

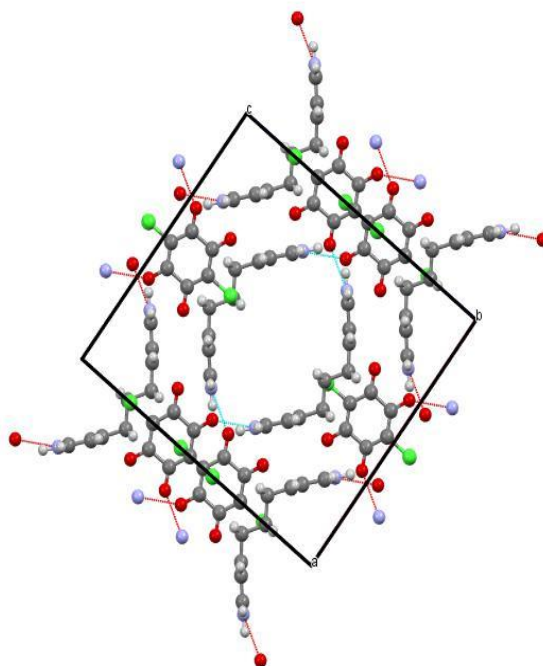


Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
Σχολή Θετικών Επιστημών
Τμήμα Χημείας



Διατριβή Μεταπτυχιακής Ειδίκευσης

Σύνθεση και χαρακτηρισμός Υπερμοριακών Συμπλόκων με βάση τη 2,5-διχλωρο-3,6-διϋδροξυ-p-βενζοκινόνη (Χλωρανιλικό οξύ) και ετεροκυκλικές βάσεις αζώτου.



ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2020

ΑΝΑΣΤΑΣΙΑΔΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

ΧΗΜΙΚΟΣ

Περιεχόμενα

Περιεχόμενα	4
Πρόλογος	13
Περίληψη.....	15
Abstract.....	17
1. Εισαγωγή.....	19
1.1 ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ	19
1.1.1 Είδη διαμοριακών δυνάμεων	19
1.1.2 Δεσμοί Υδρογόνου.....	22
1.2 Μη ομοιοπολική - Υπερμοριακή σύνθεση και πλέγματα.....	31
1.3 Κρυστάλλωση – Παρασκευή Κρυστάλλων	38
1.4 Το χλωρανιλικό οξύ	43
1.4.1 Πρακτικές εφαρμογές του χλωρανιλικού οξέος και συστημάτων βασισμένα σε εκείνο.	45
1.4.2 Συγκρύσταλλοι και άλατα του χλωρανιλικού οξέος με αζωτούχες οργανικές βάσεις.....	48
2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	51
2.1 Τεχνικές κρυστάλλωσης.....	51
2.1.1. Κρυστάλλωση με αργή εξάτμιση.....	51
2.1.2 Διαλυτοθερμικές - υδροθερμικές μέθοδοι	52
2.1.3 Τεχνικές υγρής διάχυσης (layering, gels).....	53
Φασματοσκοπικές Τεχνικές/Τεχνικές χαρακτηρισμού	56
2.2.1 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR).....	56
2.2.2 Φασματοσκοπία Διαχυτικής Ανάκλασης (DRS)	57
2.2.3 Περίθλαση ακτίνων Χ.....	58
.....	60
2.3 Σύνθεση και κρυστάλλωση των ενώσεων που μελετήθηκαν.....	61

2.4	Πειραματικές παράμετροι περίθλασης ακτίνων Χ.....	65
3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ	70
3.1	Χαρακτηρισμός των ενώσεων που συντέθηκαν	74
3.1.1	Περιγραφή των κρυσταλλογραφικών δομών των ενώσεων	74
3.2.	Φασματοσκοπικά Δεδομένα	103
3.2.1	Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR).....	103
		105
3.3	Φασματοσκοπία DRS (UV-VIS)	110
2.	Αναφορές.....	122

