
εμφανίζουν μείωση, οι αλκοολικοί δεσμοί C7-O1 αρκετά μεγάλη, της τάξης του 5% και οι καρβονυλικοί δεσμοί C9-O2 αρκετά μικρότερη, της τάξης 0.5-1.2%.

Πιο συγκεκριμένα στο $ZnL_2(MeOH)_2$ ο δεσμός C7-O1 μειώνεται κατά 4.43% και ο δεσμός C9-O2 κατά 0.57%.

Στο ZnL_2H_2O ο δεσμός C7-O1 είναι βραχύτερος σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη κατά 4.73% και 4.5% στους υποκαταστάτες a και b αντίστοιχα, ενώ ο δεσμός C9-O2 εμφανίζει μείωση κατά 0.486% και 1.22% στους a και b αντίστοιχα.

Στο $[Mn(L^-)_2]_n$ ο δεσμός C7-O1 παρουσιάζει την μεγαλύτερη μείωση σε σχέση με τα σύμπλοκα του Zn, η οποία είναι 5.71% στον υποκαταστάτη a και 4.95% στον b. Ο δεσμός C9-O2 μειώνεται κατά 0.49% στον υποκαταστάτη a, ενώ στον b δεν παρατηρείται καμία μεταβολή.

12.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΤΗΣ Ν-ΦΑΙΝΥΛΟ -3-ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥΚΙΝΟΛΙΝΟΝΗΣ-2 ΜΕ Ca ΚΑΙ Mn.



Σχήμα 12.3.1. Δομή X-Ray της ένωσης συναρμογής της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με το Ca (**84**).

Η δομή αυτή, (**84**), μαζί με την $[Mn(L^-)_2]_n$ (**67**), είναι οι πιο ενδιαφέρουσες στα πλαίσια της παρούσας εργασίας δεδομένου ότι και στις δύο αυτές δομές-αλυσίδες εμφανίζονται δεσμοί μόνο συμβατικοί, μεταξύ μετάλλου και ατόμων οξυγόνου του υποκαταστάτη και οι αλυσίδες που δημιουργούνται οφείλονται αποκλειστικά σε αυτούς τους δεσμούς και όχι σε δεσμούς υδρογόνου που εμφανίζονται σε άλλες περιπτώσεις μεταξύ των δομών ενώσεων συναρμογής όπου οφείλεται ο σχηματισμός των υπερμοριακών αλυσίδων.

Όπως λοιπόν στην περίπτωση της σύμπλεξης του Mn με την Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη-2 όπου σχηματίζεται η πολυμερική αλυσίδα $[Mn(L^-)_2]_n$ (**67**), έτσι και εδώ, σχηματίζεται πολυμερές (**84**) με αυτό να είναι ίσως ακόμη πιο ενδιαφέρον από εκείνο του Mn, δεδομένου ότι μέχρι στιγμής στα πλαίσια της παρούσας εργασίας όταν αναφερόμαστε σε σύμπλοκα και τις υπερμοριακές δομές τους, μιλούσαμε για ενώσεις των οργανικών υποκαταστατών με στοιχεία μετάπτωσης ενώ στην περίπτωση

αυτή μιλάμε για μια ένωση δομικά πολύ παρόμοια με αυτές των στοιχείων μετάπτωσης μόνο που τώρα έχει σχηματιστεί από την ένωση αλκαλικής γαίας με τον υποκαταστάτη.

Ενδιαφέρον θα παρουσίαζε τόσο θεωρητική μελέτη που δείχνει την ενεργειακή συσχέτιση-σύγκριση των δομών Mn-L (67) και Ca-L (84), όσο και εξέταση των μακροσκοπικών ιδιοτήτων των δομών όπου στην περίπτωση που παρατηρηθεί διαφοροποίηση, αυτό θα σημάνει πρακτικά και διαφορετική αξιοποίηση και χρήση τους και κατά κάποιο τρόπο “εξειδίκευση” και επέκταση της χρήσης των υπερμοριακών δομών.

Προσπάθειες σύνθεσης παρόμοιων δομών και με άλλους υποκαταστάτες με το Ca αλλά και με άλλες αλκαλικές γαίες και μελέτη των αποτελεσμάτων θα έδιναν χρήσιμες πληροφορίες για τον τρόπο σύνδεσης του μετάλλου με τον υποκαταστάτη.

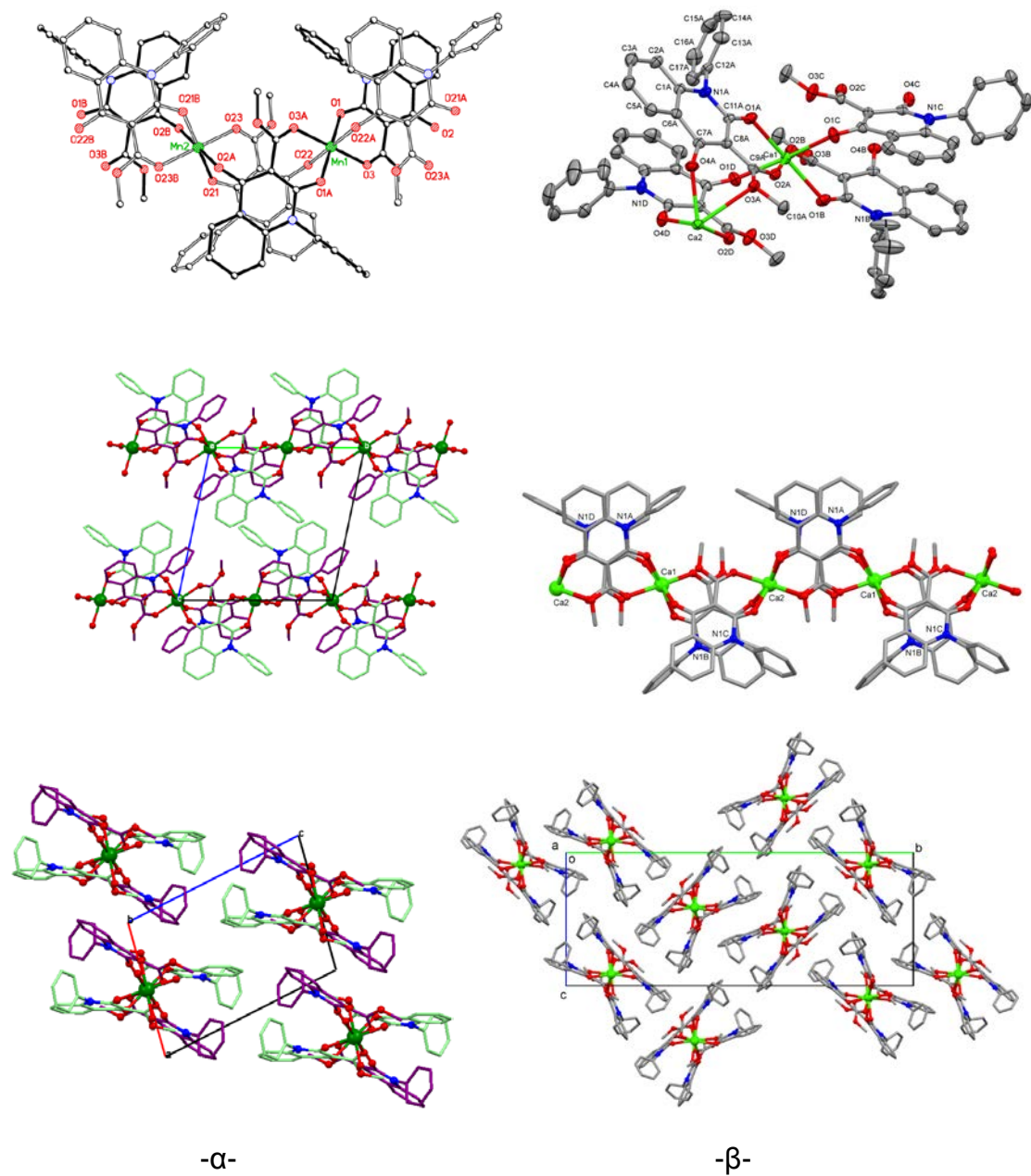
Καθώς όλες οι περιπτώσεις χρήσης υπερμοριακών δομών ή πολυμερών είναι διαφορετικές, οπότε σε ορισμένες περιπτώσεις οι δομές αυτές είναι αποτελεσματικές και σε άλλες λιγότερο, η δημιουργία παρόμοιων δομών αλλά με διαφορετικές ιδιότητες είναι κάτι πολύ σημαντικό αφού αυξάνει το φάσμα ιδιοτήτων των υπερμοριακών ή πολυμερικών δομών με αποτέλεσμα έτσι να αυξάνεται και το φάσμα εφαρμογών και χρήσεων τους.

Φυσικά αυτά είναι μόνο υποθέσεις με βάση την μορφή της δομής που προέκυψε και τη σκέψη ότι διαφορετικής φύσης μέταλλα (αλκαλικές γαίες-στοιχεία μετάπτωσης) μπορεί να κληροδοτήσουν σημαντικά διαφορετικές ιδιότητες στις υπερμοριακές δομές που θα σχηματίσουν.

Στην περίπτωση που αυτό δεν συμβεί και ουσιαστικά η διαφορετικότητα των μετάλλων “χαθεί” και δεν εκδηλωθεί, δεν φανεί στις ιδιότητες των υπερμοριακών ή των πολυμερικών δομών, τότε και αυτό αποτελεί μια πολύ ενδιαφέρουσα πληροφορία και πεδίο έρευνας της φύσης των ενώσεων που προκύπτουν και του τρόπου που σχηματίζονται οι ενώσεις μέταλλο-υποκαταστάτης, ούτως ώστε με αρκετά διαφορετική πρώτη ύλη (μέταλλο μετάπτωσης ή αλκαλική γαία) να προκύψουν ενώσεις με όχι πολύ διαφορετικές ιδιότητες.

Όταν αναφερόμαστε σε διαφορετικές ιδιότητες των υπερμοριακών δομών δεν εννοούμε την διαφορετικότητα που παρουσιάζουν και είναι φυσικό να παρουσιάζουν τα διάφορα σύμπλοκα στοιχείων μετάπτωσης μεταξύ τους, εφόσον όλα τα μέταλλα είναι μεταξύ τους διαφορετικά, αλλά την ύπαρξη κάποιας ή κάποιων ιδιοτήτων που εμφανίζονται αποκλειστικά ή είναι πολύ εντονότερες στην μία μόνο από τις δύο κατηγορίες (M=στοιχείο μετάπτωσης ή M=αλκαλική γαία).

Στο ακόλουθο σχήμα φαίνονται τμήματα των πολυμερικών αλυσίδων του πολυμερούς της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με το Mn **(67)** (α) και το Ca **(84)** (β).



Σχήμα 12.3.2. Τμήματα αλυσίδων των πολυμερών της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με το Mn (**67**) (α) και το Ca (**84**) (β). Με το πράσινο χρώμα σημειώνονται και στις δύο περιπτώσεις τα μεταλλικά ιόντα.

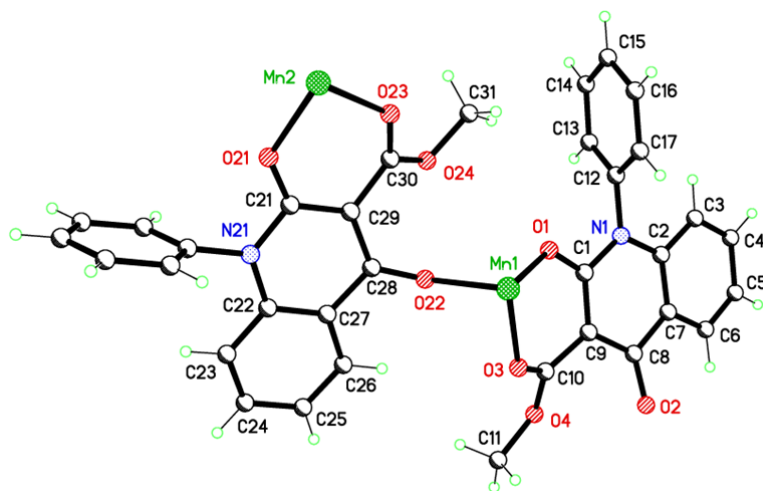
Εκ πρώτης όψεως, όσον αφορά τη μορφή των αλυσίδων και τον τρόπο που αυτές ταξινομούνται στο χώρο, οι δομές αυτές παρουσιάζουν αρκετές ομοιότητες και φυσικά, διαφορές. Και στις δύο περιπτώσεις οι αλυσίδες σχηματίζονται από συμβατικούς δεσμούς μετάλλου-ατόμου οξυγόνου-δότη

και οι υποκαταστάτες λειτουργούν ως “γέφυρες” συγκρατώντας τα μεταλλικά ιόντα σε μια αλυσίδα. Και στις δύο περιπτώσεις εντοπίζονται δύο ανεξάρτητα είδη μεταλλικών ιόντων και δύο είδη υποκαταστατών. Και στις δύο περιπτώσεις το κάθε μεταλλικό ιόν ενώνεται με τέσσερις υποκαταστάτες αλλά με διαφορετικό τρόπο.

Στην περίπτωση του πολυμερούς του Mn (67) το κάθε ένα μεταλλικό ιόν ενώνεται δισχιδώς με δύο υποκαταστάτες και μονοσχιδώς με δύο άλλους. Συνολικά σχηματίζει 6 δεσμούς με άτομα οξυγόνου δότες των υποκαταστατών.

Στην περίπτωση του πολυμερούς του Ca (84) τα πράγματα είναι λίγο πιο πολύπλοκα με το κάθε μεταλλικό ιόν να σχηματίζει συνολικά επτά δεσμούς με άτομα οξυγόνου δότες των υποκαταστατών. Τα δύο είδη υποκαταστατών καθορίζονται από την συμπεριφορά τους, όπου οι μεν A,C ενώνονται με τα δύο μεταλλικά ιόντα και με τα τέσσερα οξυγόνα του μορίου τους ενώ οι B,D δεν σχηματίζουν δεσμό με το οξυγόνο που βρίσκεται ενωμένο με την μεθυλομάδα στο $-\text{COOCH}_3$. Οι υποκαταστάτες A,B,C,D παρόλο που ανά δύο εκδηλώνουν την ίδια συμπεριφορά εμφανίζεται να έχουν διαφορετικά μήκη και γωνίες δεσμών μεταξύ τους.

Ο τρόπος σύνδεσης των ιόντων Ca με τους υποκαταστάτες φαίνεται στο σχήμα 12.3.1 και των ιόντων Mn με τους υποκαταστάτες στο σχήμα 12.3.2



Σχήμα 12.3.2. Ασύμμετρη μονάδα πολυμερούς Mn (67). Ο κάθε ένας από τους υποκαταστάτες ενώνεται δισχιδώς με το ένα μεταλλικό ιόν και μονοσχιδώς με το άλλο. Τα δύο είδη υποκαταστατών έχουν διαφορετικά μήκη και γωνίες δεσμών.

Στο πολυμερές του Mn ο κάθε ένας υποκαταστάτης συνδέεται δισχιδώς με το ένα μεταλλικό ιόν μέσω του καρβονυλικού οξυγόνου του συμπυκνωμένου δακτυλίου (O1, O21) και του καρβονυλικού οξυγόνου της ομάδας $-\text{COOCH}_3$, (O3, O23). Επιπλέον, ο κάθε υποκαταστάτης συνδέεται μονοσχιδώς με το άλλο μεταλλικό ιόν μέσω του υδροξυλικού οξυγόνου του συμπυκνωμένου δακτυλίου (O2, O22).

Στο πολυμερές του Ca οι υποκαταστάτες A, C συνδέονται προσφέροντας εναλλάξ το οξυγόνο του συμπυκνωμένου δακτυλίου (O1 για το A και O4 για το C) και το καρβονυλικό οξυγόνο της ομάδας $-\text{COOCH}_3$, (O2) στο ένα ιόν και στο άλλο ιόν το οξυγόνο της μεθοξυ ομάδας στο $-\text{COOCH}_3$, (O3) και το υδροξυλικό οξυγόνο του συμπυκνωμένου δακτυλίου (O4 για το A και O1 για το C).

Ταυτόχρονα, οι υποκαταστάτες B,D δίνουν εναλλάξ στο ένα μεταλλικό ιόν το καρβονυλικό οξυγόνο του συμπυκνωμένου δακτυλίου (O1 για το B, O4 για το D) και το καρβονυλικό οξυγόνο της ομάδας $-\text{COOCH}_3$, (O2) και στο άλλο μεταλλικό ιόν το υδροξυλικό οξυγόνο του συμπυκνωμένου δακτυλίου (O4 για το B, O1 για το D).

Παρατηρείται πως οι δεσμοί των ιόντων Mn με τα άτομα οξυγόνου των υποκαταστατών είναι βραχύτεροι και άρα ισχυρότεροι σε σχέση με αυτούς των ιόντων Ca. Αναλυτικότερα:

- Οι δεσμοί των ιόντων Mn με τα υδροξυλικά άτομα οξυγόνου των υποκαταστατών, Mn(1)-O(22), Mn(1)-O(22)#1, Mn(2)-O(2)#3, Mn(2)-O(2)#1 έχουν τιμές 2.146 Å, 2.146 Å, 2.161 Å, 2.161 Å αντίστοιχα.

Οι δεσμοί των ιόντων Ca με τα υδροξυλικά άτομα οξυγόνου των υποκαταστατών, Ca1-O1C, Ca1-O1D, Ca2-O4A, Ca2-O4B έχουν τιμές 2.322 Å, 2.323 Å, 2.333 Å, 2.291 Å αντίστοιχα.

- Οι δεσμοί των ιόντων Mn με τα καρβονυλικά άτομα οξυγόνου του συμπυκνωμένου δακτυλίου, Mn(1)-O(1), Mn(1)-O(1)#1, Mn(2)-O(21)#2, Mn(2)-O(21) έχουν τιμές 2.147 Å, 2.147 Å, 2.155 Å, 2.155 Å αντίστοιχα.

Οι δεσμοί των ιόντων Ca με τα καρβονυλικά άτομα οξυγόνου του συμπυκνωμένου δακτυλίου, Ca1-O1A, Ca1-O1B, Ca2-O4C, Ca2-O4D έχουν μήκη 2.326 Å, 2.373 Å, 2.3314 Å, 2.3287 Å αντίστοιχα.

- Οι δεσμοί των ιόντων Mn με το καρβονυλικό οξυγόνο της ομάδας –COOCH₃, Mn(1)-O(3), Mn(1)-O(3)#1, Mn(2)-O(23)#2, Mn(2)-O(23) έχουν τιμές 2.173 Å, 2.173 Å, 2.156 Å, 2.156 Å αντίστοιχα.

Οι δεσμοί των ιόντων Ca με το καρβονυλικό οξυγόνο της ομάδας –COOCH₃, Ca1-O2A, Ca1-O2B, Ca2-O2C, Ca2-O2D έχουν μήκη 2.3225 Å, 2.3501 Å, 2.3423 Å, 2.3798 Å αντίστοιχα.

- Οι δεσμοί των ιόντων Ca με το οξυγόνο της μεθοξυ ομάδας του –COOCH₃, Ca1-O3C, Ca2-O3A έχουν μήκη 2.901, 2.694 αντίστοιχα και είναι επιμηκότεροι (άρα ασθενέστεροι) από τους δεσμούς των ιόντων Ca με τα άλλα είδη ατόμων οξυγόνου του υποκαταστάτη.

Δεν σχηματίζουν τέτοιους δεσμούς τα ιόντα Mn στο πολυμερές **(67)**, ενώ δεν συναντώνται και σε κανένα άλλο σύμπλοκο από αυτά που παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία.

Με τη σύνδεση των μορίων υποκαταστάτη με το μέταλλο όπως είναι αναμενόμενο τα μήκη και οι γωνίες των δεσμών μεταβάλλονται.

Για το πολυμερές του Ca **(84)** έχουμε:

- Ο δεσμός του υδροξυλικού οξυγόνου με τον άνθρακα του συμπυκνωμένου δακτυλίου του υποκαταστάτη C7-O4 (A,B), C7-O1(C,D) έχει τιμές 1.256 Å, 1.263 Å, 1.250 Å, 1.252 Å για τους υποκαταστάτες A,B,C,D αντίστοιχα ενώ στον ελεύθερο υποκαταστάτη 1.332 Å, παρατηρείται δηλαδή μείωση του μήκους με τη σύνδεση.
- Ο δεσμός C7-C8 του δακτυλίου ακριβώς δίπλα στο υδροξύλιο που είναι σημείο σύνδεσης, έχει τιμές 1.442 Å, 1.415 Å, 1.429 Å, 1.418 Å για τους υποκαταστάτες A,B,C,D αντίστοιχα, ενώ στον ελεύθερο υποκαταστάτη έχει μήκος 1.380 Å οπότε παρατηρείται αύξηση με τη σύνδεση.
- Ο καρβονυλικός δεσμός του συμπυκνωμένου δακτυλίου C11-O1 (για A,B), C11-O4 (για C,D) έχει τιμές 1.245 Å, 1.250 Å, 1.246 Å, 1.248 Å για τους υποκαταστάτες A,B,C,D αντίστοιχα, ενώ στον ελεύθερο υποκαταστάτη έχει μήκος 1.227 Å οπότε παρατηρείται αύξηση με τη σύνδεση.
- Ο καρβονυλικός δεσμός της ομάδας -COOCH₃, C9-O2, έχει τιμές 1.229 Å, 1.220 Å, 1.226 Å, 1.221 Å για τους υποκαταστάτες A,B,C,D αντίστοιχα, ενώ στον ελεύθερο υποκαταστάτη έχει μήκος 1.235 Å, οπότε παρατηρείται μείωση με τη σύνδεση.
- Ο δεσμός C8-C9 της ομάδας -COOCH₃ με το συμπυκνωμένο δακτύλιο του υποκαταστάτη έχει τιμές 1.457 Å, 1.463 Å, 1.452 Å, 1.465 Å για τους υποκαταστάτες A,B,C,D αντίστοιχα, ενώ στον ελεύθερο

υποκαταστάτη 1.464 Å, οπότε παρατηρείται μείωση στους υποκαταστάτες A,B,C και οριακή αύξηση στον D.

- Ο δεσμός O3-C10 του οξυγόνου της μεθοξυ ομάδας του $-\text{COOCH}_3$ έχει τιμές 1.452 Å, 1.440 Å, 1.451 Å, 1.442 Å για τους υποκαταστάτες A,B,C,D αντίστοιχα, ενώ στον ελεύθερο υποκαταστάτη 1.450 Å, παρατηρείται δηλαδή οριακή αύξηση στη μια κατηγορία υποκαταστατών A,C που σχηματίζουν μέσω του O3 δεσμό με το μέταλλο, ενώ μεγαλύτερη μείωση παρουσιάζει η άλλη κατηγορία υποκαταστατών, B, D που δεν σχηματίζουν δεσμό μέσω αυτού του οξυγόνου με το μέταλλο.
- Ο δεσμός C9-O3 του οξυγόνου του ενωμένου με τη μεθυλομάδα με τον καρβονυλικό άνθρακα της ομάδας $-\text{COOCH}_3$ έχει τιμές 1.354 Å, 1.336 Å, 1.348 Å, 1.340 Å για τους υποκαταστάτες A,B,C,D αντίστοιχα, ενώ στον ελεύθερο υποκαταστάτη 1.322 Å, οπότε παρατηρείται αύξηση με τη σύνδεση.

Για το πολυμερές του Mn (**67**) έχουμε:

- Ο δεσμός του υδροξυλικού οξυγόνου με τον συμπυκνωμένο δακτύλιο του υποκαταστάτη, C8-O2, C28-O22 για τους υποκαταστάτες A και B αντίστοιχα έχει τιμές 1.256 και 1.266 ενώ στον ελεύθερο υποκαταστάτη 1.332, οπότε παρατηρείται μείωση με τη σύνδεση.
- Οι δεσμοί C8-C9, C28-C29 που βρίσκονται ακριβώς δίπλα στον υδροξυλικό δεσμό στον δακτύλιο των υποκαταστατών A και B αντίστοιχα έχουν τιμές 1.426 Å και 1.419 Å ενώ στον ελεύθερο υποκαταστάτη 1.380 Å δηλαδή παρατηρείται αύξηση κατά τη σύνδεση.
- Ο καρβονυλικός δεσμός του συμπυκνωμένου δακτυλίου C1-O1 και C21-O21 για τους υποκαταστάτες A και B αντίστοιχα έχει τιμές 1.255 Å, 1.251 Å ενώ στον ελεύθερο υποκαταστάτη 1.227 Å οπότε παρατηρείται αύξηση κατά τη σύνδεση.

- Το καρβονύλιο της ομάδας $-\text{COOCH}_3$, C10-O3,C30-O23 για τους υποκαταστάτες A και B αντίστοιχα έχει τιμές 1.229 Å, 1.235 Å ενώ στον ελεύθερο υποκαταστάτη 1.235 Å, οπότε υπάρχει μείωση όσον αφορά τον υποκαταστάτη A και καμία μεταβολή όσον αφορά τον B.
- Ο δεσμός της ομάδας $-\text{COOCH}_3$ με τον συμπυκνωμένο δακτύλιο C9-C10, C29-C30 για τους υποκαταστάτες A, B αντίστοιχα έχει τιμές 1.461 Å και 1.460 Å ενώ στον ελεύθερο υποκαταστάτη 1.464 Å οπότε παρατηρείται μείωση με τη σύνδεση.

Με βάση τις τιμές αυτές παρατηρείται μεταβολή των δεσμών κοντά στα σημεία σύνδεσης και στα δύο πολυμερή, του Mn (**67**) και του Ca(**84**) προς την ίδια κατεύθυνση αλλά σε διαφορετικό βαθμό.

Παρατηρείται μείωση του δεσμού του υδροξυλικού οξυγόνου με τον δακτύλιο και στα δύο πολυμερή κατά περίπου τον ίδιο βαθμό.

Παρατηρείται αύξηση του μήκους του καρβονυλικού δεσμού του δακτυλίου και στα δύο πολυμερή, αλλά σε αυτό του Mn (**67**) σε μεγαλύτερο βαθμό.

Παρατηρείται μείωση του μήκους του καρβονυλικού δεσμού της ομάδας $-\text{COOCH}_3$ και περισσότερο στο πολυμερές του Ca (**84**).

Αύξηση παρατηρείται στους δεσμούς C-C δίπλα στο υδροξύλιο και στα δύο πολυμερή. Συγκεκριμένα για το πολυμερές του Ca (**84**):

Ο δεσμός C6-C7 έχει τιμές 1.473 Å, 1.465 Å, 1.475 Å, 1.471 Å για τους υποκαταστάτες A,B,C,D,ενώ στον ελεύθερο υποκαταστάτη έχει τιμή 1.441. Παρατηρείται λοιπόν αύξηση κατά τη σύνδεση που είναι μάλιστα μεγαλύτερη στους υποκαταστάτες A,C απ' ότι στους B,D.

Ο δεσμός C7-C8 έχει τιμές 1.442 Å, 1.415 Å, 1.429 Å, 1.418 Å για τους υποκαταστάτες A,B,C,D αντίστοιχα ενώ στον ελεύθερο υποκαταστάτη 1.380 Å. Παρατηρείται αύξηση κατά τη σύνδεση η οποία και πάλι είναι μεγαλύτερη στους υποκαταστάτες A,C απ' ότι είναι στους B,D.

Όσον αφορά το πολυμερές του Mn (**67**) παρατηρείται και πάλι αύξηση. Οι δεσμοί C7-C8, C27-C28 έχουν τιμές 1.471 Å, 1.464 Å, ενώ στον ελεύθερο υποκαταστάτη ο δεσμός αυτός έχει μήκος 1.441 Å. Οι δεσμοί C8-C9, C28-

C29 έχουν μήκη 1.426 Å, 1.419 Å και στον ελεύθερο υποκαταστάτη ο δεσμός έχει μήκος 1.380 Å

Ενδιαφέρον παρουσιάζει ο τρόπος μεταβολής των δεσμών του οξυγόνου της μεθοξυ ομάδας στην $-\text{COOCH}_3$ στα μόρια των υποκαταστατών των πολυμερών. Όπως έχει αναφερθεί δεν σχηματίζονται τέτοιοι δεσμοί στο πολυμερές του Mn(67) και σε εκείνο του Ca (84) σχηματίζουν οι 2 από τους 4 υποκαταστάτες κάθε ενός ιόντος Ca δεσμούς με το οξυγόνο αυτό (A,C).

Οι τιμές στον ελεύθερο υποκαταστάτη είναι για τον δεσμό του οξυγόνου της μεθοξυ ομάδας με τον καρβονυλικό άνθρακα της ομάδας $-\text{COOCH}_3$, O3-C9: 1.322 Å και για τον δεσμό του με την μεθυλομάδα της ομάδας $-\text{COOCH}_3$, O3-C10: 1.450 Å.

Στο πολυμερές του Mn(67):

- δεσμός του οξυγόνου της μεθοξυ ομάδας στο $-\text{COOCH}_3$ με τον καρβονυλικό άνθρακα είναι O4-C10:1.334 Å, O24-C30:1.333 Å και παρουσιάζει αύξηση σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη.

Ο δεσμός του οξυγόνου της μεθοξυ ομάδας με το μεθύλιο στο $-\text{COOCH}_3$ είναι C11-O4: 1.437 Å, C31-O24:1.442 Å και παρουσιάζει μείωση σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη.

Στο πολυμερές του Ca(84):

- Ο δεσμός του οξυγόνου της μεθοξυ ομάδας με τον καρβονυλικό άνθρακα είναι O3A-C9A:1.354, O3B-C9B:1.336, O3C-C9C:1.348, O3D-C9D:1.340 και παρουσιάζει αύξηση σε σχέση με τον ελεύθερο υποκαταστάτη.

Στους υποκαταστάτες A,C η αύξηση του μήκους του δεσμού είναι μεγαλύτερη. Αυτοί οι υποκαταστάτες συνδέονται μέσω του O3.

Στους B,D η αύξηση του μήκους του δεσμού είναι μικρότερη. Αυτοί οι υποκαταστάτες δεν συνδέονται μέσω του O3.

- Ο δεσμός του οξυγόνου της μεθοξυ ομάδας με τη μεθυλομάδα στο –COOCH₃ είναι O3A-C10A:1.452, O3B-C10B:1.440, O3C-C10C:1.451, O3D-C19D:1.442.

Παρατηρείται οριακή αύξηση στους A, C που ενώνονται μέσω του O3 με μέταλλα και μείωση στους B,D που δεν ενώνονται.

Παρατηρείται λοιπόν με σύγκριση των παραπάνω τιμών, παρόμοια μεταβολή των δεσμών του οξυγόνου της μεθοξυ ομάδας στο –COOCH₃ των υποκαταστατών του πολυμερούς του Mn(67) και των υποκαταστατών B,C του πολυμερούς του Ca(84) που δεν ενώνονται με τα μέταλλα με το οξυγόνο αυτό. Διαφοροποίηση παρατηρείται στους υποκαταστάτες A και C του πολυμερούς του Ca(84), οι οποίοι σχηματίζουν μέσω του οξυγόνου αυτού δεσμούς με τα ιόντα Ca.

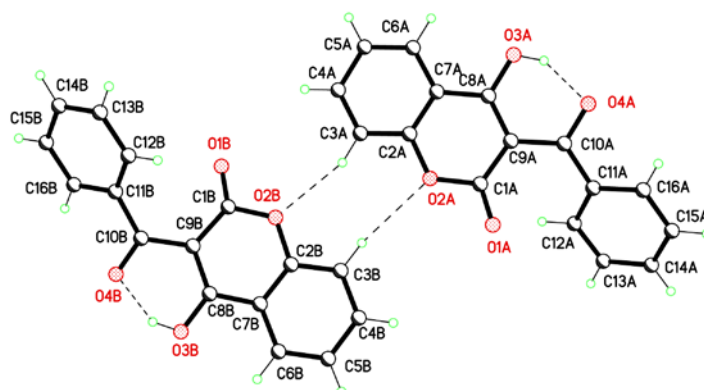
Από την παράθεση των δεδομένων των κρυσταλλογραφικών αναλύσεων, φαίνεται πως στα πολυμερή του Ca και του Mn οι δεσμοί των ατόμων των υποκαταστατών έχουν μεταβληθεί με αρκετά παρόμοιο τρόπο και είναι παρόμοιας ισχύος. Οι μεταλλικοί δεσμοί με τα άτομα οξυγόνου δότες είναι κατά τι μεγαλύτεροι στο πολυμερές του Ca (**84**) αλλά σε αυτό οι δεσμοί είναι επτά για κάθε μεταλλικό ιόν αντί έξι που είναι στο πολυμερές του Mn (**67**).

Η αρχιτεκτονική των αλυσίδων, δηλαδή η γεωμετρία τους έχει επίσης ομοιότητες αλλά και διαφορές.

Θεωρητική μελέτη και ενεργειακή συσχέτιση καθώς και μελέτη των μακροσκοπικών ιδιοτήτων των δύο πολυμερών ενδεχομένως να δώσει αρκετά χρήσιμες πληροφορίες. Συγκεκριμένα το γεγονός της ομοιότητας στα κρυσταλλογραφικά δεδομένα ενδεχομένως να διευκολύνει την απόδοση της διαφορετικότητας των μακροσκοπικών ιδιοτήτων σε διαφορές των κρυσταλλογραφικών δεδομένων. Τα αποτελέσματα μιας τέτοιας μελέτης αποτελούν πληροφορίες προς την κατεύθυνση αποσαφήνισης σχέσης δομής – ιδιοτήτων αλλά όχι απαραίτητα σύνδεση (αυτό θα απαιτούσε μελέτη πολλών

περιπτώσεων), αλλά κάποια συσχέτιση κρυσταλλογραφικών δεδομένων και μακροσκοπικών ιδιοτήτων.

12.4 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΗΣ 3 - ΒΕΝΖΟΥΛΟ-4-ΥΔΡΟΞΥ ΚΟΥΜΑΡΙΝΗΣ ΜΕ Zn(II) ΚΑΙ Mn(II).

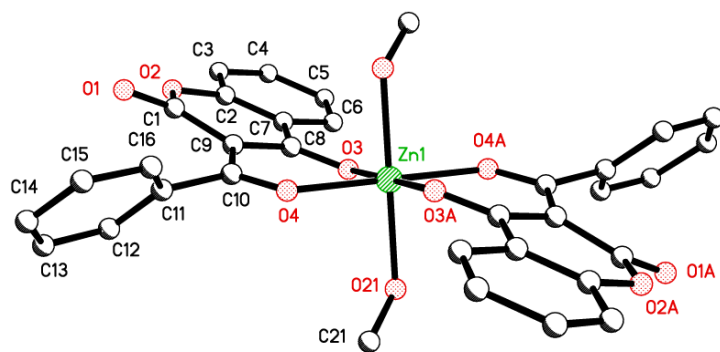


Σχήμα 12.4.1. Κρύσταλλος της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης (**16**). Στο κρυσταλλικό πλέγμα του μορίου αυτού εντοπίζονται δύο είδη μορίων A και B που διαφέρουν ως προς τα μήκη και τις γωνίες των δεσμών τους.

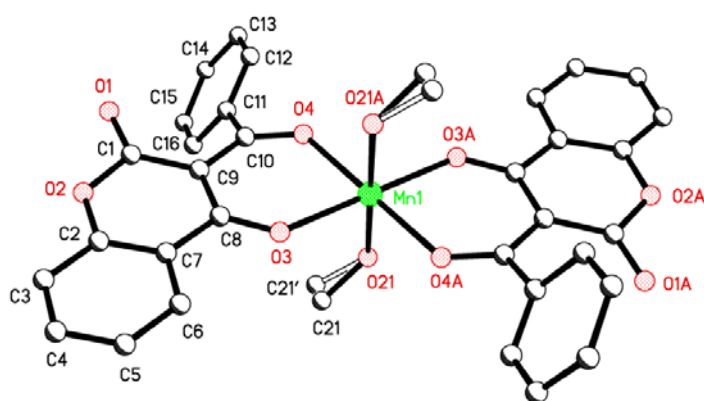
Οι ενώσεις συναρμογής της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης (**16**) με τα Zn(II) και Mn(II) καθώς επίσης και οι υπερμοριακές αλυσίδες που αυτές σχηματίζουν παρουσιάζουν εκ πρώτης όψεως αρκετές δομικές ομοιότητες.

Τα σύμπλοκα έχουν οκταεδρική δομή με τους ισημερινούς δεσμούς να σχηματίζονται από την δισχιδή σύνδεση δύο υποκαταστατών με το μέταλλο και τους αξονικούς δεσμούς να σχηματίζονται με τη σύνδεση του μετάλλου με δύο μόρια μεθανόλης.

Ο υποκαταστάτης δείχνει και στις δύο περιπτώσεις προτίμηση να ενώνεται με τα μέταλλα μέσω του υδροξυλικού οξυγόνου O3 και του οξυγόνου O4 της ομάδας –COPh.



-α-



-β-

Σχήμα 12.4.2. (α) Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης με τον Zn(II) (**49**).

(β) Κρυσταλλική δομή του συμπλόκου της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης με το Mn(II) (**50**).

Στο σύμπλοκο της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης με το Mn (**50**), παρατηρείται μια μικρή παραμόρφωση-μετατόπιση-των μεθανολικών υποκαταστατών από τις θέσεις που θα ήταν αναμενόμενο να εμφανιστούν, (σχήμα 12.4.2β), ενώ δεν παρατηρείται κάτι ανάλογο στο σύμπλοκο του Zn (**49**).

Στην κρυσταλλογραφική ανάλυση τόσο του συμπλόκου της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης με τον Zn(II) (**49**) όσο και εκείνου με το Mn (**50**) εντοπίζεται ένα “είδος” μορίων υποκαταστάτη, δηλαδή όλα τα μόρια

υποκαταστάτη από τη σύμπλεξη με τα μέταλλα επηρεάζονται με όμοιο τρόπο όσον αφορά τα μήκη και τις γωνίες των δεσμών τους.

Στο σύμπλοκο **49**, οι δεσμοί του Zn με τα άτομα οξυγόνου του υδροξυλίου, O3, Zn(1)-O(3) έχουν και στους δύο υποκαταστάτες ίδιο μήκος, 2.0167 Å. Οι δεσμοί του Zn με τα άτομα οξυγόνου της ομάδας –COPh, O4, έχουν και για τους δύο υποκαταστάτες μήκος 2.0457 Å.

Το μήκος των δεσμών του Zn με τα άτομα οξυγόνου των μορίων μεθανόλης, Zn(1)-O(21) είναι 2.1404 Å.

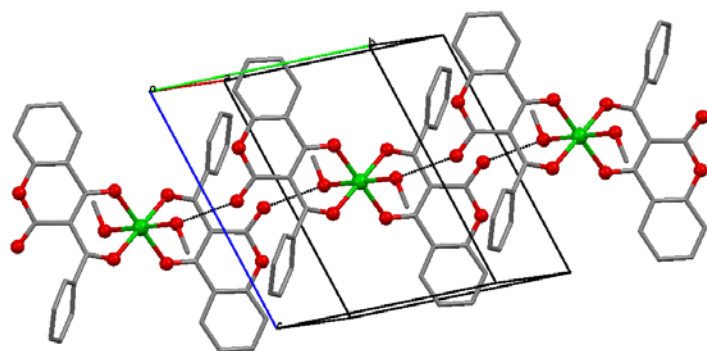
Στο σύμπλοκο **50** οι δεσμοί του Mn με τα άτομα οξυγόνου του υδροξυλίου, O3, Mn1—O3, έχουν και στους δύο υποκαταστάτες μήκος 2.1190 Å. Οι δεσμοί του Mn με τα άτομα οξυγόνου της ομάδας –COPh, O4, έχουν και για τους δύο υποκαταστάτες μήκος 2.1500 Å.

Το μήκος των δεσμών του Mn με τα άτομα οξυγόνου των μορίων μεθανόλης, Mn1—O21, είναι 2.1951 Å.

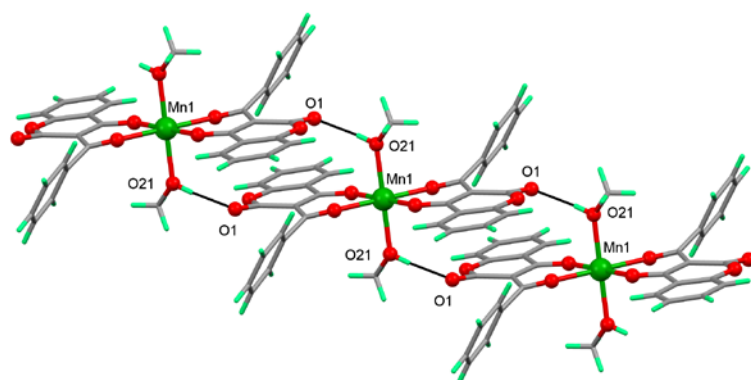
Παρατηρείται πως και στα δύο σύμπλοκα **49** και **50**, ο δεσμός του μετάλλου με το άτομο οξυγόνου του υδροξυλίου, O3, τους δεσμούς του είναι βραχύτερος επομένως ισχυρότερος από αυτόν με το οξυγόνο της ομάδας –COPh, O4.

Επιπλέον παρατηρείται πως οι δεσμοί του Zn είναι βραχύτεροι, επομένως ισχυρότεροι από τους δεσμούς του Mn με τα αντίστοιχα άτομα οξυγόνου των υποκαταστατών και των μορίων μεθανόλης στα δύο σύμπλοκα.

Μεταξύ των ενώσεων συναρμογής, αναπτύσσονται τόσο στο σύμπλοκο του Zn (**49**) όσο και στο σύμπλοκο του Mn (**50**) δεσμοί υδρογόνου που έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό υπερμοριακών αλυσίδων. Συγκεκριμένα, οι δομικές μονάδες που εικονίζονται στο σχήμα 12.4.2 ενώνονται μεταξύ τους και στις δύο περιπτώσεις με δεσμούς υδρογόνου μέσω του καρβονυλικού οξυγόνου του συμπυκνωμένου δακτυλίου του υποκαταστάτη, O1, και του υδρογόνου του υδροξυλίου του μεθανολικού υποκαταστάτη γειτονικού μορίου.



-α-



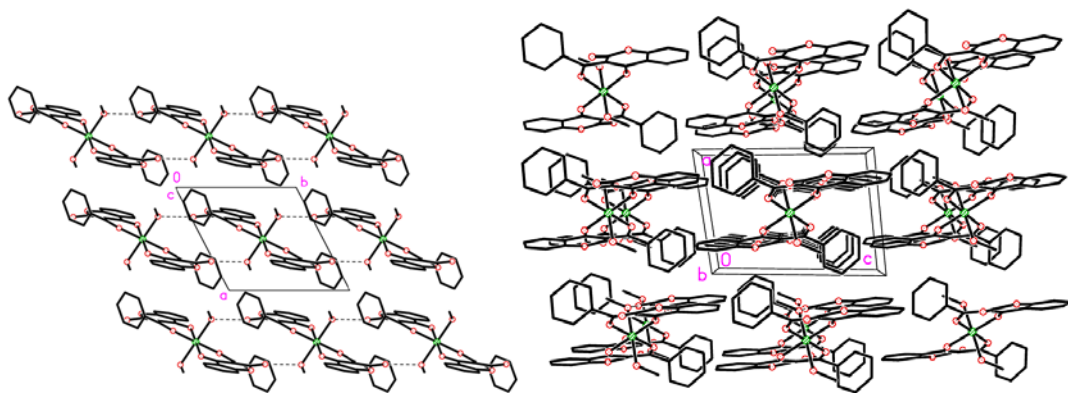
-β-

Σχήμα 12.4.3 (α) Υπερμοριακή αλυσίδα των ενώσεων συναρμογής της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης με τον Zn(II) (**49**).

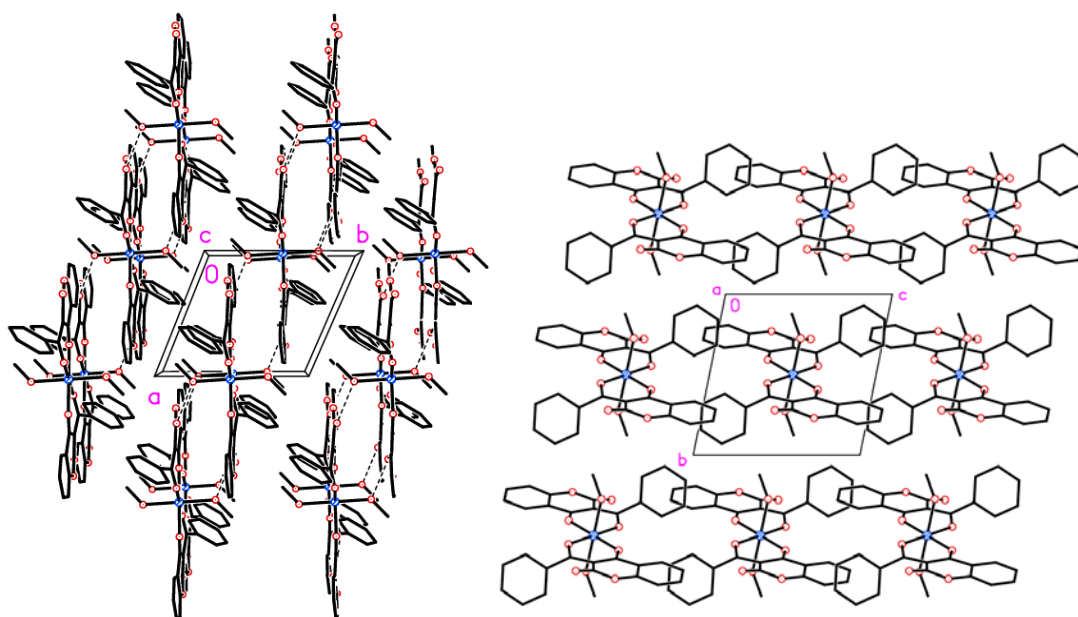
(β) Υπερμοριακή αλυσίδα των ενώσεων συναρμογής της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης με το Mn(II) (**50**).

Μεταξύ των υπερμοριακών αυτών αλυσίδων σημειώνονται αλληλεπιδράσεις οι οποίες τις εξαναγκάζουν να διευθετηθούν με συγκεκριμένο τρόπο στο χώρο σχηματίζοντας έτσι υπερμοριακά συγκροτήματα.

Στο σύμπλοκο του Zn (**49**), αναπτύσσονται ασθενείς π-π αλληλεπιδράσεις ενώ στο σύμπλοκο του Mn (**50**) μεταξύ των αλυσίδων αναπτύσσονται CH-π αλληλεπιδράσεις, οδηγώντας στα υπερμοριακά συγκροτήματα που φαίνονται στο παρακάτω σχήμα:



-α-



-β-

Σχήμα 12.4.4 Υπερμοριακά συγκροτήματα που σχηματίζονται χάρη στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υπερμοριακών αλυσίδων (α) του συμπλόκου του Zn (**49**) και (β) του συμπλόκου του Mn (**50**).

Η σύμπλεξη ενός υποκαταστάτη με μέταλλα συνεπάγεται μετακινήσεις ηλεκτρονικών νεφών και κατά συνέπεια μεταβολές στα μήκη και τις γωνίες των δεσμών, ιδιαίτερα εκείνων που βρίσκονται κοντά στα σημεία σύνδεσης.

Ενδιαφέρον εδώ παρουσιάζουν οι δεσμοί C10-O4, C8-O3 όπου τα O3, O4 είναι σημεία σύνδεσης του υποκαταστάτη με τα μέταλλα καθώς επίσης και οι

δεσμοί C7-C8, C8-C9, C9-C10, C10-C11, C9-C1 που βρίσκονται κοντά στα σημεία σύνδεσης με το μέταλλο.

Στον ελεύθερο υποκαταστάτη (σχήμα 1), οι τιμές των δεσμών είναι: C(10A)-O(4A) : 1.248 Å, C(10B)-O(4B): 1.251 Å, C(8A)-O(3A): 1.313 Å, C(8B)-O(3B): 1.310 Å, C(7A)-C(8A): 1.430 Å, C(7B)-C(8B): 1.438 Å, C(8A)-C(9A): 1.378 Å, C(8B)-C(9B): 1.393 Å, C(9A)-C(10A): 1.450 Å, C(9B)-C(10B): 1.458 Å, C(10A)-C(11A): 1.470 Å, C(10B)-C(11B): 1.465 Å, C(1A)-C(9A): 1.450 Å, C(1B)-C(9B): 1.450 Å.

Στο σύμπλοκο του Zn (49), οι τιμές των δεσμών είναι: C10-O4: 1.256, C8-O3: 1.262 Å, C7-C8: 1.472 Å, C8-C9: 1.418 Å, C9-C10: 1.445 Å, C10-C11: 1.497 Å, C9-C1: 1.444 Å.

Στο σύμπλοκο του Mn (50), οι τιμές των δεσμών είναι: C10-O4: 1.251 Å, C8-O3: 1.263 Å, C7-C8: 1.468 Å, C8-C9: 1.425 Å, C9-C10: 1.446 Å, C10-C11: 1.486 Å, C9-C1: 1.450 Å.

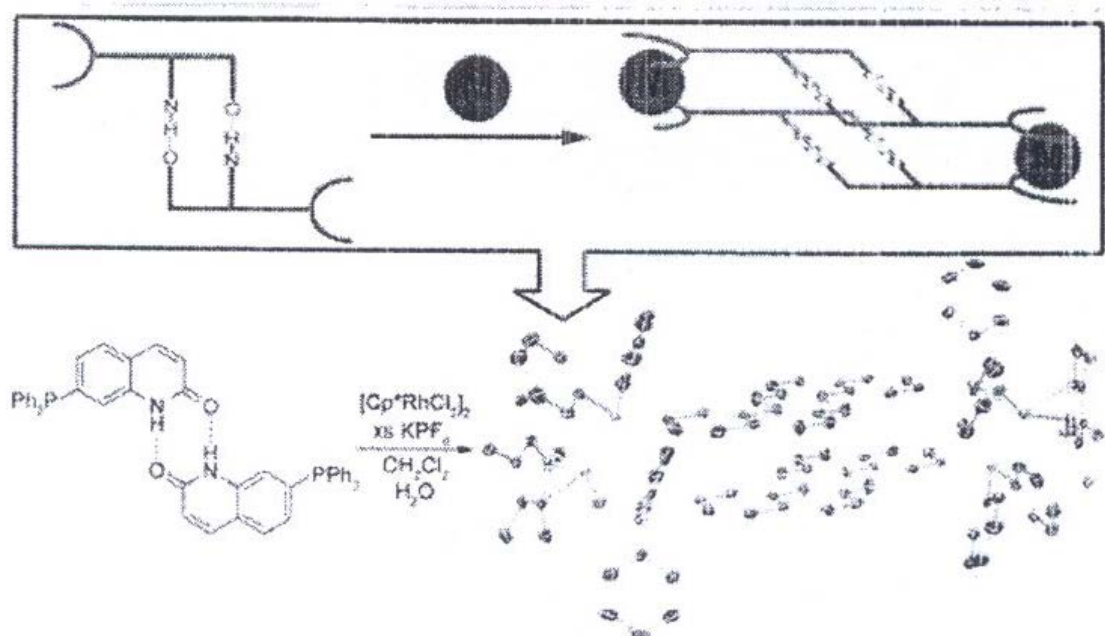
Τα μήκη των δεσμών των υποκαταστατών στα σύμπλοκα του Zn (**49**) και Mn (**50**) μεταβάλλονται στις περισσότερες περιπτώσεις προς την ίδια κατεύθυνση δηλαδή και στα δύο σύμπλοκα είτε αυξάνονται είτε μειώνονται.

Οι μεταβολές των δεσμών στο σύμπλοκο του Zn (49) είναι στις περισσότερες περιπτώσεις εντονότερες από εκείνες των δεσμών στο σύμπλοκο του Mn (50), κάτι που είναι αναμενόμενο αφού όπως αναφέρθηκε παραπάνω οι δεσμοί του Zn με τα άτομα οξυγόνου του υποκαταστάτη είναι βραχύτεροι δηλαδή ισχυρότεροι και επομένως επηρεάζουν περισσότερο το σύστημα-υποκαταστάτη σε σχέση με το σύμπλοκο του Mn.

12.5 ΥΠΕΡΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΟΜΕΣ

Υπερμοριακές δομές, μπορούν να σχηματιστούν όπως έχει αναφερθεί από ενώσεις που περιέχουν τέτοιες ομάδες ώστε να είναι δυνατές μεταξύ τους συγκεκριμένες αλληλεπιδράσεις που είναι και η αιτία σχηματισμού τους. Οι υπερμοριακές αλληλεπιδράσεις που οδηγούν σε αυτοργάνωση των υλικών είναι οι αλληλεπιδράσεις ιόντος-ιόντος, ιόντος-διπόλου, διπόλου-διπόλου, δεσμοί υδρογόνου, οι αλληλεπιδράσεις π-π, κατιόντος-π, ανιόντος-π, metal-ligand, δυνάμεις Wan der Waals και υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις.

Κατά την κατεργασία των υποκαταστατών με μέταλλα, πραγματοποιείται σύνδεση τους με τα μέταλλα και σχηματισμός άλλων υπερμοριακών δομών, όπου τα μόρια (των υποκαταστατών) λόγω της διαφορετικής πλέον θέσης που μπορούν να πάρουν το ένα σε σχέση με το άλλο αναπτύσσουν διαφορετικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους με αποτέλεσμα την δημιουργία νέας διαφορετικής υπερμοριακής δομής.

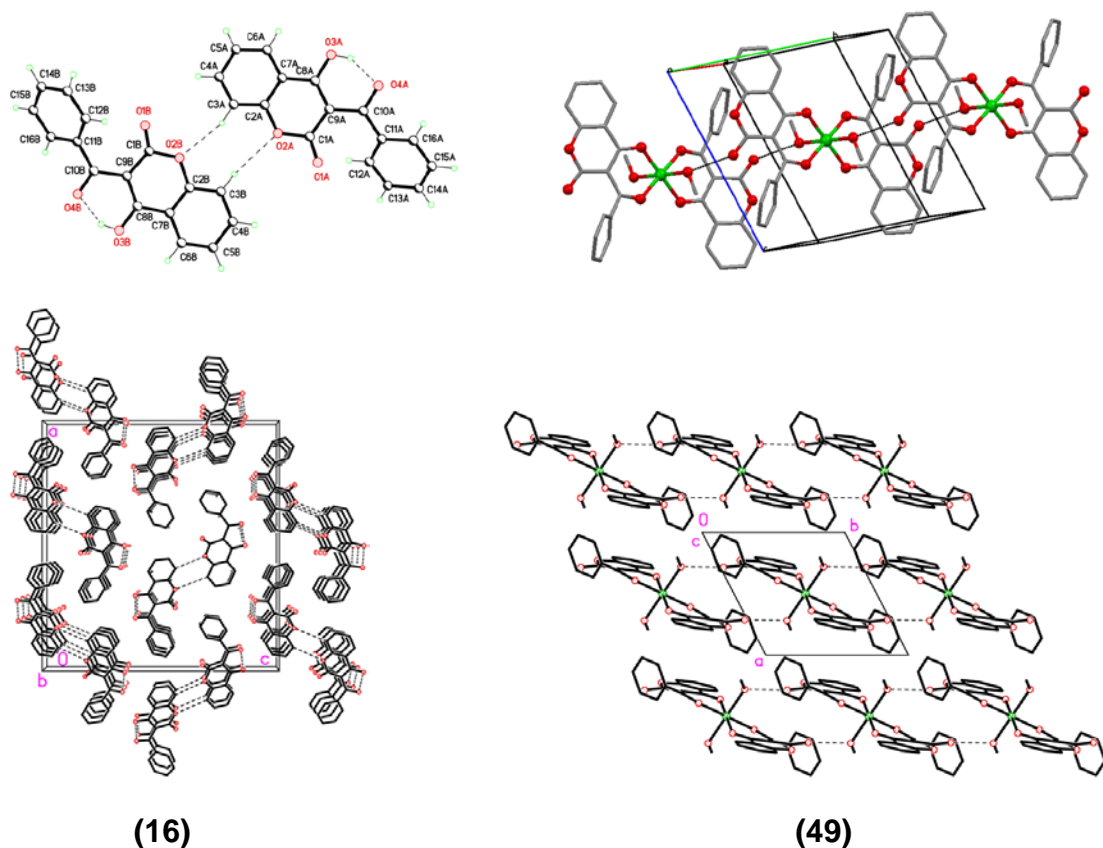


Σχήμα 12.5.1 Υπερμοριακή δομή αποτελούμενη αποκλειστικά από οργανικό υποκαταστάτη κατά την κατεργασία με μέταλλα μετατρέπεται σε μια νέα υπερμοριακή δομή με δομικές μονάδες που περιλαμβάνουν πλέον τα μέταλλα[128].

Οι θέσεις και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των οργανικών μορίων είναι διαφορετικές στη νέα υπερμοριακή δομή.

Στα παρακάτω σχήματα παρατίθενται οι υπερμοριακές δομές που σχηματίζονται από τον εκάστοτε υποκαταστάτη και από τον υποκαταστάτη όταν παρεμβάλλονται μέταλλα (δηλαδή των υπερμοριακών δομών που σχηματίζουν οι ενώσεις συναρμογής των υποκαταστατών αυτών με μέταλλα).

Υπερμοριακή δομή της 3-βενζουλο-4-υδροξυκουμαρίνης και υπερμοριακές δομές της ίδιας ένωσης όταν παρεμβάλλονται στο κρυσταλλικό πλέγμα μέταλλα. (δηλαδή των ενώσεων συναρμογής της με μέταλλα).

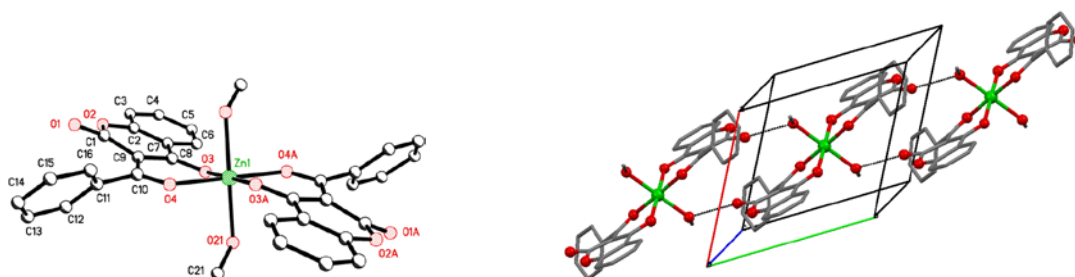


Σχήμα 12.5.2 Κατεργασία της 3-βενζουλο-4-υδροξυκουμαρίνης **(16)** με Zn(II) οδήγησε στην υπερμοριακή δομή **(49)**.

Σύμφωνα με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα οι αλληλεπιδράσεις που συγκροτούν την 3-βενζουλο-4-υδροξυκουμαρίνη **(16)** σχηματίζοντας

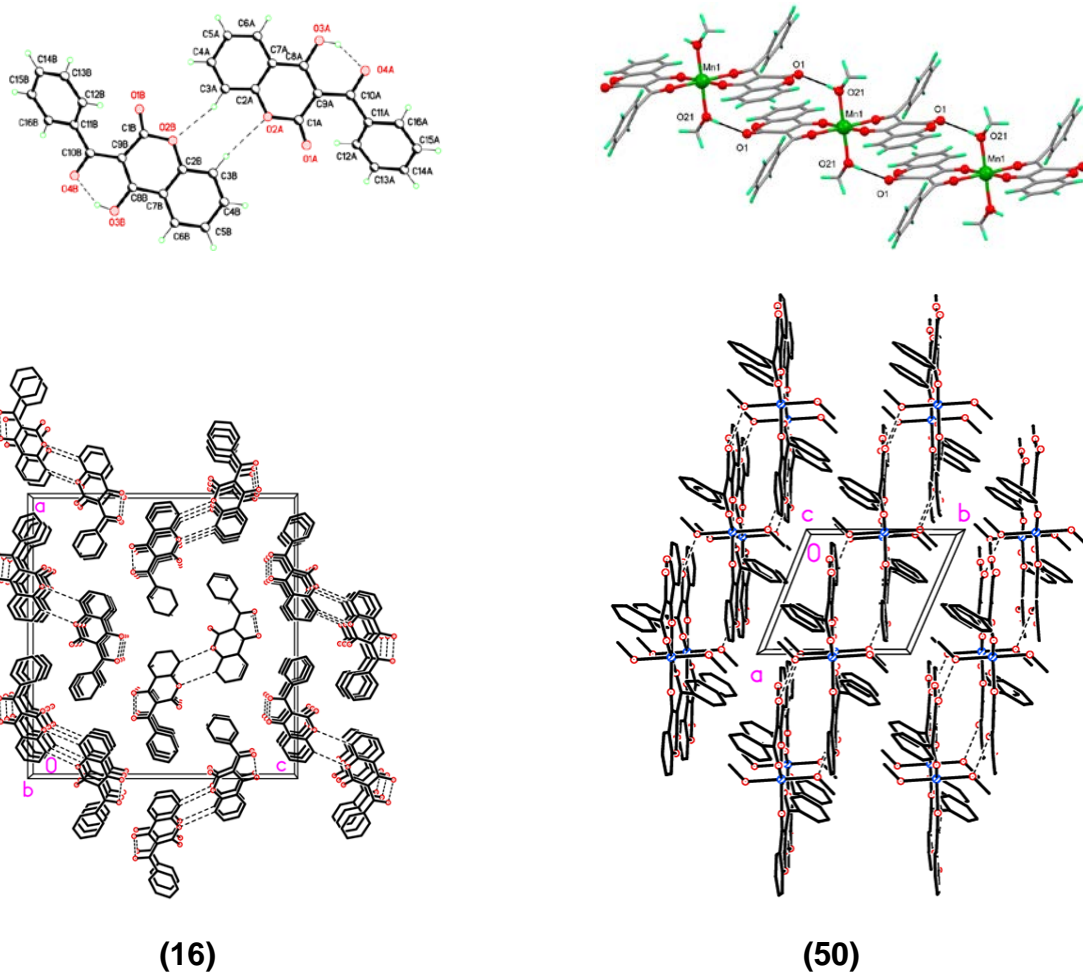
υπερμοριακή δομή είναι οι δεσμοί υδρογόνου C-H...O μεταξύ των δύο ειδών μορίων A και B που έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό διμερών A-B καθώς επίσης και αλληλεπιδράσεις π-π stacking κατά μήκος του άξονα b της μοναδιαίας κυψελίδας του κρυσταλλικού πλέγματος.

Κατά την κατεργασία αυτής της δομής με άλας ψευδαργύρου σχηματίζεται η υπερμοριακή δομή **49**. Οι αλληλεπιδράσεις που συγκροτούν τα μονομερή του σχήματος 12.5.3 στις υπερμοριακές αλυσίδες είναι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ του ελεύθερου καρβονυλίου του υποκαταστάτη και του υδρογόνου του μεθανολικού υποκαταστάτη.



Σχήμα 12.5.3 Μονομερές της ένωσης συναρμογής της 3-βενζουλο-4-υδροξικουμαρίνης με το Zn(II) (**49**) και τμήμα της υπερμοριακής αλυσίδας που σχηματίζεται χάρη στους δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των μονομερών.

Κατά την κατεργασία της 3-βενζουλο-4-υδροξικουμαρίνης (**16**) με Mn(II) σχηματίζεται η υπερμοριακή δομή **50**.



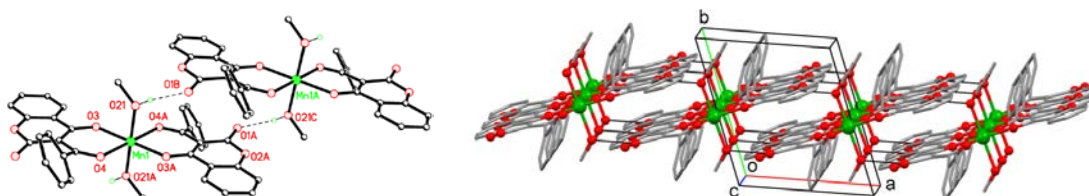
Σχήμα 12.5.4. Κατεργασία της 3-βενζουλο-4-υδροξυ κουμαρίνης (16) με Mn(II) οδήγησε στην υπερμοριακή δομή **50**.

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων (δομικών μονάδων) της **50** που οδηγούν στην αυτοοργάνωση των μορίων σε κορδέλες, υπερμοριακές αλυσίδες είναι οι δεσμοί υδρογόνου που αναπτύσσονται ανάμεσα στο ελεύθερο καρβονύλιο της 3-βενζουλο-4-υδροξυκουμαρίνης και του υδρογόνου του υδροξυλίου του μεθανολικού υποκαταστάτη. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις οδηγούν στο σχηματισμό κορδελών παράλληλων στον άξονα *a* της μοναδιαίας κυψελίδας του κρυσταλλικού πλέγματος. Επιπλέον παρατηρούνται αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων CH –π οι οποίες όμως δεν είναι ιδιαίτερα έντονες.

Οι δεσμοί υδρογόνου σχηματίζουν τις υπερμοριακές αλυσίδες. Οι αλληλεπιδράσεις CH –π μεταξύ των αλυσίδων οδηγούν σε επιπλέον

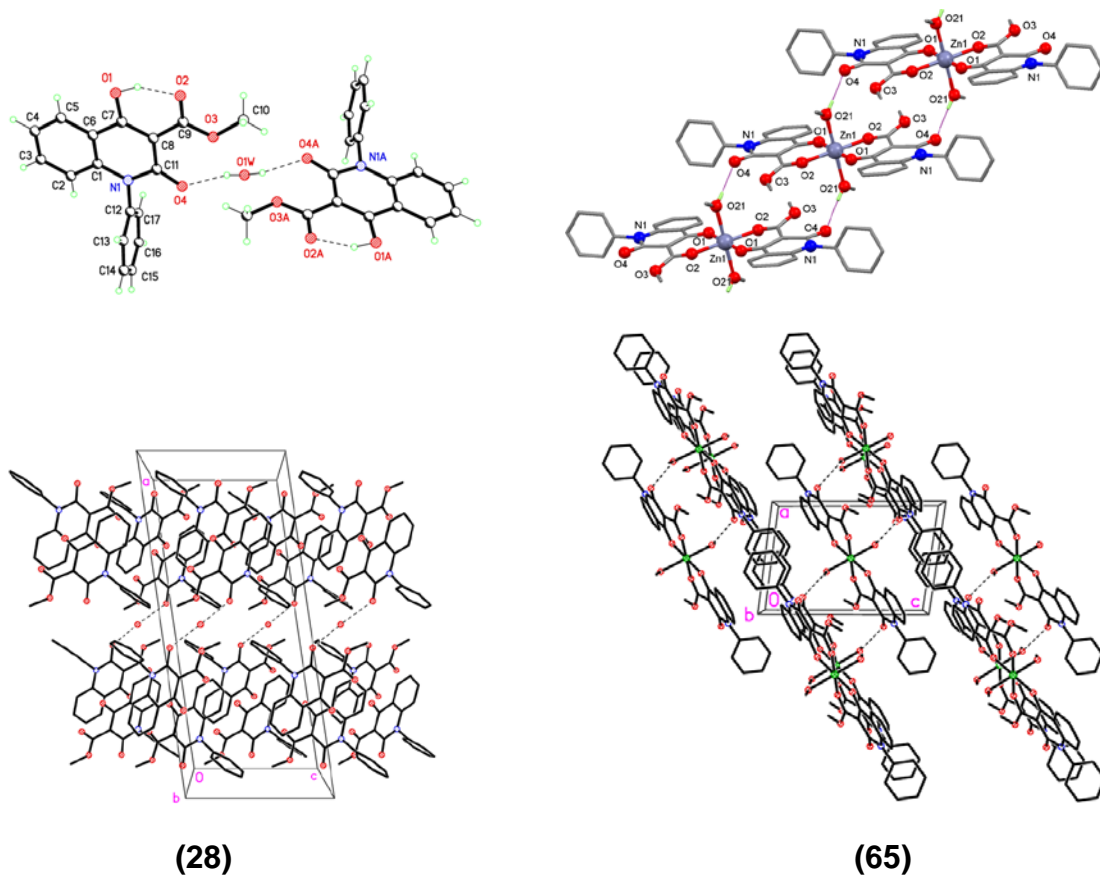
οργάνωσή τους στο κρυσταλλικό πλέγμα οδηγώντας στο υπερμοριακό συγκρότημα που φαίνεται στα σχήματα 12.5.4 και 12.5.5.

Οι δεσμοί υδρογόνου που είναι υπεύθυνοι για το σχηματισμό των υπερμοριακών αλυσίδων καθώς επίσης και ο τρόπος που αυτές οι αλυσίδες τοποθετούνται η μια σε σχέση με την άλλη χάρη στις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις φαίνονται στο ακόλουθο σχήμα.



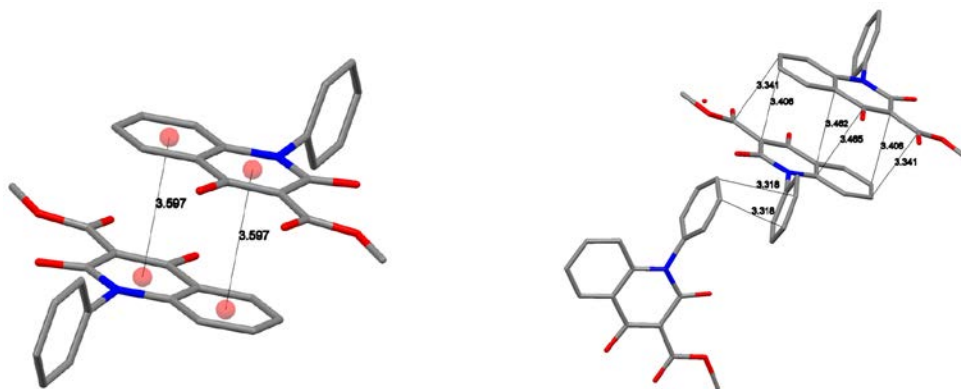
Σχήμα 12.5.5. Δεσμοί υδρογόνου ανάμεσα στα μόρια-μονομερή της ένωσης συναρμογής της 3-βενζουλο-4-υδρόξυ κουμαρίνης με το Mn(II) (**50**). Διευθέτηση των σχηματιζόμενων αλυσίδων στο κρυσταλλικό πλέγμα χάρη στις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις.

Υπερμοριακές δομές της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυκινολινόνη-2 και ενώσεων συναρμογής της με μέταλλα.



Σχήμα 12.5.6. Κατεργασία της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυκυκλινόνης-2 (**28**) με Zn(II) οδήγησε στο σχηματισμό της υπερμοριακής δομής **65**.

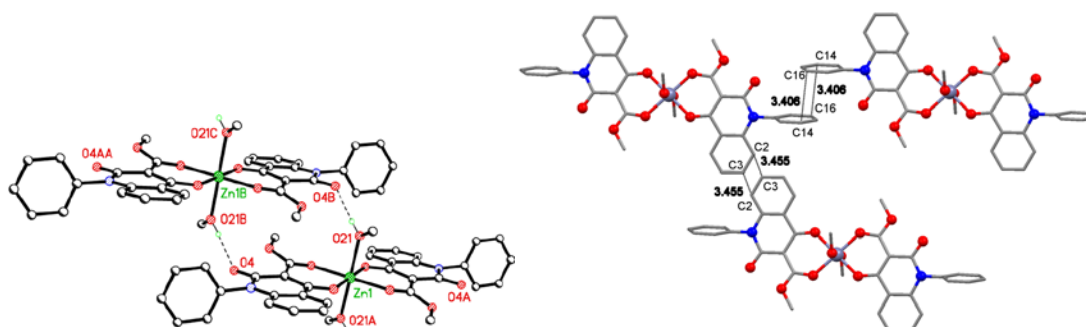
Σύμφωνα με τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυκυκλινόνης-2 **28** που οδηγούν στην δημιουργία υπερμοριακής δομής είναι δεσμοί υδρογόνου (O1w – O4) μεταξύ του ελεύθερου καρβονυλίου του υποκαταστάτη με το πρωτόνιο ενός μορίου κρυσταλλικού νερού που ενώνει με αυτό τον τρόπο δύο μόρια υποκαταστάτη σχηματίζοντας το διμερές που φαίνεται στο σχήμα 12.5.6. Επιπλέον, τα διμερή αυτά παρουσιάζουν π- stacking που οδηγούν στην υπερμοριακή δομή που φαίνεται στο σχήμα 12.5.6.



Σχήμα 12.5.7. π- αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυκινολινόνης-2 (**28**) που οδηγούν σε συγκεκριμένη διεύθετη τους στο χώρο (self assembly).

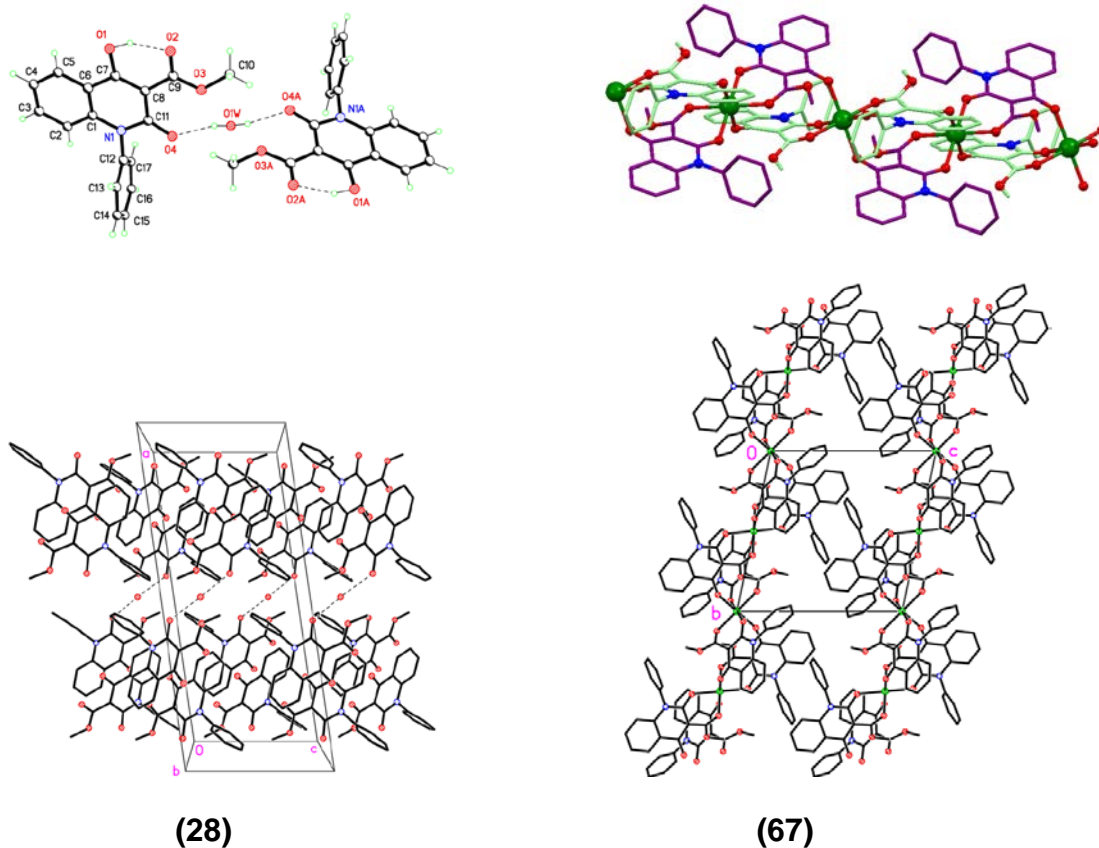
Κατά την κατεργασία της δομής αυτής με άλας ψευδαργύρου σε μεθανόλη σχηματίζεται η υπερμοριακή δομή **65**. Οι αλληλεπιδράσεις που συγκροτούν τα μονομερή του σχήματος στις υπερμοριακές αλυσίδες είναι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ του ελεύθερου καρβονυλίου του υποκαταστάτη και του υδρογόνου του μεθανολικού υποκαταστάτη. Κάθε μεθανολικός υποκαταστάτης ενώνεται με δεσμό υδρογόνου (O21 – O4) με το ελεύθερο καρβονύλιο ενός γειτονικού μορίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό αλυσίδων παράλληλων στον άξονα α της μοναδιαίας κυψελίδας του κρυσταλλικού πλέγματος. Επιπλέον παρατηρούνται μεταξύ των αλυσίδων αυτών αλληλεπιδράσεις p-p stacking παράλληλα προς τον άξονα b.

Στο ακόλουθο σχήμα φαίνονται οι αλληλεπιδράσεις αυτές που έχουν ως αποτέλεσμα την συγκεκριμένη οργάνωση – τοποθέτηση των μορίων το ένα ως προς το άλλο (self assembly).



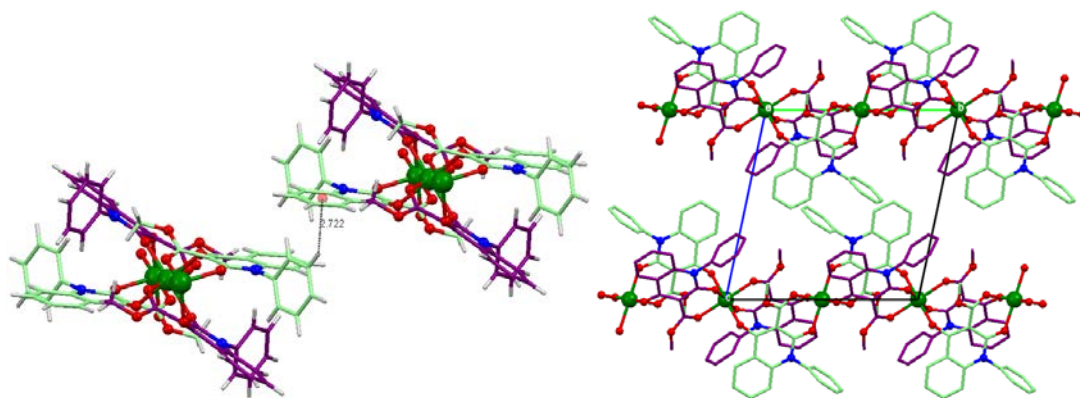
Σχήμα 12.5.8. Αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων της ένωσης συναρμογής της N-

φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυκινολινόνης-2 με Zn(II) **(65)** που οδηγούν σε συγκεκριμένη οργάνωση των μορίων στο χώρο (self assembly).



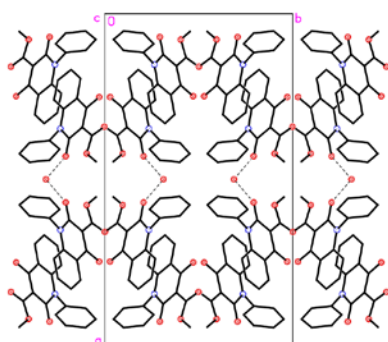
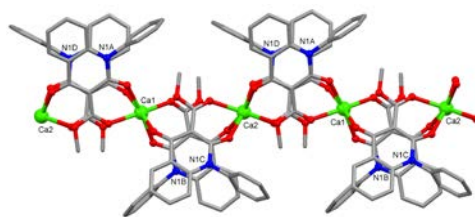
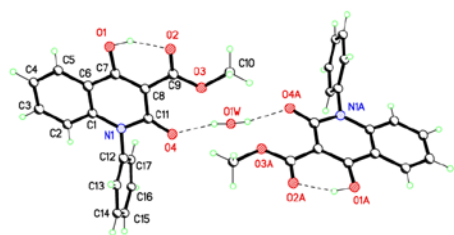
Σχήμα 12.5.9. Κατεργασία της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυκινολινόνης-2 **(28)** με Mn(II) οδήγησε στο σχηματισμό της πολυμερικής δομής **67**.

Κατά την κατεργασία της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυκινολινόνης-2 **(28)** με Mn(II) σχηματίστηκε μια ιδιαίτερα ασυνήθιστη δομή. Οι δομικές μονάδες της ένωσης αυτής συνδέονται μεταξύ τους αποκλειστικά με συμβατικούς δεσμούς σε μια μακρομοριακή πολυμερική αλυσίδα με γενική δομή $[Mn_2L_2]_n$. Τη συνολική εικόνα του κρυστάλλου αποτελούν πολυμερικές αλυσίδες που εκτείνονται παράλληλα προς τον άξονα b. Μεταξύ των πολυμερών αλυσίδων παρατηρούνται αλληλεπιδράσεις CH...π οι οποίες εξαναγκάζουν τις αλυσίδες να οργανωθούν - τοποθετηθούν στο χώρο με συγκεκριμένο τρόπο.

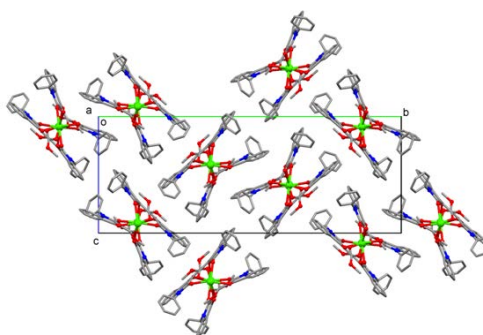


Σχήμα 12.5.10. Αλληλεπιδράσεις CH ... π μεταξύ γειτονικών πολυμερικών αλυσίδων που οδηγούν σε συγκεκριμένη οργάνωση των μορίων στο χώρο (self assembly).

Κατεργασία της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (**28**) με Ca(II) οδήγησε στο σχηματισμό μιας επίσης πάρα πολύ ενδιαφέρουσας πολυμερικής δομής, της **84**, στην οποία και πάλι έχουν σχηματιστεί πολυμερικές αλυσίδες που εκτείνονται παράλληλα στον άξονα a, στις οποίες τα ιόντα Ca συγκρατούνται μέσω των υποκαταστατών που λειτουργούν ως υποκαταστάτες γέφυρες. Οι δομικές μονάδες της αλυσίδας συγκρατούνται μεταξύ τους αποκλειστικά με συμβατικούς δεσμούς. Αυτό όμως που καθιστά την δομή **84** ακόμη πιο ενδιαφέρουσα είναι το γεγονός ότι έχει σχηματιστεί όχι από στοιχείο μετάπτωσης όπως οι υπόλοιπες ενώσεις συναρμογής που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, αλλά από μια αλκαλική γαία. Οι πολυμερικές αλυσίδες διευθετούνται με συγκεκριμένο τρόπο στο χώρο χάρη στις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις δεσμών υδρογόνου C-H...O με αποτέλεσμα να δημιουργείται το υπερμοριακό συγκρότημα που εικονίζεται στο παρακάτω σχήμα.



(28)

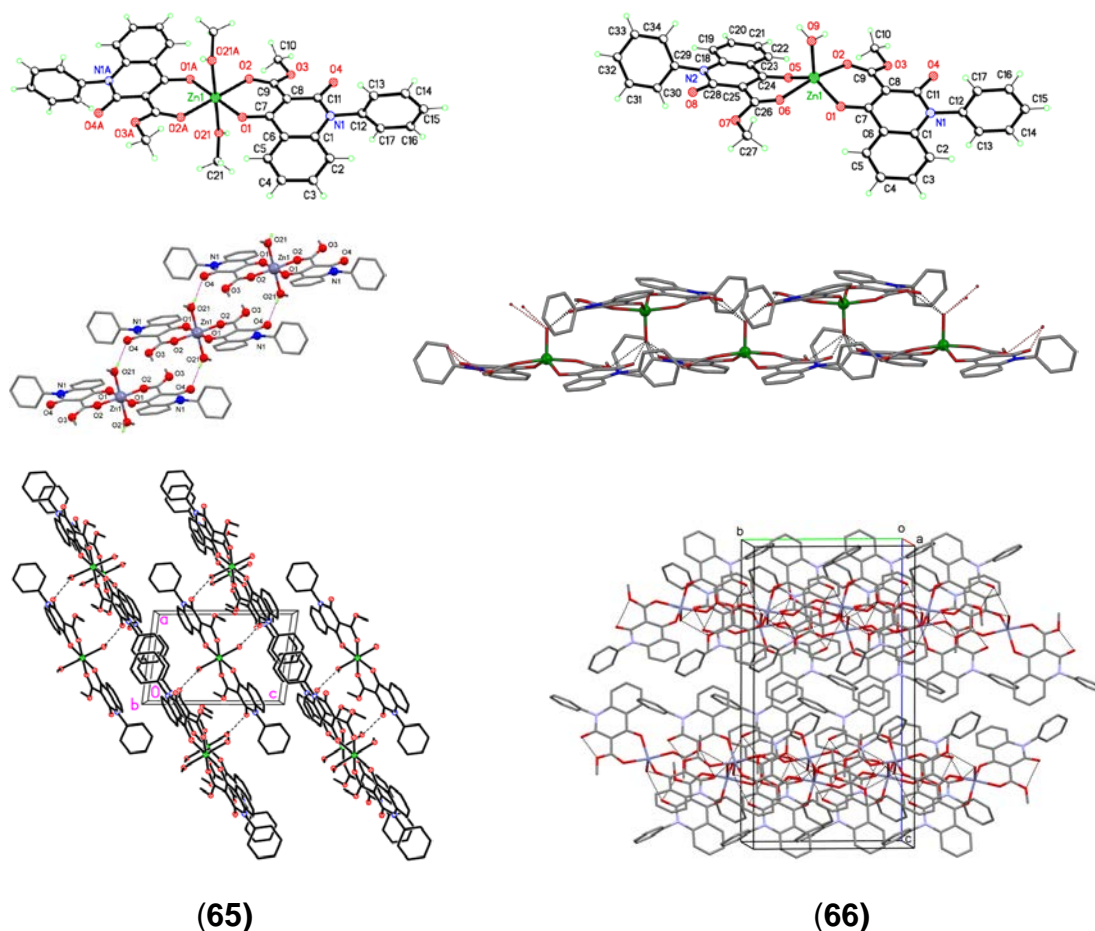


(84)

Σχήμα 12.5.11. Κατεργασία της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (**28**) με Ca(II) οδήγησε στο σχηματισμό της πολυμερικής δομής **84**.

Κατά την παρασκευή ή/και ανακρυστάλλωση ενώσεων συναρμογής σε κάποιο διαλύτη, μόρια του διαλύτη αυτού ενδέχεται να συμπεριληφθούν στη σφαίρα σύνταξης του συμπλόκου λειτουργώντας ως υποκαταστάτες. Τα μόρια αυτά, έχουν το καθένα συγκεκριμένα ηλεκτρονικά νέφη, συγκεκριμένη ηλεκτραρνητικότητα, συγκεκριμένη στεreoχημεία και άρα συγκεκριμένες τάσεις- συμπεριφορές στην σύμπλεξη που εντέλει μπορεί να οδηγήσουν σε διαφοροποίηση της γεωμετρίας του συμπλόκου. Η διαφορετική γεωμετρία σημαίνει διαφορετικές αλληλεπιδράσεις και κατ' επέκταση υπερμοριακές αλυσίδες και δομές διαφορετικής γεωμετρίας. Διαφορετική γεωμετρία συνεπάγεται τις περισσότερες φορές διαφορετικές ιδιότητες. Αυτό σημαίνει πρακτικά, ότι από το ίδιο σύστημα μετάλλου - υποκαταστάτη με επιλογή διαφορετικών διαλυτών μπορούν να προκύψουν υπερμοριακές δομές με διαφορετική μορφολογία και ιδιότητες.

Κατά την ανακρυστάλλωση της δομής 65 σε διαφορετικό διαλύτη προέκυψε η υπερμοριακή δομή 66 (σχήμα 12.5.12).



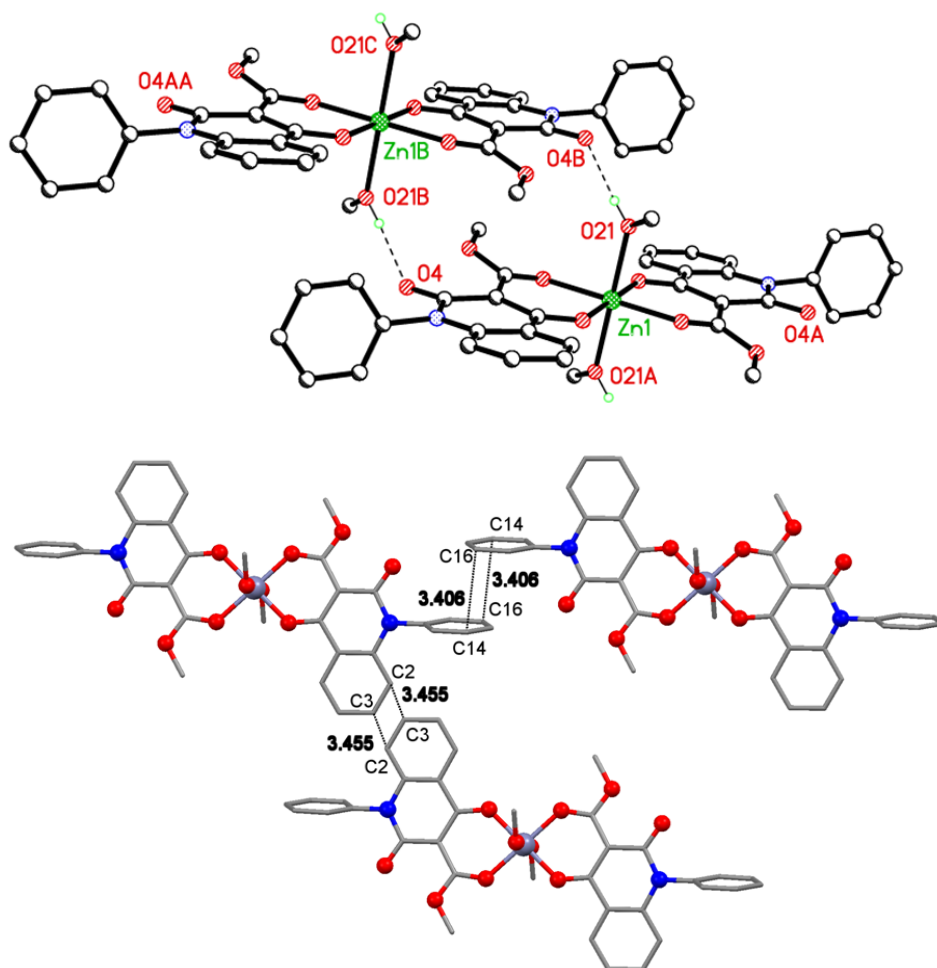
Σχήμα 12.5.12 Ανακρυστάλλωση της υπερμοριακής δομής της N-φαινυλο-4-υδροξυκινολινόνης με τον Zn σε μεθανόλη, σε ακετονιτρίλιο. Η ανακρυστάλλωση οδήγησε σε υπερμορφοιακή δομή τελείως διαφορετικής γεωμετρίας.

Οι δομές αυτές έχουν το ίδιο σύστημα μετάλλου και υποκαταστάτη όμως χάρη στα διαφορετικά μόρια διαλυτών στη σφαίρα σύνταξης έχουν διαφορετική γεωμετρία.

Η δομική μονάδα της υπερμοριακής δομής **65** έχει δομή παραμορφωμένου οκταέδρου. Το μέταλλο είναι ενωμένο με χηλικό τρόπο με δύο μόρια υποκαταστάτη, με τους δεσμούς αυτούς να βρίσκονται σε ένα επίπεδο (ισημερινοί δεσμοί) και με δύο μόρια μεθανόλης με τους δεσμούς αυτούς να εκτείνονται πάνω και κάτω από το επίπεδο αυτό (αξονικοί δεσμοί).

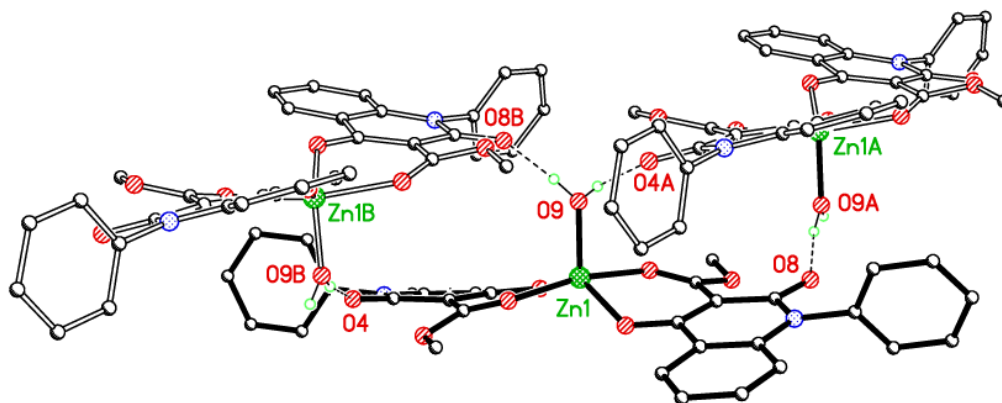
Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δομών αυτών που έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία των υπερμοριακών αλυσίδων και στη συνέχεια του υπερμοριακού

συγκροτήματος που φαίνεται στο σχήμα 12.5.12 είναι δεσμοί υδρογόνου ανάμεσα στο ελεύθερο καρβονύλιο του υποκαταστάτη και του πρωτονίου του υδροξυλίου του μεθανολικού υποκαταστάτη οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για το σχηματισμό των αλυσίδων παράλληλα στον άξονα α και στη συνέχεια μεταξύ των αλυσίδων εκδηλώνονται αλληλεπιδράσεις π-π stacking που οδηγούν σε συγκεκριμένη διεύθυνση των αλυσίδων μεταξύ τους στο χώρο (self assembly).