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Ιδιότητες δεσμών υδρογόνου συναρτήσει της ισχύος.....	27
Πίνακας 2: Επιλεγμένα στοιχεία για τις ενώσεις 1-6	66
Πίνακας 3: Επιλεγμένες αποστάσεις των συμβατικών δεσμών υδρογόνου και γωνίες για τη δομή της ένωσης 1:	77
Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά των μη συμβατικών αλληλεπιδράσεων που εμφανίζονται στη δομή της ένωσης 1:	77
Πίνακας 5: Επιλεγμένες αποστάσεις δεσμών και γωνίες για τη δομή της ένωσης 2: (Οι αποστάσεις μετρούνται σε Å και οι γωνίες σε μοίρες)	82
Πίνακας 6: Επιλεγμένες αποστάσεις δεσμών και γωνίες για τη δομή της ένωσης 3: (Οι αποστάσεις μετρούνται σε Å και οι γωνίες σε μοίρες)	84
Πίνακας 7: Οι μη συμμετρικοί δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζονται στη δομή της ένωσης 3	85
Πίνακας 8: Δομικά χαρακτηριστικά των αλληλεπιδράσεων των αλειφατικών ατόμων H του κατιόντος με τα άτομα χλωρίου του χλωρανιλικού ανιόντος.....	86
Πίνακας 9: Χαρακτηριστικά της αλληλεπίδρασης τύπου θυμωνιάς που εμφανίζεται στη δομή της ένωσης 3.....	87
Πίνακας 10: Επιλεγμένες αποστάσεις δεσμών και γωνίες για τη δομή της ένωσης 4	90
Πίνακας 11: Τα χαρακτηριστικά της αλληλεπίδρασης τύπου θυμωνιάς της ένωσης 4.	91
Πίνακας 12: Λεπτομέρειες των μη συμβατικών αλληλεπιδράσεων της ένωσης 5.....	95
Πίνακας 13: Λεπτομέρειες για τους συμβατικούς δεσμούς υδρογόνου που εμφανίζονται στην ένωση 6.	97
Πίνακας 14: Οι μη συμβατικές αλληλεπιδράσεις που εμφανίζονται στη δομή της ένωσης 6.	98
Πίνακας 15: Στοιχεία της αλληλεπίδρασης τύπου θυμωνιάς.	100
Πίνακας 16: Αποστάσεις που εμπλέκονται σε αλληλεπιδράσεις τύπου θυμωνιάς των ενώσεων 1-6 (Οι αποστάσεις μετρούνται σε Å και οι γωνίες σε μοίρες)	102

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1: Ο Γκιούλιβερ δεμένος από τους Λιλιπούτιους. Μια αναλογία για τη μεγάλη συνολική επίδραση, των επιμέρους ασθενών αλληλεπιδράσεων.....	21
Σχήμα 2: Τρόποι αλληλεπίδρασης Υδρογόνου με αρωματικό δακτύλιο	27
Σχήμα 3: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά δεσμού υδρογόνου	28
Σχήμα 4: Σχηματική αναπαράσταση της στοίβας που σχηματίζεται από το βενζόλιο και το εξάφθορο-βενζόλιο. Διακρίνεται ότι η διαμόρφωσή τους θέλει τα αντίθετα φορτία να εναλλάσσονται.....	29
Σχήμα 5: : Γεωμετρίες αλληλεπίδρασης αρωματικών συστημάτων. [10].....	30
Σχήμα 6: Τρόποι αλληλεπίδρασης Herringbone: (από τα αριστερά προς τα δεξιά) Κλασική herringbone, sandwich-Herringbone, γ-sandwich-Herringbone.....	30
Σχήμα 7: Υπερμοριακά συνθόνια που αναφέρονται στην πρόσφατη βιβλιογραφία ...	34
Σχήμα 8: (Συνεχίζεται)	35
Σχήμα 9: (Συνεχίζεται)	37
Σχήμα 10: Σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας της κρυσταλλοποίησης. Στο επάνω μέρος φαίνονται τα διαγράμματα του πολυμερισμού και της πυρηνοποίησης, καθώς και της ανάπτυξης του κρυστάλλου σε συνάρτηση με το χρόνο.....	41
Σχήμα 11: Ανάπτυξη κρυστάλλου με ατέλειες (Screw dislocation).....	42
Σχήμα 12: Ανάπτυξη κρυστάλλου στρώση-στρώση.....	42
Σχήμα 13: Οι διάφοροι βαθμοί απο/πρωτονίωσης του χλωρανιλικού οξέος σε διάλυμα πολικού διαλύτη σε μόνο και δι- ανιόντα. Ο ενδομοριακός απεντοπισμός των ηλεκτρονίων στο δι-ανιόν είναι εμφανής.....	43
Σχήμα 14: Τα χρώματα των υδατικών διαλυμάτων του χλωρανιλικού οξέος με σειρά αυξανόμενης αποπρωτονίωσης (a,b,c) καθώς και οι αντίστοιχοι κρυσταλλίσκοι που σχηματίζονται από τις εκάστοτε μορφές του (d,e,f)	44
Σχήμα 15: Αλλαγή χρώματος ανάλογα με την πρωτονίωση. Αναπαράσταση.....	45
Σχήμα 16: Τα τρία αντισταμινικά φάρμακα που χρησιμοποιήθηκαν.	46
Σχήμα 17: Η δομή του συγκρυστάλλου του χλωρανιλικού οξέος με τη φαιναζίνη. Τα πορτοκαλί βέλη απεικονίζουν την μοριακή μετατόπιση στους 160 βαθμούς K από την παραηλεκτρική συμμετρική δομή. Το μπλε βέλος απεικονίζει τη συνολική πολωσιμότητα του πλέγματος.....	47

Σχήμα 18: Το χλωρανιλικό οξύ διαθέτει ομάδες δότη (-OH) και δέκτη (=O) σε θέσεις που του επιτρέπουν να λειτουργήσει ως άφογο διαμοριακό συνθόνιο.....	48
Σχήμα 19: Το μονο-ανιόν του χλωρανιλικού οξέος και η αρίθμηση των ατόμων	50
Σχήμα 20: Η τεχνική της κρυστάλλωσης με αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.....	52
Σχήμα 21: Η Υδροθερμική Μέθοδος: Τα αντιδρώντα προστίθενται σε αυτόκλειστο περιέκτη και τοποθετούνται σε ειδικό πυριαντήριο σε υψηλή για το διαλύτη θερμοκρασία. Η διαφορά της υδροθερμικής με τη διαλυτοθερμική μέθοδο εγκείται στο χρησιμοποιούμενο διαλύτη και στο εύρος θερμοκρασιών	53
Σχήμα 22: Παραλαβή κρυστάλλου με τη μέθοδο layering (αναμειξίμων) διαλυμάτων	55
Σχήμα 23: Μέθοδοι ανάπτυξης κρυστάλλων σε gel (γέλη). a) δύο στρώσεων b) τριών στρώσεων, c) μέθοδος u-tube.....	55
Σχήμα 24: Οι καταστάσεις πρωτονίωσης του χλωρανιλικού οξέος με φαινόμενα απεντοπισμού του φορτίου	57
Σχήμα 25: Περίθλαση από σειρά παράλληλων[30] δικτυωτών επιπέδων. Στο σχήμα φαίνεται η προβολή των επιπέδων hkl στο χαρτί	59
Σχήμα 26: Γραφική παράσταση της σχέσης Bragg (αριστερά) και Ανάκλαστης ακτονοβολίας X από επίπεδο hkl (δεξιά).....	60
Σχήμα 27: Αναπαράταση των δομών των βάσεων που χρησιμοποιήθηκαν για συγκρυστάλλωση με το χλωρανιλικό οξύ.	62
Σχήμα 28: Συσχέτιση θερμοκρασίας και κρυσταλλοποίησης. Μεγαλύτερες θερμοκρασίες ευνοούν τη δημιουργία πυρήνων, ενώ μικρότερες την αύξηση του μεγέθους των κρυστάλλων. [32].....	72
Σχήμα 29: 3-(TPTZ) (αριστερά) και 4-(TPTZ) (δεξιά)	73
Σχήμα 30: : Οι ενώσεις (από αριστερά προς δεξιά) Trizma, γουανιδίνιο, και το προϊόν οξείδωσης της θειουρίας	73
Σχήμα 31: Η ασύμμετρη κυψελίδα της ένωσης 1	74
Σχήμα 32: Οι δεσμοί υδρογόνου της ένωσης 1, που σχηματίζονται από δύο χλωρανιλικά ανιόντα και ένα κατιόν bpyH_2^+ . Οι διεργασίες συμμετρίας για να δημιουργηθούν τα άτομα O(4) O(5) #O(4) και #O(5) είναι: #1: 1/2-X, Y-1/2, 3/2-Z #2: X+1/2, Y-1/2, Z #3: -X+1/2, Y+1/2, 3/2-Z #4: X+1/2, Y+1/2, Z αντίστοιχα.	75
Σχήμα 33: 3 Η 2D αρχιτεκτονική της δομής της ένωσης 1. Τα 2D φύλλα που σχηματίζονται μέσω δεσμών υδρογόνου, παράλληλα στο επίπεδο [2,0,2] της μοναδιαίας κυψελίδας.....	76