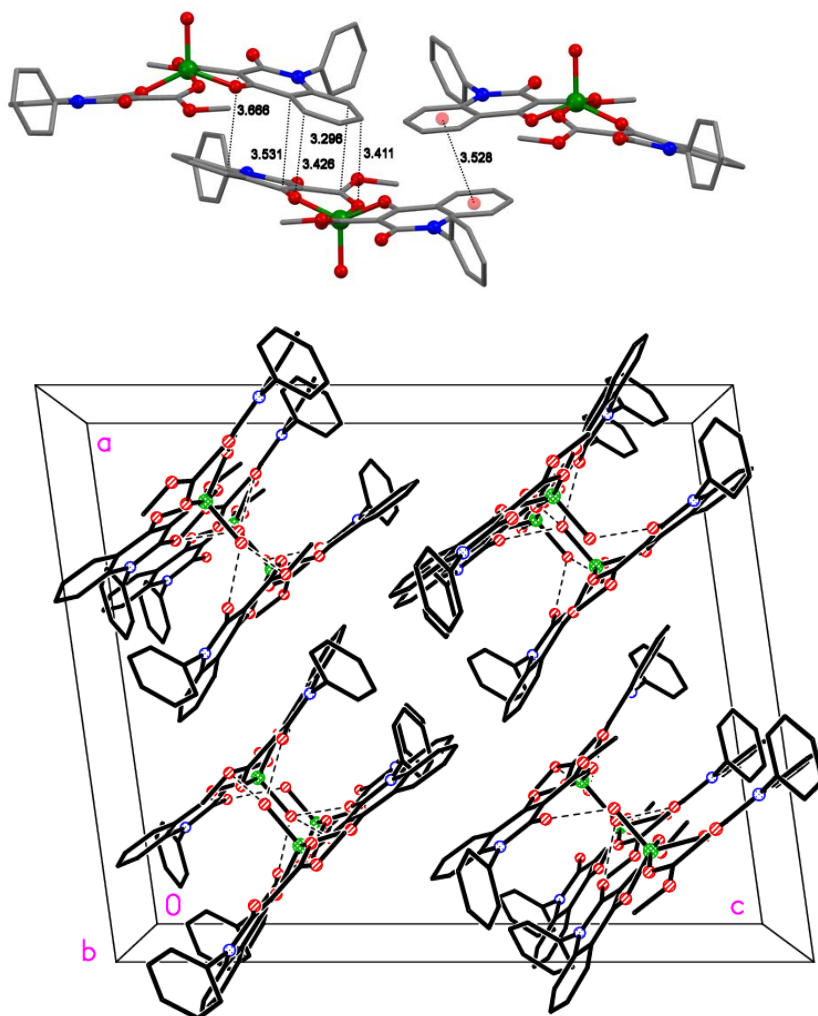
Σχήμα 12.5.13. Οι αλληλεπιδράσεις που είναι υπεύθυνες για την αυτοοργάνωση των δομικών μονάδων της υπερμοριακής δομής **65** (self assembly). Αρχικά, οι δεσμοί υδρογόνου σχηματίζουν υπερμοριακές αλυσίδες και στη συνέχεια οι αλυσίδες εμφανίζουν αλληλεπιδράσεις π-stacking που οδηγούν σε συγκεκριμένη οργάνωσή τους στο χώρο.

Η δομική μονάδα της υπερμοριακής δομής **66** έχει τριγωνική πυραμιδική γεωμετρία. Το μέταλλο ενώνεται χημικά με δύο υποκαταστάτες μέσω του καρβονυλικού και καρβοξυλικού οξυγόνου και με ένα μόριο νερού. Κάθε μόριο νερού είναι ενωμένο με δεσμούς υδρογόνου με το ελεύθερο καρβονύλιο δύο γειτονικών υποκαταστατών (O4 και O8) και παράλληλα εμφανίζει ασθενέστερες αλληλεπιδράσεις με τα αιθερικά άτομα οξυγόνου (O3 και O7).



Σχήμα 12.5.14. Δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των δομικών μονάδων της υπερμοριακής δομής **66**.

Αυτές οι αλληλεπιδράσεις οδηγούν στο σχηματισμό διπλών αλυσίδων παράλληλων προς τον άξονα b. Αυτές οι αλυσίδες καταλαμβάνουν συγκεκριμένες θέσεις στο χώρο (self assembly) μέσω σαφών ππ αλληλεπιδράσεων. Κάθε ένας υποκαταστάτης παρουσιάζει τέτοιες αλληλεπιδράσεις με δύο άλλα μόρια υποκαταστατών, εκδηλώνοντας τις αλληλεπιδράσεις αυτές με το κάθε ένα από αυτά χρησιμοποιώντας διαφορετικά τμήματα της δομής του. Παρατηρούνται αρκετά έντονες ππ αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δακτυλίων που περιλαμβάνουν τα άτομα C18-C23 και των ισοδυνάμων τους (δηλαδή των αντίστοιχων δακτυλίων των υποκαταστατών με τους οποίους αλληλεπιδρούν. Επίσης παρατηρούνται αλληλεπιδράσεις που συμπεριλαμβάνουν τους συμπυκνωμένους αρωματικούς δακτυλίους και τις ενωμένες με το μέταλλο καρβονυλομάδες των υποκαταστατών (σχήμα 12.5.15).



Σχήμα 12.5.15. π- αλληλεπιδράσεις μεταξύ υποκαταστατών που ανήκουν σε γετονικές αλυσίδες και αυτοοργάνωση των αλυσίδων στο χώρο χάρη σ' αυτές τις αλληλεπιδράσεις.

Σε όλες τις περιπτώσεις ενώσεων συναρμογής που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία πλην των δομών **67** και **84**, τα μόρια του διαλύτη που βρίσκονται στη σφαίρα σύνταξης του συμπλόκου παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση της γεωμετρίας αφού σε όλες τις περιπτώσεις συμμετέχουν και εκείνα στις αλληλεπιδράσεις που οδηγούν στην αυτοοργάνωση των μορίων. Φαίνεται λοιπόν δυνατό και θα είχε ενδιαφέρον να αξιοποιηθεί ένα σύστημα μέταλλο - υποκαταστάτης σε περισσότερες από μια γεωμετρίες, απλώς παρασκευάζοντας ή ανακρυσταλλώνοντας το σε περισσότερους διαλύτες. Η γεωμετρία που θα προκύψει τότε, τόσο της

“πρωτοταγούς” δομής, (δηλαδή της στοιχειώδους δομικής μονάδας των αλυσίδων) αν θα μπορούσε να χαρακτηριστεί έτσι όσο και αυτή των ίδιων των αλυσίδων μα και των δομών που σχηματίζονται χάρη στις μεταξύ των αλυσίδων αλληλεπιδράσεις εξαρτάται από τις δυνατότητες για αλληλεπιδράσεις. Έτσι, μπορεί για παράδειγμα να εμφανίζονται δεσμοί υδρογόνου σύμφωνα με τις διαθέσιμες κατάλληλες ομάδες και τη θέση τους, ισχυρές ή ασθενείς π αλληλεπιδράσεις που όλα αυτά έχουν ως αποτέλεσμα τη διαφοροποίηση και όσον αφορά τις ιδιότητες των υπερμοριακών δομών. Με αυτόν τον τρόπο λοιπόν είναι δυνατόν από το ίδιο σύστημα μετάλλου-υποκαταστάτη να ληφθούν υπερμοριακές δομές με διαφορετικές ιδιότητες και επομένως διαφορετικές δυνατότητες αξιοποίησης τους.

Η δομή και γεωμετρία μιας υπερμοριακής δομής προσδίδουν συγκεκριμένες ιδιότητες στην δομή αυτή, πέραν φυσικά των ιδιοτήτων που της προσδίδουν η χημεία του μετάλλου και του υποκαταστάτη.

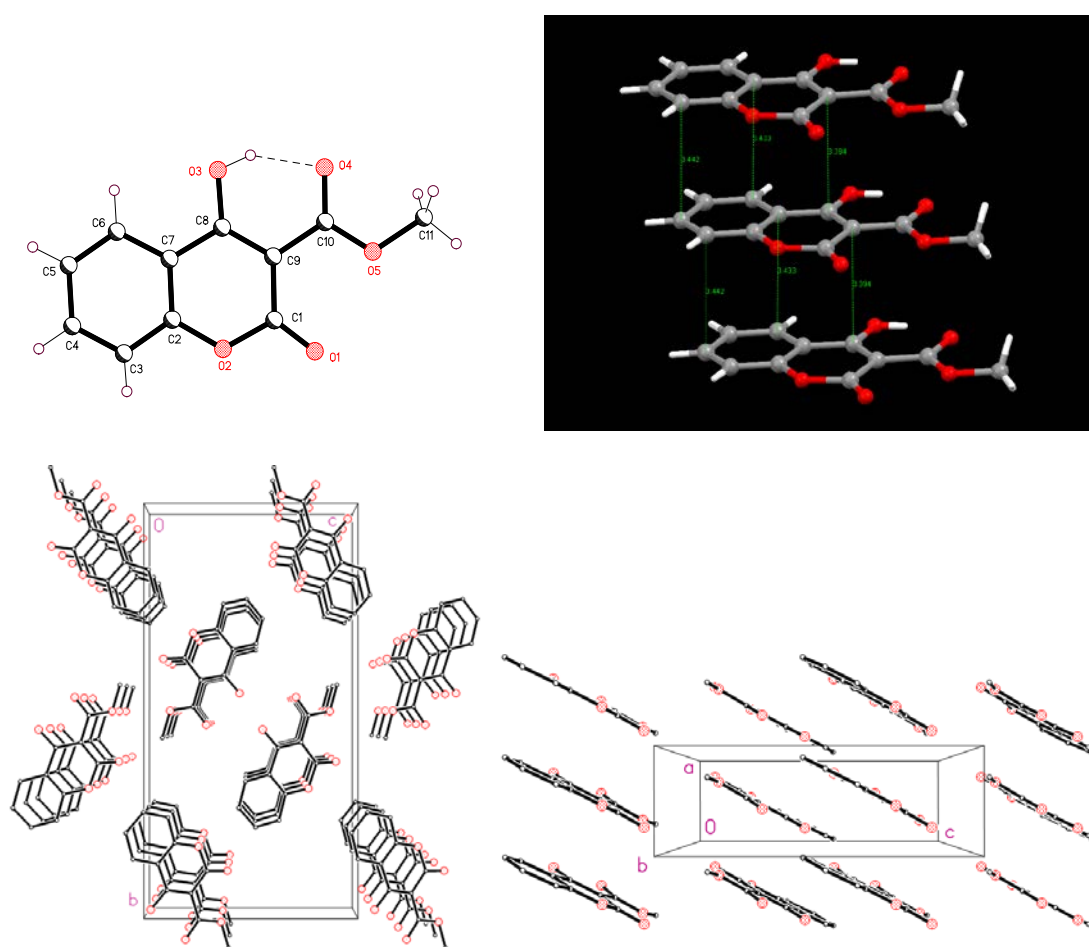
Ανακρυστάλλωση ενώσεων συναρμογής σε σειρά διαλυτών και κρυσταλλογραφική ανάλυση των παραγόμενων δομών μπορεί να προσφέρει τη δυνατότητα να γίνει σύγκριση δομής και ιδιοτήτων των παραγόμενων στερεών.

Κρατώντας δηλαδή σταθερές τις παραμέτρους μέταλλο και υποκαταστάτη και μεταβάλλοντας μία παράμετρο, τον διαλύτη ο οποίος συμμετέχοντας ως υποκαταστάτης στη σφαίρα σύνταξης του συμπλόκου και μεταβάλλει τη γεωμετρία διαφοροποιώντας παράλληλα τις ιδιότητες της δομής είναι ένας καλός τρόπος να γίνει συσχέτιση της δομής – γεωμετρίας της υπερμοριακής ένωσης με τις ιδιότητές της ως υλικό όπως για παράδειγμα ως MOFS, OLEDs, ως καταλύτης ή ως μαγνητικό υλικό.

Υπερμοριακές δομές αποτελούμενες αποκλειστικά από μόρια οργανικού υποκαταστάτη χωρίς να παρεμβάλλονται μέταλλα σχηματίστηκαν επίσης. Με

ορισμένους από τους υποκαταστάτες αυτούς σχηματίστηκαν κρύσταλλοι ενώσεων συναρμογής τους με μέταλλα των οποίων οι κρυσταλλογραφικές αναλύσεις δεν έχουν ληφθεί μέχρι τη στιγμή αυτή συγγραφής της εργασίας, ενώ παρασκευάστηκαν και άλλοι, οι οποίοι έχοντας τις κατάλληλες δομές και ομάδες ώστε να αναπτύξουν μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις που οδηγούν σε αυτοοργάνωσή τους σε κρυσταλλικό πλέγμα και έχοντας σχηματίσει ήδη τέτοιες δομές, καθίστανται δυνητικοί υποκαταστάτες για το σχηματισμό υπερμοριακών δομών ενώσεων συναρμογής με μέταλλα.

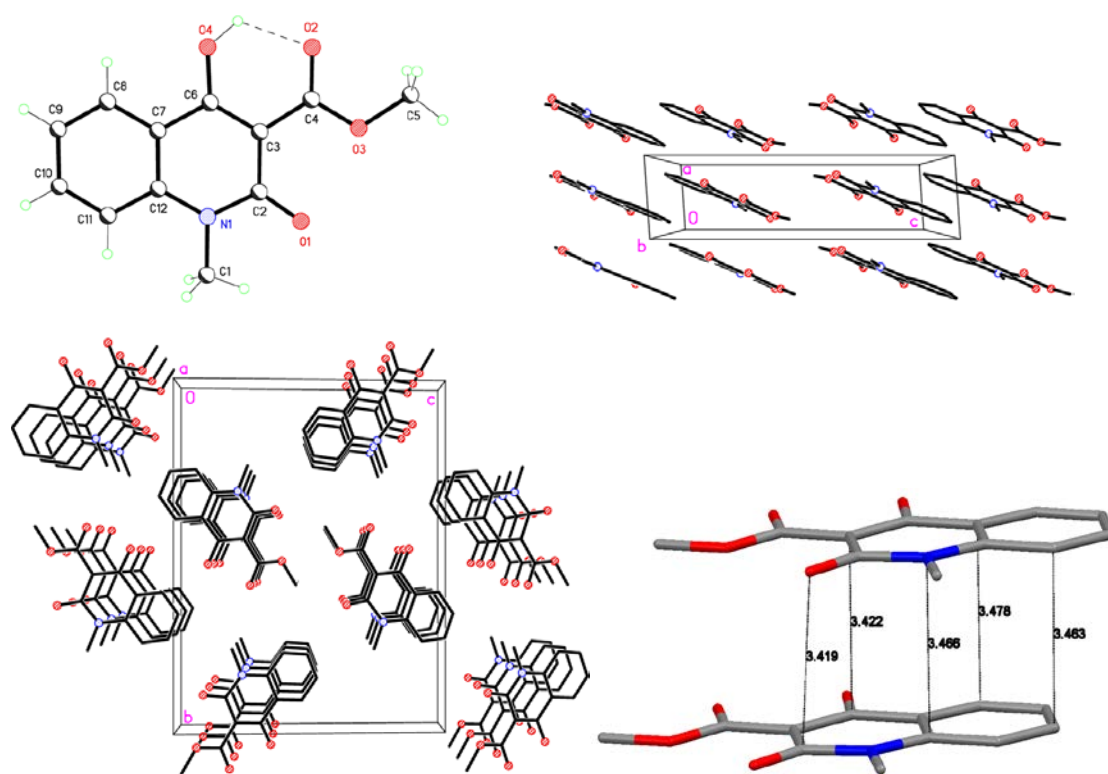
Υπερμοριακή δομή της 3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κουμαρίνης (14)



Σχήμα 12.5.16. Υπερμοριακή δομή της 3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κουμαρίνης (14). π-αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων είναι υπεύθυνες για την αυτοοργάνωση αυτή των μορίων στο χώρο.

Η κρυσταλλογραφική ανάλυση έδειξε ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων (δομικών μονάδων) της ένωσης **14** οι οποίες τα συγκροτούν στην υπερμοριακή δομή που φαίνεται στο σχήμα 12.5.16 (μοναδιαία κυψελίδα) είναι οι π-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων.

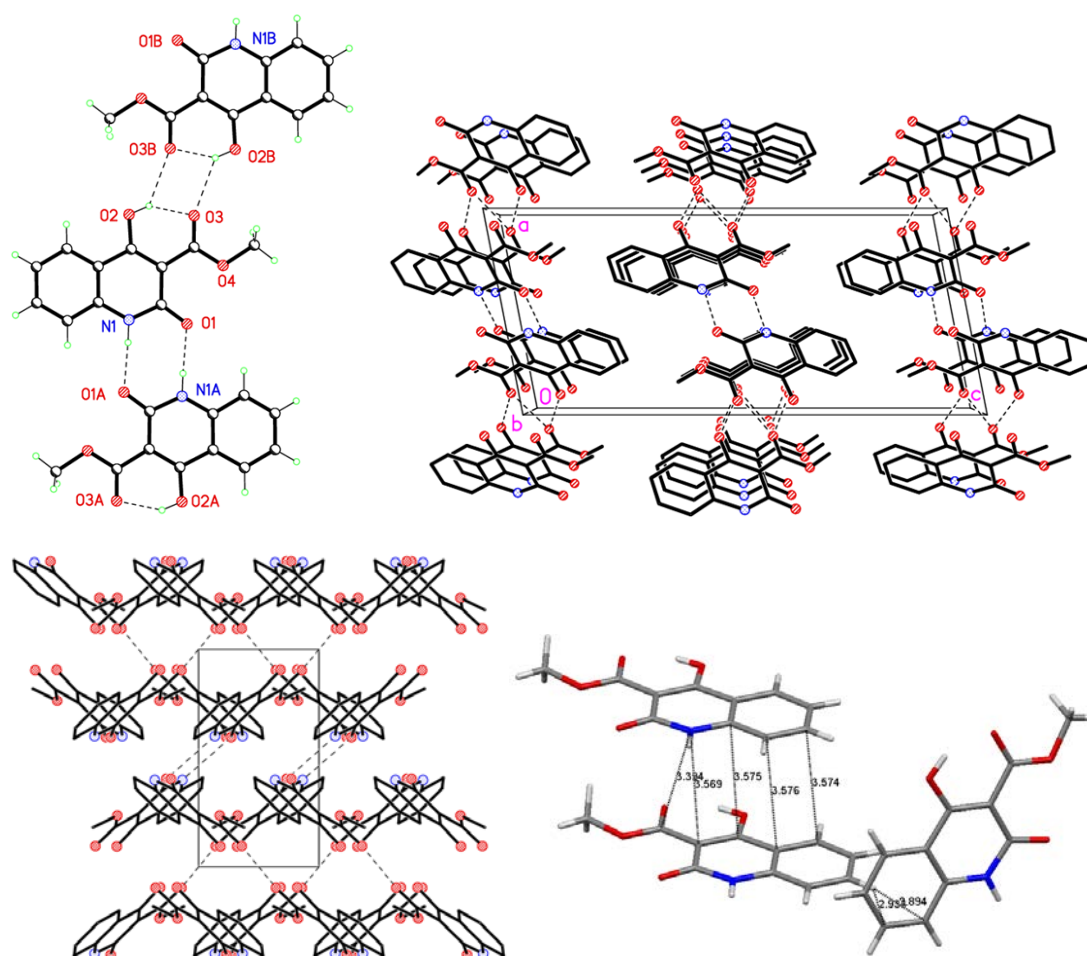
Υπερμοριακή δομή της N- μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2
(27)



Σχήμα 12.5.17. Υπερμοριακή δομή της N- μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (**27**)

Η κρυσταλλογραφική ανάλυση έδειξε ότι τα μόρια της N- μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (**27**) εμφανίζουν αλληλεπιδράσεις π-stacking παράλληλα προς τον άξονα a με διεπιφανειακή απόσταση 3.43 Å, με αποτέλεσμα την αυτοοργάνωσή τους στο χώρο (self assembly) οδηγώντας στην δομή (που είναι καλύτερα εμφανής στην μοναδιαία κυψελίδα) του σχήματος 12.5.17.

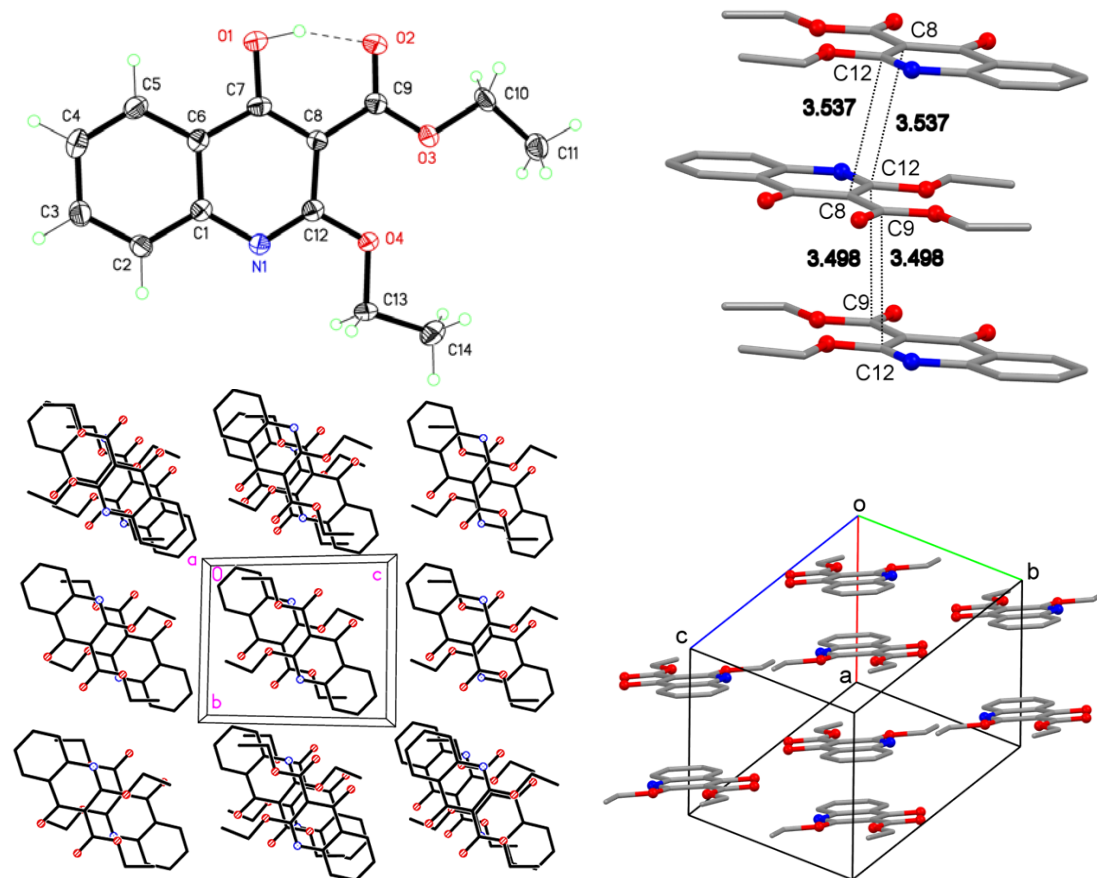
Υπερμοριακή δομή της N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης 2 (35)



Σχήμα 12.5.18. Υπερμοριακή δομή της N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης 2 (35)

Η κρυσταλλογραφική ανάλυση έδειξε ότι μεταξύ των μορίων αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου που έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό κορδελών (ribbons) στο κρυσταλλικό πλέγμα. Επιπλέον παρατηρούνται edge-edge π-π αλληλεπιδράσεις και κάποιες C-H ... π αλληλεπιδράσεις οι οποίες δεν είναι ιδιαίτερα ισχυρές. Το σύνολο αυτών των αλληλεπιδράσεων οδηγούν σε αυτοοργάνωση των μορίων (self assembly) στις δομές που φαίνονται στο σχήμα 12.5.18.

Υπερμοριακή δομή της ethyl-2-ethoxy-4-hydroxyquinoline-3-carboxylate (**48**)

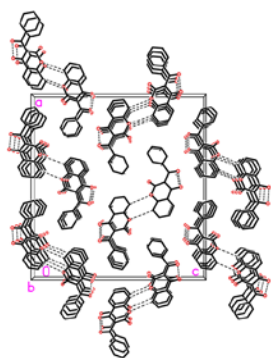


Σχήμα 12.5.19. Υπερμοριακή δομή της ethyl-2-ethoxy-4-hydroxyquinoline-3-carboxylate (**48**)

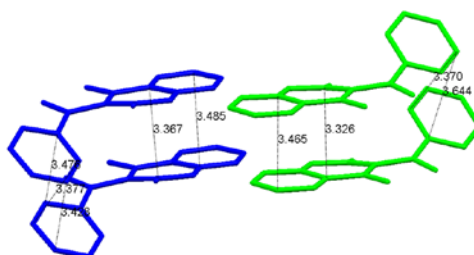
Η κρυσταλλογραφική ανάλυση απεκάλυψε ότι τα μόρια παρουσιάζουν stacking παράλληλα προς τον άξονα a ενώ παρατηρούνται π – αλληλεπιδράσεις που περιλαμβάνουν την ακμή C8 – C12 του δακτυλίου παρακείμενα στην καρβονυλική ομάδα. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές οδηγούν στην αυτοοργάνωση των μορίων με τον τρόπο που φαίνεται στο σχήμα 12.5.19.

Κάτι που παρατηρείται και προκαλεί ιδιαίτερο ενδιαφέρον, είναι ότι ο τρόπος αυτοοργάνωσης των μορίων των ενώσεων **48** και **28** στο κρυσταλλικό πλέγμα διαφέρει από αυτόν των υπόλοιπων οργανικών υποκαταστατών οι οποίοι

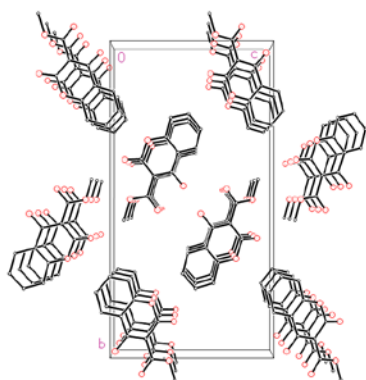
παρ' όλες τις διαφορές τους παρουσιάζουν κάτι κοινό. Δύο διαδοχικά επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος είναι ακριβώς όμοια και σε κάποιες περιπτώσεις ελαφρώς μετατοπισμένα το ένα ως προς το άλλο, όμως τα μόρια που βρίσκονται σε αυτά έχουν όλα όμοια κατεύθυνση. Στην περίπτωση των ενώσεων **48** και **28**, σε δύο διαδοχικά επίπεδα παρατηρείται εναλλάξ αντίθετη κατεύθυνση των μορίων στο κρυσταλλικό της πλέγμα.



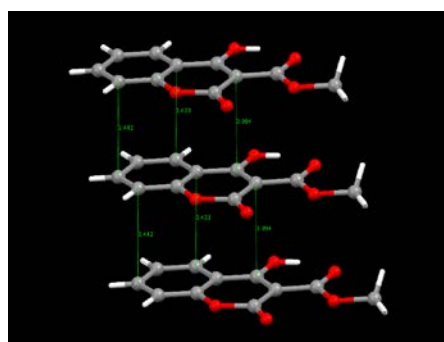
16



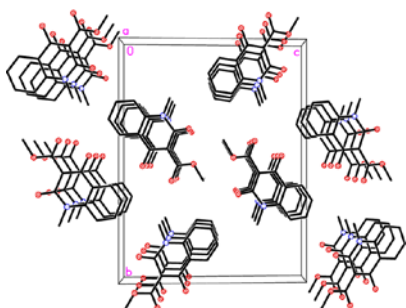
16



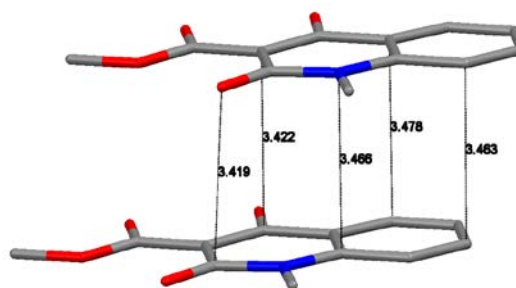
14



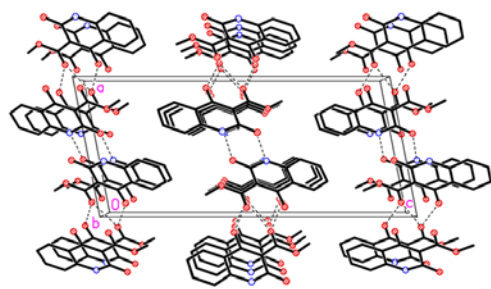
14



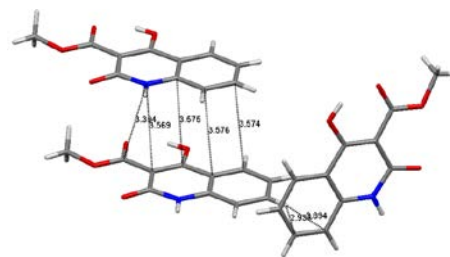
27



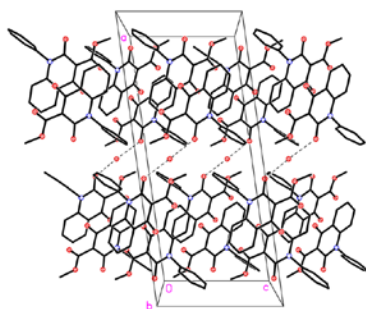
27



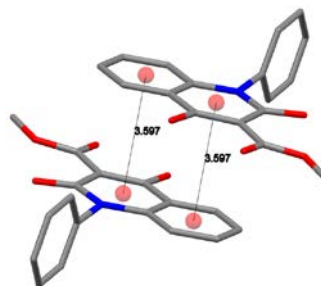
35



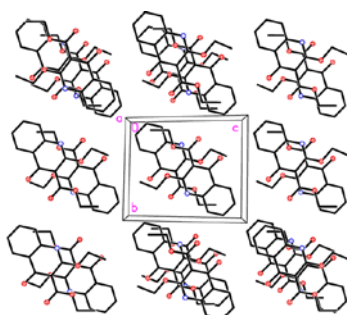
35



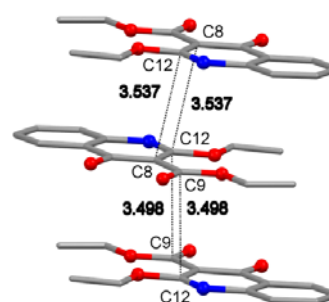
28



28



48



48

Σχήμα 12.5.20 Αυτοοργάνωση των μορίων στα κρυσταλλικά πλέγματα. Οι δομές 28 και 48 διαφέρουν ως προς τον τρόπο αυτοοργάνωσης.

Περαιτέρω μελέτη τόσο σε πειραματικό επίπεδο όσο και με θεωρητικούς υπολογισμούς ενδεχομένως να είναι δυνατό να δώσει πληροφορίες σχετικά με τη σχέση της δομής και των ιδιοτήτες των υπερμοδιακών αυτών δομών, δεδομένου ότι οι ιδιότητες τους ως υλικά σχετίζονται με την δομή και γεωμετρία τους. Αυτό υπό την προϋπόθεση ότι παρατηρούνται οποιεσδήποτε όμοιες ιδιότητες ανάμεσα στα μόρια που κρυσταλλώνονται με παρόμοιο τρόπο. Η σκέψη είναι η εξής: Αφού οι κρύσταλλοι παρουσιάζουν αυτή την

ομοιότητα (τοποθέτησης των μορίων με συγκεκριμένο τρόπο) τότε αυτή η ομοιότητα ενδέχεται να τους προσδίδει και κάποιο άλλο όμοιο χαρακτηριστικό σε σχέση με τις ιδιότητές τους. Το κατά πόσο βέβαια αυτό ισχύει ή όχι θα είχε ενδιαφέρον να διαπιστωθεί πειραματικά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13

ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ, ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας παρασκευάστηκαν υπερμόρια και μεταλλο – υπερμόρια. Οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν για το σκοπό αυτό περιείχαν δικαρβόνυλο και τρικαρβόνυλο συστήματα καθώς επίσης και αρωματικούς δακτυλίους ούτως ώστε να έχουν την δυνατότητα σύνδεσης με τα μέταλλα και ανάπτυξης διαμοριακών αλληλεπιδράσεων (δεσμοί υδρογόνου, π αλληλεπιδράσεις) που οδηγούν σε σχηματισμό υπερμορίων.

Οι υποκαταστάτες που επελέγησαν ανήκουν στις οικογένειες των κουμαρινών και των κινολινονών, είναι ετεροκυκλικές ενώσεις με εξαιρετικά ενδιαφέρουσες βιολογικές και φαρμακολογικές ιδιότητες και παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο με νέες μεθόδους παρασκευής και ορισμένοι εξ' αυτών με μεθόδους που έχουν αναπτυχθεί στο εργαστήριο οργανικής χημείας του ΕΜΠ [120].

Συγκεκριμένα αναπτύχθηκε νέα μέθοδος παρασκευής 4-υδροξυ κουμαρινών μέσω του N-υδροξυ-ηλεκτριμιδεστέρα του ακετυλοσαλυκυλικού οξέος.

Αναπτύχθηκε επίσης νέα μέθοδος σύνθεσης N-H κινολινονών η οποία δεν απαιτεί προστασία της ομάδας N-H όπως μέθοδοι παρασκευής τέτοιων μορίων που αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

Επιπλέον, αναπτύχθηκαν μέθοδοι σύνθεσης νέων ενώσεων που περιέχουν επίσης δικαρβόνυλο και τρικαρβόνυλο συστήματα στα μόριά τους γεγονός που τις καθιστά ιδανικούς υποκαταστάτες για παρασκευή υπερμορίων.

Οι υποκαταστάτες που παρασκευάστηκαν συμπλέχθηκαν με μέταλλα ώστε να σχηματιστούν ενώσεις συναρμογής τους.

Πραγματοποιήθηκαν ανακρυσταλλώσεις και διεξήχθησαν κρυσταλλογραφικές αναλύσεις με ακτίνες X οι οποίες έδειξαν τις ακριβείς θέσεις των ατόμων στο χώρο, τις σταθερότερες δομές συντονισμού των οργανικών υποκαταστατών σε στερεή φάση, τον τρόπο σύνδεσης των υποκαταστατών με τα μέταλλα

σχηματίζοντας τις δομικές μονάδες των υπερμοριακών αλυσίδων και προσδιορισμό των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων που ενώνουν τις δομικές αυτές μονάδες σε υπερμοριακές αλυσίδες καθώς επίσης και των αλληλεπιδράσεων που εξαναγκάζουν τις αλυσίδες αυτές να τοποθετηθούν με συγκεκριμένο τρόπο η μια ως προς την άλλη σχηματίζοντας υπερμοριακά συγκροτήματα.

Μελετήθηκε ο τρόπος που τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των υποκαταστατών επηρεάζονται από την σύνδεση με τα μέταλλα, έγιναν παραθέσεις των αποτελεσμάτων και συγκρίσεις ως προς τα μέταλλα και τους τρόπους που το καθένα επηρεάζει τους υποκαταστάτες

Μελέτη DFT για το προϊόν **(14)** έδειξε τις δομές συντονισμού της ένωσης και την σταθερότερη δομή σε στερεή φάση η οποία ταυτίζεται με εκείνη που έδειξε η κρυσταλλογραφική ανάλυση.

Μελετήθηκαν παράγωγα ως προς τη βιολογική τους δραστηριότητα έναντι των μικροοργανισμών *Pseudomonas*, *Bacillum*, *Enterobacillum*, *Esherichia* και βρέθηκε πως τα σύμπλοκα του Co(II) εμφανίζουν αυξημένη δραστηριότητα [18].

Παρασκευάστηκαν καρβοξαμίδια των μορίων **16**, **27**, **28** και μελετήθηκε η βιολογική τους δραστηριότητα [129].

Αναλυτικά παρατίθενται παρατηρήσεις στα αντίστοιχα κεφάλαια ενώ παρακάτω συνοψίζονται οι σημαντικότερες παρατηρήσεις.

Οι αλληλεπιδράσεις που ένωσαν τις δομικές μονάδες σε υπερμοριακές δομές αποτελούμενες από οργανικούς υποκαταστάτες και μόνον είναι κυρίως π αλληλεπιδράσεις και σε κάποιες περιπτώσεις δεσμοί υδρογόνου, ενώ οι υπερμοριακές αλυσίδες των συμπλόκων τους με μέταλλα οφείλουν την ύπαρξή τους στους δεσμούς υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των δομικών μονάδων τους. Στη συνέχεια αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ αυτών των υπερμοριακών αλυσίδων, τις οργανώνουν με συγκεκριμένο

τρόπο στο χώρο με αποτέλεσμα το σχηματισμό υπερμοριακών συγκροτημάτων.

Τρόποι σύμπλεξης υποκαταστατών με μέταλλα.

Οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν για την σύμπλεξη με τα μέταλλα διαθέτουν 4 άτομα οξυγόνου τα οποία μπορούν όλα να λειτουργήσουν ως δότες ζευγών ηλεκτρονίων στο μέταλλο.

Με βάση τα αποτελέσματα των κρυσταλλογραφικών αναλύσεων, σε ορισμένες δομές προσφέρθηκαν δύο, τρία ή και τέσσερα άτομα οξυγόνου στο εκάστοτε μέταλλο.

Έτσι στα σύμπλοκα της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης τόσο με τον Zn (**49**) όσο και με το Mn (**50**), ο υποκαταστάτης προσέφερε δύο άτομα οξυγόνου στα μέταλλα για να συνδεθεί με αυτά.

Στα σύμπλοκα της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (**28**) με Zn, Mn και Ca, το μόριο προσέφερε δύο άτομα οξυγόνου στα σύμπλοκα με τον Zn (**65**) και (**66**), τρία για το σχηματισμό του πολυμερούς συμπλόκου με το Mn (**67**) και τέσσερα για το σχηματισμό του πολυμερούς συμπλόκου με το Ca (**84**).

Πιο συγκεκριμένα στα οκταεδρικής δομής σύμπλοκα της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης τόσο με τον Zn (**49**) όσο και με το Mn (**50**), ο υποκαταστάτης ενώθηκε μέσω δύο ατόμων οξυγόνου με τα μέταλλα και συγκεκριμένα μέσω του οξυγόνου του υδροξυλίου του συμπυκνωμένου δακτυλίου και το οξυγόνου της ομάδας –COPh.

Στο οκταεδρικής δομής σύμπλοκο $ZnL_2(MeOH)_2$ (**65**) ο υποκαταστάτης συνδέεται με το ιόν ψευδαργύρου μέσω του οξυγόνου του υδροξυλίου της θέσης 4 του μορίου και του καρβονυλικού οξυγόνου της ομάδας –COOCH₃.

Στο τριγωνικής πυραμιδικής γεωμετρίας σύμπλοκο ZnL_2H_2O (**66**) ο υποκαταστάτης επίσης συνδέεται με το ιόν ψευδαργύρου μέσω του οξυγόνου της θέσης 4 και του καρβονυλικού οξυγόνου της ομάδας –COOCH₃.

Στο πολυμερές $[Mn(L^-)_2]_n$ (**67**) ο υποκαταστάτης προσφέρει τρία άτομα οξυγόνου για να συνδεθεί με δύο μεταλλικά ιόντα Mn. Συγκεκριμένα ενώνεται δισχιδώς με το ένα μεταλλικό ιόν μέσω του οξυγόνου του καρβονυλίου του αρωματικού δακτυλίου και του οξυγόνου του καρβονυλίου της ομάδας $-COOCH_3$ και μονοσχιδώς μέσω του οξυγόνου του υδροξυλίου της 4 θέσης του αρωματικού δακτυλίου με ένα άλλο ιόν Mn. Κάθε ιόν Mn βρίσκεται ενωμένο με τέσσερις υποκαταστάτες σχηματίζοντας 6 συνολικά δεσμούς. Ενώνεται δισχιδώς με δύο υποκαταστάτες με τους δεσμούς Mn-O να αποτελούν τους ισημερινούς δεσμούς της οκταεδρικής δομής και μονοσχιδώς με δύο άλλους υποκαταστάτες που αποτελούν τους αξονικούς δεσμούς της δομής. Με αυτόν τον τρόπο σχηματίζεται μια πολυμερική αλυσίδα η ασύμμετρη μονάδα της οποίας αποτελείται από δύο ανεξάρτητα “μισά” ιόντα Mn και δύο ανεξάρτητα ιόντα υποκαταστάτη, τα οποία εμφανίζουν διαφορετικά μήκη και γωνίες δεσμών πράγμα που σημαίνει ότι επηρεάζονται με διαφορετικό τρόπο από την σύνδεσή τους με τα ιόντα Mn. Οι δεσμοί Mn με όμοια άτομα οξυγόνου σε δύο μόρια υποκαταστατών έχουν διαφορετικά μήκη.

Στο πολυμερές που σχηματίζεται με σύμπλεξη της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με το Ca (**84**), ο υποκαταστάτης προσφέρει για σύμπλεξη και τα τέσσερα άτομα οξυγόνου στα ιόντα ασβεστίου. Το κάθε ένα ιόν ασβεστίου βρίσκεται ενωμένο με τέσσερις υποκαταστάτες. Και πάλι η δομική μονάδα της αλυσίδας περιέχει δύο ανεξάρτητα ιόντα ασβεστίου και με βάση τον τρόπο σύνδεσης με τα μεταλλικά ιόντα δύο είδη υποκαταστατών, οι οποίοι και οι τέσσερις επηρεάζονται όσον αφορά τα μήκη και τις γωνίες των δεσμών τους με διαφορετικό τρόπο ο κάθε ένας.

Παρατηρείται διαφοροποίηση της προτίμησης του υποκαταστάτη ως προς τη δισχιδή σύνδεση με τα μέταλλα Zn και Mn στα σύμπλοκα **65**, **66** και **67**. Κατά την σύμπλεξη με τον Zn (**65**), (**66**) η σύνδεση γίνεται μέσω του οξυγόνου του υδροξυλίου της θέσης 4 και του καρβονυλικού οξυγόνου της ομάδας $-COOCH_3$. Κατά τη σύμπλεξη με το Mn (**67**) αντίθετα η δισχιδής σύνδεση

γίνεται μέσω του καρβονυλίου του αρωματικού δακτυλίου και του οξυγόνου της ομάδας $-\text{COOCH}_3$.

Στην περίπτωση των συμπλόκων με Zn (**49**) και Mn (**50**) δεν παρατηρείται τέτοια διαφοροποίηση αφού και στις δύο περιπτώσεις η σύνδεση της 3-βενζοϋλο-4-υδροξυ-κουμαρίνης γίνεται μέσω του οξυγόνου του υδροξυλίου της θέσης 4 και του καρβονυλικού οξυγόνου της ομάδας $-\text{COOCH}_3$.

Ο τρόπος με τον οποίο ο υποκαταστάτης ενώνεται με το μέταλλο είναι συνάρτηση της γεωμετρίας των τροχιακών του μετάλλου και της γεωμετρίας του υποκαταστάτη, καθώς επίσης και της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στα σημεία των δυνητικών σημείων σύνδεσης του υποκαταστάτη.

Η φαινυλομάδα που βρίσκεται ενωμένη με το άζωτο στον κινολινικό υποκαταστάτη (**28**) παρέχει ηλεκτρονική πυκνότητα προς τον δακτύλιο και στη συνέχεια προς το καρβονύλιο του δακτυλίου και έτσι αυτό καθίσταται προτιμότερο σημείο σύνδεσης με το μέταλλο, λόγω της αυξημένης ηλεκτρονικής πυκνότητας που μπορεί να παράσχει σε αυτό από ότι είναι το υδροξυλικό οξυγόνο του ετεροκυκλικού δακτυλίου που αποτελεί σημείο σύνδεσης (αντί του καρβονυλίου του ετεροκυκλικού δακτυλίου) στον κουμαρινικό υποκαταστάτη (**16**). Κατά τη σύνδεση του κινολινικού υποκαταστάτη (28) με τον Zn και στις δύο δομές που σχημάτισε ενώθηκε χηλικά μέσω του υδροξυλικού οξυγόνου του ετεροκυκλικού οξυγόνου και με το καρβονυλικό οξυγόνο της ομάδας $-\text{COOCH}_3$. Το γεγονός αυτό δείχνει πως δεν είναι η ομάδα N-Ph ο μόνος παράγοντας που καθορίζει τον τρόπο σύνδεσης καθιστώντας μέσω της παροχής ηλεκτρονικής πυκνότητας, το καρβοξυλικό οξυγόνο του δακτυλίου προτιμότερο σημείο σύνδεσης με τα μέταλλα.

Η διαφοροποίηση μπορεί να οφείλεται στη διαφορετική φύση του μετάλλου, είτε στην ενδεχομένως σταθερότερη ενεργειακά δομή $[\text{Mn}_2(\text{L}^-)_2]_n$ απ' ότι θα ήταν μια δομή $\text{Mn}(\text{L}^-)_2(\text{CH}_3\text{OH})_2$ που ήταν και η αναμενόμενη, είτε στο συνδυασμό και των δύο αυτών παραγόντων.

Οι πολυμερείς σύμπλοκες ενώσεις της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με το Μn (**67**) και το Ca (**84**) είναι οι ωραιότερες και πλέον ενδιαφέρουσες δομές που παρήχθησαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, δεδομένου ότι είναι *πολυμερείς δομές* στις οποίες οι δομικές μονάδες συνδέονται μεταξύ τους αποκλειστικά με συμβατικούς δεσμούς μετάλλου οξυγόνου, με τους υποκαταστάτες να λειτουργούν ως υποκαταστάτες γέφυρες συγκρατώντας τα μέταλλα σε μια πολυμεταλλική αλυσίδα. Η δομή **84** παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον δεδομένου ότι το μέταλλο που χρησιμοποιήθηκε δεν είναι στοιχείο μετάπτωσης αλλά μια αλκαλική γαία.

Σε όλες τις περιπτώσεις πέραν των **67** και **84**, σημαντικό ρόλο παίζουν τα μόρια διαλύτη στον οποίο σχηματίζονται ή ανακρυσταλλώνονται οι ενώσεις συναρμογής αφού μόρια διαλύτη συμμετέχουν στη σφαίρα σύνταξης του συμπλόκου καθορίζοντας έτσι την δομή, την γεωμετρία και επομένως τις ιδιότητές του. Το γεγονός αυτό αποτελεί εργαλείο διαμόρφωσης-μορφοποίησης γεωμετρίας και επομένως αξιοποίησης των συνδυασμένων ιδιοτήτων δεδομένου συστήματος μετάλλου-υποκαταστάτη σε πάνω από μια γεωμετρίες που πρακτικά σημαίνει διεύρυνση του πεδίου εφαρμογών του πχ ως φαρμακευτική ουσία, σύμφωνα με το πρότυπο κλειδιού-κλειδαριάς (φάρμακο-υπόστρωμα) ή όσον αφορά τις υπερμοριακές δομές που τα σύμπλοκα σχηματίζουν, ως MOFs, καταλύτες ή ως υλικά.

Χαρακτηριστικότερο παράδειγμα εδώ είναι τα σύμπλοκα της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με τον Zn, (**65**), (**66**). Ανακρυστάλλωση του οκταεδρικής δομής συμπλόκου $ZnL_2(MeOH)_2$ (**65**) σε διαφορετικό διαλύτη οδήγησε στο τριγωνικής πυραμιδικής γεωμετρίας ZnL_2H_2O (**66**).

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των κρυσταλλογραφικών αναλύσεων για τα σύμπλοκα που έχουν ληφθεί και ανεξάρτητα από τους υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν, οι δεσμοί Zn-O είναι βραχύτεροι από τους δεσμούς Mn-O και αυτοί είναι βραχύτεροι από τους δεσμούς Ca-O.

Κάτι που δεν πρέπει να αγνοηθεί είναι το γεγονός ότι στον κρύσταλλο του υποκαταστάτη 16 εμφανίστηκαν δύο είδη μορίων A και B με διαφορετικά μήκη και γωνίες δεσμών. Στα σύμπλοκα βέβαια στα οποία οι δεσμοί του κάθε ενός μετάλλου με τα άτομα οξυγόνου των δύο υποκαταστατών είναι ισοδύναμοι, εμφανίστηκε ένα μόνο είδος υποκαταστάτη.

Όταν δεν υπάρχει κάποια εξωτερική δύναμη, βία ή ανάγκη που να εξαναγκάζει όμοιους δεσμούς σε όμοια μόρια να έχουν διαφορετικά μήκη και γωνίες, τότε αυτοί έχουν ακριβώς ίδια γεωμετρικά χαρακτηριστικά, αφού το μήκος ενός δεσμού είναι συνάρτηση της ισχύος του και όμοιοι δεσμοί σε όμοια μόρια έχουν την ίδια ισχύ. Το γεγονός της εμφάνισης δύο ειδών μορίων στο κρυσταλλικό πλέγμα και δεδομένου ότι ο κρύσταλλος χτίστηκε πολύ αργά, δείχνει πως η δομή που σχηματίστηκε είναι σταθερότερη και για αυτό προτιμήθηκε από κάποια άλλη στην οποία τα μόρια θα ήταν όλα όμοια μεταξύ τους, όπως σε όλες τις άλλες περιπτώσεις υποκαταστατών που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία.

Κατά την ανακρυστάλλωση, από ένα σημείο και μετά, από μια δεδομένη χρονική στιγμή που διαφέρει από δείγμα σε δείγμα (ακόμη και μεταξύ δειγμάτων της ίδιας ουσίας) η προστιθέμενη νέα ουσία δεν μεγαλώνει τους υπάρχοντες κρυστάλλους αλλά επικάθεται σε αυτούς ως άμορφη μάζα. Σε ορισμένες λίγες περιπτώσεις ξεκινά η δημιουργία νέων κρυστάλλων, στην επιφάνεια των υπάρχοντων συνήθως. Ανακύπτουν πολλά ερωτήματα που άπτονται του πολύ ωραίου και ενδιαφέροντος πεδίου της κρυσταλλικής μηχανικής, όπως:

- Γιατί συμβαίνει αυτό? Από ποίο σημείο και μετά συμβαίνει και κυρίως γιατί η νέα ποσότητα ουσίας δεν “κάθεται” με τον γνώριμο τρόπο, με τον ίδιο προσανατολισμό ως προς τα άλλα μόρια που σχηματίζουν τον κρύσταλλο αλλά κάθεται άμορφα?
- Τι πρέπει να συμβαίνει στο διάλυμα για να ξεκινήσει να γίνεται αυτό? Ποια ενδεχομένως συνθήκη πρέπει να ικανοποιείται ή να μην ικανοποιείται πλέον ώστε να ξεκινήσει να συμβαίνει?

- Μπορεί να ελεγχθεί μελετώντας και συσχετίζοντας τις συνθήκες κρυστάλλωσης και εξέλιξης της μορφής του κρυστάλλου? Είναι δυνατόν να δημιουργηθούν συνθήκες που να οδηγούν σε καλύτερη ποιότητα κρυστάλλου?
- Επίσης, με ποιο τρόπο επιλέγεται ο τρόπος απόθεσης ουσίας στους κρυστάλλους? Στο σύμπλοκο του Co με την N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινονης-2 **(69)** γιατί προστίθεται ουσία στο πλάι σχηματίζοντας ορθογώνιες πλάκες?
- Τι είναι αυτό που κάνει έναν κρύσταλλο πρόσφορο έδαφος για να αναπτυχθούν νέοι κρύσταλλοι πάνω του αντί η νέα ποσότητα να προστίθεται στον ίδιο και να αυξάνει το μέγεθός του? Γιατί σε ορισμένους κρυστάλλους (κυρίως των συμπλόκων) κρύσταλλοι φυτρώνουν σε οποιοδήποτε χωρίς διάκριση σημείο της επιφάνειας άλλου κρυστάλλου δίνοντας έτσι πολλές φορές μορφή κλαδιού δένδρου? Γιατί σε περιπτώσεις κρυστάλλων ορισμένων υποκαταστατών παρουσιάζεται η τάση πολλοί κρύσταλλοι να φυτρώνουν όλοι από ένα κοινό σημείο σχηματίζοντας δομές που μοιάζουν με αχινό? Γιατί κρύσταλλοι υποκαταστατών με λιγότερους αρωματικούς δακτυλίους δεν παρουσιάζουν κάποια τάση σύνδεσης μεταξύ τους?

Κρυσταλλογραφικές αναλύσεις αρχικά και στη συνέχεια εργαστηριακά πειράματα παρασκευής κρυστάλλων μεταβάλλοντας τις συνθήκες κρυστάλλωσης και συσχετίζοντας τα αποτελέσματα με τις συνθήκες κρυστάλλωσης ενδεχομένως να έδιναν χρήσιμες πληροφορίες.

Με βάση τη δομή και τη σύστασή τους έχουν προκύψει τριών ειδών υπερμόρια.

Εκείνα που αποτελούνται αποκλειστικά από οργανικά μόρια που συγκρατούνται σε συγκεκριμένες θέσεις στο χώρο χάρη στις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις.

Εκείνα που αποτελούνται από ενώσεις συναρμογής μετάλλου και υποκαταστατών που λόγω των μεταξύ τους αλληλεπιδράσεων σχηματίζουν υπερμοριακές αλυσίδες οι οποίες μεταξύ τους επίσης αλληλεπιδρούν με αποτέλεσμα να καταλαμβάνουν συγκεκριμένες θέσεις η μια ως προς την άλλη στο χώρο.

Εκείνα που αποτελούνται από μεταλλοπολυμερικές δομές, όπου τα μέταλλα συγκρατούνται στην αλυσίδα μέσω υποκαταστατών γέφυρες. Οι αλυσίδες αυτές σχηματίζονται από αποκλειστικά συμβατικούς δεσμούς μετάλλου-οξυγόνου του υποκαταστάτη. Και σε αυτήν την περίπτωση, αυτές οι αλυσίδες διευθετούνται με συγκεκριμένο τρόπο η μια ως προς την άλλη στο χώρο χάρη στις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις.

Η φύση, η δομή και η γεωμετρία υποκαταστατών και μετάλλων είναι αυτά που κυρίως καθορίζουν το προϊόν που θα προκύψει. Αυτό πρακτικά σημαίνει ευρύ πεδίο έρευνας για την εύρεση συνδυασμών μετάλλου - υποκαταστάτη και την κατασκευή υπερμοριακών δομών με ενδεχομένως κάποια συγκεκριμένα χαρακτηριστικά στην δομή και κατ' επέκταση στις ιδιότητες και εφαρμογές τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 14

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Το βέβαιο είναι πως κάθε τι μπορεί να αποτελέσει πηγή ποικίλων πληροφοριών έτσι η διερεύνηση και εντέλει η αξιοποίησή του έγκειται ουσιαστικά στα “ερωτήματα” που θα τεθούν, δηλαδή στην εκάστοτε ερευνητική προσέγγιση που θα γίνει στο εξεταζόμενο σύστημα.

Τα όσα θα μπορούσαν να αναφερθούν ως μελλοντική έρευνα χωρίζονται σε δύο κατηγορίες.

Στην πρώτη ανήκουν όλα εκείνα τα πειράματα που έρχονται ως συνέχεια των όσων έγιναν και της αξιολόγησης των αποτελεσμάτων τους.

Στην άλλη κατηγορία ανήκουν πειράματα που έχουν ως έναυσμα αποτελέσματα και παρατηρήσεις που έγιναν κατά την διάρκεια των διεργασιών που ακολουθήθηκαν και στόχο έχουν τη διερεύνηση των βαθύτερων αιτιών που ωθούν τα πράγματα να εξελιχθούν με τον συγκεκριμένο τρόπο έναντι κάποιου άλλου. Οποιαδήποτε παρατήρηση μπορεί να αποτελέσει ερώτημα και επομένως πείραμα και διερεύνηση για να βρεθούν απαντήσεις στο ερώτημα.

Η προσπάθεια σύνθεσης υπερμοριακών δομών και η κρυσταλλογραφική τους ανάλυση και μελέτη παραμένει κυρίαρχο μέλημά μας. Η διεύρυνση της ομάδας των υποκαταστατών που χρησιμοποιήθηκαν γι’ αυτό το σκοπό με όλους τους υποκαταστάτες που παρήχθησαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής οι οποίοι διαθέτουν κατάλληλες ομάδες (δι- και τρι- καρβόνυλο συστήματα) ούτως ώστε να είναι κατάλληλοι για την σύνθεση υπερμοριακών δομών μα και η επιλογή νέων, με κατάλληλες ομάδες (είτε ξανά δι- και τρι- καρβόνυλο συστήματα είτε άλλες) θα αποτελέσει το επόμενο βήμα προς αυτή την κατεύθυνση.

Η σύνθεση και μελέτη περισσότερων ενώσεων με τρεις συμπυκνμένους δακτυλίους παρουσιάζει επίσης ενδιαφέρον τόσο από καθαρά συνθετικής απόψεως όσο και για να αποτελέσουν τα μόρια αυτά τους υποκαταστάτες νέων υπερμοριακών δομών.

Ένα άλλο πολύ σημαντικό κεφάλαιο είναι η βιολογική δραστικότητα τόσο των ελεύθερων υποκαταστατών όσο και των ενώσεων συναρμογής τους με μέταλλα. Σύγκριση της συμπεριφοράς των ενώσεων αυτών σε διάφορα βιολογικά συστήματα μπορεί να δώσει πλήθος χρήσιμων πληροφοριών. Λόγω της επίπεδης δομής τους, τα μόρια που έχουν παρασκευαστεί θα μπορούσαν να λειτουργήσουν ως intercalators στο DNA, κάτι που θα ήταν ιδιαίτερα σημαντικό να διερευνηθεί. Πραγματοποίηση των βιολογικών test που ήδη έγιναν σε επιλεγμένα μόρια σε όλες τις ενώσεις που παρασκευάστηκαν καθώς επίσης και επέκταση και σε άλλα πεδία και άλλες σειρές μικροοργανισμών (βακτηρίων) πέραν εκείνων που ελέγχθηκαν είναι το επόμενο βήμα όσον αφορά τη βιολογική δραστικότητα.

Οι υπερμοριακές αυτές δομές βρίσκουν εφαρμογή στην επιστήμη των υλικών (MOFs και OLEDs) και έτσι σύνθεση μιας σειράς τέτοιων δομών και έλεγχος βασικών ιδιοτήτων για την αξιοποίησή τους ως υλικά θα παρουσίαζε ενδιαφέρον.

Έλεγχος καταλυτικών και μαγνητικών ιδιοτήτων των υπερμοριακών δομών. Υπερμοριακές δομές που περιέχουν Mn και Cu αναφέρεται στη βιβλιογραφία πως παρουσιάζουν μαγνητικές ιδιότητες .

Τα αποτελέσματα των κρυσταλλογραφικών αναλύσεων μπορούν να προσφέρουν ποικίλες πληροφορίες, από την ακριβή δομή του μορίου σε στερεά φάση που μας δείχνει πολλές φορές στα οργανικά μόρια ποια δομή συντονισμού είναι σταθερότερη σε στερεή φάση μέχρι την αξιοποίηση των δομών αυτών για πολλών ειδών θεωρητικούς υπολογισμούς.

Θερμοδυναμικές και άλλες θεωρητικές μελέτες, με βάση τις δομές παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον.

Υπολογιστικές μέθοδοι ab initio και Density Functional μπορούν να δώσουν ενδιαφέρουσες πληροφορίες για την πορεία, το μηχανισμό της αντίδρασης, τις μεταβατικές καταστάσεις και το ενεργειακό περιεχόμενο των μετατροπών που πραγματοποιούνται.

Μελέτες που αφορούν την αξιοποίηση των ενώσεων αυτών για φαρμακευτικούς σκοπούς μπορούν να γίνουν με θεωρητικούς υπολογισμούς (Dosing), δεδομένου ότι τα φάρμακα λειτουργούν με βάση το πρότυπο κλειδιού-κλειδαριάς, οπότε γνωρίζοντας το σχήμα και τις διαστάσεις του υποστρώματος και των ενώσεων για τις οποίες διερευνάται θεωρητικά η ενδεχόμενη φαρμακευτική τους δράση να μπορούν να επιλεγούν ενώσεις που θα παρουσιάσουν την καλύτερη εφαρμογή στο υπόστρωμα.

Τα αποτελέσματα των κρυσταλλογραφικών αναλύσεων σε συνδυασμό με δεδομένα βιολογικής δραστηριότητας μπορούν μέσω θεωρητικών υπολογισμών να συμβάλλουν στη μελέτη της σχέσης μεταξύ της δομής και της δραστηριότητας (QSAR).

Ανακρυσταλλώσεις με σκοπό την παραγωγή κρυστάλλων συγκεκριμένου υποκαταστατη με σειρά μετάλλων όπως επίσης και συγκεκριμένου μετάλλου με σειρά υποκαταστατών, κρυσταλλογραφικές αναλύσεις και σύγκριση-παραίτηση των αποτελεσμάτων θα μπορούσαν να δώσουν πολύ χρήσιμες πληροφορίες για τον τρόπο που τα διάφορα μέταλλα επηρεάζουν κατά τη σύμπλεξη (αλλάζοντας τα μήκη και τις γωνίες των δεσμών) τον ίδιο υποκαταστάτη ανάλογα με την φύση τους όπως επίσης και τον τρόπο που διάφοροι παρόμοιοι μεταξύ τους υποκαταστάτες επιρρεάζονται από το ίδιο μέταλλο.

Ενδιαφέρον επίσης παρουσιάζει και η σύγκριση συμπλόκων του ίδιου μετάλλου και του ίδιου υποκαταστάτη παρασκευασμένων ή ανακρυσταλλωμένων σε διαφορετικούς διαλύτες.

Παρατηρήθηκε πως ανακρυστάλλωση ένωσης συναρμογής σε διαφορετικό σύστημα διαλυτών δίνει κρυσταλλική μορφή εντελώς διαφορετικής γεωμετρίας

γιατί στη σφαίρα σύνταξης συμμετέχουν και μόρια του εκάστοτε διαλύτη. Τα μόρια αυτά του διαλύτη λειτουργούν και εκείνα ως υποκαταστάτες.

Παρασκευή ή ανακρυστάλλωση ενώσεων σε ποικιλία διαλυτών ούτως ώστε να ληφθεί το εκάστοτε σύστημα μέταλλο-υποκαταστάτης σε μια σειρά από διαφορετικές γεωμετρίες και μελέτη των βιολογικών ιδιοτήτων του σε διάφορα υποστρώματα θα παρουσίαζε ιδιαίτερο ενδιαφέρον, δεδομένου ότι η δυνατότητα αυτής της διαφοροποίησης γεωμετρίας - μορφοποίησης δίνει ευελιξία στο σύστημα μέταλλο υποκαταστάτης να εφαρμόσει (με βάση το πρότυπο κλειδιού – κλειδαριάς) σε περισσότερα από ένα υποστρώματα και έτσι οι συνδυασμένες ιδιότητες μετάλλου και υποκαταστάτη να μπορούν να αξιοποιηθούν σε περισσότερες περιπτώσεις.

Διεξαγωγή πειραμάτων και μελέτη των αποτελεσμάτων για τα βιολογικά συστήματα και τις προϋποθέσεις που αυτό μπορεί να συμβεί θα έδινε πολύ χρήσιμες πληροφορίες τόσο για το συγκεκριμένο ερώτημα όσο και γενικότερα για την διαδικασία πρόσληψης ενώσεων-φαρμάκων από το εκάστοτε υπόστρωμα.

Ερωτήματα που αφορούν στον τρόπο που η ύλη αυτοοργανώνεται (self-assembled) και αλληλεπιδράσεις που οδηγούν σε αυτή την αυτοοργάνωση (όπως είναι λόγου χάρη το π-π stacking οι δεσμοί υδρογόνου και άλλα) παρουσιάζουν επίσης μεγάλο ενδιαφέρον και μπορούν να απαντηθούν με τη βοήθεια των κρυσταλλογραφικών αναλύσεων.

Δεν είναι λίγες οι φορές που τα κρυσταλλογραφικά αποτελέσματα μας εξέπληξαν φανερώνοντας δομές που δεν είχαν προβλεφθεί από εμάς.

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η 3-βενζουλο-4-υδρόξυ κουμαρίνη. Σε αυτό το μόριο παρατηρήθηκαν στην μοναδιαία κυψελίδα δύο διαφορετικά είδη μορίων A και B στα οποία οι δεσμοί της ίδιας ακριβώς φύσης (δηλαδή δεσμοί των ίδιων ατόμων στα ακριβώς ίδια σημεία του μορίου είχαν διαφορετικά μήκη και σχημάτιζαν διαφορετικές γωνίες μεταξύ τους). Τα μόρια αυτά σχημάτιζαν ανά είδος δύο αλυσίδες που συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου. Γιατί επελέγη αυτή η “διαρρύθμιση” στο εσωτερικό του κρυστάλλου? Μια

υπόθεση είναι ότι αυτή είναι η σταθερότερη δομή θερμοδυναμικά (δεδομένου ότι ο κρύσταλλος χτίστηκε πολύ αργά) Η φύση, ότι επιλέγει το επιλέγει χάριν σταθερότητας. Αυτή η διαφοροποίηση των μορίων έδωσε χωροταξικά την δυνατότητα στις αλυσίδες να βρεθούν ενδεχομένως σε συγκεκριμένες θέσεις ώστε να συνδεθούν μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου που προσδίδουν επιπλέον σταθερότητα στο σύστημα και χάριν αυτής «θυσιάστηκε» η τάση των ατόμων να σχηματίσουν δεσμούς της ίδιας ακριβώς φύσης με ακριβώς ίδια μήκη και ακριβώς ίδιες γωνίες όπως θα ήταν το αναμενόμενο. Οπότε ανακύπτουν ερωτήματα όπως γιατί αυτή είναι η σταθερότερη? Πόσο λιγότερο σταθερή θα ήταν μια δομή της ένωσης αυτής εάν όλα τα μόρια ήταν πανομοιότυπα όπως συμβαίνει σε όλες τις άλλες περιπτώσεις που εξετάστηκαν?

Ένα άλλο παράδειγμα είναι το πολυμερές $[Mn_2(L^-)_2]_n$ όπου L η N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη-2. Γιατί επελέγη αυτή η ασυνήθιστη δομή?

Ακόμη μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το πολυμερές της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με το $Ca(II)$ λόγω του ασυνήθιστου τρόπου σύνδεσης του υποκαταστάτη με το μεταλλικό ιόν μα κυρίως γιατί το μέταλλο δεν είναι στοιχείο μετάπτωσης αλλά μια αλκαλική γαία.

Κάθε τι αποτελεί κομμάτι του φυσικού κόσμου και σε αυτό ενέχονται οι νόμοι του οι οποίοι εκδηλώνονται κάθε φορά στα πλαίσια των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών του κάθε συστήματος (που είναι διαφορετικά από σύστημα σε σύστημα).

Η μελέτη αυτών των εκδηλώσεων του φυσικού κόσμου, των επί μέρους συστημάτων (που μπορεί να είναι βέβαια ένα μόριο, ένα μηχανικό σύστημα, κτλ) προσθέτει πληροφορίες που δείχνουν τον τρόπο με τον οποίο η φύση “δουλεύει”. Οι κρυσταλλογραφικές αναλύσεις δίνουν άμεσα πληροφορίες για το πώς η ύλη αυτοοργανώνεται ενώ θεωρητικοί υπολογισμοί δίνουν πολλές πληροφορίες σχετικά με την ενέργεια και τη σταθερότητα του συστήματος.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη μη αναμενόμενων αποτελεσμάτων. Τα αποτελέσματα αν είναι μη αναμενόμενα σημαίνει πως

κάτι δεν λαμβάνεται υπόψη και είναι και αυτό που καθορίζει εντέλει το αποτέλεσμα. Ο εντοπισμός αυτών των παραμέτρων είναι κάτι πολύ σημαντικό και αποτελούν (οι παράμετροι αυτές) επιπλέον χρήσιμες πληροφορίες για τον τρόπο που εκδηλώνονται οι φυσικοί νόμοι στο συγκεκριμένο σύστημα.

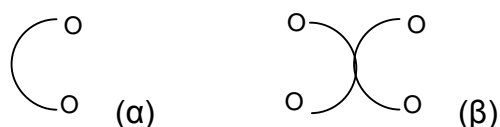
Αυτά τα ερωτήματα ίσως να φαίνονται θεωρητικά και η απάντησή τους να μην φαίνεται να έχει άμεσο αντίκτυπο στην ζωή μας, όπως κάποια άλλα που αφορούν λόγου χάρη την βιολογική δραστικότητα ή την αξιοποίηση μιας ένωσης ως υλικό ή ως καταλύτη. Είναι αλήθεια όμως, ότι κάθε φορά που απαντάται ένα θεωρητικό ερώτημα πλήθος άλλων πρακτικότερων προβλημάτων βρίσκουν τη λύση τους.

Κατά τις ανακρυσταλλώσεις που πραγματοποιήθηκαν, δείγματα της ίδιας ένωσης, ανάλογα με τον τρόπο ανακρυστάλλωσής τους πολλές φορές έδιναν κρυστάλλους με διαφορετική μορφή και σχήμα. Στην περίπτωση που η διαφορετική μορφή κρυστάλλου οφείλεται σε διαφορετική εσωτερική διάταξη των δομικών μονάδων της, δηλαδή σε διαφορετικούς τρόπους αυτοοργάνωσης των ίδιων μορίων τότε οι κρυσταλλογραφικές αναλύσεις μπορούν να παράσχουν πολύτιμες πληροφορίες για τις τους τρόπους με τους οποίους είναι δυνατόν να αυτοοργανωθούν τα κομμάτια αυτά της ύλης και τις αλληλεπιδράσεις τους.

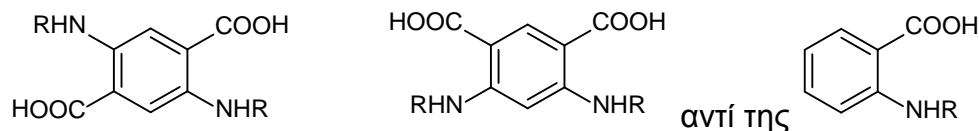
Μια άλλη παρατήρηση σχετικά με τη μορφή των κρυστάλλων ισχύει σε όλες τις περιπτώσεις οργανικών υποκαταστατών που ανακρυσταλλώθηκαν είναι ότι όλοι οι υποκαταστάτες με πολλούς φαινυλικούς δακτυλίους (τρεις ή περισσότερους) είχαν την τάση να σχηματίζουν συστάδες, να ενώνονται δηλαδή μεταξύ τους κάτι που δεν συμβαίνει στις ενώσεις με λιγότερους δακτυλίους. Αυτό είναι κάτι που σταθερά και επαναλαμβανόμενα παρατηρήθηκε σε όλες τις περιπτώσεις ενώσεων που ανακρυσταλλώθηκαν οπότε κάποια σταθερή αιτία θα πρέπει να το προκαλεί. Μελέτη των αλληλεπιδράσεων και δυνατοτήτων αυτοοργάνωσης που έχουν οι δομές αυτές ενδεχομένως να οδηγούσε σε ενδιαφέροντα συμπεράσματα.

Πέραν των υπερμοριακών δομών που παρασκευάστηκαν, σχηματίστηκαν και δύο διαφορετικές πολύ ενδιαφέρουσες πολυμερικές δομές όπου οι δομικές μονάδες της αλυσίδας συγκρατούνται αποκλειστικά με συμβατικούς δεσμούς. Ενδιαφέρον θα παρουσίαζε η παρασκευή και άλλων τέτοιων παρόμοιων μακρομορίων που δεν προτιμήθηκαν από τη φύση ως δομές στην περίπτωση άλλων μετάλλων με τους συγκεκριμένους υποκαταστάτες.

Πώς θα μπορούσαν να φτιαχτούν τέτοιες αλυσίδες στις οποίες θα συμμετέχουν και άλλα μέταλλα, πέραν των Mn, Ca στην περίπτωση των οποίων και στις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες η φύση έδειξε την τάση σχηματισμού υπερμοριακής αλυσίδας. Μια ιδέα θα ήταν να χρησιμοποιηθούν συμμετρικοί υποκαταστάτες όσον αφορά τις ομάδες σύνδεσης με τα μέταλλα. Οι υποκαταστάτες που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας ήταν της μορφής α

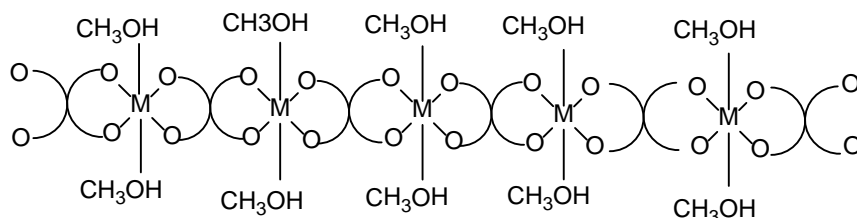


Τι θα γινόταν άραγε αν αντί του (α) χρησιμοποιούσαμε το (β)? Η προσπάθεια σχηματισμού ενός τέτοιου μορίου έχει από μόνη της τεράστια συνθετική αξία αφού αν όντως η υπόθεση επαληθευόταν τότε θα λάμβανε χώρα ανοικοδόμηση της ανθρακικής αλυσίδας κατά δύο αρωματικούς δακτυλίους στον ίδιο αριθμό βημάτων με τα οποία παρασκευάστηκαν οι υποκαταστάτες που εξετάστηκαν. Η ιδέα της σύνθεσης είναι σε πρώτη φάση η τήρηση των διαδικασιών σύνθεσης των υποκαταστατών ως έχουν με τη διαφορά ότι για κάθε 1 ισοδύναμο από το starting το οποίο προτείνεται να είναι της μορφής



θα προστίθενται διπλάσια ισοδύναμα από τις ενώσεις που αναφέρονται στις μεθόδους παρασκευής (αφού τώρα έχουν διπλασιαστεί οι δραστικές ομάδες) που θα αντιδράσουν με αυτές. Κατά τη σύμπλεξη με το μέταλλο ο

συμμετρικός υποκαταστάτης μπορεί να ενωθεί με δύο μέταλλα και να δώσει μια δομή που να μοιάζει με αυτή που φαίνεται στο σχήμα.



Εάν τα αποτελέσματα της προσπάθειας είναι θετικά τότε θα έχει σχηματιστεί μια μακρομοριακή αλυσίδα στην οποία οι δομικές μονάδες ενώνονται μεταξύ τους αποκλειστικά με συμβατικούς δεσμούς και επιπλέον διαθέτει μόρια μεθανόλης (ή άλλου διαλύτη) που με αντίστοιχη θερμική επεξεργασία όπως στην περίπτωση των MOFs που έχει περιγραφεί, ενδεχομένως να μπορούν να αποχωρήσουν και να σχηματιστούν έτσι caves που μπορεί να χρησιμοποιηθούν όπως και στην περίπτωση των MOFs είτε για προσρόφηση είτε για διαχωρισμό αερίων. Εάν η προσπάθεια αυτή ευοδωθεί, τότε θα παρουσίαζε ενδιαφέρον η συμπεριφορά, αποτελεσματικότητα και διαφοροποίηση τους από MOFs που έχουν σχηματιστεί από τα ίδια μέταλλα και παρόμοιους υποκαταστάτες όσον αφορά τη χρήση τους για προσρόφηση και διαχωρισμό αερίων επίσης.

Προσπάθεια δημιουργίας αλυσίδων με δύο είδη μετάλλου αντί του ενός θα παρουσίαζε ενδιαφέρον, είτε χρησιμοποιώντας τους συμμετρικούς υποκαταστάτες είτε τους υποκαταστάτες που παρήχθησαν στην παρούσα διατριβή. Αυτό θα άνοιγε ένα τεράστιο κεφάλαιο πειραμάτων και έρευνας όσον αφορά την επιλογή κατάλληλων ζευγών μετάλλων όπως επίσης και τις βέλτιστες συνθήκες (θερμοκρασία, συγκεντρώσεις, διαλύτης) για να προκύψει κάποιο θετικό αποτέλεσμα. Κατάλληλη επιλογή μετάλλων ως επί τω πλείστον σημαίνει επιλογή μετάλλων ανάλογα με τις γεωμετρίες συμπλόκων που προτιμούν να δίνουν και επίσης με όχι πολύ διαφορετικές ταχύτητες

αντίδρασης με τον υποκαταστάτη ώστε να συνδεθούν και οι δύο σε μια αλυσίδα με αυτόν. Διαφορετικά μπορεί να αντιδράσει ο ένας με μεγάλη ταχύτητα και εκείνος που αντιδρά με πολύ μικρότερη να μην εμφανιστεί τελικά επάνω στην αλυσίδα. Επί πλέον, μέταλλα που δίνουν όχι πολύ διαφορετικές γεωμετρίες συμπλόκων είναι πιο εύκολο να συνυπάρξουν στην ίδια αλυσίδα. Αυτό προϋποθέτει βέβαια την κρυσταλλογραφική ανάλυση του κάθε ενός μετάλλου με τον υποκαταστάτη ώστε να φανεί η γεωμετρία του συμπλόκου. Από την στιγμή που γίνει και έχει θετικά αποτελέσματα ένα τέτοιο πείραμα θα μπορούσαν να γίνουν περαιτέρω κινήσεις ώστε να φανεί αν και κατά πόσο μπορεί να επηρεαστεί η συχνότητα εμφάνισης του κάθε μετάλλου στην αλυσίδα. Η πρώτη σκέψη είναι να ληφθεί υπόψη η ταχύτητα αντίδρασης του κάθε μετάλλου με τον υποκαταστάτη και να ρυθμιστούν ανάλογα οι συγκεντρώσεις των μεταλλικών αλάτων στο διάλυμα όπως και η θερμοκρασία. Υπάρχουν πολλές δυνατότητες να μεταβληθούν οι συνθήκες για το ίδιο ζεύγος μετάλλων όπως επίσης υπάρχουν και πολλοί συνδυασμοί μετάλλων που θα μπορούσαν να επιλεγούν και να εξεταστούν σε πλήθος πειραματικών συνθηκών.

Όλα αυτά είναι απλώς σκέψεις και ιδέες βασισμένες οι περισσότερες σε παρατηρήσεις και αποτελέσματα. Το αν θα προκύψουν τα επιθυμητά αποτελέσματα θα το δείξουν οι πειραματικές διαδικασίες που θα γίνουν για το σκοπό αυτό.

Εξάλλου, το πείραμα είναι αυτό στο οποίο πάντα καταφεύγουμε για να μας επιβεβαιώσει ή να μας ξαφνιάσει και να μας διδάξει, ανοίγοντας νέους δρόμους για έρευνα στηριγμένους επάνω σε αποτελέσματα και παρατηρήσεις που δεν είχαν προβλεφθεί θεωρητικά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 15

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. J.W.Steed, D.R.Turner, K.J.Wallace , Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry, John Wiley & Sons, Ltd, Copyright 2007
- [2]. Jean Marie Lehn, Supramolecular chemistry, concepts and perspectives, VCH, Copyright 1995.
- [3]. Jean- Marie Lehn, Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 1988, 27, 89
- [4]. Crystal engineering, a Textbook, Gautam R Desiraju, Jagadese J Vittal, Arunachalam Ramanan, IISc Press, World Scientific; Copyright 2012.
- [5]. Andreas Winter, Ulrich. Schubert, Synthesis and characterizations of metallo-supramolecular polymers, Chem. Soc. Rev.2016.45. 5311-5357
- [6]. (a) C.P.Paradeep, S.K.Das, Coord. Chem. Rev.257 (2013) 1699;
(b) L.Quin, J. Zheng, S.-L.Xiao, X.-H. Zheng, G.-H.Cui, Inorg. Chem. Commun. 34 (2013) 71
- [7]. (a) J.-S. Shen, D.-H.Li, Y.-B.Ruan, S.-Y.Xu, T. Yu, H.-W. Zhang, Y.-B. Jiang, Luminescence 27 (2012) 317;
(b)S. Shinoda, Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 1825
- [8]. (a) C.D.Nicola, Y.Y.Karabach, A.M.Kirillov, M.Monari, L.Pandolfo, C.Pettinari, A.J.L.Pombeiro, Inorg.Chem.46 (2007) 221;
(b) J.Bos, W.R. Browne, A.J.M. Driessen, G.Roelfes, J. Am. Chem. Soc. 137 (2015) 9796
- [9]. (a) H. Wang, B.-W.Wang, Y.Bian, S.Gao, J.Jiang, Coord. Chem. Rev. 306 (2016) 195;
(b) S.Biswas, C.J.Gomez-Garcia, J.M.Clemente-Juan, S.Benmansour, A.Ghosh, Inorg.Chem.53 (2014)2441

- [10]. (a) J.Lu, C.Perez-Krap, M.Suyetin,N.H.Alsmail, Y.Yan, S.Yang, W. Lewis, E.Biochoutskaia, C.C.Tang, A.j.Blake, R.Cao, M.Schroder, J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 12828;
- (b) S.Roy. A. Chakraborty, T.K. Maji, Coord.Chem. Rev. 273-274 (2014) 139
- [11]. (a) J.W.Shin, S.R. Rowthu, M.Y.Hyun, Y.J. Song, C. Kim, B.G. Kim, K.S. Min, Dalton Trans. 40 (2011) 5762
- (b) M. Sadakiyo, T. Yamada; K. Honda, H. Matsui, H. Kitagawa, J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 7701.
- [12]. (a) B. Chand, U. Ray, G. Mostafa, T.-H. Lu, C. Shinha, Polyhedron 23 (2004) 1669;
- (b) K. S. Min, M. P. Suh, Eur. J. Inorg. Chem. (2001) 449;
- (c) D. Bose, J. Banerjee, S.H. Rahaman, G. Mostafa, H.-K. Fun, R. D. B, Walsh, M.J. Zaworotko, B.K. Ghosh, Polyhedron 23 (2004) 2045.
- [13]. Jong Won Shin, Dae-Woong Kim, Dohyum Moon; Syntheses and characterization of various supramolecular compounds from the self-assembly of nickel (II) hexaaza macrocyclic complex with carboxylic and derivatives; Polyhedron 105 (2016) 62-70
- [14]. Hyo Sung, Jung Pill, Jacks, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 2008-2012.
- [15]. Deddas Ray and P.K. Bharadway, A Coumarin-Derived Fluorescence Probe Selective for Magnesium, 2252 Inorganic Chemistry, Vol. 47, No7, 2008
- [16]. Science 2002/295,2418, Ordering of metal and ligand in Coordination Entities
- [17]. Joan Ribas Gispert: Coordination Chemistry, Willey- VCH, 2008
- [18]. Εργαστήριο Μικροβιολογίας, Τμήματος Βιολογίας ΕΚΠΑ.
- [19]. Philip D. Fraser Stoddart J, Self assembly in Natural and Unnatural Systems, Angw, Chem, Int. Ed. 1996,35,1154
- [20]. George M. Whitesides: Interface focus review, Royal Society, 2015.

- [21]. Love JC, Estroff LA, Kriebel JK, Nuzzo RG, Whitesides GM, 2005, Self assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology, Chem. Rev. 105, 1103-1169
- [22]. Bioinspiration: Something for everyone, G.M. Whitesides, Interface focus 5: 20150031
- [23]. Murray, Mendez, Brown, *The Natural Coumarins: Occurrence, Chemistry and Biochemistry*, Wiley: New York, 1982.
- [24]. Hepworth, In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 3; A. Katritzky, C. W. Rees, A.J. Boulton, A. McKillop, Eds.; Pergamon Press: Oxford, 1984, Chap. 2.24, 799.
- [25]. O'Kennedy, Thornes, *Coumarins: Biology Applications and Mode of Action; Wiley, Chichester, 1997.*
- [26]. J. Grover, S.M. Jachak, RSC Adv., 5 (2015) 38892.
- [27]. K.C. Fylaktakidou, D.J. Hadjipavlou-Litina, K. Litinas, D. Nicolaides, Curr.Pharm. Des. 10 (2004) 3813.
- [28]. M. Curini, F. Epifano, F. Maltese, M.C. Marcotullio, S.P. Gonzales, J.C. Rodriguez, Aust. J. Chem. 56 (2003) 59
- [29]. Saeed Emami , Sakineh Dadashpour ,European Journal of Medicinal Chemistry 102 (2015) 611-630
- [30]. I. Kostova, S. Bhatia, P. Grigorov, S. Balkansky, V. S. Parmar, A. K. Prasad, L. Saso Curr. Med. Chem. 18 (2011) 3929–3951
- [31]. J.-C. Jung, Y.-J. Jung, O. S. Park, Synth. Commun., 31 (2001), 1195.
- [32]. F. Pérez-Cruz , S. Serra , G. Delogu, M. Lapier, J. D. Maya d, C. Olea-Azar, L. Santana b, E. Uriarte **3 Aug 13**
Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters 22 (2012) 5569–5573
- [33]. C. Mitsos, A. Zografos, O. Igglessi-Markopoulou, Heterocycles 51 (1999) 1543.
- [34]. F. Borges, F. Roleira, N. Milhazes, L. Santana and E. Uriarte, Curr.

- Med. Chem., 12 (2005) 887–916
- [35]. S. Serra , A. Chicca , G. Delogu, S. Vázquez-Rodríguez , L. Santana, E. Uriarte, L. Casu, J. Gertsch **3 Aug. 13**
- Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters 22 (2012) 5791
- [36]. I. Kostova, Med. Chem. 6 (2006) 365.
- [37]. V.S. Nair, K.S. Hagen, Inorg. Chem. 31 (1992) 4048
- [38]. Murray, R. D. H.; Mendez, J.; Brown, S. A. The natural Coumarins: Occurrence, Chemistry and Biochemistry; Willey & Sons: New York, 1982.
- [39]. Naser- Hijazi, B.; Stolze, B.; Zanker, K. S. Second Peoceedings of the International Society of Coumarim Investigators; Springer:Berlin, 1994.
- [40]. G. Signore, R. Nifosi, L. Albertazzi, B. Storti, R. Bizzarri, J. Amer. Chem.Soc., 132 (2010) 1276.
- [41]. Carboni, S.; Malaguzzi, V.; Marzili, A., Tetrahedron Lett. 1964,5,2783-2785
- [42]. A. Nocentini, F. Carta, M. Ceruso, G. Bartolucci, C.T. Supuran [Bioorganic & Medicinal Chemistry 22 \(2015\) 432–439](#)
- [43]. Li Qiang Yan, Zhi Neng Kong, Yong Xia and Zheng Jian Qi*
New J. Chem.,40 (2016) 7061.
- [44]. S. Sandhu, Y. Bansal, O. Silakari, G. Bansal Bioorganic & Medicinal Chemistry 22 (2014) 3806.
- [45]. P. Singh , A. Anand , V. Kumar Eur. J. Med. Chem. 85 (2014) 758–777
27 Mai 16
- [46]. F. Pérez-Cruz, S. Vazquez-Rodriguez, M. J. Matos, A. Herrera-Morales F. A. Villamena, A. Das, B. Gopalakrishnan,§ C. Olea-Azar, L. Santana, E. Uriarte J. Med. Chem. 56 (2013) 6136–6145 **13 Mar 15**
- [47]. Severine Robert, Carine Betrolla, Bernard Masereel, Jean-Michel-Dogne and Lionel Pochet; Novel 3- Carboxamide-Coumarins as Potent and Selective FXIIa Inhibitors; *J. Med. Chem.* 2008, 51, 3077-3080

- [48]. J. J. Wilson, S. J. Lippard *J. Med. Chem.* 55 (2012) 5326.
- [49]. M. Sechi, A. Bacchi, M. Carcelli, C. Compari, E. Duce, E. Ficicaro, D. Rogolino, P. Gates, M. Derudas, L.Q.Al-Mawsawi, N. Neamati *J. Med. Chem.* 49 (2006) 4248
- [50]. F. Carlos de Alcantara, V. Ferrazini Lozano, A. S. Vale Velosa, M. R. Machado dos Santos, R. M. Silva Pereira, *Polyhedron* 101 (2015) 165–170.
- [51]. E. Budzisz, B. K. Keppler, G. Giester, M. Wozniczka, A. Kufelnicki, B. Nawrot, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 4412. [Pd](#)
- [52]. A. Bekhradnia, E. Domehri, M. Khosravi, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 152 (2016) 18–22
- [53] Maresca a.; Temperini C.; Vu h.; Pham N. B.; Poulsen S.; Scozzafava A.; Quinn R. J.; Supuran C. T. Non-Zinc Mediated Inhibition of Carbonic Anhydrases: Coumarins Are a New Class of Suicide Inhibitors., *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 3057-3062.
- [54]. Nolan, K.A.; Doncaster, J.R.; Dunstan, M. S.; Scott, K. A.; Frenkel, A. D.; Siegel, D.; Ross, D.; Barnes, J.; Levy, C.; Leys, D.; Whitehead, R. C.; Stsattford, I.J.; Bryce, R. A. Synthesis and biological evaluation of coumarin-based inhibitors of NAD(P)H: quinone oxidoreductase-1 (NQO1)., *J. Med. Chem.*, 2009, 52, 8142-7156.
- [55]. Nolan, K. A.; Zhao, H.; Faulder, P.F.; Frenkel, A.D.; Timson, D. J.; Siegel, D.; Ross, D.; Burke, T. R. Jr.; Stratford, I.J.; Bryce, R.A. Coumarin-based inhibitors of human NAD(P)H: quinone oxireductase-1. Identification, structure- activity, off-target effects and in vitro human pancreatic cancer toxicity. *J. Med Chem.* 2007, 50, 6316-6325.
- [56]. Scypinski, S.; Drake, J.M.; *Photophysics of Coumarin Inclusion Complexes with Cyclodextrin. Evidence for Normal and Inverted Complex Formation. J. Phys. Chem.* 1985, 89, 2432-2435.
- [57]. M. Malecka, E. Budzisz *CrystEngComm*, 16 (2014) 6654

- [58]. A. Saeed, S. Ashraf , U. Florke, **Z. Y. Delgado Espinoza** , M. F. Erben, H. Perez *Journal of Molecular Structure* 1111 (2016) 76.
- [59]. Garg, R.; Gupta, S.P.; Gao, H.; Babu, M. S.; Debnath, A.K.; Hansch, C. Comparatative Quantitative Structure-Activity Relationship studies on Anti-HIV drugs. *Chem. Rev.* 1999, 99, 3525-3602.
- [60]. National Toxicology Program. Toxicology and carcinogenesis studies of coumarin (CAS No. 91-64-5) in F344/N rats and B6C3F1 mice. Technical Report NTP TR 422. Research Triangle Park, CA:US Department of Health and Human Services; 1992. NIH Publication NO. 92-3153.
- [61]. McKee, T. C.; Fuller, R. W.; Covington, C. D.; Cardellina, j. h.; Gulakowski, R.J.; Krepps, B. L.; McMahon, J.B.; Boyd, M. R. *J. Nat. Prod.* 1996, 59, 754.
- [62]. Ito, C.; Itoigawa, M.; Katsuno, S.; Omura, M.; Tokuda, H.; Nishino, H.; Furukawa, H. *J. Nat. Prod.* 2000, 63, 1218.
- [63]. Singer, L.A.; Kong, N.P.J. *Am. Chem. Soc.* 1966, 88, 5213
- [64]. Guilet, D.; Seraphin, D.; Rondeau, D.; Richomme, P.; Bruneton, *J. Phytochemistry* 2001, 58, 571
- [65]. Chatterjee, A.; Das, P. C.; Joshi, P.C.; Madsal, S. *J. Indian Chem. Soc.* 1994, 71, 475
- [66]. Cai, J.-N.; Basnet, P.; Wang, Z.-T.; Komatsu, K.; Xu, L.-S.; Tani, T. *J. Nat. Prod.* 2000, 63, 485
- [67]. Tiew, P.; Puntumchai, A.; Kokpol, U.; Chavasiri, W. *Phytochemistry* 2002, 60, 773.
- [68]. Mulholland, D. A.; Kotsos, M.; Mahomed, H.A.; Koorbanally, N.A.; Randrianarivelojosia, M.; Quarles van Ufford, L.; Van der Berg, A.J.J. *Phytochemistry* 2002, 61, 919
- [69]. Harper, S. *J. Chem. Soc.* 1942, 181.
- [70]. Subba Rao, N. V.; Seshadri, T. R. *Proc. Ind. Acad. Sci.* 1946, 24, 465

- [71]. Murti, V. V. S.; Subba Rao, N. V.; Seshadri, T. R. *Proc. Ind. Acad. Sci.* 1948, 26, 41.
- [72]. Saidkhodzhaev, A. I.; Kushmuradov, A. Y.; Malikov, V. M. *Khim. Prir. Soedin.* 1980, 6, 716
- [73]. Sardari, S. Ph.D. Thesis, University of Alberta, Edmonton, Canada, 1998; pp 35-48.
- [74]. Dutton, C. J.; Sutcliffe, J.; Yang, B. PCT int. Appl., WO 9405649, 1994; Chem. Abstr. 1994, 121, 57334h.
- [75]. Lee, B. H.; Clothier, M. F.; Dutton, F. E.; Conder, G. A.; Johnson, S.S. *Bioorg. & Med. Chem. Lett.* 1998, 8, 3317.
- [76]. Von Pechmann, H.; Neue Bildungsweise der Cumarine. Synthese des Daphnetins. *I. Chem. Ber.* 1884, 17, 929.
- [77]. Sethna, S. M.; Shah, N. M.; Shah, R. C., *J. Chem. Soc.*, 1938, 228.
- [78]. Potdar, M.K.; Mohile, S.S.; Salunkhe, M.M., *Tetrahedron Lett.*, 2001, 42, 9285.
- [79]. Bose, D.S.; Rudradas, A.P.; Babu, M.H., *Tetrahedron Lett.*, 2002, 43, 9195.
- [80]. Sun, W.-C.; Gee, K.R.; Haugland, R.P., *Bioorg. & Med. Chem. Lett.*, 1998, 8, 3107.
- [81]. Zahradnik, M. The Production and Application of Fluoroecent Brightening Agents; Wiley & Sons, 1992; b) Hesse, S.; Kirsch, G. A rapid access to coumarin derivatives using Vilsmeier-Haack and Suzuki cross-coupling reactions, *Tetrahedron Lett.* 2002, 43, 1213-1215.
- [82]. Yavari, I.; Hekmat-Shoar, R.; Zonouzi, A., *Tetrahedron Lett.*, 1998, 39, 2391
- [83]. Catellani, M.; Chiusoli, G. P.; Fagnola, M. C.; Solari, G. *Tetrahedron Lett.* 1994, 35, 5923.
- [84]. Jung, J.-C.; Kim, J.-C.; Park, O.-S. *Synth. Commun.* 1999, 29, 3587.