Σχήμα 34: η 3D αρχιτεκτονική της δομής της ένωσης 1. Η ένωση 1 βαίνει στις 3 διαστάσεις μέσω συμβατικών και μη συμβατικών δεσμών υδρογόνου καθώς και μέσω αλληλεπιδράσεων τύπου θυμωνίας	76
Σχήμα 35: Οι αλληλεπιδράσεις τύπου θυμωνίας της ένωσης 1 αναπτύσσονται μεταξύ παράλληλων πυριδικών δακτυλίων και των χλωρανιλικών ανιόντων.	78
Σχήμα 36: Η ασύμμετρη κυψελίδα της ένωσης 2	80
Σχήμα 37: Οι δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζονται μεταξύ δύο κατιόντων bre και ενός χλωρανιλικού ανιόντος. Οι διεργασίες συμμετρίας που ακολουθήθηκαν για να δημιουργηθούν τα άτομα O(6) και # O(6) είναι : #1: $-X, 1 - Y, 1 - Z$ και #2: X, Y, Z αντίστοιχα.	80
Σχήμα 38: Η 2D αρχιτεκτονική της ένωσης 2.	81
Σχήμα 39: Το πλέγμα δύο διαστάσεων βαίνει στις 3 διαστάσεις μέσω αλληλεπιδράσεις τύπου θυμωνίας μεταξύ των αλυσίδων. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές αναπτύσσονται μεταξύ δακτυλίων py-py καθώς και μεταξύ δακτυλίων py-CA, αλλά ασθενέστερα. Η 3D δομή, σταθεροποιείται περεταίρω μέσω δεσμών υδρογόνου από εκτός επιπέδου μονάδες της ένωσης, οι οποίες γεφυρώνουν εναλλάξ τις στοιβαγμένες με αλληλεπιδράσεις τύπου θυμωνίας αλυσίδες.	81
Σχήμα 40: Οι κυριότερες αλληλεπιδράσεις τύπου θυμωνίας της ένωσης 2. Spacefill	82
Σχήμα 41: Η ασύμμετρη κυψελίδα της ένωσης 3 ανεπτυγμένη έτσι ώστε να φαίνονται ολόκληρα τα σωματίδια. Οι διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία των ισοδύναμων ατόμων: #1: $-x + 1, -y + 32, z$ #2: $x, -y + 12, z$ #3: $-x + 1, -y + 12, z$. Οι μη συμβατικοί δεσμοί υδρογόνου που φαίνονται στο σχήμα, θα αναλυθούν παρακάτω.	83
Σχήμα 42: Ένα μέρος από τη μονοδιάστατη αλυσίδα που σχηματίζεται στη δομή της ένωσης 3, μέσω συμβατικών δεσμών υδρογόνου παράλληλα με τον άξονα α της μοναδιαίας κυψελίδας. Η διεργασία συμμετρίας για τη δημιουργία ισοδύναμων ατόμων είναι: #4: $x + 12, y - 12, z - 12$	84
Σχήμα 43: Οι μη συμβατικοί δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζονται στη δομή της ένωσης 3	84
Σχήμα 44: Η απεικόνιση του τρόπου αλληλεπίδρασης ενός χλωρανιλικού ανιόντος με οκτώ διαφορετικά κατιόντα μέσω συμβατικών δεσμών υδρογόνου (2 κατιόντα, με ασπροκόκκινους δεσμούς) καθώς και μη συμβατικών δεσμών υδρογόνου (6 κατιόντα, με πράσινους δεσμούς)	85