- [85]. von Pechmann, H.; Duisberg, C. *Chem. Ber.* 1884, 17,929.
- [86]. Valenti, P.; Rampa, A.; Budriesi, R.; Bisi, A.; Chiarini, A. *Bioorg. & Med. Chem. Lett.* 1008, 6, 803.
- [87]. Rodriguez, I.; Iborra, S.; Rey, F.; Corma, A. *Applied Catalysis a: General* 2000, 194-195, 241.
- [88]. Clerici, A.; Porta, O., *Synthesis*, 1993, 99
- [89]. Jung, J.-C.; Jung, Y.-J; Park, O.-S., *Synth. Commun.*, 2001, 31, 1195.
- [90]. Quibell, M. *PCT Int. Appl.* 2002, WO 2002-GB190 20020117, pp 135.
- [91]. Watson, B. T.; Chistiansen, G. E. *Tetrahedron Lett.* 1998, 39, 6087.
- [92]. *Chemistry of carbon compounds edited by EHRODD, IV_B Heterocyclic compounds*, pp 869, 870.
- [93]. Garcia, M.; Kano, M. H. C.; Vieira, D. M.; Do Nascimento, M. C.; Mors, W. B., *Phytochemistry*, 1986, 25, 2425.
- [94]. Neelakantan, S.; Raman, P.V.; Tinabaye, A., *Indian J. Chem.*, 1982, 21B, 256.
- [95]. Mathur, K.B.L.; Sawhnev, K. N., *Indian J. Chem.*, 1976, 14B, 518.
- [96]. Barton, D. H. R.; Donnelly, D. M. X.; Finet, J.P.; Stenson, P.H., *Tetrahedron*, 1988, 44. 6387.
- [97]. Barton, D.H.R.; Bhatnagar, N.Y.; Finet, J.P.; Motherwell, W.B., *Tetrahedron*, 1986, 42, 3111
- [98]. Barton, D. H. R.; Donnelly, D. M. X.; Finet, J.P.; Guiry, P.J., *Tetrahedron Lett*, 1989, 30, 1539.
- [99]. Catellani, M.; Chiusoli, G. P.; Fagnola M. C.; Solari, G. *Tetrahedron Lett.* 1994, 35, 5923
- [100]. Kalidin, A.V.; da Silva, A.J.M.;Lopes, C.C.;Lopes, R. S. C.; Snieckus, V. *Tetrahedron Lett.* 1998, 39, 4995
- [101]. Liu, Y.; Kurth, M.J. *J. Org. Chem.* 2002, 67, 2082.

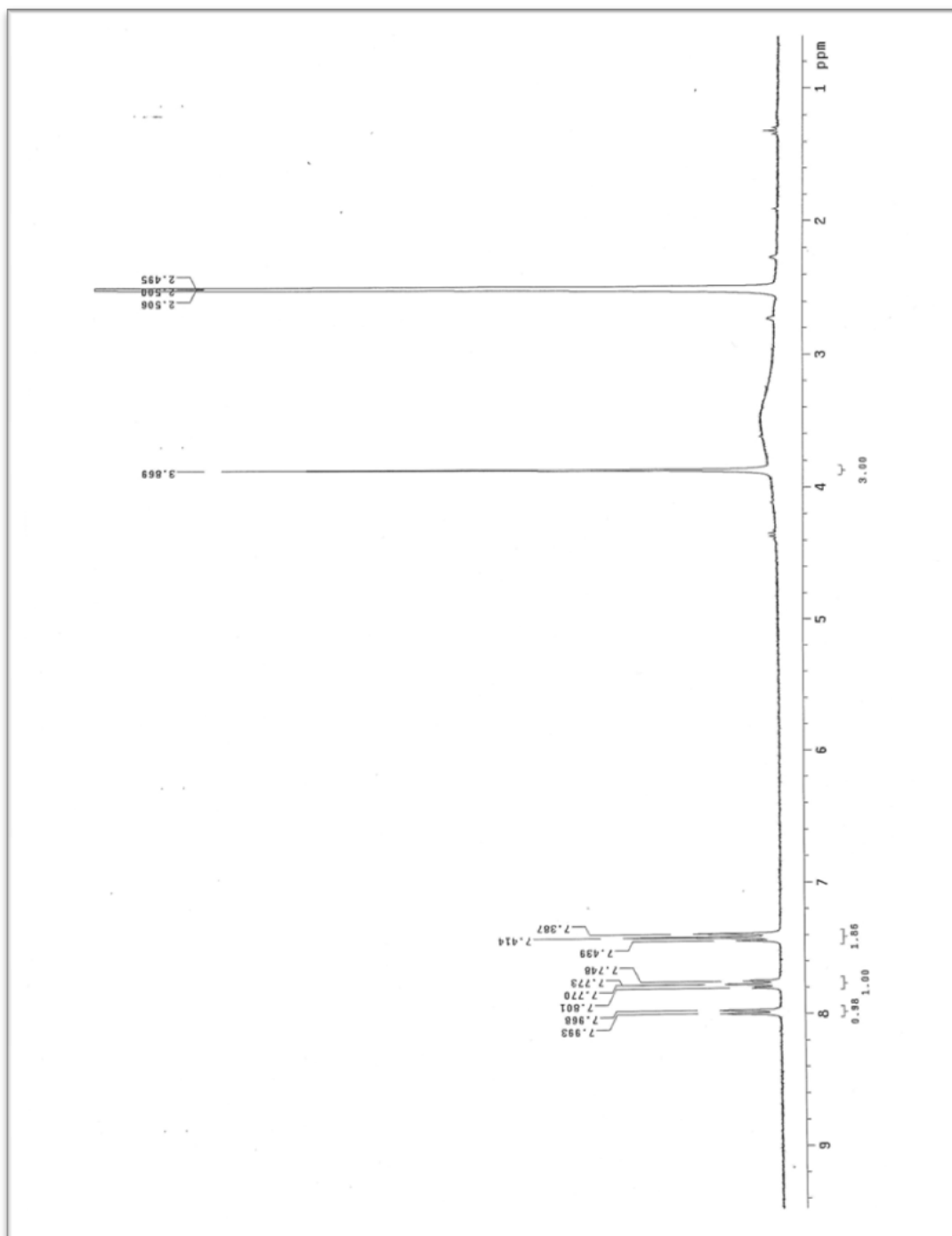
- [102]. J. Jampilek, R. Musiol, M. Pesco, K. Kralova, M. Vejsova, J. Carrol, A. Coffey, J. Finster, D. Tabak, H. Niedbala, V. Kozik, J. Polanski, J. Csollei, J. Dohnal, *Molecules* **2009**, 14, 1145-1159
- [103]. S. Yoshizaki, K. Tanimura, S. Tamada, Y. Yabuuchi, K. Nakagawa, *J. Med. Chem.* **2009**, 14, 1145-1159
- [104]. J.J. Kulagowski, R. Baker, N. R. Curtis, I.M. Mawer, A.M. Moseley, M. P. Ridgill, M. Rowley, I. Stansfield, P. D. Leeson, *J. Med. Chem.* **1994**, 37, 1402-1405.
- [105]. A. G. Chapman, N. Durmuller, B. L. Harrison, B. M. Baron, N. Parvez, B. S. Meldrum, *Eur. J. Pharmacol.* **1995**, 274, 83-88.
- [106]. H. Hayashi, Y. Miwa, S. Ichikawa, N. Yoda, I. Miki, A. Ishii, M. Kono, T. Yasuzawa, F. Suzuki, *J. Med. Chem.* **1993**, 36, 617-626.
- [107]. M. Abass, B.B. Mostafa, *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, 13, 6133-6144
- [108]. J. Reisch, G.M. Kamal, B. Gunaherath, *Monats. Chem.* **1988**, 119, 1169-1178.
- [109]. I.A. Bessonova, D. Batsuren, N.D. Abdullaev, S.Yu. Yunusov, *Chem. Nat. Prod.* **1983**, 19, 117-118
- [110]. V.I. Akhmedzhanova, I.A. Bessonova, S.Yu. Yunusov, *Chem. Nat. Prod.* **1985**, 21, 782-783.
- [111]. Hong-Ke Liu and Peter J. Sadler; Metal Complexes as DNA Intercalators; *American Chemical Society*, 2011, 44(5), pp 349-359
- [112]. C.A. Metcalf, W.C. Shakespeare, T.K. Sawyer, Y. Wang, R. Bohacek, R. Sundaramoorthi, Patent 6713462, No 10177500, 2004.
- [113]. H. Kawamata, K. Nakashiro, D. Uchida, S. Hino, F. Omotehara, H. Yoshida, M. Sato, *Br. J. Cancer* 1998, 77, 71-78.
- [114]. D. Uchida, T. Onoue, N. Begum, N. Kuribayashi, Y. Tomizuka, T. Tamatani, H. Nagai, Y. Miyamoto, *Molecular cancer* 2009, 8:62, 11p.
- [115]. N. M. Sukhova, T. V. Lapina, M. Y. Lidak, *Chem. Heterocycl. Comp.* 1984, 19, 1207.

- [116]. F. Clemence, O. Le Martret, J. Collard, *J. Heterocyclic Chem.* 1984, 21, 1345.
- [117]. F. Clemence, O. Le Martret, F. Delevallee, J. Benzoni, A. Jouanen, S. Jouquey, M. Mouren, R. Deraedt, *J. Med. Chem.* 1988, 31, 1453
- [118]. J. Segawa, K. Kazuno, M. Matsuoka, I. Amimoto, M. Ozaki, M. Matsuda, Y. Tomii, M. Kitano, M. Kise, *Chem. Pharm. Bull.* 1995, 43, 1238.
- [119]. Δ.Δ Χρήστος Μήτσος, 2001 ΕΜΠ, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Οργανικής Χημείας, “Μελέτη σύνθεσης β-δικαρβονυλο και β',β-τρικαρβονυλο ετεροκυκλικών παραγώγων με βιολογική δράση”.
- [120]. Lamprini Zikou, Giorgos Athanasellis, Anastasia Detsi, Alexandros Zografos, Christos Mitsos, and Olga Igglessi-Markopoulou; A Novel Short-Step Synthesis of Functionalized 4-Hydroxy-2-quinolones Using a 1-Hydroxybenzotriazole Methodology, *Bull. Chem Soc. Jpn.*, 77. 1505-1508 (2004).
- [121]. Valentina Stefanou, Dimitris Matiadis, Georgia Melagraki, Antreas Afantitis, Giorgos Athanasellis, Olga Igglessi-Markopoulou, Vickie McKee and John Markopoulos; Functionalized 4-Hydroxy Coumarins: Novel Synthesis, Crystal Structure and DFT calculations; *Molecules* 2011, 16, 384-402.
- [122]. Dreizler, R.; Gross, E. Density Functional Theory (Plenum Press, New York, 1995).
- [123]. Koch, W.; Holthausen, M.C.; A Chemist's Guide to Density Functional Theory (Wiley- VCH, Weinheim, ed. 2, 2002).
- [124]. Richard M. Martin, Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods, Cambridge University Press, 2004.
- [125]. Scholkopf, B.K. Tsuda and J.P. Vert: Kernel Methods in Computational Biology, MIT Press, Cambridge, MA, 2004
- [126]. C. Helma (ed), Predictive Toxicology, CRC, 2005.
- [127]. John McMurry, Οργανική Χημεία, Τόμος Ι, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, 1998.

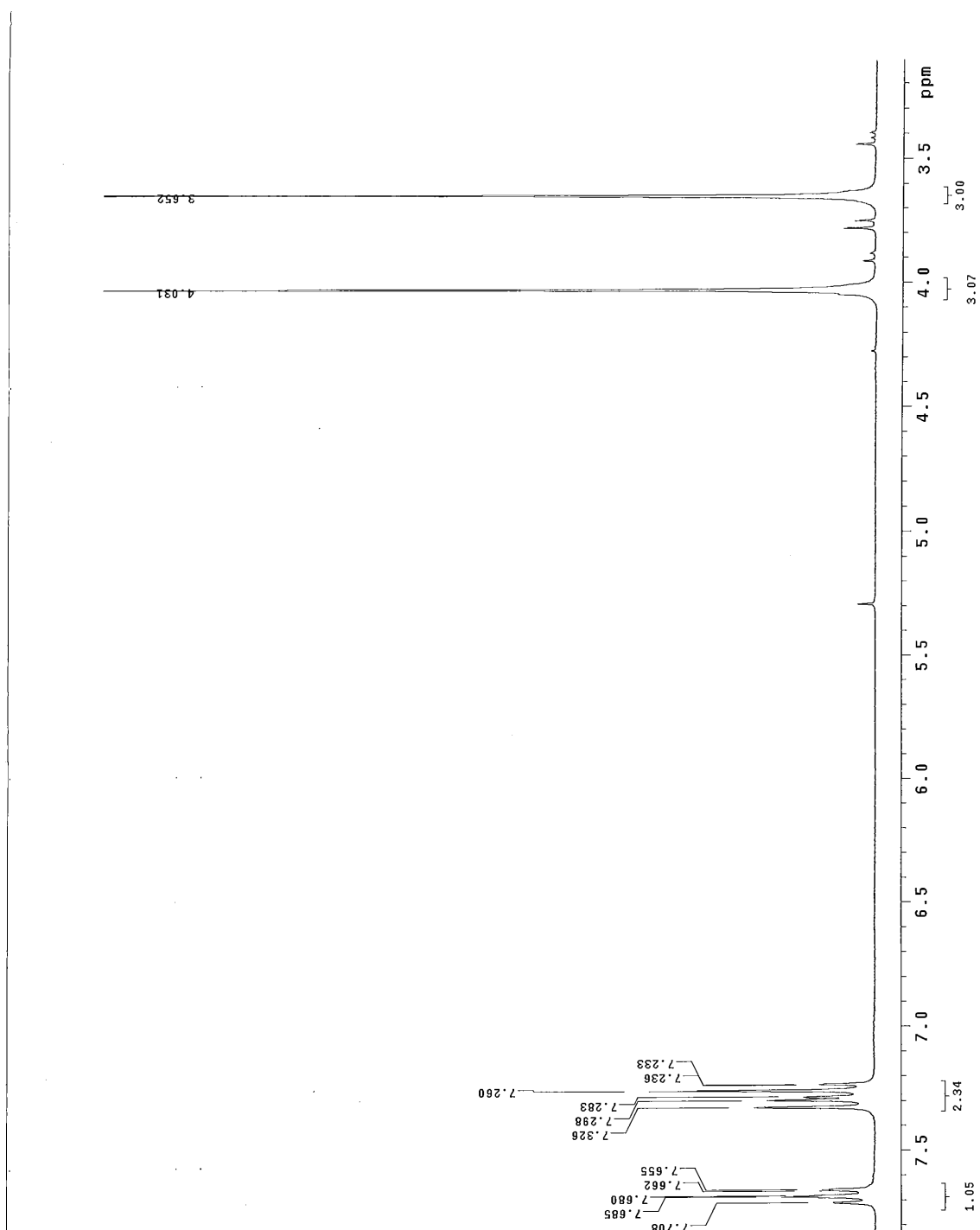
[128]. Samantha K. Sommer, Lev N. Zakharov and Michael D. Pluth;
American Chemical Society, 2015, 54 (4), 1912-1918.

[129]. Dimitris Matiadis; Valentina Stefanou ; Giorgos Athanasellis; Stylianos
Hamilakis; Vickie McKee; Olga Igglessi-Markopoulou; John
Markopoulos.;Synthesis, X-ray crystallographic study, and biological
evaluation of coumarin and quinolinone carboxamides as anticancer agents;
Monatsh Chem (2013) 144:1063–1069

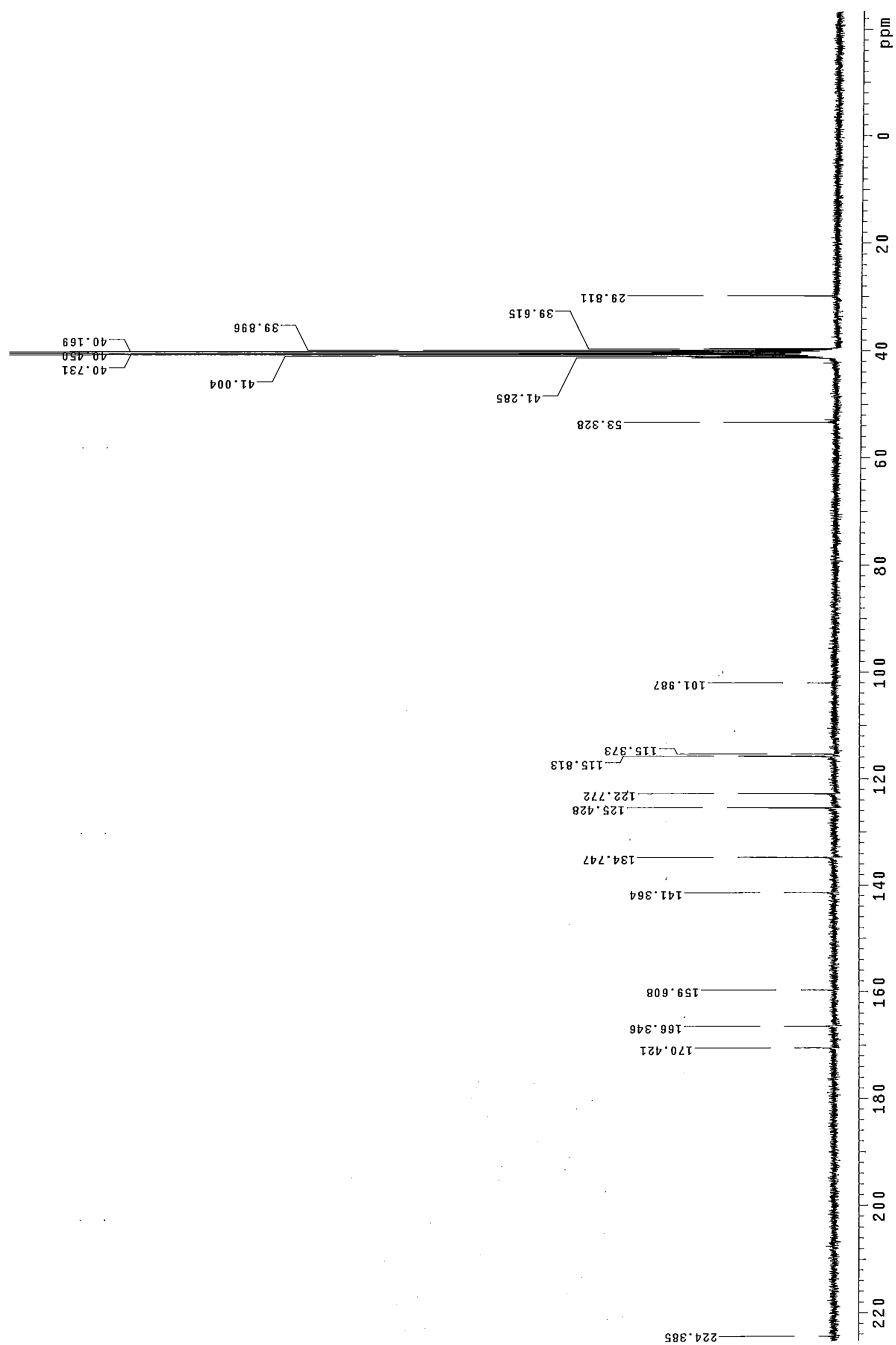
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1



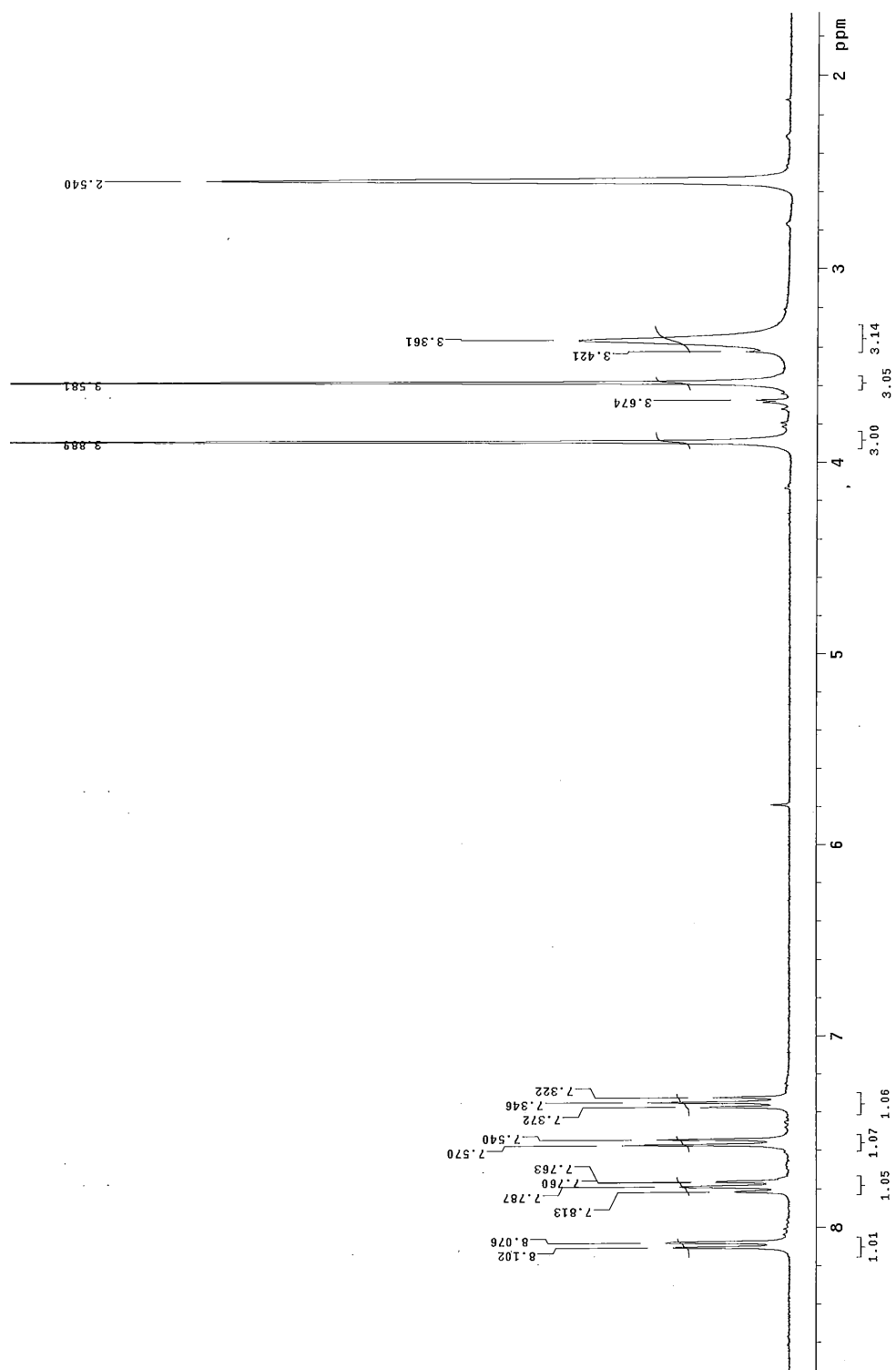
¹H – NMR της 3-καρβομεθοξυ -4- υδρόξυ κουμαρίνης (**14**) σε DMSO



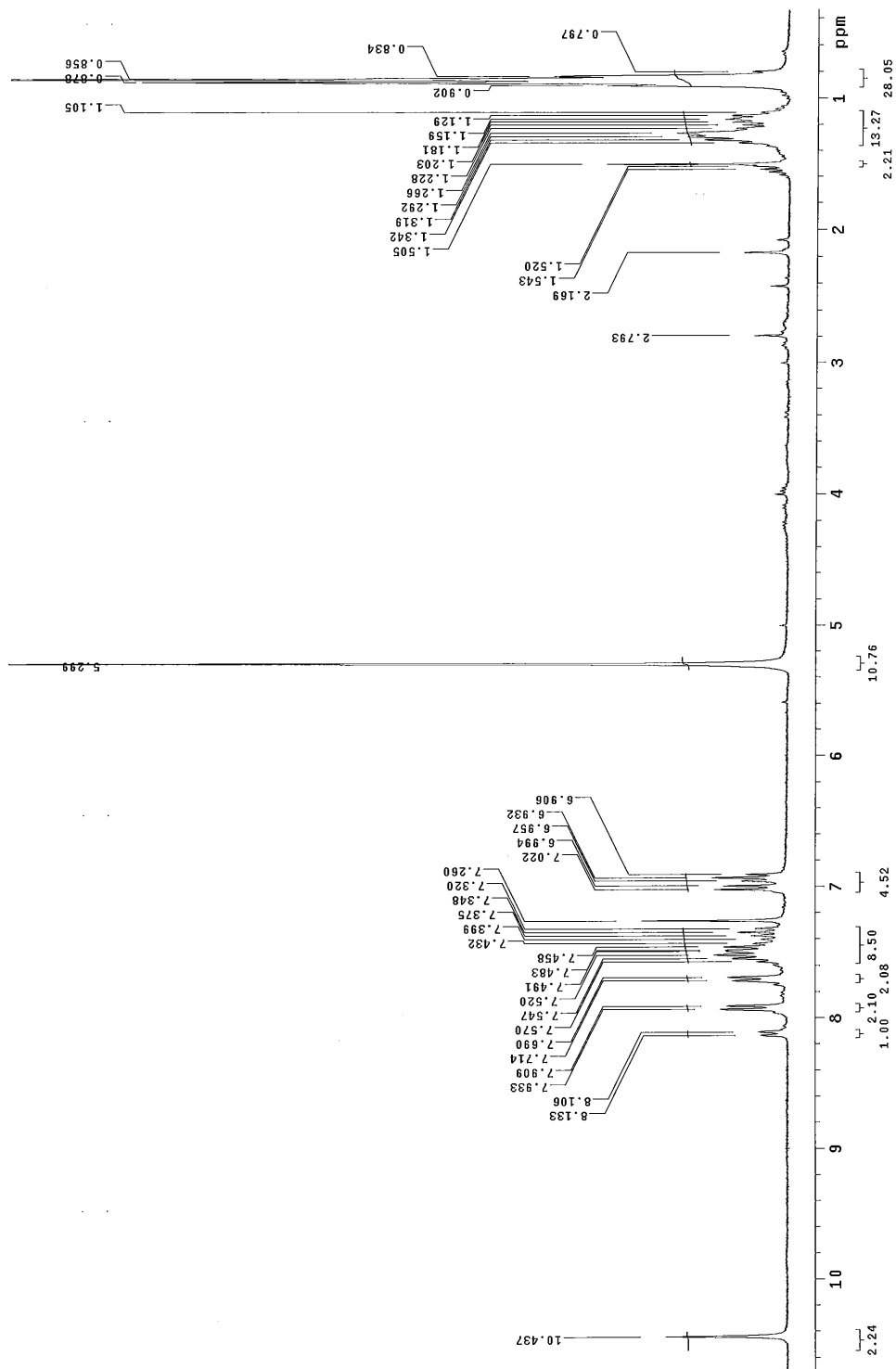
^1H – NMR της N-μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινονη-2 (**27**) σε CDCl_3



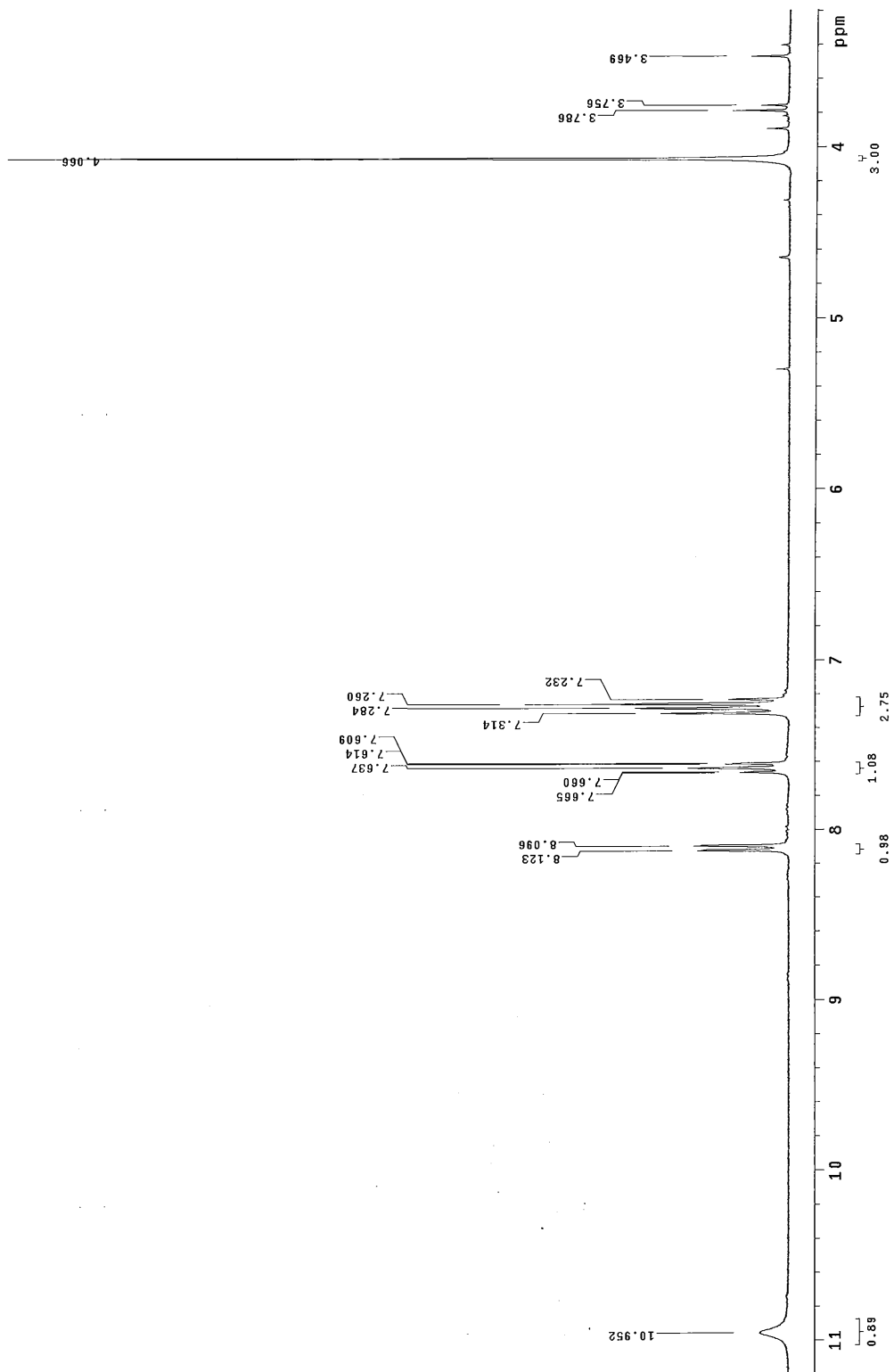
¹³C-NMR της N-μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (27) σε DMSO



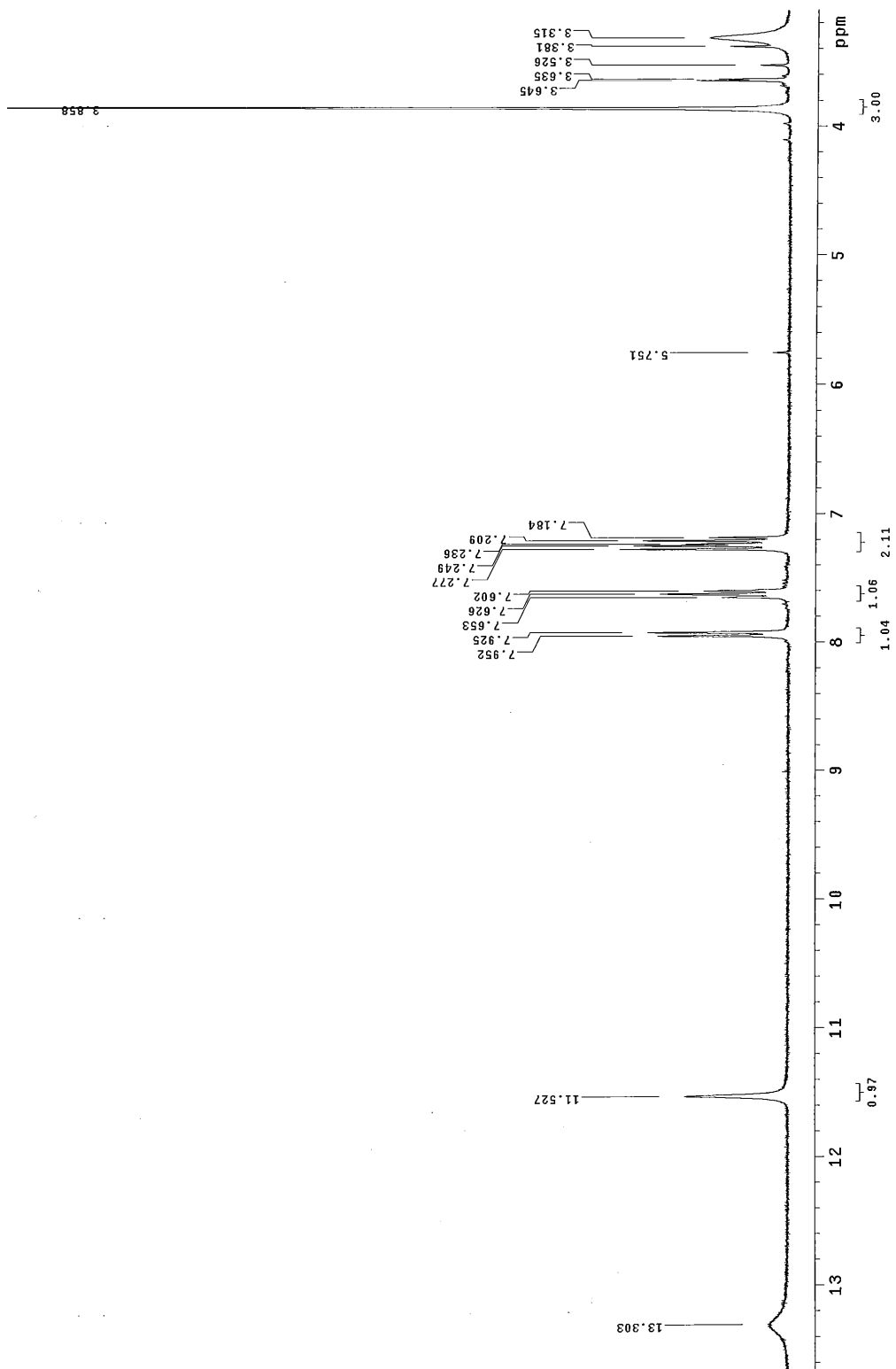
¹H – NMR της N-μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη-2 (**27**) σε DMSO



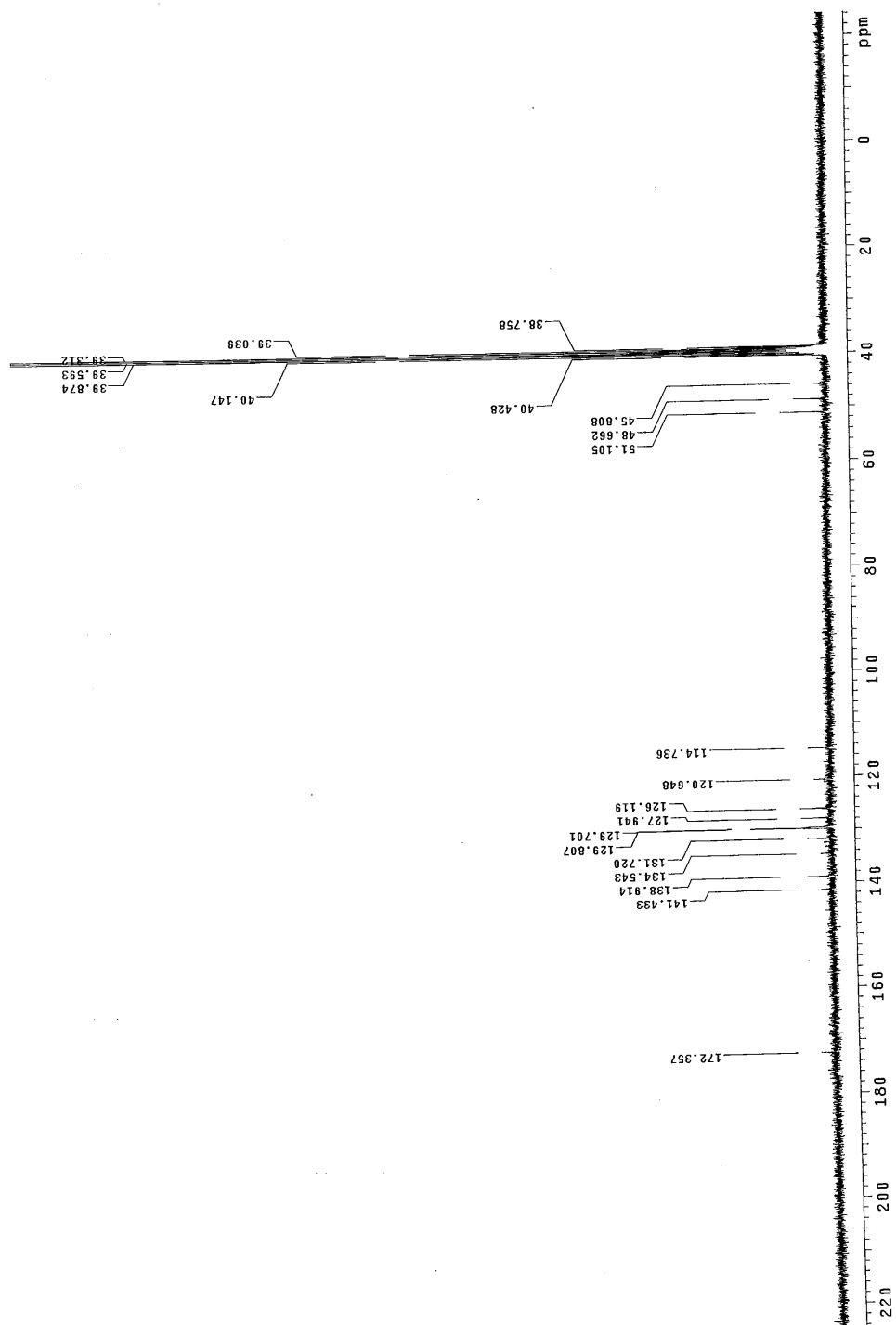
^1H – NMR του συμπλόκου της N-μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη-2 με Zn(II) (**57**) SE DMSO.



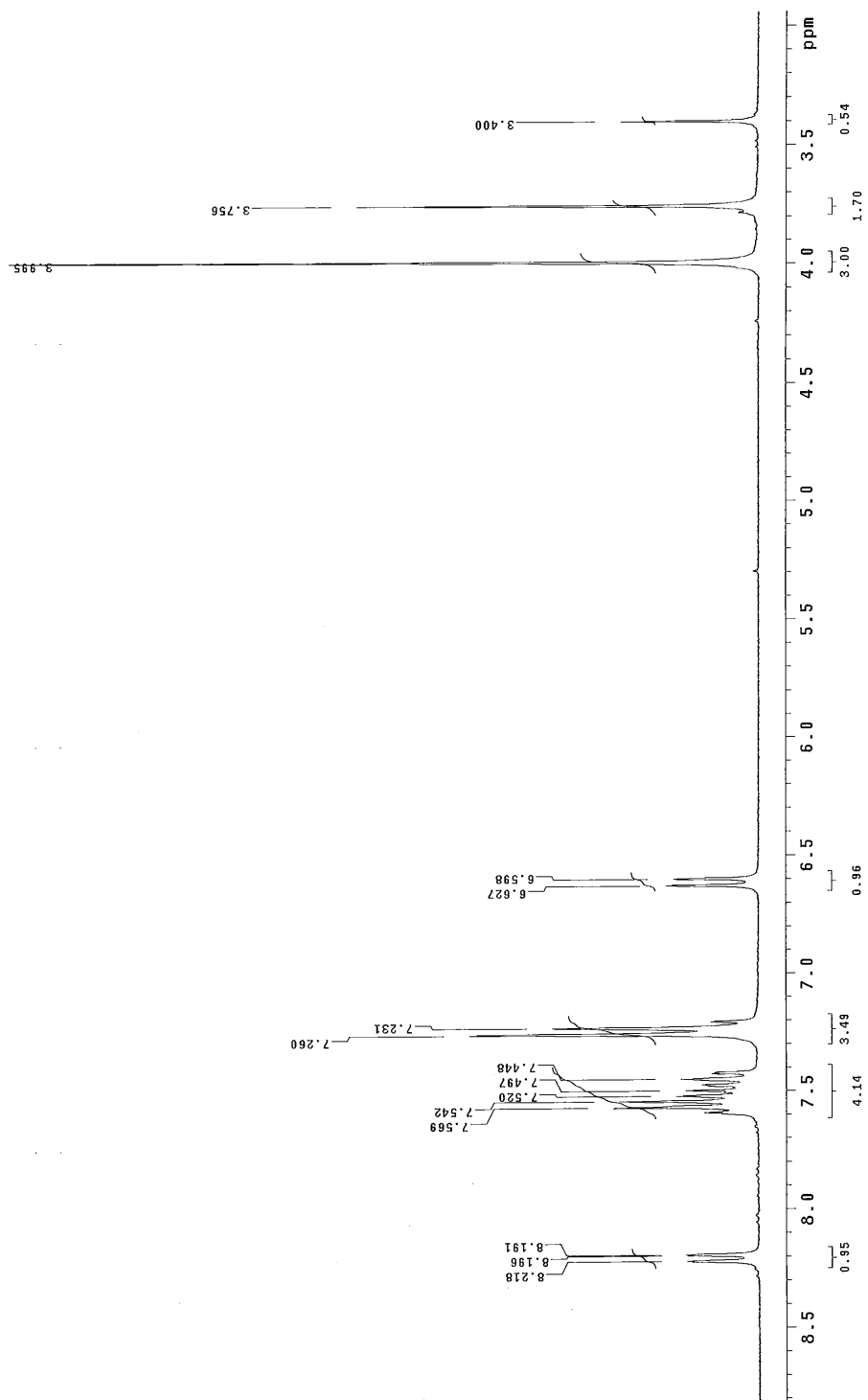
¹H – NMR της N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη-2 (**35**) σε CDCl₃



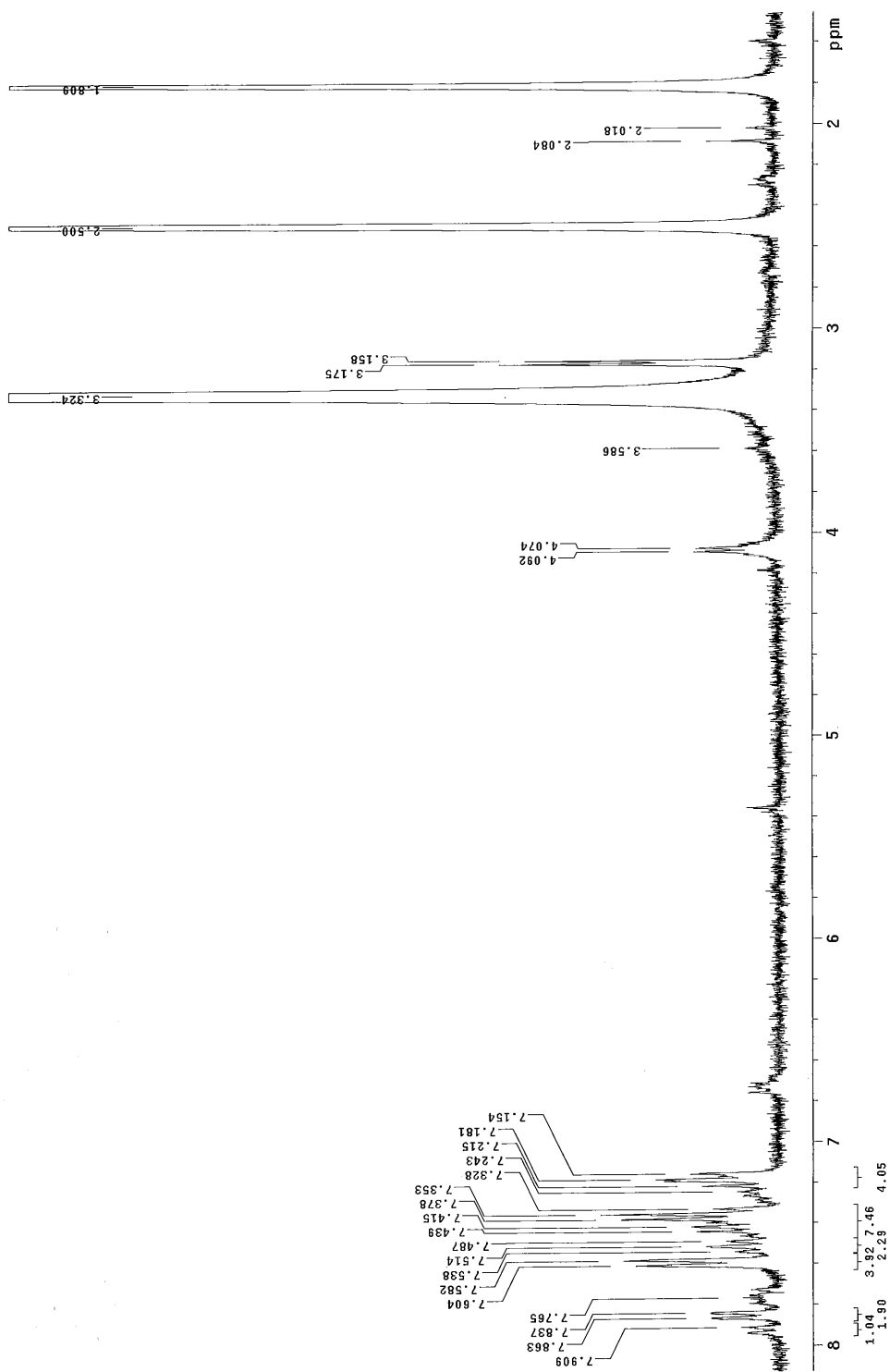
^1H – NMR της N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη-2 (**35**) σε DMSO



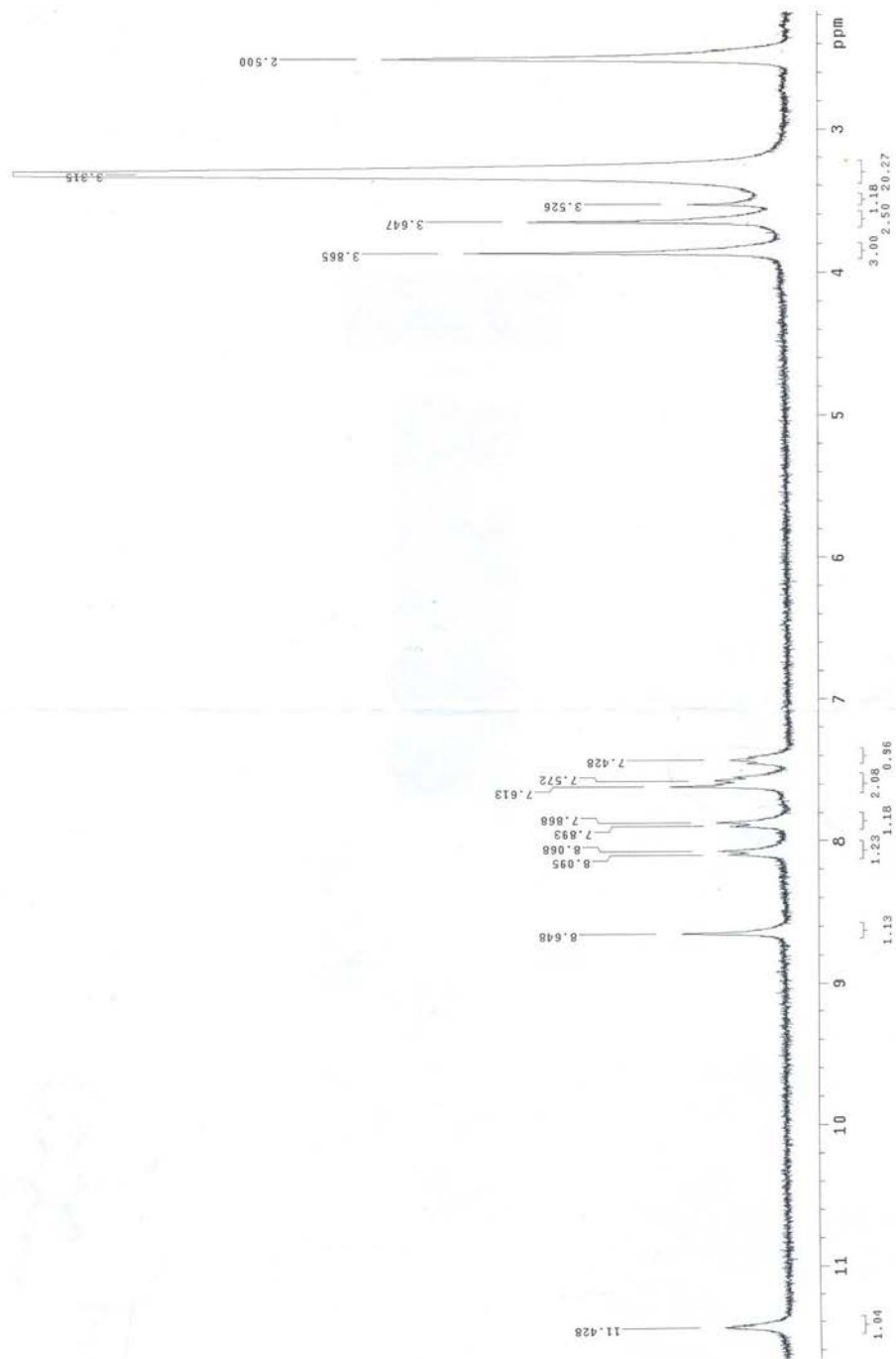
^{13}C -NMR του συμπλόκου της Ν-φαινυλο-3-καρβομαθοξυ-4-υδροξυκινολινόνης-2 (**65**) σε DMSO



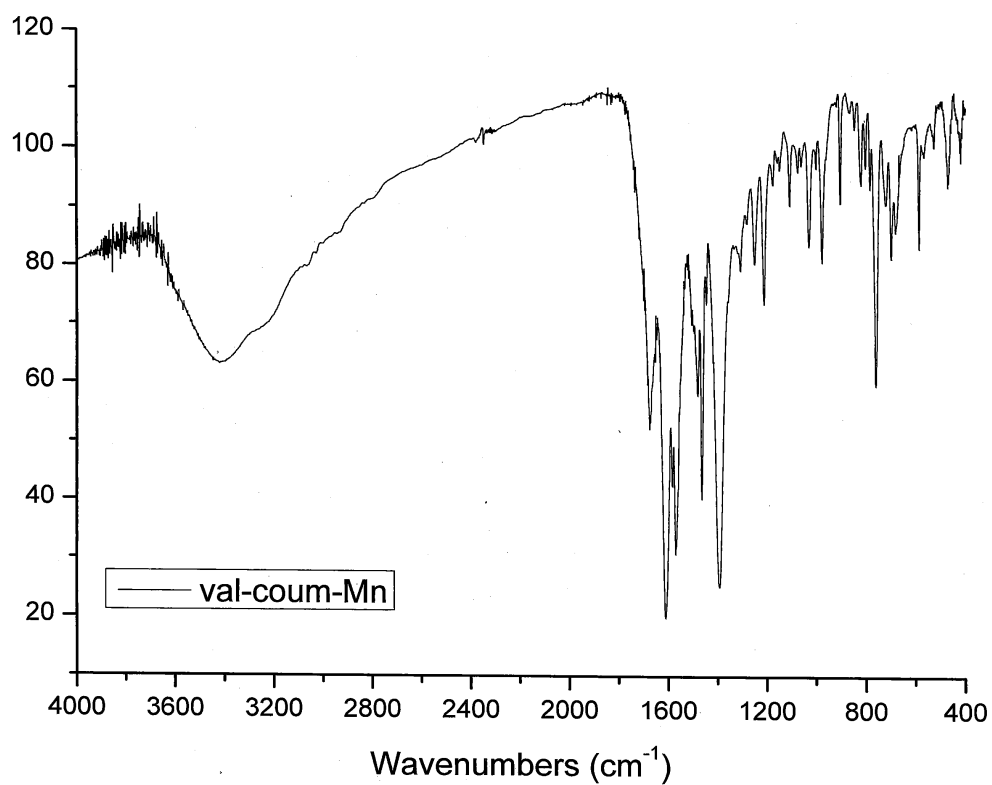
1H-NMR της N-φαιnyλο-3-καρβομεθοxy-4-υδροxy-κινολινόνης-2 (**28**) σε CDCl₃



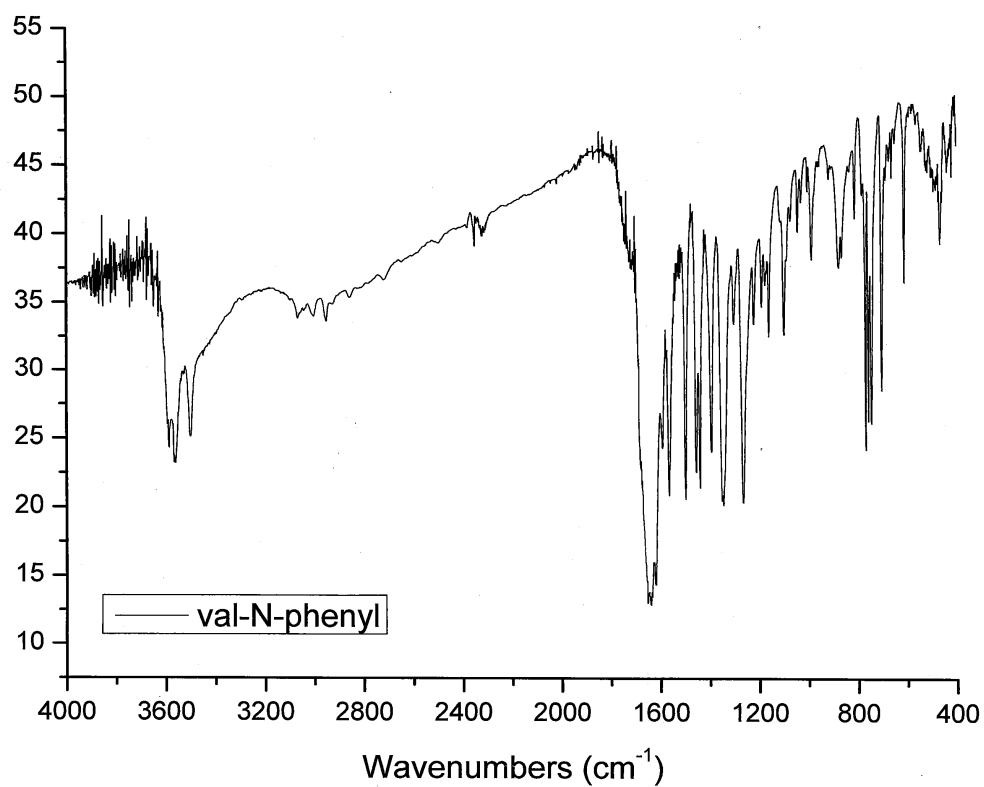
^1H – NMR του συμπλόκου της 3- βενζοϋλο-4-υδροξυ κουμαρίνης (**49**) σε DMSO



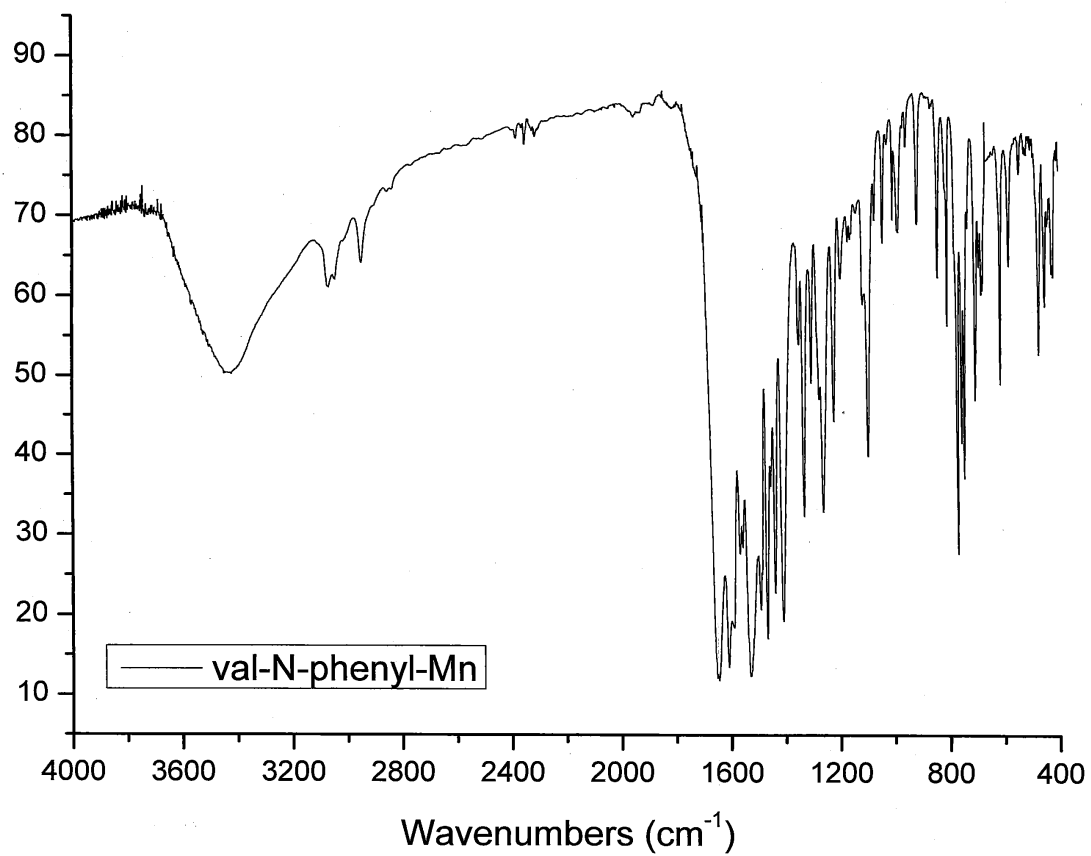
¹H – NMR της N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-βενζοκινολινόνης-2 (**45**) σε DMSO



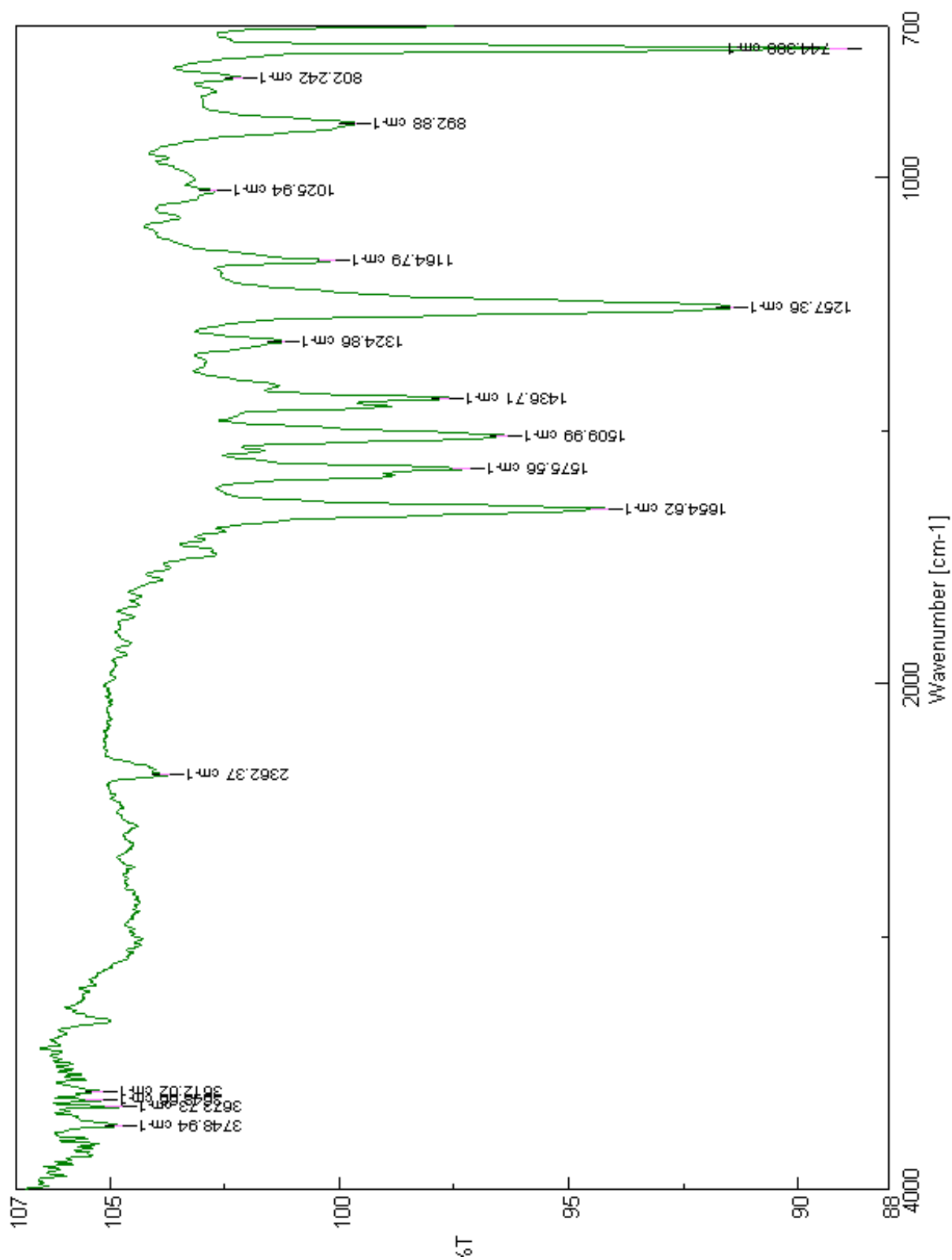
Φάσμα IR του συμπλόκου 3-βενζοϋλο-4-υδροξικουμαρίνης με Mn(II) (**50**)



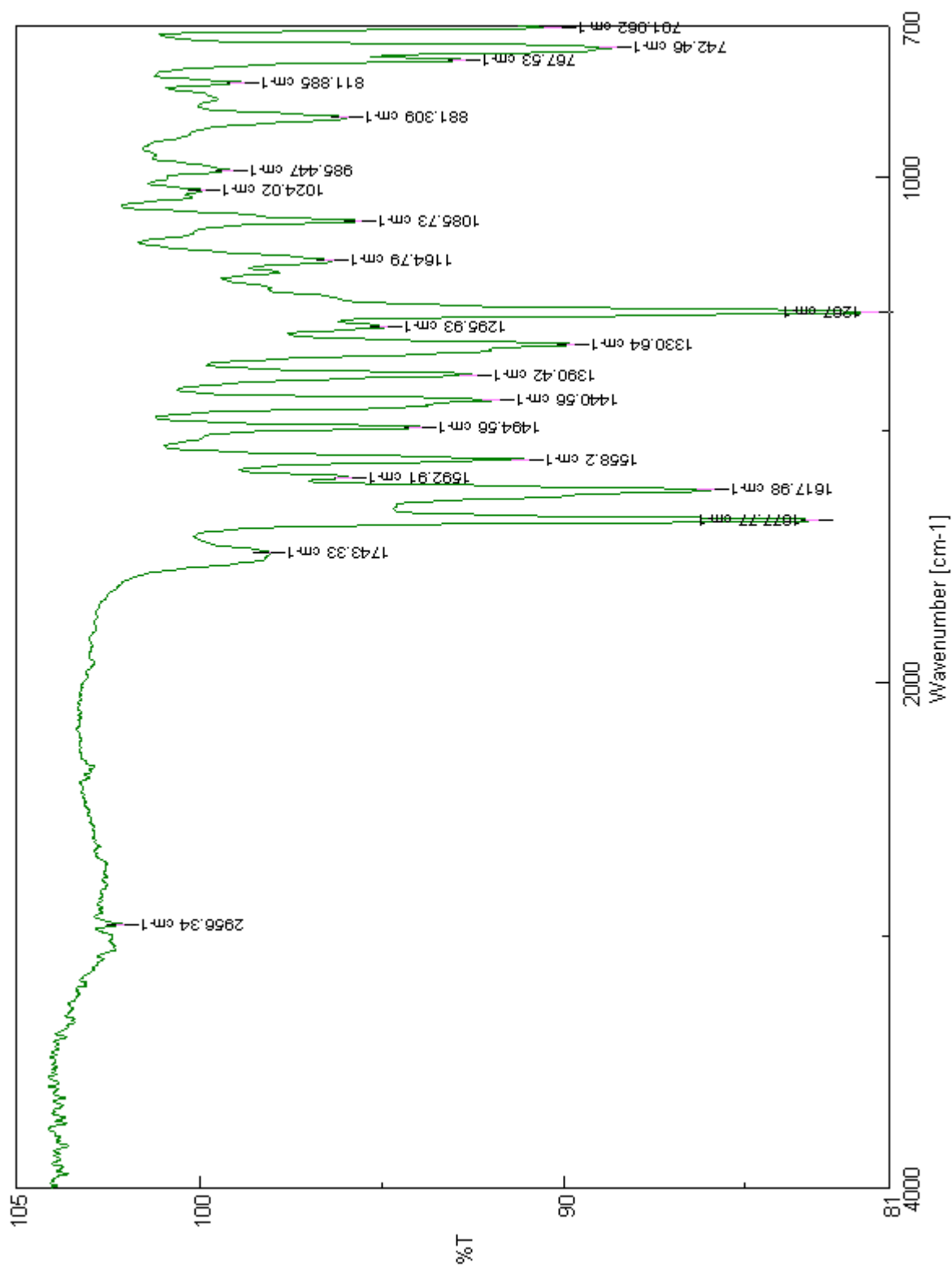
Φάσμα IR της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (**28**)



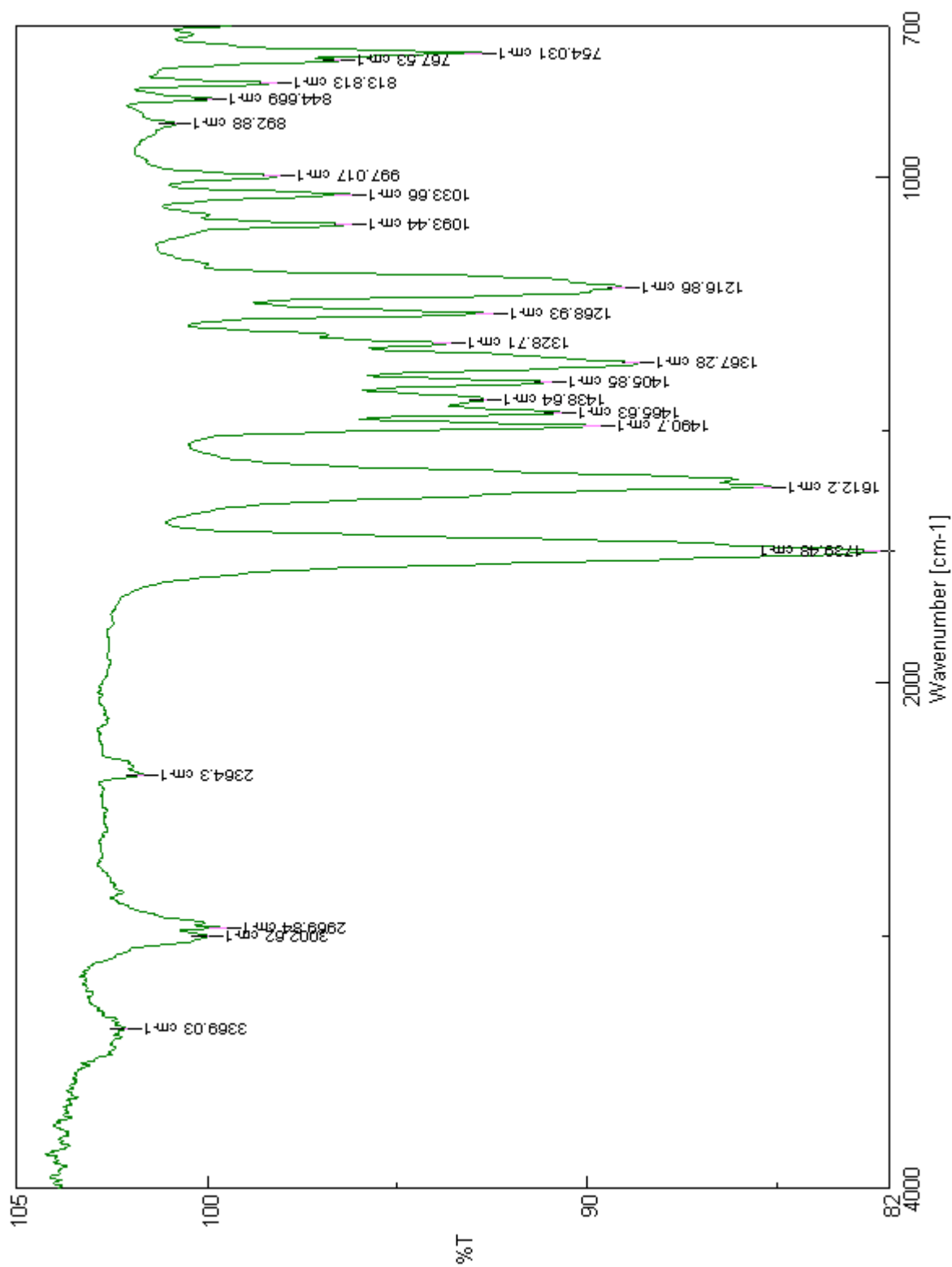
Φάσμα IR του συμπλόκου της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Mn(II) (**67**)



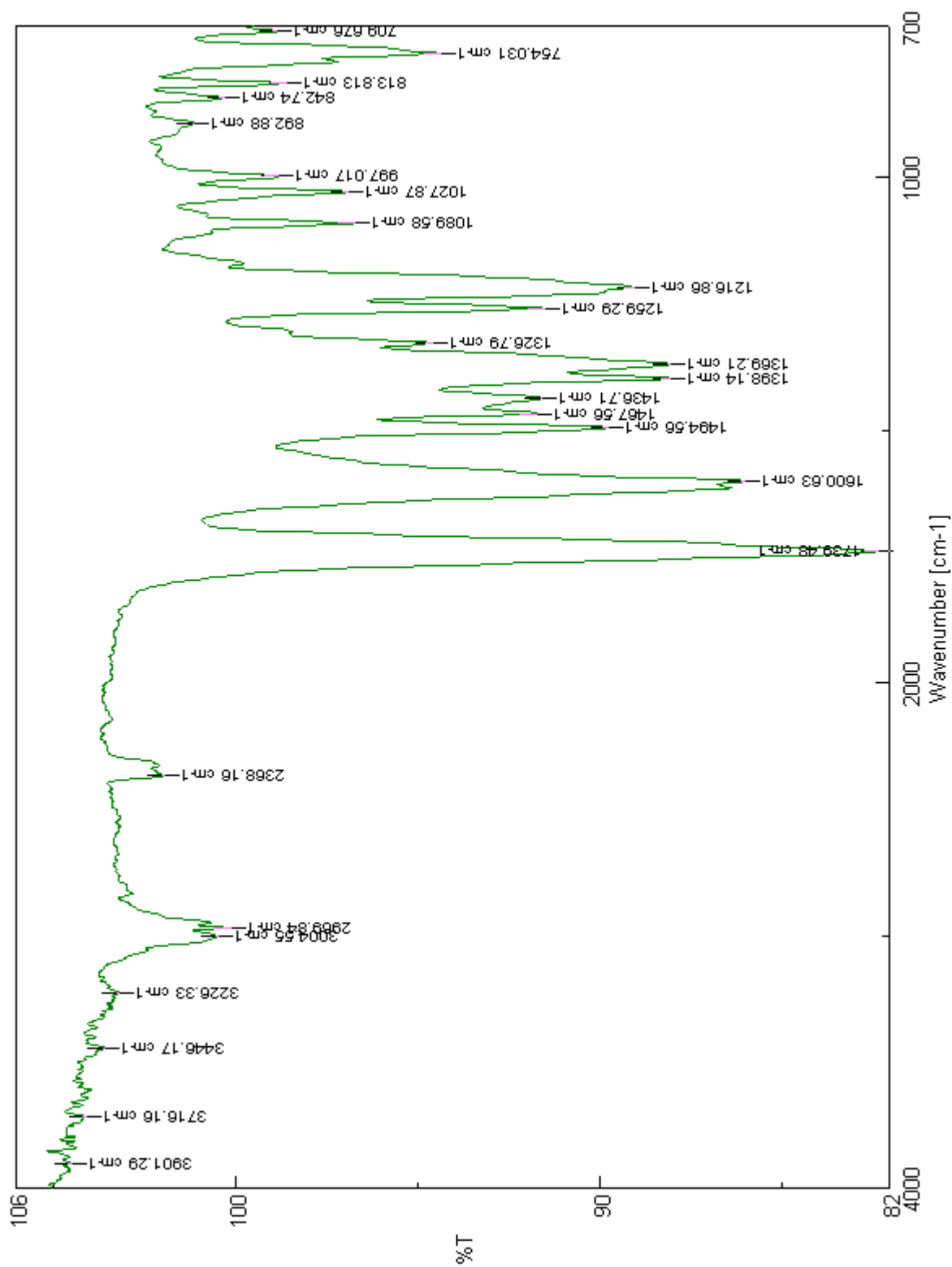
FT-IR της N-μεθυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνη-2 (27)



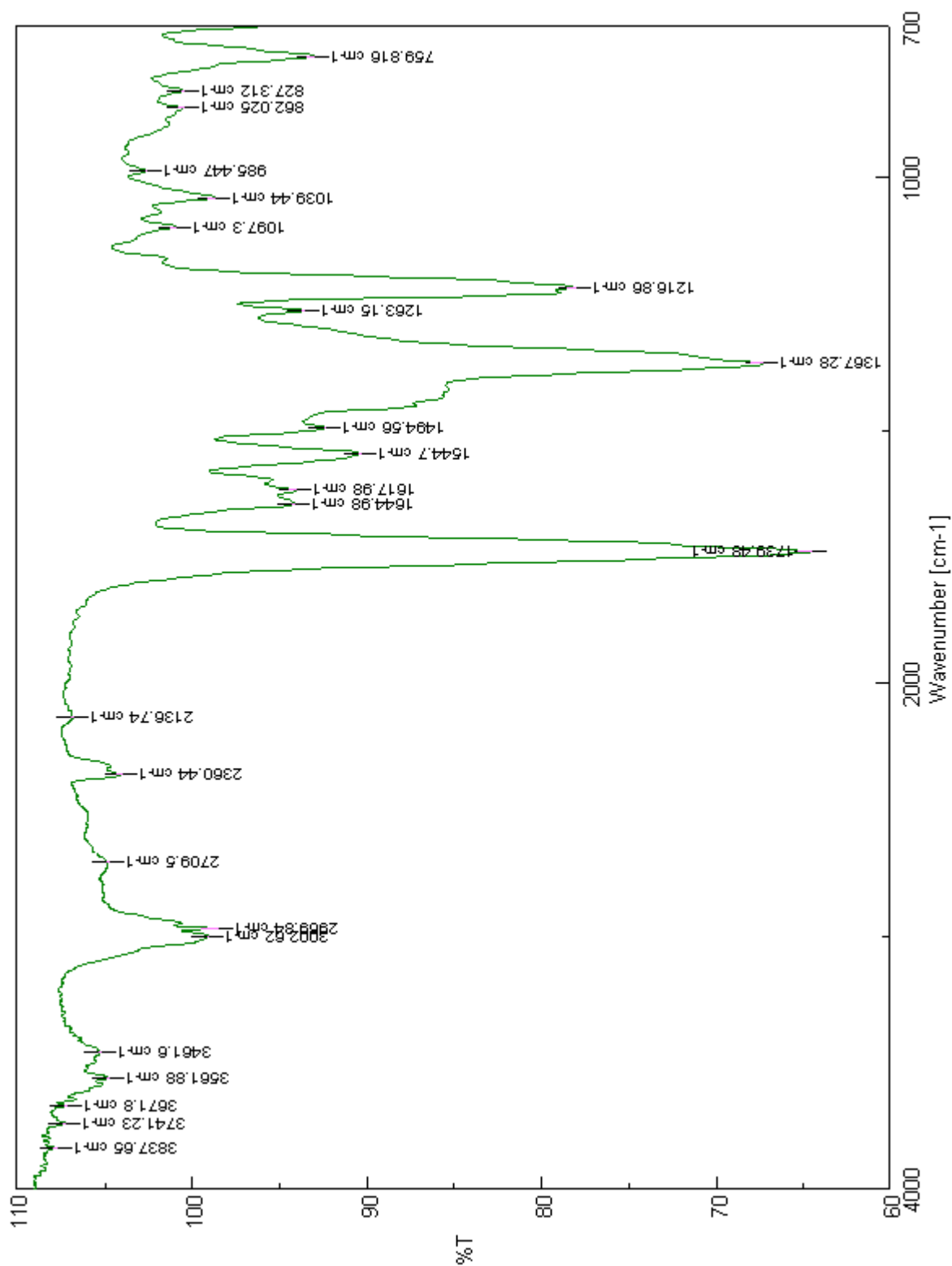
FT-IR της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 (28)



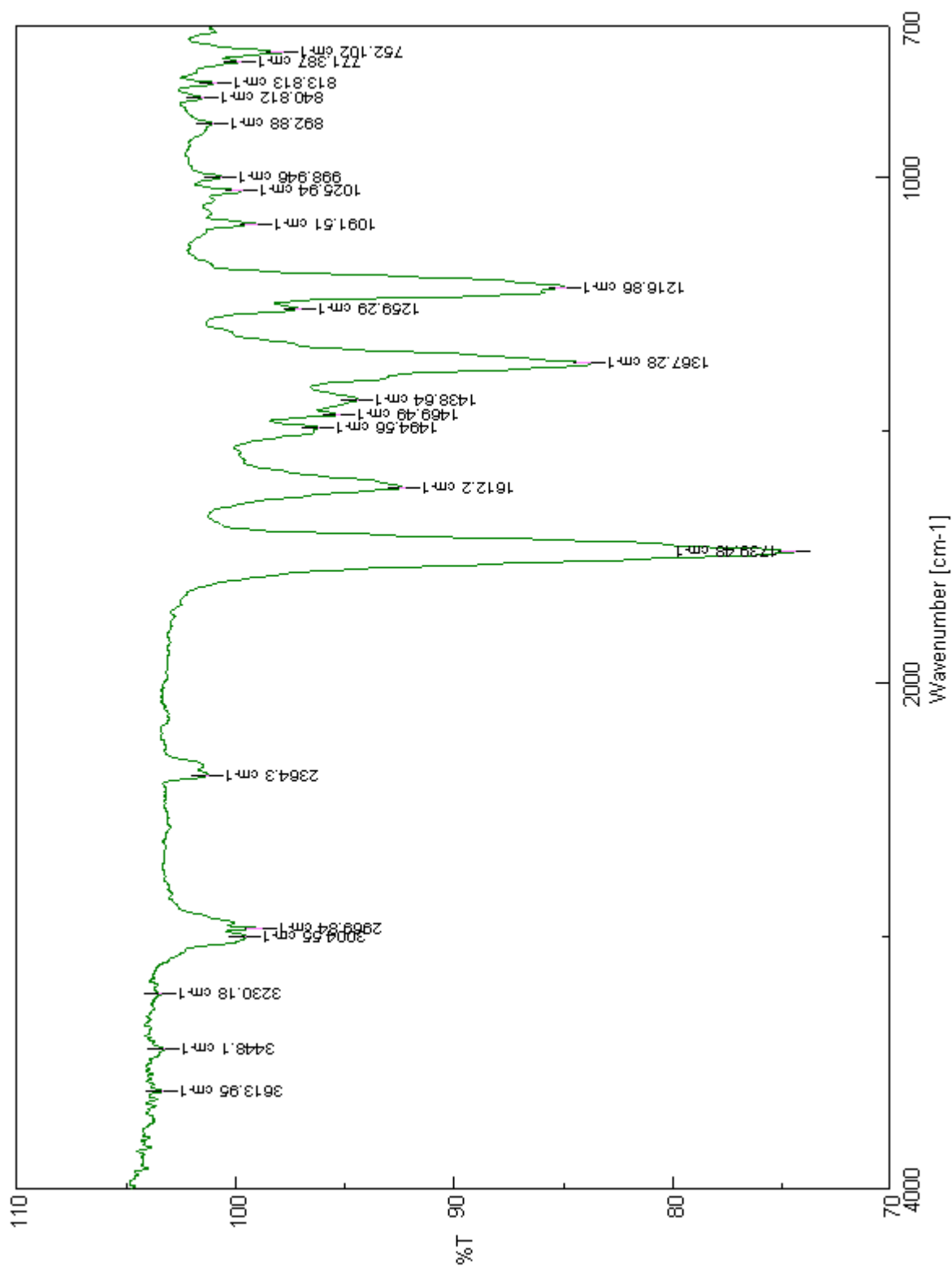
FT-IR του συμπλόκου της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με τον Cu(II) (**70**)



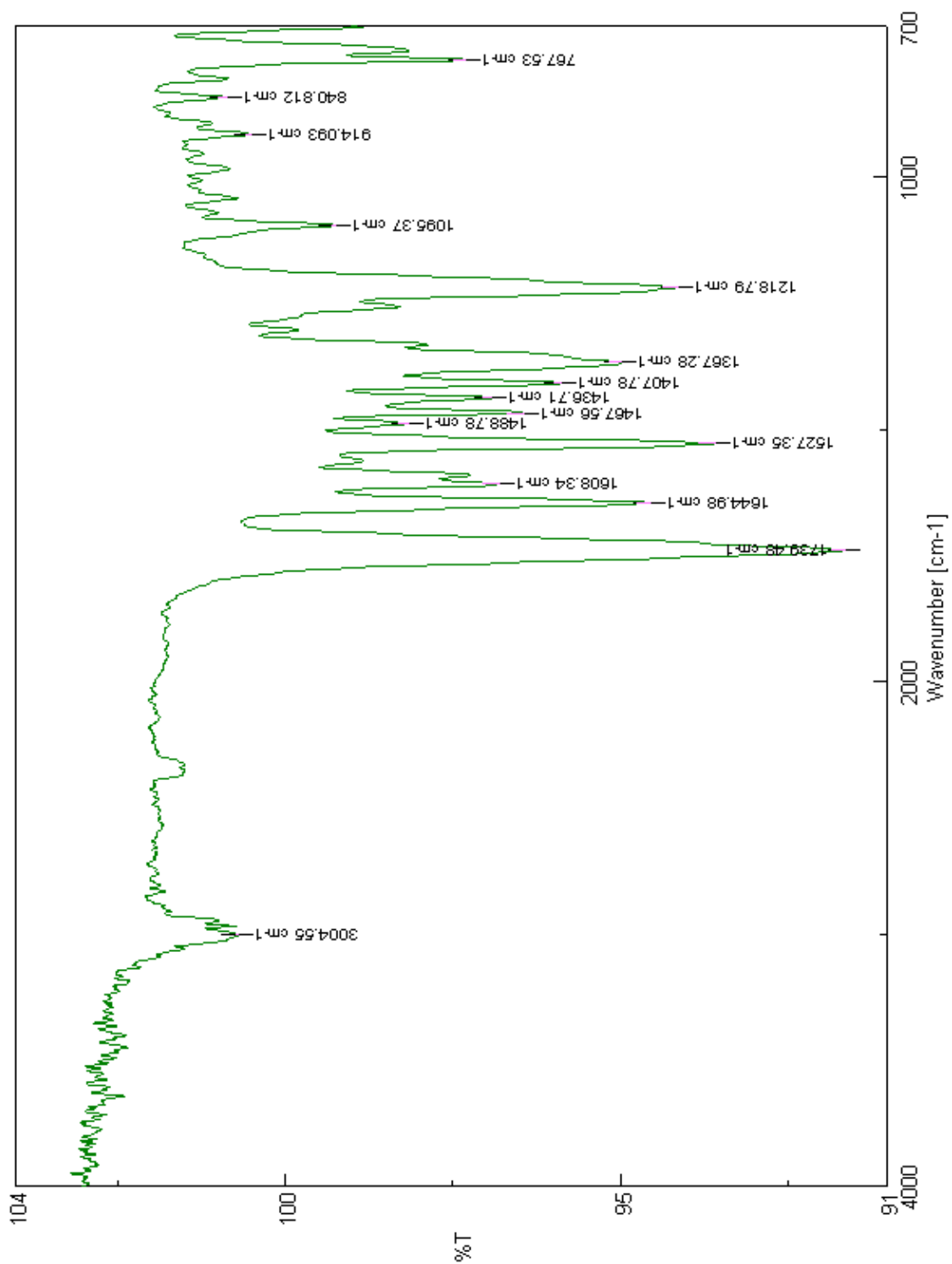
FT-IR του συμπλόκου της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Co (**69**)



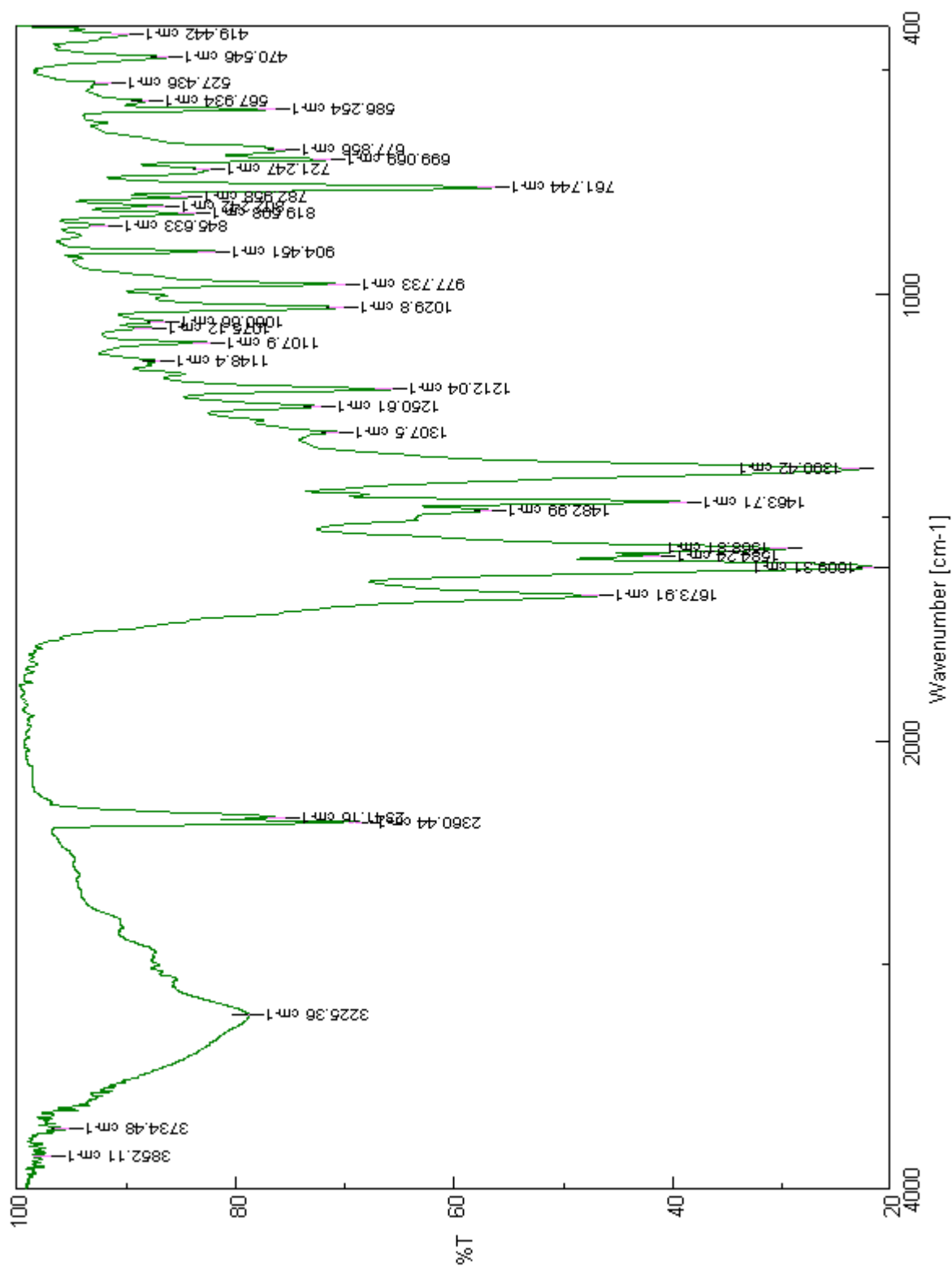
FT-IR του συμπλόκου της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Ga(III) (72)



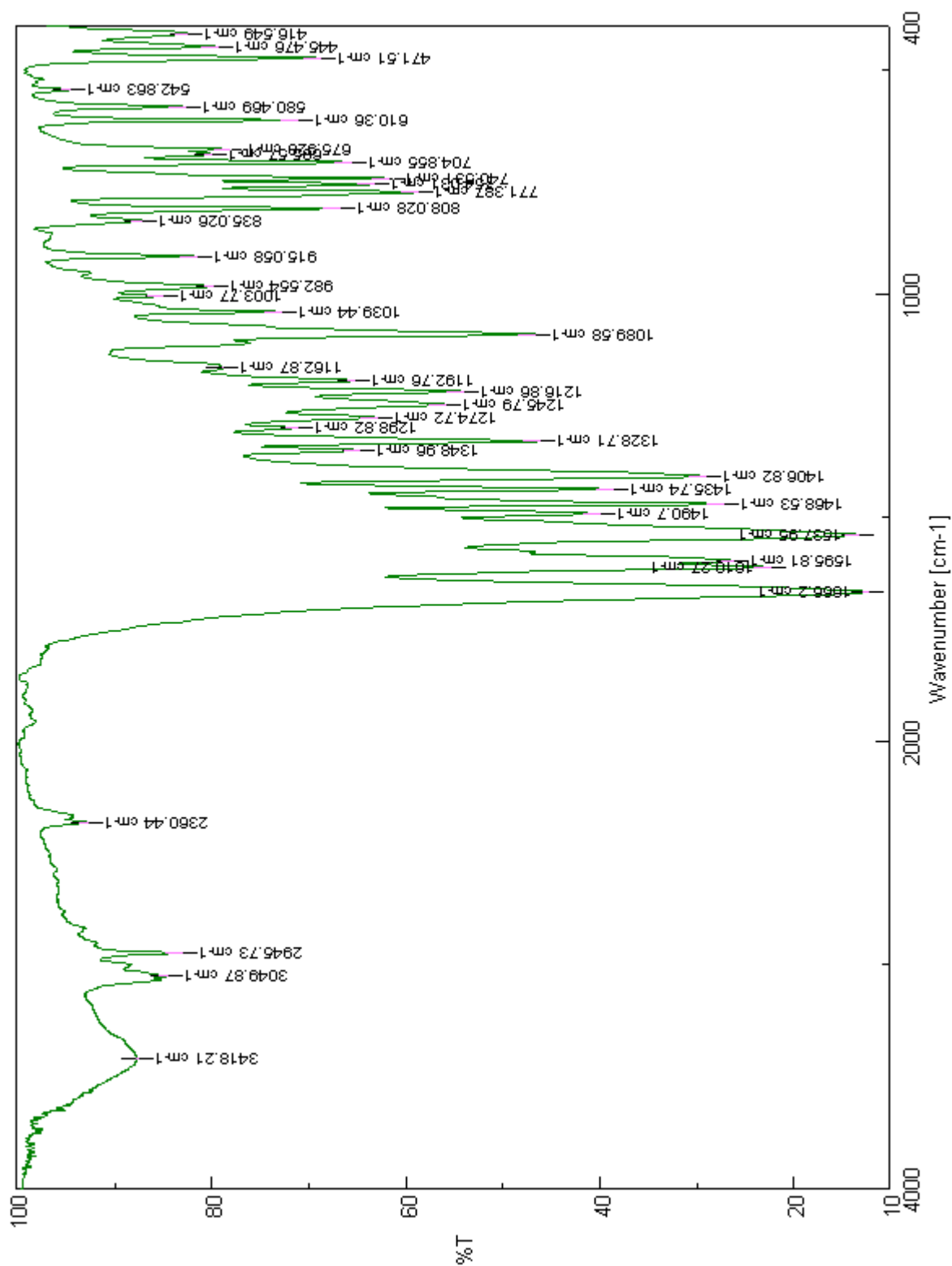
FT-IR του συμπλόκου της Ν-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Ni(II) (**68**)



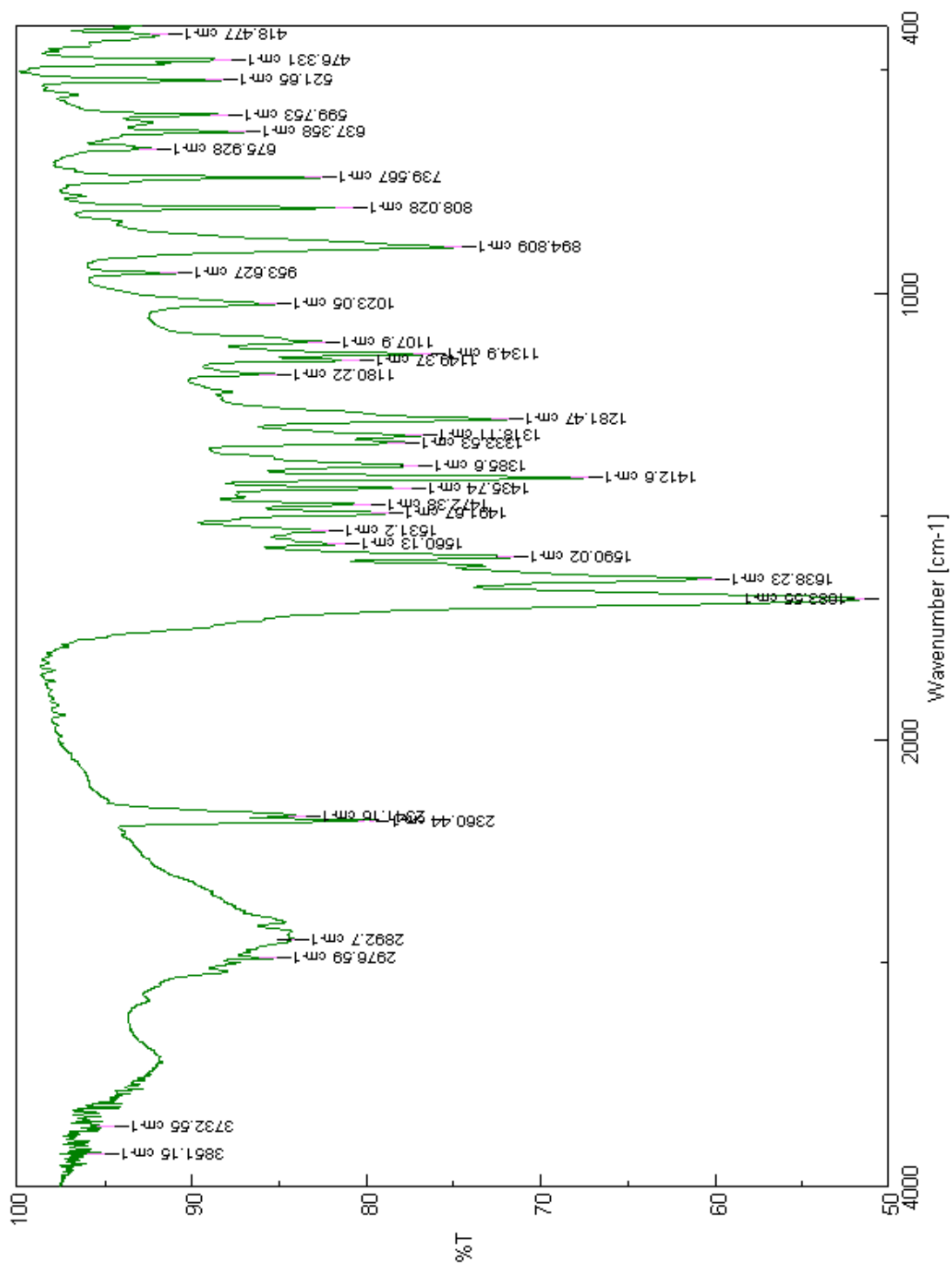
FT- IR του συμπλόκου της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Mn(II) (**67**)



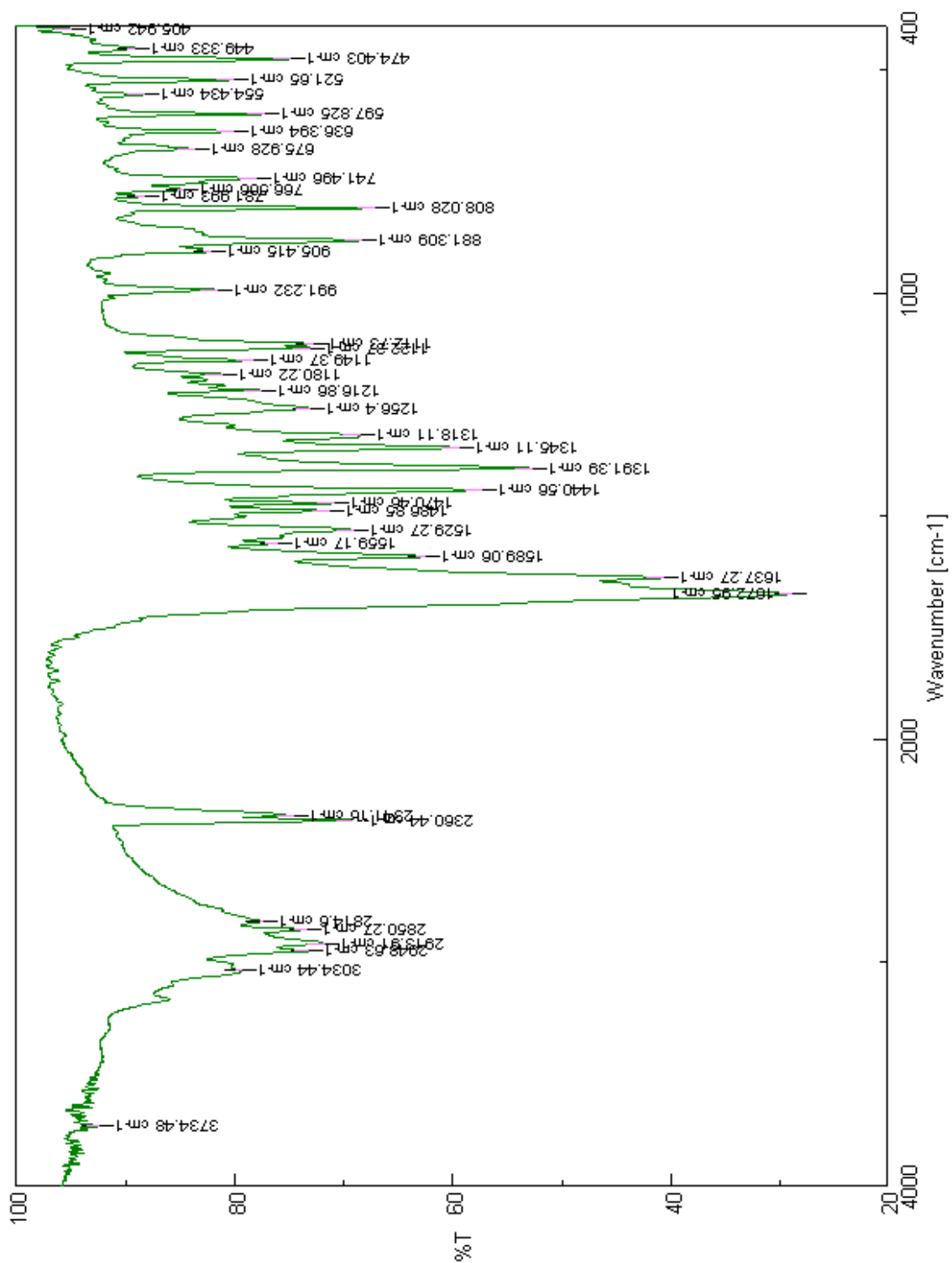
FT-IR του συμπλόκου της 3-βενζούλο-4-υδροξικουμαρίνης με το Mn(II) (50)



FT-IR του συμπλόκου της N-φαινυλο-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-κινολινόνης-2 με Ca(II) (**84**)



FT-IR της N-H-3-καρβαιθοξυ-4-υδροξυ-κινολιόνης-2 (44)



FT-IR της N-H-3-καρβομεθοξυ-4-υδροξυ-βενζοκινολινόνης-2 (45)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2

ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ 3-ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥ-ΚΟΥΜΑΡΙΝΗΣ (14)

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for om2. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	3852(10)	6233(2)	7998(3)	29(1)
O(1)	2292(8)	6203(1)	8913(2)	40(1)
O(2)	4548(7)	6817(1)	7612(2)	32(1)
C(2)	6183(10)	6932(2)	6560(3)	29(1)
C(3)	6646(11)	7534(2)	6264(4)	36(1)
C(4)	8194(12)	7673(2)	5202(4)	40(1)
C(5)	9354(11)	7214(2)	4458(4)	41(1)
C(6)	8912(10)	6613(2)	4757(4)	37(1)
C(7)	7317(10)	6467(2)	5829(3)	29(1)
C(8)	6784(10)	5853(2)	6228(3)	28(1)
O(3)	7958(7)	5426(1)	5526(2)	35(1)
C(9)	5117(10)	5734(2)	7277(3)	26(1)
C(10)	4679(10)	5101(2)	7633(3)	31(1)
O(4)	5844(8)	4676(1)	7040(2)	38(1)
O(5)	2965(7)	5007(1)	8623(2)	35(1)
C(11)	2478(12)	4380(2)	8966(4)	41(1)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for om2. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	22(2)	39(2)	26(2)	1(2)	-2(2)	1(2)
O(1)	39(2)	47(2)	33(2)	0(1)	14(1)	2(1)
O(2)	29(2)	37(2)	30(2)	0(1)	1(1)	0(1)
C(2)	16(2)	43(2)	28(2)	3(2)	-3(2)	-1(2)
C(3)	27(2)	40(2)	41(2)	3(2)	-4(2)	1(2)
C(4)	26(2)	43(2)	51(3)	14(2)	-5(2)	-5(2)
C(5)	24(2)	56(3)	42(2)	14(2)	-1(2)	-3(2)
C(6)	25(2)	54(3)	31(2)	4(2)	2(2)	0(2)
C(7)	18(2)	43(2)	27(2)	5(2)	-1(2)	-2(2)
C(8)	20(2)	37(2)	26(2)	-4(2)	-3(2)	-1(2)
O(3)	34(2)	39(2)	31(2)	-4(1)	7(1)	1(1)
C(9)	20(2)	35(2)	24(2)	2(2)	-1(2)	1(2)
C(10)	21(2)	39(2)	32(2)	-2(2)	-6(2)	1(2)
O(4)	35(2)	38(2)	40(2)	0(1)	3(1)	1(1)
O(5)	32(2)	39(2)	35(2)	6(1)	5(1)	-1(1)
C(11)	29(2)	44(2)	52(3)	12(2)	1(2)	-3(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for om2.

	x	y	z	U(eq)
--	---	---	---	-------

H(3)	5880(130)	7820(20)	6730(40)	43
H(4)	8470	8087	4977	48
H(5)	10463	7316	3735	49
H(6)	9681	6300	4242	44
H(3A)	7525	5083	5820	52
H(11A)	1159	4363	9706	62
H(11B)	4778	4186	9075	62
H(11C)	1167	4164	8350	62

11.6. ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ 3-BENZOΪΛΟ-4-ΥΔΡΟΞΥ-ΚΟΥΜΑΡΙΝΗΣ (16)

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for marko3. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O(1A)	2405(1)	3830(10)	626(2)	38(1)
C(1A)	2171(2)	1773(15)	352(2)	34(1)
O(2A)	1714(1)	482(9)	609(2)	33(1)
C(2A)	1357(2)	-1511(14)	323(2)	31(1)
C(3A)	908(2)	-2529(13)	619(2)	35(1)
C(4A)	522(2)	-4312(14)	340(2)	39(1)
C(5A)	586(2)	-5141(15)	-234(3)	42(1)
C(6A)	1036(2)	-4154(14)	-519(2)	37(1)
C(7A)	1433(2)	-2289(13)	-242(2)	30(1)
C(8A)	1915(2)	-1160(15)	-511(2)	34(1)

O(3A)	1975(2)	-1988(10)	-1048(2)	45(1)
C(9A)	2299(2)	609(14)	-216(2)	32(1)
C(10A)	2800(2)	1438(15)	-498(2)	36(1)
O(4A)	2823(2)	1056(12)	-1025(2)	51(1)
C(11A)	3301(2)	2454(13)	-216(2)	33(1)
C(12A)	3436(2)	1283(15)	322(2)	35(1)
C(13A)	3934(2)	2054(15)	553(3)	45(2)
C(14A)	4290(2)	4021(15)	250(3)	44(2)
C(15A)	4160(2)	5149(16)	-278(3)	47(2)
C(16A)	3667(2)	4333(15)	-525(3)	39(1)
O(1B)	-278(1)	-3484(10)	1757(2)	37(1)
C(1B)	-67(2)	-1478(14)	2065(2)	33(1)
O(2B)	410(1)	-148(9)	1863(1)	33(1)
C(2B)	739(2)	1754(14)	2197(2)	32(1)
C(3B)	1215(2)	2805(14)	1952(2)	38(1)
C(4B)	1568(2)	4589(15)	2276(2)	39(2)
C(5B)	1455(2)	5343(15)	2839(2)	41(2)
C(6B)	973(2)	4342(15)	3075(2)	37(1)
C(7B)	612(2)	2516(13)	2752(2)	31(1)
C(8B)	101(2)	1384(14)	2963(2)	32(1)
O(3B)	-7(2)	2070(10)	3496(1)	41(1)
C(9B)	-255(2)	-358(14)	2617(2)	31(1)
C(10B)	-784(2)	-1182(14)	2843(2)	34(1)
O(4B)	-856(2)	-881(10)	3368(1)	43(1)
C(11B)	-1248(2)	-2135(14)	2495(2)	32(1)
C(12B)	-1329(2)	-991(15)	1947(2)	35(1)
C(13B)	-1790(2)	-1774(14)	1658(2)	38(1)
C(14B)	-2177(2)	-3752(15)	1906(3)	44(2)

C(15B)	-2112(2)	-4836(15)	2457(2)	42(2)
C(16B)	-1649(2)	-4023(15)	2754(2)	37(1)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for marko3. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
O(1A)	34(2)	52(3)	29(2)	-8(2)	0(2)	2(2)
C(1A)	34(3)	44(4)	24(3)	-3(3)	-3(2)	4(3)
O(2A)	29(2)	42(2)	29(2)	-6(2)	5(2)	-4(2)
C(2A)	36(3)	35(3)	23(3)	1(2)	0(2)	3(3)
C(3A)	39(3)	38(3)	27(3)	3(3)	6(3)	7(3)
C(4A)	33(3)	38(4)	46(4)	3(3)	1(3)	3(3)
C(5A)	38(3)	39(4)	49(4)	0(3)	-8(3)	0(3)
C(6A)	40(3)	38(3)	32(3)	-2(3)	-1(3)	-1(3)
C(7A)	28(3)	34(3)	28(3)	4(2)	-4(2)	8(2)
C(8A)	35(3)	47(4)	18(3)	2(3)	-2(2)	4(3)
O(3A)	39(2)	70(3)	26(2)	-7(2)	0(2)	-8(2)
C(9A)	28(3)	39(3)	28(3)	-5(3)	0(2)	2(3)
C(10A)	37(3)	42(4)	30(3)	0(3)	4(3)	1(3)
O(4A)	47(2)	80(3)	28(2)	-4(2)	7(2)	-8(2)
C(11A)	32(3)	37(4)	31(3)	-7(3)	5(2)	-4(3)
C(12A)	35(3)	42(4)	29(3)	-7(3)	3(2)	4(3)
C(13A)	45(4)	50(4)	39(3)	-11(3)	-6(3)	12(3)
C(14A)	34(3)	39(4)	59(4)	-11(3)	2(3)	6(3)
C(15A)	46(4)	35(4)	61(4)	-7(3)	10(3)	-4(3)
C(16A)	36(3)	37(3)	45(3)	-3(3)	13(3)	3(3)

O(1B)	32(2)	45(2)	34(2)	-10(2)	2(2)	-1(2)
C(1B)	34(3)	40(3)	26(3)	5(3)	-3(2)	6(3)
O(2B)	30(2)	47(2)	24(2)	-3(2)	5(2)	-1(2)
C(2B)	31(3)	34(3)	32(3)	2(2)	-6(2)	5(3)
C(3B)	34(3)	41(4)	38(3)	4(3)	6(3)	4(3)
C(4B)	29(3)	43(4)	45(4)	1(3)	-2(3)	1(3)
C(5B)	39(3)	39(4)	44(4)	4(3)	-8(3)	-4(3)
C(6B)	40(3)	43(4)	27(3)	4(3)	-8(3)	3(3)
C(7B)	31(3)	34(3)	29(3)	4(2)	-7(2)	3(2)
C(8B)	31(3)	37(3)	27(3)	4(2)	0(2)	8(3)
O(3B)	41(2)	63(3)	21(2)	-1(2)	6(2)	-4(2)
C(9B)	34(3)	41(3)	17(2)	3(2)	-1(2)	5(3)
C(10B)	39(3)	37(4)	24(3)	0(3)	8(2)	5(3)
O(4B)	38(2)	66(3)	23(2)	-2(2)	7(2)	-3(2)
C(11B)	32(3)	41(3)	23(3)	-3(2)	3(2)	4(3)
C(12B)	32(3)	45(4)	28(3)	-2(3)	8(2)	8(3)
C(13B)	41(3)	38(3)	34(3)	-2(3)	-7(3)	13(3)
C(14B)	33(3)	47(4)	52(4)	-14(3)	-3(3)	3(3)
C(15B)	34(3)	49(4)	42(4)	0(3)	6(3)	-2(3)
C(16B)	39(3)	48(4)	25(3)	4(3)	4(2)	5(3)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for marko3.

	x	y	z	U(eq)
H(3A)	867	-2001	1011	42

H(4A)	208	-4995	537	47
H(5A)	316	-6389	-424	50
H(6A)	1080	-4734	-908	44
H(3A1)	2271	-1266	-1168	68
H(12A)	3189	-38	531	43
H(13A)	4030	1235	918	53
H(14A)	4628	4586	413	52
H(15A)	4408	6505	-480	57
H(16A)	3583	5052	-900	47
H(3B)	1296	2296	1567	45
H(4B)	1896	5325	2113	47
H(5B)	1707	6545	3061	49
H(6B)	890	4902	3457	44
H(3B1)	-312	1316	3580	62
H(12B)	-1063	347	1770	42
H(13B)	-1843	-950	1283	45
H(14B)	-2489	-4365	1696	53
H(15B)	-2383	-6137	2633	50
H(16B)	-1604	-4754	3136	45

11.7 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ Ν-Η-3-ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥΚΙΝΟΛΙΝΟΝΗ-2 (35)

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

for memc. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$

C(1)	6470(4)	6989(8)	4950(2)	29(1)
O(1)	5959(3)	7307(5)	5457(1)	32(1)
N(1)	6011(3)	8647(6)	4421(2)	31(1)
C(2)	6475(4)	8549(7)	3831(2)	26(1)
C(3)	5910(4)	10335(7)	3331(2)	30(1)
C(4)	6393(4)	10230(7)	2741(2)	34(1)
C(5)	7436(4)	8369(8)	2646(2)	34(1)
C(6)	7982(4)	6613(8)	3136(2)	32(1)
C(7)	7507(4)	6686(7)	3737(2)	23(1)
C(8)	8045(4)	4912(7)	4278(2)	27(1)
O(2)	9058(3)	3200(5)	4157(1)	33(1)
C(9)	7552(4)	5010(7)	4862(2)	22(1)
C(10)	8145(4)	3100(7)	5379(2)	28(1)
O(3)	9041(3)	1425(5)	5297(1)	33(1)
O(4)	7636(3)	3248(5)	5937(1)	32(1)
C(11)	8184(4)	1235(7)	6422(2)	38(1)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for meme. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	28(2)	24(2)	35(3)	-1(2)	9(2)	-5(2)
O(1)	32(2)	32(2)	35(2)	-1(1)	11(1)	7(1)
N(1)	28(2)	25(2)	40(2)	0(2)	7(2)	7(2)
C(2)	28(2)	23(2)	27(3)	-3(2)	6(2)	-4(2)
C(3)	23(2)	25(2)	40(3)	-5(2)	0(2)	1(2)
C(4)	40(3)	31(2)	27(3)	4(2)	-3(2)	-2(2)

C(5)	40(3)	35(2)	28(3)	-5(2)	11(2)	-3(2)
C(6)	31(2)	27(2)	36(3)	-4(2)	4(2)	2(2)
C(7)	28(2)	20(2)	21(2)	-2(2)	4(2)	-2(2)
C(8)	18(2)	30(2)	33(3)	-9(2)	5(2)	-4(2)
O(2)	32(2)	31(2)	37(2)	1(1)	8(2)	11(1)
C(9)	23(2)	23(2)	21(2)	-3(2)	5(2)	-1(2)
C(10)	28(2)	26(2)	30(3)	-3(2)	3(2)	-3(2)
O(3)	32(2)	28(2)	39(2)	2(1)	7(2)	8(1)
O(4)	39(2)	36(2)	23(2)	5(1)	10(1)	10(1)
C(11)	44(3)	39(3)	29(3)	9(2)	6(2)	10(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

for meme.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	5366	9869	4465	37
H(3)	5203	11606	3396	36
H(4)	6013	11432	2398	41
H(5)	7768	8319	2240	41
H(6)	8686	5341	3067	38
H(2)	9328	2236	4489	50
H(11A)	7764	1505	6816	56
H(11B)	9249	1360	6539	56
H(11C)	7909	-518	6237	56

11.8 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ Ν-ΦΑΙΝΥΛΟ-3-ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥ-ΚΙΝΟΛΙΝΟΝΗΣ-2(28)

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å²)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} [*] / <i>U</i> _{eq}
C1	0.21226 (7)	0.71832 (14)	1.18369 (17)	0.0201 (4)
C2	0.24013 (8)	0.76948 (15)	1.30316 (18)	0.0247 (4)
H2	0.2188	0.8178	1.3511	0.030*
C3	0.29880 (8)	0.74901 (16)	1.35043 (19)	0.0278 (4)
H3	0.3175	0.7837	1.4314	0.033*
C4	0.33125 (8)	0.67849 (16)	1.2820 (2)	0.0282 (4)
H4	0.3716	0.6653	1.3163	0.034*
C5	0.30439 (8)	0.62825 (15)	1.16468 (19)	0.0249 (4)
H5	0.3263	0.5801	1.1176	0.030*
C6	0.24481 (8)	0.64764 (14)	1.11397 (18)	0.0207 (4)
C7	0.21557 (8)	0.59649 (13)	0.99084 (18)	0.0216 (4)
O1	0.24860 (6)	0.52896 (11)	0.93130 (14)	0.0297 (3)
H1	0.2240 (11)	0.501 (2)	0.852 (3)	0.045*
C8	0.15751 (8)	0.61849 (13)	0.93916 (17)	0.0205 (4)
C9	0.13187 (8)	0.56718 (14)	0.80959 (18)	0.0223 (4)
O2	0.15922 (6)	0.50140 (11)	0.75087 (14)	0.0319 (3)
O3	0.07778 (6)	0.59579 (11)	0.75648 (13)	0.0283 (3)
C10	0.05358 (9)	0.54601 (17)	0.6266 (2)	0.0348 (5)
H10A	0.0154	0.5777	0.5911	0.052*
H10B	0.0481	0.4716	0.6428	0.052*
H10C	0.0809	0.5551	0.5579	0.052*
C11	0.12290 (7)	0.68888 (14)	1.01502 (17)	0.0198 (4)
O4	0.06999 (5)	0.70691 (11)	0.98281 (13)	0.0272 (3)
N1	0.15289 (6)	0.73569 (11)	1.13396 (14)	0.0202 (3)
C12	0.11709 (8)	0.79370 (14)	1.22039 (18)	0.0224 (4)
C13	0.09109 (8)	0.73935 (16)	1.31996 (19)	0.0271 (4)
H13	0.0958	0.6661	1.3283	0.033*
C14	0.05821 (9)	0.79274 (18)	1.4070 (2)	0.0334 (5)
H14	0.0400	0.7562	1.4751	0.040*
C15	0.05203 (8)	0.89930 (18)	1.3943 (2)	0.0347 (5)
H15	0.0302	0.9362	1.4554	0.042*
C16	0.07732 (9)	0.95301 (16)	1.2933 (2)	0.0340 (5)

H16	0.0721	1.0261	1.2840	0.041*
C17	0.11039 (8)	0.89981 (15)	1.2054 (2)	0.0283 (4)
H17	0.1280	0.9361	1.1362	0.034*
O1W	0.0000	0.81246 (17)	0.7500	0.0413 (5)
H1W	0.0235 (12)	0.771 (2)	0.809 (3)	0.062*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
C1	0.0204 (9)	0.0237 (9)	0.0167 (8)	-0.0007 (7)	0.0048 (7)	0.0034 (7)
C2	0.0257 (10)	0.0301 (10)	0.0189 (9)	-0.0017 (8)	0.0052 (7)	-0.0003 (7)
C3	0.0262 (10)	0.0379 (11)	0.0183 (9)	-0.0063 (8)	-0.0005 (7)	0.0015 (8)
C4	0.0222 (9)	0.0367 (11)	0.0250 (10)	0.0003 (8)	0.0014 (7)	0.0064 (8)
C5	0.0233 (9)	0.0283 (10)	0.0232 (9)	0.0022 (7)	0.0040 (7)	0.0042 (8)
C6	0.0211 (9)	0.0227 (9)	0.0189 (8)	-0.0010 (7)	0.0045 (7)	0.0054 (7)
C7	0.0248 (9)	0.0204 (9)	0.0205 (9)	0.0014 (7)	0.0066 (7)	0.0013 (7)
O1	0.0268 (7)	0.0328 (8)	0.0295 (7)	0.0080 (6)	0.0042 (6)	-0.0087 (6)
C8	0.0227 (9)	0.0215 (9)	0.0180 (8)	0.0003 (7)	0.0047 (7)	-0.0002 (7)
C9	0.0252 (9)	0.0212 (9)	0.0210 (9)	-0.0002 (7)	0.0054 (7)	-0.0005 (7)
O2	0.0326 (8)	0.0329 (8)	0.0300 (7)	0.0059 (6)	0.0032 (6)	-0.0127 (6)
O3	0.0264 (7)	0.0358 (8)	0.0214 (7)	0.0041 (6)	-0.0014 (5)	-0.0114 (6)
C10	0.0360 (11)	0.0424 (12)	0.0234 (10)	0.0055 (9)	-0.0047 (8)	-0.0120 (9)
C11	0.0212 (9)	0.0219 (9)	0.0169 (8)	-0.0011 (7)	0.0047 (7)	0.0017 (7)
O4	0.0219 (7)	0.0368 (8)	0.0222 (7)	0.0040 (6)	0.0012 (5)	-0.0074 (6)
N1	0.0200 (7)	0.0247 (8)	0.0167 (7)	0.0009 (6)	0.0055 (6)	-0.0020 (6)
C12	0.0180 (8)	0.0292 (10)	0.0199 (9)	0.0000 (7)	0.0022 (7)	-0.0066 (7)
C13	0.0276 (10)	0.0316 (10)	0.0226 (9)	0.0017 (8)	0.0054 (8)	-0.0006 (8)
C14	0.0271 (10)	0.0519 (13)	0.0225 (10)	0.0012 (9)	0.0078 (8)	-0.0043 (9)
C15	0.0228 (10)	0.0512 (13)	0.0304 (11)	0.0037 (9)	0.0051 (8)	-0.0187 (10)
C16	0.0266 (10)	0.0297 (11)	0.0450 (12)	0.0027 (8)	0.0026 (9)	-0.0140 (9)
C17	0.0247 (9)	0.0284 (10)	0.0320 (10)	-0.0025 (8)	0.0052 (8)	-0.0049 (8)
O1W	0.0487 (14)	0.0315 (12)	0.0398 (13)	0.000	-0.0078 (10)	0.000

11.9 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ 2-ΑΙΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥ-ΚΙΝΟΛΙΝΟΝΗΣ(48)

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
N1	0.6535 (2)	0.74217 (17)	0.52710 (14)	0.0202 (4)
C1	0.5703 (3)	0.7714 (2)	0.65950 (17)	0.0190 (4)
C2	0.5026 (3)	0.9230 (2)	0.70251 (18)	0.0222 (4)
H2	0.5116	1.0018	0.6407	0.027*
C3	0.4236 (3)	0.9576 (2)	0.83371 (18)	0.0258 (5)
H3	0.3806	1.0605	0.8616	0.031*
C4	0.4055 (3)	0.8434 (2)	0.92671 (19)	0.0272 (5)
H4	0.3493	0.8690	1.0170	0.033*
C5	0.4685 (3)	0.6948 (2)	0.88793 (18)	0.0252 (5)
H5	0.4552	0.6173	0.9512	0.030*
C6	0.5533 (3)	0.6568 (2)	0.75384 (17)	0.0198 (4)
C7	0.6310 (3)	0.5043 (2)	0.70718 (18)	0.0207 (4)
O1	0.6152 (2)	0.39705 (16)	0.79771 (12)	0.0280 (4)
H1	0.674 (3)	0.310 (2)	0.745 (2)	0.042*
C8	0.7176 (3)	0.4731 (2)	0.57422 (17)	0.0190 (4)
C9	0.7955 (3)	0.3142 (2)	0.53326 (18)	0.0204 (4)
O2	0.7863 (2)	0.21147 (14)	0.61330 (12)	0.0278 (4)
O3	0.87445 (19)	0.28715 (13)	0.40675 (12)	0.0240 (3)
C10	0.9464 (3)	0.1285 (2)	0.36595 (18)	0.0248 (5)
H10A	0.8348	0.0645	0.3970	0.030*
H10B	1.0545	0.0889	0.4017	0.030*
C11	1.0258 (3)	0.1281 (2)	0.21916 (19)	0.0300 (5)
H11A	1.0719	0.0235	0.1863	0.045*
H11B	1.1389	0.1892	0.1901	0.045*
H11C	0.9185	0.1713	0.1855	0.045*
C12	0.7232 (3)	0.6012 (2)	0.48932 (17)	0.0199 (4)
O4	0.80898 (19)	0.57045 (14)	0.36074 (11)	0.0240 (3)
C13	0.8140 (3)	0.6961 (2)	0.27268 (17)	0.0255 (5)
H13A	0.8936	0.7732	0.2894	0.031*
H13B	0.6757	0.7448	0.2841	0.031*
C14	0.9108 (3)	0.6299 (2)	0.13705 (18)	0.0327 (5)
H14A	0.9166	0.7108	0.0733	0.049*
H14B	0.8312	0.5529	0.1224	0.049*
H14C	1.0477	0.5829	0.1272	0.049*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
N1	0.0235 (9)	0.0184 (9)	0.0184 (9)	-0.0040 (7)	-0.0058 (7)	0.0008 (6)
C1	0.0176 (10)	0.0217 (10)	0.0185 (10)	-0.0039 (8)	-0.0066 (8)	0.0003 (8)
C2	0.0247 (11)	0.0187 (10)	0.0236 (11)	-0.0016 (8)	-0.0088 (9)	0.0006 (8)
C3	0.0271 (12)	0.0234 (11)	0.0250 (11)	0.0015 (9)	-0.0072 (9)	-0.0041 (9)
C4	0.0266 (12)	0.0338 (12)	0.0201 (11)	-0.0008 (9)	-0.0064 (9)	-0.0057 (9)
C5	0.0274 (12)	0.0280 (12)	0.0186 (10)	-0.0022 (9)	-0.0061 (9)	0.0026 (8)
C6	0.0186 (10)	0.0220 (11)	0.0191 (10)	-0.0021 (8)	-0.0066 (8)	0.0000 (8)
C7	0.0223 (11)	0.0219 (11)	0.0208 (11)	-0.0057 (8)	-0.0100 (8)	0.0055 (8)
O1	0.0398 (9)	0.0220 (8)	0.0195 (8)	-0.0020 (7)	-0.0066 (7)	0.0043 (6)
C8	0.0199 (11)	0.0179 (10)	0.0193 (10)	-0.0021 (8)	-0.0066 (8)	0.0009 (8)
C9	0.0192 (11)	0.0207 (11)	0.0227 (11)	-0.0042 (8)	-0.0080 (8)	0.0015 (8)
O2	0.0374 (9)	0.0179 (7)	0.0258 (8)	-0.0008 (6)	-0.0083 (7)	0.0045 (6)
O3	0.0302 (8)	0.0170 (7)	0.0220 (8)	0.0011 (6)	-0.0058 (6)	-0.0021 (6)
C10	0.0279 (11)	0.0149 (10)	0.0287 (11)	0.0008 (8)	-0.0063 (9)	-0.0031 (8)
C11	0.0302 (12)	0.0265 (12)	0.0297 (12)	-0.0016 (9)	-0.0049 (10)	-0.0053 (9)
C12	0.0188 (10)	0.0222 (11)	0.0202 (10)	-0.0042 (8)	-0.0081 (8)	0.0010 (8)
O4	0.0346 (8)	0.0185 (7)	0.0150 (7)	-0.0001 (6)	-0.0039 (6)	0.0015 (5)
C13	0.0353 (12)	0.0203 (10)	0.0191 (10)	-0.0025 (9)	-0.0069 (9)	0.0060 (8)
C14	0.0393 (13)	0.0351 (13)	0.0192 (11)	-0.0018 (10)	-0.0043 (9)	0.0017 (9)

11.10 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ ΤΗΣ 3-BENZOΪΛΟ-4-ΥΔΡΟΞΥΚΟΥΜΑΡΙΝΗΣ ΜΕ Zn(II) (49)

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for zncuma. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Zn(1)	5000	5000	5000	28(1)
O(1)	7142(2)	9777(2)	5190(2)	39(1)
C(1)	7296(3)	8468(3)	5963(2)	31(1)
O(2)	7729(2)	8337(2)	7200(2)	35(1)
C(2)	7654(3)	7105(3)	8193(2)	32(1)

C(3)	7953(4)	7180(4)	9402(3)	41(1)
C(4)	7794(4)	6034(4)	10421(3)	46(1)
C(5)	7352(4)	4797(4)	10245(3)	48(1)
C(6)	7067(4)	4740(3)	9039(2)	39(1)
C(7)	7209(3)	5897(3)	7987(2)	29(1)
C(8)	6839(3)	5907(3)	6682(2)	27(1)
O(3)	6381(2)	4817(2)	6557(2)	31(1)
C(9)	7034(3)	7136(3)	5680(2)	27(1)
C(10)	6811(3)	7208(3)	4363(2)	27(1)
O(4)	6087(2)	6455(2)	3979(2)	32(1)
C(11)	7479(3)	8161(3)	3351(2)	27(1)
C(12)	9213(3)	7904(3)	3466(2)	33(1)
C(13)	9787(4)	8775(3)	2490(3)	40(1)
C(14)	8635(4)	9934(3)	1418(3)	40(1)
C(15)	6910(4)	10171(3)	1290(2)	40(1)
C(16)	6347(3)	9267(3)	2243(2)	34(1)
O(21)	7198(2)	2735(2)	4814(2)	32(1)
C(21)	7925(4)	2660(4)	3647(3)	45(1)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for zncuma. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Zn(1)	37(1)	28(1)	28(1)	-10(1)	3(1)	-21(1)
O(1)	55(1)	33(1)	43(1)	-16(1)	15(1)	-29(1)
C(1)	30(1)	34(1)	35(1)	-18(1)	9(1)	-17(1)
O(2)	45(1)	39(1)	36(1)	-21(1)	9(1)	-26(1)

C(2)	29(1)	34(1)	35(1)	-14(1)	4(1)	-14(1)
C(3)	42(2)	46(2)	43(2)	-23(1)	0(1)	-20(1)
C(4)	57(2)	47(2)	31(2)	-15(1)	-3(1)	-19(2)
C(5)	68(2)	46(2)	30(2)	-7(1)	0(1)	-28(2)
C(6)	50(2)	35(2)	33(2)	-8(1)	1(1)	-22(1)
C(7)	28(1)	31(1)	28(1)	-11(1)	1(1)	-12(1)
C(8)	26(1)	24(1)	33(1)	-11(1)	3(1)	-12(1)
O(3)	40(1)	29(1)	29(1)	-9(1)	1(1)	-20(1)
C(9)	31(1)	27(1)	29(1)	-11(1)	4(1)	-16(1)
C(10)	27(1)	20(1)	35(1)	-9(1)	3(1)	-10(1)
O(4)	43(1)	34(1)	29(1)	-12(1)	3(1)	-24(1)
C(11)	36(1)	24(1)	26(1)	-11(1)	7(1)	-14(1)
C(12)	36(2)	32(1)	35(1)	-13(1)	6(1)	-15(1)
C(13)	40(2)	43(2)	48(2)	-20(1)	19(1)	-25(1)
C(14)	53(2)	38(2)	35(2)	-12(1)	20(1)	-25(1)
C(15)	50(2)	35(2)	32(2)	-9(1)	7(1)	-18(1)
C(16)	37(2)	30(1)	36(2)	-12(1)	7(1)	-16(1)
O(21)	44(1)	31(1)	32(1)	-14(1)	10(1)	-24(1)
C(21)	61(2)	48(2)	43(2)	-23(1)	22(1)	-34(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

for zncuma.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	8262	8012	9523	50
H(4)	7986	6077	11256	55

H(5)	7250	4003	10957	57
H(6)	6769	3900	8921	47
H(12)	10002	7133	4213	40
H(13)	10983	8574	2558	48
H(14)	9022	10568	768	48
H(15)	6119	10956	548	48
H(16)	5179	9399	2142	40
H(21)	7066	1845	5107	48
H(21A)	8913	1519	3758	68
H(21B)	8353	3515	3394	68
H(21C)	7009	2896	2988	68

11.11 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ ΤΗΣ 3-BENZOΪΛΟ-4-ΥΔΡΟΞΥΚΟΥΜΑΡΙΝΗΣ ΜΕ Mn(II) (50)

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Mn1	0.0000	0.5000	0.5000	0.02232 (13)	
O1	0.6530 (2)	0.7211 (2)	0.4356 (2)	0.0362 (4)	
C1	0.6143 (3)	0.7189 (2)	0.5406 (3)	0.0282 (5)	
O2	0.7574 (2)	0.7697 (2)	0.6801 (2)	0.0353 (4)	
C2	0.7382 (3)	0.7538 (3)	0.8105 (3)	0.0312 (5)	
O3	0.26597 (19)	0.59325 (19)	0.66747 (18)	0.0275 (3)	
C3	0.8912 (3)	0.8076 (3)	0.9450 (3)	0.0432 (6)	
H3	1.0029	0.8573	0.9455	0.052*	
O4	0.1341 (2)	0.5542 (2)	0.35958 (18)	0.0292 (3)	
C4	0.8796 (4)	0.7880 (4)	1.0779 (3)	0.0491 (7)	
H4	0.9842	0.8236	1.1706	0.059*	
C5	0.7183 (4)	0.7176 (3)	1.0783 (3)	0.0461 (7)	

H5	0.7117	0.7033	1.1707	0.055*	
C6	0.5654 (3)	0.6676 (3)	0.9433 (3)	0.0362 (5)	
H6	0.4540	0.6203	0.9440	0.043*	
C7	0.5729 (3)	0.6858 (3)	0.8071 (3)	0.0276 (4)	
C8	0.4133 (3)	0.6426 (2)	0.6633 (2)	0.0229 (4)	
C9	0.4380 (3)	0.6672 (2)	0.5311 (2)	0.0234 (4)	
C10	0.2892 (3)	0.6348 (2)	0.3852 (2)	0.0225 (4)	
C11	0.3090 (3)	0.7053 (3)	0.2581 (3)	0.0282 (4)	
C12	0.2172 (3)	0.6183 (3)	0.1156 (3)	0.0349 (5)	
H12	0.1497	0.5120	0.1004	0.042*	
C13	0.2213 (4)	0.6836 (4)	-0.0077 (3)	0.0436 (6)	
H13	0.1608	0.6216	-0.1061	0.052*	
C14	0.3149 (4)	0.8406 (4)	0.0145 (4)	0.0449 (7)	
H14	0.3175	0.8862	-0.0691	0.054*	
C15	0.4037 (4)	0.9301 (3)	0.1574 (4)	0.0435 (6)	
H15	0.4662	1.0373	0.1717	0.052*	
C16	0.4022 (3)	0.8644 (3)	0.2804 (3)	0.0361 (5)	
H16	0.4635	0.9261	0.3789	0.043*	
O21	-0.0187 (2)	0.7257 (2)	0.4973 (2)	0.0360 (4)	
H21	-0.108 (5)	0.732 (4)	0.486 (4)	0.054*	
C21	0.1142 (19)	0.876 (2)	0.578 (3)	0.036 (3)	0.46 (5)
H21A	0.0626	0.9530	0.5512	0.053*	0.46 (5)
H21B	0.1586	0.8788	0.6866	0.053*	0.46 (5)
H21C	0.2118	0.8972	0.5501	0.053*	0.46 (5)
C21'	0.1218 (19)	0.8688 (16)	0.5423 (19)	0.036 (2)	0.54 (5)
H21D	0.0758	0.9504	0.5292	0.055*	0.54 (5)
H21E	0.2033	0.8827	0.6487	0.055*	0.54 (5)
H21F	0.1847	0.8734	0.4803	0.055*	0.54 (5)

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Mn1	0.0136 (2)	0.0275 (2)	0.0268 (2)	0.00610 (16)	0.01116 (18)	0.00724 (19)
O1	0.0240 (8)	0.0429 (10)	0.0502 (10)	0.0142 (7)	0.0231 (8)	0.0136 (8)
C1	0.0186 (9)	0.0222 (10)	0.0446 (13)	0.0077 (8)	0.0149 (9)	0.0068 (9)
O2	0.0153 (7)	0.0366 (9)	0.0476 (10)	0.0058 (6)	0.0118 (7)	0.0026 (8)
C2	0.0195 (9)	0.0252 (10)	0.0424 (13)	0.0097 (8)	0.0069 (9)	0.0052 (9)
O3	0.0168 (7)	0.0363 (9)	0.0276 (8)	0.0080 (6)	0.0099 (6)	0.0084 (7)

C3	0.0196 (11)	0.0382 (14)	0.0510 (16)	0.0071 (10)	0.0002 (11)	-0.0023 (12)
O4	0.0166 (7)	0.0363 (8)	0.0285 (8)	0.0026 (6)	0.0108 (6)	0.0026 (7)
C4	0.0333 (14)	0.0452 (16)	0.0434 (16)	0.0146 (12)	-0.0056 (12)	0.0002 (12)
C5	0.0415 (15)	0.0461 (16)	0.0355 (14)	0.0157 (13)	0.0038 (12)	0.0082 (12)
C6	0.0300 (12)	0.0355 (13)	0.0359 (13)	0.0121 (10)	0.0080 (10)	0.0108 (10)
C7	0.0192 (9)	0.0230 (10)	0.0339 (11)	0.0087 (8)	0.0050 (8)	0.0074 (8)
C8	0.0161 (8)	0.0203 (9)	0.0313 (11)	0.0075 (7)	0.0090 (8)	0.0060 (8)
C9	0.0158 (8)	0.0210 (9)	0.0348 (11)	0.0067 (7)	0.0127 (8)	0.0071 (8)
C10	0.0181 (8)	0.0211 (9)	0.0314 (10)	0.0072 (7)	0.0141 (8)	0.0047 (8)
C11	0.0223 (9)	0.0298 (11)	0.0343 (11)	0.0083 (8)	0.0156 (9)	0.0086 (9)
C12	0.0294 (11)	0.0323 (12)	0.0422 (14)	0.0075 (10)	0.0189 (11)	0.0047 (10)
C13	0.0369 (14)	0.0552 (17)	0.0391 (14)	0.0131 (12)	0.0210 (12)	0.0075 (13)
C14	0.0395 (14)	0.0546 (17)	0.0505 (16)	0.0191 (13)	0.0274 (13)	0.0243 (14)
C15	0.0432 (15)	0.0328 (13)	0.0628 (19)	0.0144 (11)	0.0308 (14)	0.0176 (13)
C16	0.0348 (12)	0.0283 (11)	0.0467 (14)	0.0084 (10)	0.0225 (11)	0.0053 (10)
O21	0.0193 (7)	0.0313 (8)	0.0603 (11)	0.0102 (7)	0.0200 (8)	0.0101 (8)
C21	0.018 (3)	0.035 (4)	0.054 (8)	0.017 (3)	0.011 (4)	0.012 (5)
C21'	0.032 (3)	0.025 (3)	0.056 (5)	0.006 (2)	0.028 (4)	-0.003 (3)

11.12 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ ΤΗΣ Ν-ΦΑΙΝΥΛΟ-3-ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥΚΙΝΟΛΙΝΟΝΗΣ-2 ΜΕ Zn(II) (65)

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å²)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} [*] / <i>U</i> _{eq}
Zn1	0.5000	0.5000	0.5000	0.02743 (15)
O1	0.3618 (2)	0.6530 (2)	0.61195 (15)	0.0282 (4)
C1	-0.0153 (3)	0.8069 (3)	0.8064 (2)	0.0198 (5)
C2	-0.0842 (3)	0.9466 (3)	0.8666 (2)	0.0261 (6)
H2	-0.1906	0.9540	0.9151	0.031*
C3	0.0023 (3)	1.0731 (3)	0.8554 (2)	0.0283 (6)
H3	-0.0457	1.1680	0.8958	0.034*
C4	0.1591 (3)	1.0641 (3)	0.7857 (2)	0.0271 (6)
H4	0.2183	1.1518	0.7790	0.033*

C5	0.2276 (3)	0.9273 (3)	0.7267 (2)	0.0230 (6)
H5	0.3346	0.9212	0.6790	0.028*
C6	0.1420 (3)	0.7966 (3)	0.7357 (2)	0.0208 (5)
C7	0.2140 (3)	0.6538 (3)	0.6688 (2)	0.0207 (5)
C8	0.1114 (3)	0.5345 (3)	0.6690 (2)	0.0196 (5)
C9	0.1636 (3)	0.4049 (3)	0.5890 (2)	0.0207 (5)
O2	0.3082 (2)	0.3688 (2)	0.53300 (15)	0.0290 (4)
O3	0.0442 (2)	0.3204 (2)	0.57341 (14)	0.0244 (4)
C10	0.1004 (3)	0.1894 (3)	0.4961 (2)	0.0275 (6)
H10A	0.0015	0.1419	0.4844	0.041*
H10B	0.1851	0.1089	0.5283	0.041*
H10C	0.1528	0.2285	0.4233	0.041*
C11	-0.0495 (3)	0.5430 (3)	0.7467 (2)	0.0205 (5)
O4	-0.1402 (2)	0.4385 (2)	0.75882 (14)	0.0264 (4)
N1	-0.1006 (2)	0.6764 (2)	0.81450 (17)	0.0223 (5)
C12	-0.2535 (3)	0.6794 (3)	0.8982 (2)	0.0219 (5)
C13	-0.2345 (3)	0.6354 (3)	1.0090 (2)	0.0248 (6)
H13	-0.1231	0.6017	1.0301	0.030*
C14	-0.3797 (3)	0.6405 (3)	1.0900 (2)	0.0275 (6)
H14	-0.3678	0.6092	1.1664	0.033*
C15	-0.5405 (3)	0.6912 (3)	1.0591 (2)	0.0290 (6)
H15	-0.6396	0.6948	1.1142	0.035*
C16	-0.5581 (3)	0.7369 (3)	0.9480 (2)	0.0315 (7)
H16	-0.6693	0.7728	0.9271	0.038*
C17	-0.4139 (3)	0.7303 (3)	0.8668 (2)	0.0284 (6)
H17	-0.4259	0.7607	0.7902	0.034*
O21	0.3763 (3)	0.6376 (2)	0.36485 (17)	0.0371 (5)
H21	0.304 (4)	0.615 (4)	0.331 (3)	0.056*
C21	0.3533 (4)	0.8073 (3)	0.3577 (2)	0.0373 (7)
H21A	0.4390	0.8394	0.2980	0.056*
H21B	0.3672	0.8489	0.4306	0.056*
H21C	0.2377	0.8502	0.3396	0.056*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Zn1	0.0179 (2)	0.0322 (3)	0.0309 (3)	-0.00625 (19)	0.00704 (18)	-0.0123 (2)
O1	0.0204 (9)	0.0318 (11)	0.0317 (10)	-0.0086 (8)	0.0075 (8)	-0.0123 (9)

C1	0.0206 (12)	0.0204 (14)	0.0183 (12)	-0.0031 (10)	-0.0021 (10)	-0.0025 (10)
C2	0.0245 (13)	0.0263 (15)	0.0253 (14)	-0.0016 (11)	0.0020 (11)	-0.0051 (12)
C3	0.0323 (15)	0.0235 (15)	0.0263 (14)	0.0019 (12)	-0.0020 (12)	-0.0063 (12)
C4	0.0316 (15)	0.0242 (15)	0.0265 (14)	-0.0077 (12)	-0.0033 (12)	-0.0028 (12)
C5	0.0201 (13)	0.0270 (15)	0.0216 (13)	-0.0039 (11)	-0.0016 (10)	-0.0034 (11)
C6	0.0204 (12)	0.0238 (14)	0.0182 (12)	-0.0031 (11)	-0.0026 (10)	-0.0023 (11)
C7	0.0187 (12)	0.0240 (14)	0.0184 (12)	-0.0013 (10)	-0.0019 (10)	-0.0010 (11)
C8	0.0178 (12)	0.0209 (14)	0.0187 (12)	-0.0018 (10)	0.0008 (10)	-0.0035 (10)
C9	0.0184 (12)	0.0228 (14)	0.0196 (12)	-0.0023 (10)	-0.0007 (10)	0.0000 (11)
O2	0.0185 (9)	0.0307 (11)	0.0357 (11)	-0.0047 (8)	0.0085 (8)	-0.0153 (9)
O3	0.0216 (9)	0.0267 (10)	0.0251 (9)	-0.0070 (8)	0.0020 (7)	-0.0095 (8)
C10	0.0306 (15)	0.0244 (15)	0.0277 (14)	-0.0049 (12)	-0.0016 (12)	-0.0106 (12)
C11	0.0164 (12)	0.0250 (14)	0.0196 (12)	-0.0033 (11)	-0.0007 (10)	-0.0028 (11)
O4	0.0222 (9)	0.0291 (11)	0.0276 (10)	-0.0095 (8)	0.0054 (8)	-0.0065 (8)
N1	0.0186 (10)	0.0252 (12)	0.0213 (11)	-0.0035 (9)	0.0043 (8)	-0.0056 (9)
C12	0.0190 (12)	0.0234 (14)	0.0220 (13)	-0.0046 (11)	0.0043 (10)	-0.0070 (11)
C13	0.0203 (13)	0.0286 (16)	0.0235 (14)	-0.0005 (11)	0.0003 (11)	-0.0048 (11)
C14	0.0283 (14)	0.0314 (16)	0.0210 (13)	-0.0045 (12)	0.0024 (11)	-0.0035 (12)
C15	0.0214 (13)	0.0354 (17)	0.0269 (14)	-0.0044 (12)	0.0087 (11)	-0.0071 (12)
C16	0.0169 (13)	0.0430 (18)	0.0320 (15)	-0.0007 (12)	-0.0006 (11)	-0.0017 (14)
C17	0.0246 (14)	0.0363 (17)	0.0227 (14)	-0.0043 (12)	0.0007 (11)	-0.0014 (12)
O21	0.0394 (12)	0.0342 (12)	0.0415 (12)	-0.0103 (10)	-0.0117 (10)	-0.0068 (10)
C21	0.0367 (17)	0.0350 (19)	0.0398 (17)	-0.0054 (14)	-0.0023 (14)	-0.0089 (14)

11.13 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ ΤΗΣ Ν-ΦΑΙΝΥΛΟ-3-ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥΚΙΝΟΛΙΝΟΝΗΣ-2 ΜΕ Zn(II) (66)

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Zn1	0.69723 (2)	0.39890 (2)	0.28372 (2)	0.03675 (12)
O1	0.61352 (9)	0.43758 (14)	0.24055 (8)	0.0396 (5)
O2	0.70829 (9)	0.55448 (14)	0.30459 (8)	0.0391 (5)
N1	0.53608 (10)	0.71107 (17)	0.17558 (9)	0.0339 (5)
C1	0.50314 (13)	0.6178 (2)	0.16180 (11)	0.0347 (6)
C2	0.44366 (14)	0.6156 (2)	0.12450 (12)	0.0440 (7)
H2	0.4259	0.6777	0.1076	0.053*

C3	0.41196 (15)	0.5232 (3)	0.11302 (13)	0.0506 (8)
H3	0.3719	0.5220	0.0881	0.061*
C4	0.43667 (15)	0.4310 (3)	0.13677 (13)	0.0502 (8)
H4	0.4133	0.3678	0.1287	0.060*
C5	0.49577 (14)	0.4319 (2)	0.17232 (11)	0.0417 (7)
H5	0.5137	0.3688	0.1880	0.050*
C6	0.52922 (13)	0.5258 (2)	0.18522 (10)	0.0327 (6)
C7	0.59102 (12)	0.5258 (2)	0.22416 (10)	0.0303 (6)
C8	0.61842 (12)	0.62270 (19)	0.24128 (10)	0.0289 (6)
C9	0.67233 (13)	0.62722 (19)	0.28719 (11)	0.0305 (6)
O3	0.67958 (9)	0.71813 (14)	0.31283 (7)	0.0378 (5)
C10	0.73346 (16)	0.7253 (2)	0.35820 (12)	0.0502 (8)
H10A	0.7333	0.7942	0.3750	0.075*
H10B	0.7758	0.7142	0.3444	0.075*
H10C	0.7277	0.6722	0.3857	0.075*
C11	0.59237 (12)	0.7182 (2)	0.21479 (10)	0.0312 (6)
O4	0.61651 (9)	0.80556 (15)	0.22311 (8)	0.0429 (5)
C12	0.51490 (13)	0.8061 (2)	0.14641 (11)	0.0384 (6)
C13	0.46352 (16)	0.8642 (3)	0.16194 (13)	0.0502 (8)
H13	0.4417	0.8423	0.1917	0.060*
C14	0.44429 (18)	0.9547 (3)	0.13350 (16)	0.0671 (11)
H14	0.4084	0.9943	0.1432	0.080*
C15	0.47721 (19)	0.9875 (3)	0.09106 (16)	0.0735 (12)
H15	0.4646	1.0506	0.0724	0.088*
C16	0.5283 (2)	0.9290 (3)	0.07553 (17)	0.0743 (12)
H16	0.5509	0.9517	0.0463	0.089*
C17	0.54637 (16)	0.8370 (3)	0.10289 (14)	0.0562 (9)
H17	0.5805	0.7952	0.0916	0.067*
O5	0.72375 (9)	0.35685 (13)	0.36026 (7)	0.0361 (4)
O6	0.66975 (12)	0.24311 (15)	0.27089 (9)	0.0597 (7)
N2	0.80387 (11)	0.08490 (16)	0.42593 (9)	0.0338 (5)
C18	0.81740 (13)	0.1785 (2)	0.45415 (10)	0.0331 (6)
C19	0.85951 (13)	0.1826 (2)	0.50463 (11)	0.0393 (7)
H19	0.8803	0.1212	0.5200	0.047*
C20	0.87061 (14)	0.2762 (2)	0.53180 (12)	0.0439 (7)
H20	0.8991	0.2784	0.5659	0.053*
C21	0.84095 (14)	0.3670 (2)	0.51032 (12)	0.0426 (7)
H21	0.8483	0.4306	0.5299	0.051*
C22	0.80074 (13)	0.3639 (2)	0.46032 (11)	0.0373 (6)

H22	0.7809	0.4261	0.4451	0.045*
C23	0.78856 (12)	0.2700 (2)	0.43142 (11)	0.0319 (6)
C24	0.74588 (12)	0.2691 (2)	0.37802 (10)	0.0303 (6)
C25	0.73116 (13)	0.17207 (19)	0.35247 (10)	0.0312 (6)
C26	0.68454 (14)	0.1692 (2)	0.30125 (11)	0.0360 (6)
O7	0.65637 (10)	0.07854 (14)	0.28826 (9)	0.0483 (5)
C27	0.61264 (18)	0.0737 (3)	0.23593 (14)	0.0625 (10)
H27A	0.5955	0.0029	0.2299	0.094*
H27B	0.6375	0.0929	0.2060	0.094*
H27C	0.5756	0.1219	0.2367	0.094*
C28	0.76041 (14)	0.0774 (2)	0.37627 (11)	0.0343 (6)
O8	0.75180 (11)	-0.01055 (14)	0.35623 (8)	0.0472 (5)
C29	0.83630 (14)	-0.0099 (2)	0.44677 (11)	0.0365 (6)
C30	0.80217 (15)	-0.0828 (2)	0.47292 (12)	0.0417 (7)
H30	0.7575	-0.0703	0.4779	0.050*
C31	0.83332 (17)	-0.1748 (2)	0.49198 (13)	0.0530 (8)
H31	0.8098	-0.2254	0.5097	0.064*
C32	0.8981 (2)	-0.1919 (3)	0.48503 (14)	0.0649 (10)
H32	0.9193	-0.2549	0.4976	0.078*
C33	0.9328 (2)	-0.1177 (3)	0.45980 (16)	0.0727 (12)
H33	0.9779	-0.1294	0.4556	0.087*
C34	0.90163 (17)	-0.0260 (3)	0.44064 (14)	0.0588 (9)
H34	0.9253	0.0252	0.4234	0.071*
O9	0.76991 (11)	0.39510 (19)	0.24052 (9)	0.0545 (6)
H9A	0.7713 (16)	0.429 (3)	0.2117 (11)	0.082*
H9B	0.8072 (11)	0.371 (3)	0.2494 (14)	0.082*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Zn1	0.0485 (2)	0.02339 (17)	0.03440 (19)	0.00129 (14)	-0.00822 (14)	0.00229 (13)
O1	0.0441 (11)	0.0294 (10)	0.0413 (11)	-0.0059 (9)	-0.0077 (9)	-0.0010 (8)
O2	0.0405 (11)	0.0264 (10)	0.0445 (11)	0.0019 (8)	-0.0147 (9)	0.0000 (8)
N1	0.0315 (12)	0.0344 (12)	0.0335 (12)	0.0056 (10)	-0.0031 (9)	-0.0008 (10)
C1	0.0298 (14)	0.0451 (17)	0.0289 (13)	0.0071 (12)	0.0027 (11)	-0.0052 (12)
C2	0.0354 (15)	0.0544 (19)	0.0391 (16)	0.0099 (14)	-0.0051 (13)	-0.0098 (14)
C3	0.0371 (16)	0.066 (2)	0.0448 (17)	0.0037 (15)	-0.0088 (14)	-0.0190 (16)
C4	0.0436 (18)	0.058 (2)	0.0468 (18)	-0.0117 (15)	-0.0023 (14)	-0.0195 (16)

C5	0.0430 (17)	0.0430 (16)	0.0373 (15)	-0.0045 (13)	-0.0009 (13)	-0.0063 (13)
C6	0.0323 (14)	0.0387 (15)	0.0267 (13)	-0.0076 (12)	0.0025 (11)	-0.0064 (11)
C7	0.0298 (13)	0.0303 (14)	0.0299 (13)	0.0002 (11)	0.0010 (11)	-0.0011 (11)
C8	0.0267 (13)	0.0283 (14)	0.0302 (13)	-0.0003 (10)	-0.0016 (10)	-0.0012 (10)
C9	0.0318 (13)	0.0235 (13)	0.0345 (14)	-0.0017 (11)	-0.0010 (11)	0.0011 (11)
O3	0.0453 (11)	0.0261 (10)	0.0367 (10)	-0.0005 (8)	-0.0133 (8)	-0.0026 (8)
C10	0.066 (2)	0.0331 (16)	0.0421 (17)	-0.0067 (15)	-0.0234 (15)	-0.0025 (13)
C11	0.0283 (13)	0.0319 (15)	0.0321 (14)	0.0054 (11)	0.0000 (11)	0.0005 (11)
O4	0.0424 (11)	0.0296 (10)	0.0512 (12)	0.0020 (9)	-0.0127 (9)	0.0061 (9)
C12	0.0337 (14)	0.0421 (16)	0.0370 (15)	0.0126 (13)	-0.0035 (12)	0.0039 (13)
C13	0.0486 (18)	0.056 (2)	0.0473 (18)	0.0179 (16)	0.0115 (15)	0.0062 (15)
C14	0.060 (2)	0.069 (2)	0.073 (2)	0.039 (2)	0.0140 (19)	0.015 (2)
C15	0.070 (2)	0.076 (3)	0.076 (3)	0.038 (2)	0.014 (2)	0.035 (2)
C16	0.072 (3)	0.082 (3)	0.075 (3)	0.035 (2)	0.028 (2)	0.041 (2)
C17	0.0487 (19)	0.066 (2)	0.056 (2)	0.0245 (17)	0.0147 (16)	0.0189 (17)
O5	0.0466 (11)	0.0236 (9)	0.0346 (10)	0.0029 (8)	-0.0060 (8)	0.0005 (8)
O6	0.0918 (17)	0.0269 (11)	0.0480 (13)	-0.0079 (11)	-0.0343 (12)	0.0066 (9)
N2	0.0388 (13)	0.0296 (12)	0.0312 (12)	0.0036 (10)	-0.0015 (10)	0.0061 (9)
C18	0.0301 (14)	0.0369 (15)	0.0316 (14)	-0.0044 (11)	0.0023 (11)	0.0019 (11)
C19	0.0360 (15)	0.0402 (16)	0.0396 (16)	-0.0032 (12)	-0.0024 (12)	0.0069 (13)
C20	0.0412 (16)	0.0503 (19)	0.0369 (16)	-0.0091 (14)	-0.0059 (13)	0.0012 (13)
C21	0.0423 (16)	0.0417 (17)	0.0419 (16)	-0.0084 (13)	-0.0012 (13)	-0.0047 (13)
C22	0.0363 (15)	0.0321 (14)	0.0423 (16)	-0.0029 (12)	0.0009 (12)	-0.0008 (12)
C23	0.0302 (13)	0.0328 (14)	0.0320 (14)	-0.0036 (11)	0.0014 (11)	0.0041 (11)
C24	0.0313 (13)	0.0289 (14)	0.0300 (13)	-0.0013 (11)	0.0018 (11)	0.0014 (11)
C25	0.0346 (14)	0.0264 (13)	0.0313 (14)	-0.0014 (11)	0.0001 (11)	0.0033 (11)
C26	0.0442 (16)	0.0247 (14)	0.0364 (15)	-0.0016 (12)	-0.0033 (12)	0.0003 (11)
O7	0.0548 (13)	0.0290 (11)	0.0529 (13)	-0.0098 (9)	-0.0207 (10)	0.0052 (9)
C27	0.071 (2)	0.0371 (18)	0.067 (2)	-0.0081 (16)	-0.0347 (19)	0.0001 (16)
C28	0.0393 (15)	0.0311 (15)	0.0313 (14)	-0.0016 (12)	0.0009 (12)	0.0021 (11)
O8	0.0719 (14)	0.0277 (11)	0.0365 (11)	0.0062 (10)	-0.0117 (10)	0.0001 (8)
C29	0.0443 (16)	0.0346 (15)	0.0295 (14)	0.0055 (13)	0.0005 (12)	0.0038 (11)
C30	0.0467 (17)	0.0326 (16)	0.0432 (16)	-0.0012 (13)	-0.0029 (13)	0.0049 (12)
C31	0.064 (2)	0.0387 (17)	0.0528 (19)	0.0011 (16)	-0.0038 (16)	0.0089 (14)
C32	0.084 (3)	0.055 (2)	0.054 (2)	0.030 (2)	0.0038 (19)	0.0107 (17)
C33	0.067 (2)	0.082 (3)	0.072 (3)	0.039 (2)	0.020 (2)	0.020 (2)
C34	0.057 (2)	0.066 (2)	0.057 (2)	0.0179 (18)	0.0210 (17)	0.0211 (18)
O9	0.0617 (15)	0.0591 (15)	0.0424 (13)	0.0248 (12)	0.0065 (11)	0.0147 (10)

11.14 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ ΤΗΣ Ν-ΦΑΙΝΥΛΟ-3-ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥΚΙΝΟΛΙΝΟΝΗΣ-2 ΜΕ Mn(II)

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for mnphph. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Mn(1)	5000	0	0	22(1)
Mn(2)	5000	5000	0	24(1)
O(1)	2724(3)	-643(2)	-516(2)	26(1)
C(1)	2194(4)	-1601(3)	-608(3)	24(1)
N(1)	891(3)	-1934(2)	-1380(2)	24(1)
C(2)	207(4)	-2988(3)	-1592(3)	24(1)
C(3)	-1100(4)	-3304(3)	-2366(3)	32(1)
C(4)	-1764(5)	-4337(3)	-2539(3)	35(1)
C(5)	-1152(5)	-5100(3)	-1960(3)	36(1)
C(6)	175(5)	-4820(3)	-1239(4)	36(1)
C(7)	870(4)	-3771(3)	-1045(3)	27(1)
C(8)	2273(4)	-3485(3)	-248(3)	27(1)
O(2)	2951(3)	-4228(2)	120(2)	33(1)
C(9)	2805(4)	-2363(3)	16(3)	25(1)
C(10)	4067(4)	-1974(3)	908(3)	26(1)
O(3)	5031(3)	-1249(2)	962(2)	26(1)
O(4)	4086(3)	-2483(2)	1731(2)	35(1)
C(11)	5383(5)	-2272(3)	2586(3)	40(1)
C(12)	270(4)	-1148(3)	-1993(3)	26(1)
C(13)	-976(4)	-635(3)	-1751(3)	31(1)

C(14)	-1576(5)	99(3)	-2368(4)	41(1)
C(15)	-911(5)	336(4)	-3194(4)	45(1)
C(16)	341(5)	-176(4)	-3414(4)	43(1)
C(17)	919(5)	-928(3)	-2823(3)	35(1)
O(21)	5297(3)	4829(2)	1664(2)	27(1)
C(21)	5293(4)	3974(3)	2030(3)	20(1)
N(21)	6089(3)	4035(2)	3081(2)	23(1)
C(22)	6181(4)	3149(3)	3596(3)	24(1)
C(23)	6938(4)	3253(3)	4667(3)	31(1)
C(24)	6959(5)	2372(3)	5162(3)	36(1)
C(25)	6257(5)	1358(3)	4599(3)	35(1)
C(26)	5562(4)	1238(3)	3535(3)	29(1)
C(27)	5509(4)	2131(3)	3020(3)	23(1)
C(28)	4753(4)	1988(3)	1885(3)	22(1)
O(22)	4346(3)	1027(2)	1356(2)	27(1)
C(29)	4535(4)	2949(3)	1465(3)	20(1)
C(30)	3559(4)	2899(3)	414(3)	24(1)
O(23)	3675(3)	3487(2)	-239(2)	26(1)
O(24)	2419(3)	2151(2)	211(2)	29(1)
C(31)	1428(4)	1994(3)	-830(3)	34(1)
C(32)	6861(4)	5068(3)	3647(3)	25(1)
C(33)	8284(5)	5314(4)	3552(4)	42(1)
C(34)	9013(5)	6306(4)	4108(4)	54(1)
C(35)	8317(5)	7026(4)	4775(4)	43(1)
C(36)	6899(5)	6778(3)	4881(3)	36(1)
C(37)	6151(5)	5793(3)	4313(3)	31(1)

11.14 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ ΤΗΣ Ν-ΦΑΙΝΥΛΟ-3-ΚΑΡΒΟΜΕΘΟΞΥ-4-ΥΔΡΟΞΥΚΙΝΟΛΙΝΟΝΗΣ-2 ΜΕ Ca(II)

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (Å²)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} */ <i>U</i> _{eq}
Ca1	0.25960 (4)	0.37127 (2)	0.40769 (4)	0.02056 (12)
Ca2	0.76790 (4)	0.36997 (2)	0.41484 (4)	0.01873 (12)
N1A	0.08394 (19)	0.48450 (6)	0.35317 (17)	0.0226 (5)
C1A	-0.0120 (2)	0.50479 (8)	0.3468 (2)	0.0214 (6)
O1A	0.19033 (16)	0.43300 (5)	0.39569 (15)	0.0259 (4)
C2A	-0.0249 (3)	0.54153 (8)	0.3048 (2)	0.0284 (6)
H2A	0.0325	0.5531	0.2803	0.034*
O2A	0.11439 (15)	0.37398 (5)	0.48768 (14)	0.0224 (4)
C3A	-0.1218 (3)	0.56071 (10)	0.2993 (2)	0.0367 (8)
H3A	-0.1306	0.5852	0.2692	0.044*
O3A	-0.04051 (15)	0.38412 (5)	0.53734 (14)	0.0229 (4)
C4A	-0.2070 (3)	0.54496 (9)	0.3367 (2)	0.0357 (7)
H4A	-0.2716	0.5591	0.3354	0.043*
O4A	-0.17435 (16)	0.43326 (5)	0.43499 (16)	0.0281 (5)
C5A	-0.1958 (2)	0.50881 (9)	0.3754 (2)	0.0302 (7)
H5A	-0.2539	0.4975	0.3996	0.036*
C6A	-0.0983 (2)	0.48796 (8)	0.3799 (2)	0.0220 (6)
C7A	-0.0898 (2)	0.44870 (8)	0.4191 (2)	0.0217 (6)
C8A	0.0134 (2)	0.43083 (7)	0.4329 (2)	0.0193 (5)
C9A	0.0350 (2)	0.39458 (7)	0.48514 (19)	0.0186 (5)
C10A	-0.0119 (2)	0.35127 (9)	0.6019 (2)	0.0287 (6)
H10A	-0.0659	0.3480	0.6434	0.043*
H10B	0.0595	0.3553	0.6446	0.043*
H10C	-0.0101	0.3284	0.5613	0.043*
C11A	0.1010 (2)	0.44820 (7)	0.39492 (19)	0.0189 (5)
C12A	0.1701 (2)	0.49992 (8)	0.3099 (2)	0.0263 (6)
C13A	0.2390 (3)	0.52668 (9)	0.3601 (2)	0.0347 (7)
H13A	0.2302	0.5357	0.4233	0.042*
C14A	0.3225 (3)	0.54055 (10)	0.3171 (3)	0.0437 (9)
H14A	0.3720	0.5587	0.3519	0.052*
C15A	0.3335 (3)	0.52801 (10)	0.2244 (3)	0.0429 (9)
H15A	0.3906	0.5375	0.1955	0.051*

C16A	0.2615 (3)	0.50167 (11)	0.1739 (3)	0.0426 (9)
H16A	0.2688	0.4931	0.1099	0.051*
C17A	0.1786 (3)	0.48759 (10)	0.2159 (2)	0.0342 (7)
H17A	0.1282	0.4697	0.1807	0.041*
O1B	0.32109 (16)	0.30736 (5)	0.43358 (16)	0.0282 (5)
N1B	0.44854 (19)	0.26595 (7)	0.51143 (17)	0.0231 (5)
C1B	0.5535 (2)	0.25101 (8)	0.5309 (2)	0.0223 (6)
C2B	0.5852 (3)	0.22183 (9)	0.6009 (2)	0.0298 (7)
H2B	0.5350	0.2120	0.6374	0.036*
O2B	0.38474 (15)	0.36021 (6)	0.30534 (15)	0.0265 (4)
C3B	0.6890 (3)	0.20746 (9)	0.6168 (2)	0.0335 (7)
H3B	0.7092	0.1875	0.6637	0.040*
O3B	0.50721 (17)	0.33329 (6)	0.23163 (15)	0.0307 (5)
C4B	0.7646 (3)	0.22174 (9)	0.5654 (3)	0.0356 (7)
H4B	0.8355	0.2113	0.5760	0.043*
O4B	0.67650 (15)	0.31366 (5)	0.37692 (14)	0.0242 (4)
C5B	0.7356 (2)	0.25105 (9)	0.4991 (2)	0.0286 (6)
H5B	0.7874	0.2613	0.4650	0.034*
C6B	0.6307 (2)	0.26599 (8)	0.4812 (2)	0.0225 (6)
C7B	0.6019 (2)	0.29732 (7)	0.4100 (2)	0.0199 (5)
C8B	0.4916 (2)	0.30798 (7)	0.3850 (2)	0.0195 (5)
C9B	0.4551 (2)	0.33619 (8)	0.3068 (2)	0.0210 (6)
C10B	0.4894 (3)	0.36380 (10)	0.1598 (2)	0.0384 (8)
H10D	0.5314	0.3590	0.1084	0.058*
H10E	0.5124	0.3880	0.1932	0.058*
H10F	0.4123	0.3651	0.1290	0.058*
C11B	0.4153 (2)	0.29484 (7)	0.4425 (2)	0.0207 (6)
C12B	0.3697 (2)	0.25021 (8)	0.5637 (2)	0.0254 (6)
C13B	0.3218 (2)	0.21565 (8)	0.5351 (2)	0.0275 (6)
H13B	0.3370	0.2028	0.4786	0.033*
C14B	0.2513 (2)	0.19963 (9)	0.5886 (2)	0.0302 (7)
H14B	0.2193	0.1756	0.5690	0.036*
C15B	0.2271 (3)	0.21792 (10)	0.6694 (3)	0.0404 (8)
H15B	0.1774	0.2071	0.7052	0.048*
C16B	0.2762 (4)	0.25216 (13)	0.6974 (3)	0.0737 (16)
H16B	0.2617	0.2649	0.7544	0.088*
C17B	0.3469 (4)	0.26857 (12)	0.6440 (3)	0.0663 (15)
H17B	0.3793	0.2926	0.6636	0.080*
N1C	0.65948 (18)	0.34811 (7)	0.70551 (16)	0.0204 (5)

O1C	0.35563 (15)	0.38145 (6)	0.56888 (15)	0.0300 (5)
C1C	0.5745 (2)	0.34529 (8)	0.7566 (2)	0.0211 (6)
O2C	0.60104 (15)	0.39895 (6)	0.41662 (14)	0.0243 (4)
C2C	0.5895 (3)	0.32774 (8)	0.8499 (2)	0.0273 (6)
H2C	0.6583	0.3176	0.8799	0.033*
O3C	0.44664 (18)	0.42131 (7)	0.44820 (16)	0.0365 (5)
C3C	0.5037 (3)	0.32515 (9)	0.8986 (2)	0.0316 (7)
H3C	0.5142	0.3132	0.9619	0.038*
O4C	0.72955 (15)	0.36367 (6)	0.57319 (14)	0.0256 (4)
C4C	0.4027 (3)	0.33988 (9)	0.8559 (2)	0.0333 (7)
H4C	0.3448	0.3385	0.8905	0.040*
C5C	0.3871 (2)	0.35650 (9)	0.7631 (2)	0.0286 (6)
H5C	0.3179	0.3664	0.7335	0.034*
C6C	0.4724 (2)	0.35897 (8)	0.7118 (2)	0.0222 (6)
C7C	0.4515 (2)	0.37426 (8)	0.6095 (2)	0.0220 (6)
C8C	0.5431 (2)	0.37827 (8)	0.56395 (19)	0.0193 (5)
C9C	0.5354 (2)	0.39907 (8)	0.4712 (2)	0.0215 (6)
C10C	0.4438 (3)	0.44719 (10)	0.3651 (3)	0.0422 (9)
H10G	0.5064	0.4643	0.3797	0.063*
H10H	0.3770	0.4622	0.3547	0.063*
H10I	0.4461	0.4325	0.3049	0.063*
C11C	0.6472 (2)	0.36337 (8)	0.61009 (19)	0.0197 (5)
C12C	0.7672 (2)	0.33600 (8)	0.7534 (2)	0.0221 (6)
C13C	0.8350 (2)	0.36191 (9)	0.8119 (2)	0.0278 (6)
H13C	0.8104	0.3870	0.8214	0.033*
C14C	0.9396 (3)	0.35072 (10)	0.8568 (2)	0.0357 (7)
H14C	0.9867	0.3681	0.8976	0.043*
C15C	0.9744 (3)	0.31436 (10)	0.8417 (2)	0.0368 (8)
H15C	1.0460	0.3068	0.8718	0.044*
C16C	0.9064 (3)	0.28877 (9)	0.7835 (2)	0.0336 (7)
H16C	0.9314	0.2638	0.7732	0.040*
C17C	0.8013 (3)	0.29940 (9)	0.7396 (2)	0.0286 (6)
H17C	0.7537	0.2817	0.7007	0.034*
N1D	-0.1482 (2)	0.40705 (7)	0.13152 (17)	0.0256 (5)
C1D	-0.0623 (3)	0.41529 (8)	0.0851 (2)	0.0262 (6)
O1D	0.15136 (16)	0.36552 (6)	0.24974 (15)	0.0291 (5)
C2D	-0.0749 (3)	0.44112 (9)	0.0045 (2)	0.0345 (7)
H2D	-0.1426	0.4533	-0.0190	0.041*
O2D	-0.09278 (15)	0.32978 (5)	0.37922 (14)	0.0233 (4)

C3D	0.0114 (3)	0.44862 (10)	-0.0400 (3)	0.0416 (8)
H3D	0.0028	0.4661	-0.0941	0.050*
O3D	0.04903 (18)	0.30874 (6)	0.32116 (16)	0.0345 (5)
C4D	0.1108 (3)	0.43099 (11)	-0.0068 (3)	0.0427 (9)
H4D	0.1689	0.4357	-0.0396	0.051*
O4D	-0.22113 (16)	0.37792 (6)	0.24872 (14)	0.0280 (5)
C5D	0.1250 (3)	0.40678 (10)	0.0737 (2)	0.0358 (7)
H5D	0.1935	0.3952	0.0972	0.043*
C6D	0.0386 (2)	0.39907 (8)	0.1215 (2)	0.0252 (6)
C7D	0.0562 (2)	0.37434 (8)	0.2100 (2)	0.0232 (6)
C8D	-0.0372 (2)	0.36318 (8)	0.2452 (2)	0.0208 (6)
C9D	-0.0318 (2)	0.33349 (8)	0.3213 (2)	0.0216 (6)
C10D	0.0607 (3)	0.27809 (9)	0.3927 (3)	0.0405 (8)
H10J	0.1165	0.2603	0.3805	0.061*
H10K	-0.0083	0.2645	0.3862	0.061*
H10L	0.0818	0.2886	0.4601	0.061*
C11D	-0.1391 (2)	0.38204 (8)	0.2121 (2)	0.0219 (6)
C12D	-0.2542 (3)	0.42367 (9)	0.0959 (2)	0.0314 (7)
C13D	-0.3207 (3)	0.40895 (10)	0.0131 (2)	0.0353 (7)
H13D	-0.2959	0.3888	-0.0227	0.042*
C14D	-0.4240 (3)	0.42344 (11)	-0.0186 (3)	0.0440 (9)
H14D	-0.4699	0.4133	-0.0764	0.053*
C15D	-0.4600 (4)	0.45243 (13)	0.0333 (3)	0.0589 (11)
H15D	-0.5311	0.4622	0.0119	0.071*
C16D	-0.3931 (4)	0.46731 (15)	0.1165 (4)	0.0725 (15)
H16D	-0.4184	0.4873	0.1528	0.087*
C17D	-0.2890 (4)	0.45332 (12)	0.1476 (3)	0.0559 (11)
H17D	-0.2421	0.4640	0.2040	0.067*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ca1	0.0185 (3)	0.0235 (3)	0.0205 (3)	0.0039 (2)	0.0060 (2)	0.0017 (2)
Ca2	0.0178 (3)	0.0193 (3)	0.0206 (3)	-0.0006 (2)	0.0073 (2)	0.0019 (2)
N1A	0.0260 (12)	0.0186 (12)	0.0258 (12)	0.0011 (10)	0.0110 (10)	0.0022 (9)
C1A	0.0273 (14)	0.0184 (13)	0.0187 (13)	0.0026 (11)	0.0050 (11)	-0.0022 (10)
O1A	0.0260 (10)	0.0220 (10)	0.0324 (11)	0.0027 (8)	0.0128 (9)	0.0045 (8)
C2A	0.0376 (17)	0.0235 (15)	0.0250 (15)	0.0034 (13)	0.0089 (13)	0.0043 (12)

O2A	0.0194 (9)	0.0205 (10)	0.0288 (10)	0.0029 (8)	0.0083 (8)	0.0033 (8)
C3A	0.044 (2)	0.0295 (17)	0.0337 (18)	0.0077 (15)	0.0013 (15)	0.0021 (13)
O3A	0.0216 (10)	0.0258 (10)	0.0238 (10)	0.0026 (8)	0.0105 (8)	0.0064 (8)
C4A	0.0372 (18)	0.0307 (17)	0.0376 (19)	0.0105 (14)	0.0036 (15)	-0.0010 (14)
O4A	0.0206 (10)	0.0216 (10)	0.0427 (12)	-0.0030 (8)	0.0077 (9)	0.0018 (9)
C5A	0.0266 (15)	0.0289 (16)	0.0349 (18)	0.0014 (13)	0.0061 (13)	-0.0033 (13)
C6A	0.0250 (14)	0.0200 (14)	0.0197 (14)	0.0008 (11)	0.0017 (11)	-0.0030 (10)
C7A	0.0233 (14)	0.0205 (14)	0.0218 (14)	0.0006 (11)	0.0057 (11)	-0.0040 (11)
C8A	0.0199 (13)	0.0181 (13)	0.0203 (14)	0.0011 (11)	0.0052 (11)	-0.0014 (10)
C9A	0.0182 (13)	0.0203 (13)	0.0179 (13)	-0.0025 (11)	0.0051 (10)	-0.0028 (10)
C10A	0.0277 (15)	0.0325 (16)	0.0276 (16)	0.0023 (13)	0.0098 (12)	0.0127 (12)
C11A	0.0211 (13)	0.0168 (13)	0.0202 (13)	0.0014 (11)	0.0074 (11)	-0.0016 (10)
C12A	0.0308 (16)	0.0204 (15)	0.0292 (16)	0.0018 (12)	0.0101 (13)	0.0064 (11)
C13A	0.0396 (18)	0.0316 (17)	0.0353 (18)	-0.0061 (14)	0.0131 (15)	-0.0066 (13)
C14A	0.045 (2)	0.0283 (18)	0.060 (2)	-0.0110 (16)	0.0170 (18)	-0.0002 (16)
C15A	0.044 (2)	0.042 (2)	0.048 (2)	0.0005 (17)	0.0232 (17)	0.0157 (16)
C16A	0.046 (2)	0.055 (2)	0.0319 (19)	-0.0007 (18)	0.0181 (16)	0.0076 (16)
C17A	0.0368 (18)	0.0401 (18)	0.0261 (16)	-0.0039 (15)	0.0070 (13)	0.0003 (13)
O1B	0.0248 (10)	0.0235 (10)	0.0404 (12)	0.0014 (8)	0.0166 (9)	0.0058 (9)
N1B	0.0271 (12)	0.0220 (12)	0.0237 (12)	-0.0027 (10)	0.0130 (10)	0.0027 (9)
C1B	0.0253 (14)	0.0196 (13)	0.0228 (14)	-0.0027 (11)	0.0066 (11)	-0.0023 (11)
C2B	0.0324 (16)	0.0264 (16)	0.0305 (16)	-0.0058 (13)	0.0063 (13)	0.0023 (12)
O2B	0.0204 (10)	0.0294 (11)	0.0326 (11)	0.0048 (9)	0.0121 (8)	0.0075 (8)
C3B	0.0375 (18)	0.0272 (16)	0.0339 (17)	0.0009 (14)	0.0029 (14)	0.0068 (13)
O3B	0.0366 (12)	0.0338 (12)	0.0256 (11)	0.0084 (10)	0.0153 (9)	0.0086 (9)
C4B	0.0290 (17)	0.0323 (17)	0.045 (2)	0.0062 (14)	0.0057 (14)	0.0050 (14)
O4B	0.0222 (10)	0.0245 (10)	0.0282 (11)	-0.0041 (8)	0.0104 (8)	-0.0009 (8)
C5B	0.0240 (15)	0.0271 (15)	0.0363 (17)	-0.0006 (12)	0.0103 (13)	0.0022 (12)
C6B	0.0252 (15)	0.0181 (13)	0.0257 (14)	-0.0002 (11)	0.0084 (12)	-0.0007 (11)
C7B	0.0235 (14)	0.0181 (13)	0.0206 (13)	-0.0029 (11)	0.0107 (11)	-0.0054 (10)
C8B	0.0224 (13)	0.0161 (13)	0.0227 (14)	-0.0004 (11)	0.0113 (11)	0.0003 (10)
C9B	0.0184 (13)	0.0240 (14)	0.0219 (14)	-0.0028 (11)	0.0072 (11)	-0.0007 (11)
C10B	0.0433 (19)	0.047 (2)	0.0283 (17)	0.0092 (16)	0.0158 (14)	0.0124 (14)
C11B	0.0214 (13)	0.0155 (13)	0.0275 (15)	0.0012 (11)	0.0107 (11)	-0.0003 (11)
C12B	0.0312 (16)	0.0212 (14)	0.0280 (15)	-0.0038 (12)	0.0157 (13)	0.0030 (11)
C13B	0.0308 (16)	0.0275 (15)	0.0258 (15)	-0.0080 (13)	0.0099 (12)	-0.0031 (12)
C14B	0.0319 (16)	0.0306 (16)	0.0297 (16)	-0.0142 (13)	0.0098 (13)	0.0013 (12)
C15B	0.045 (2)	0.047 (2)	0.0352 (19)	-0.0169 (17)	0.0202 (16)	0.0013 (15)
C16B	0.109 (4)	0.063 (3)	0.073 (3)	-0.046 (3)	0.075 (3)	-0.039 (2)

C17B	0.100 (4)	0.045 (2)	0.075 (3)	-0.044 (2)	0.067 (3)	-0.035 (2)
N1C	0.0180 (11)	0.0250 (12)	0.0189 (12)	0.0018 (9)	0.0053 (9)	-0.0001 (9)
O1C	0.0186 (10)	0.0461 (13)	0.0245 (11)	0.0026 (9)	0.0029 (8)	-0.0003 (9)
C1C	0.0235 (14)	0.0196 (13)	0.0209 (14)	-0.0016 (11)	0.0063 (11)	-0.0030 (10)
O2C	0.0204 (10)	0.0290 (11)	0.0250 (10)	0.0024 (8)	0.0078 (8)	0.0069 (8)
C2C	0.0333 (16)	0.0276 (15)	0.0221 (15)	0.0027 (13)	0.0082 (12)	0.0019 (12)
O3C	0.0364 (12)	0.0431 (13)	0.0336 (12)	0.0203 (11)	0.0153 (10)	0.0175 (10)
C3C	0.0375 (18)	0.0337 (17)	0.0255 (16)	0.0007 (14)	0.0112 (13)	0.0032 (13)
O4C	0.0195 (10)	0.0363 (11)	0.0221 (10)	0.0039 (9)	0.0073 (8)	0.0039 (8)
C4C	0.0339 (17)	0.0406 (18)	0.0294 (17)	-0.0042 (14)	0.0161 (14)	-0.0045 (13)
C5C	0.0246 (15)	0.0346 (17)	0.0279 (16)	-0.0012 (13)	0.0084 (12)	-0.0053 (12)
C6C	0.0206 (14)	0.0241 (14)	0.0230 (14)	-0.0021 (11)	0.0068 (11)	-0.0052 (11)
C7C	0.0212 (13)	0.0216 (14)	0.0228 (14)	0.0006 (11)	0.0040 (11)	-0.0048 (11)
C8C	0.0200 (13)	0.0201 (13)	0.0178 (13)	0.0023 (11)	0.0039 (10)	-0.0010 (10)
C9C	0.0199 (13)	0.0223 (14)	0.0215 (14)	0.0048 (11)	0.0025 (11)	-0.0010 (11)
C10C	0.0409 (19)	0.043 (2)	0.045 (2)	0.0189 (16)	0.0132 (16)	0.0218 (16)
C11C	0.0236 (13)	0.0188 (13)	0.0178 (13)	-0.0023 (11)	0.0069 (11)	-0.0034 (10)
C12C	0.0211 (13)	0.0267 (15)	0.0193 (14)	0.0029 (11)	0.0062 (11)	0.0049 (11)
C13C	0.0262 (15)	0.0327 (16)	0.0240 (15)	0.0009 (13)	0.0037 (12)	-0.0008 (12)
C14C	0.0266 (16)	0.051 (2)	0.0271 (17)	-0.0026 (15)	0.0001 (13)	0.0039 (14)
C15C	0.0274 (16)	0.053 (2)	0.0309 (17)	0.0088 (15)	0.0077 (14)	0.0189 (15)
C16C	0.0369 (18)	0.0317 (17)	0.0355 (18)	0.0112 (14)	0.0152 (14)	0.0128 (14)
C17C	0.0356 (17)	0.0266 (15)	0.0256 (15)	0.0017 (13)	0.0114 (13)	0.0032 (12)
N1D	0.0286 (13)	0.0300 (13)	0.0182 (12)	0.0049 (11)	0.0048 (10)	0.0050 (10)
C1D	0.0362 (16)	0.0251 (15)	0.0176 (14)	-0.0026 (13)	0.0062 (12)	-0.0024 (11)
O1D	0.0223 (10)	0.0375 (12)	0.0260 (11)	-0.0005 (9)	0.0016 (8)	-0.0024 (9)
C2D	0.047 (2)	0.0320 (17)	0.0240 (16)	-0.0033 (15)	0.0057 (14)	0.0046 (13)
O2D	0.0197 (9)	0.0250 (10)	0.0267 (10)	0.0026 (8)	0.0081 (8)	0.0042 (8)
C3D	0.059 (2)	0.0382 (19)	0.0288 (18)	-0.0079 (18)	0.0122 (16)	0.0066 (14)
O3D	0.0402 (13)	0.0311 (11)	0.0372 (12)	0.0176 (10)	0.0193 (10)	0.0107 (9)
C4D	0.051 (2)	0.047 (2)	0.0332 (19)	-0.0137 (18)	0.0175 (16)	0.0010 (15)
O4D	0.0256 (10)	0.0367 (12)	0.0232 (10)	0.0082 (9)	0.0084 (8)	0.0074 (9)
C5D	0.0355 (18)	0.0406 (19)	0.0323 (17)	-0.0066 (15)	0.0097 (14)	-0.0030 (14)
C6D	0.0295 (15)	0.0251 (15)	0.0209 (14)	-0.0054 (12)	0.0049 (12)	-0.0032 (11)
C7D	0.0235 (14)	0.0248 (15)	0.0205 (14)	-0.0022 (12)	0.0029 (11)	-0.0079 (11)
C8D	0.0242 (14)	0.0209 (14)	0.0180 (13)	0.0010 (11)	0.0058 (11)	-0.0005 (10)
C9D	0.0224 (14)	0.0185 (14)	0.0230 (14)	0.0039 (11)	0.0026 (11)	-0.0017 (10)
C10D	0.044 (2)	0.0265 (17)	0.055 (2)	0.0108 (15)	0.0194 (17)	0.0167 (15)
C11D	0.0253 (14)	0.0236 (14)	0.0161 (13)	0.0044 (11)	0.0027 (11)	-0.0001 (10)

C12D	0.0349 (17)	0.0350 (17)	0.0235 (16)	0.0081 (14)	0.0044 (13)	0.0079 (13)
C13D	0.0421 (19)	0.0342 (17)	0.0303 (17)	0.0013 (15)	0.0088 (14)	0.0089 (13)
C14D	0.040 (2)	0.046 (2)	0.042 (2)	-0.0025 (17)	-0.0017 (16)	0.0198 (16)
C15D	0.049 (2)	0.070 (3)	0.055 (3)	0.024 (2)	0.004 (2)	0.024 (2)
C16D	0.079 (3)	0.078 (3)	0.056 (3)	0.049 (3)	0.004 (2)	0.001 (2)
C17D	0.069 (3)	0.058 (2)	0.034 (2)	0.032 (2)	-0.0061 (19)	-0.0045 (18)