Σχήμα 45: Αναπαράσταση της αλληλεπίδρασης μίας μονοδιάστατης αλυσίδας με έξι (6) γειτονικές της, με μη συμβατικούς δεσμούς υδρογόνου.....	86
Σχήμα 46: Οι αλληλεπιδράσεις των αλειφατικών ατόμων υδρογόνου με τα άτομα χλωρίου του ανιόντως. Παρόμοιες αλληλεπιδράσεις με τα άτομα υδρογόνου H(12B) σχηματίζονται και με τα H(12A). Διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία ισοδύναμων ατόμων: #6: $x, -y + 1, -z + 2$, #7: $-x + 1, y - 12, z - 12$	87
Σχήμα 47: Η αλληλεπίδραση τύπου θυμωνιάς των πυριδινικών δακτυλίων.....	88
Σχήμα 48: Ένα διάγραμμα πλήρους χώρου της της ένωσης 3, που εστιάζει στα κανάλια που δημιουργούνται, παράλληλα στον άξονα b της μοναδιαίας κυψελίδας. .	88
Σχήμα 49: Η ασύμμετρη κυψελίδα της ένωσης 4	89
Σχήμα 50: Οι μονοδιάστατες αλυσίδες που σχηματίζει η ένωση 4 μέσω συμβατικών δεσμών υδρογόνου.	90
Σχήμα 51: Οι δεσμοί υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ δύο κατιονικών σωματιδίων $cbimH_2$ με ένα χλωρανιλικό ανιόν. Στο σχήμα φαίνεται επίσης ο ρόλος του μορίου DMF στη διακοπή της επέκτασης της αλυσίδας στη δεύτερη διάσταση.	91
Σχήμα 52: Διάγραμμα πλήρωσης χώρου που περιγράφει την αλληλεπίδραση δύο βενζιμιδαζολικών ποσοτήτων.....	91
Σχήμα 53: Το 2D stacking της ένωσης 4, κάθετο στη διεύθυνση (1,-1,0) της μοναδιαίας κυψελίδας. Οι αλληλεπιδράσεις των μονοδιάστατων αλυσίδων με αυτόν τον τρόπο σχηματίζουν δισδιάστατα φύλλα.	92
Σχήμα 54: Αναπαράσταση του «κενού» χώρου που σχηματίζει η αρχιτεκτονική της δομής.	92
Σχήμα 55: Το μοριακό σύμπλοκο της ένωσης 5 που περιγράφεται.	93
Σχήμα 56: Διάγραμμα που παρουσιάζει τις συνολικές αλληλεπιδράσεις ενός μοριακού συμπλόκου της ένωσης 5. Με πράσινο χρώμα περιγράφονται οι μη συμβατικοί δεσμοί υδρογόνου ενώ με κόκκινο χρώμα οι συμβατικοί δεσμοί υδρογόνου.	94
Σχήμα 57: Τα στοιχεία της ένωσης 5, σχηματίζουν μίας διάστασης δομές μέσω μη συμβατικών δεσμών υδρογόνου μεταξύ των ατόμων υδρογόνου του μεθυλίου του συγκρυσταλλωμένου διαλύτη ακετονιτριλίου (H(17A) και H(17B)) και του ατόμου O(6) του χλωρανιλικού οξέος.	95
Σχήμα 58: : Οι αλυσίδες αυτές, τάσσονται στις 2 διαστάσεις μέσω ενός δεσμού υδρογόνου μεταξύ του ατόμου υδρογόνου του μεθυλίου του συγκρυσταλλωμένου διαλύτη ακετονιτριλίου H(17C). Για την πιο κατανοητή περιγραφή της δομής μέσω του σχήματος, τα κατιόντα $dabcoH^+$ της δομής δεν εμφανίζονται. Η αρχιτεκτονική της 2D	

δομής παρουσιάζεται στο σχήμα παράλληλα με την ευθεία α της μοναδιαίας κυψελίδας.....	96
Σχήμα 59: Τα 2D φύλλα βαίνουν στις τρεις διαστάσεις μέσω μη συμβατικών δεσμών υδρογόνου μεταξύ του ατόμου υδρογόνου (H9B) του κατιόντος dabcoH^+ και του ατόμου O(6) του χλωρανιλικού οξέος.....	96
Σχήμα 60: Αναπαράσταση της αλληλεπίδρασης ενός χλωρανιλικού ανιόντος με 6 γειτονικά κατιόντα μονοπρωτονιωμένου πυραζολίου μέσω συμβατικών και μη συμβατικών δεσμών υδρογόνου.	98
Σχήμα 61: Οι αλυσίδες 1D που σχηματίζει η ένωση 6.....	99
Σχήμα 62: Κάθε αλυσίδα αλληλεπιδρά με δύο γειτονικές της μέσω των μη συμβατικών αλληλεπιδράσεων που περιγράφηκαν δημιουργώντας 2D φύλλα. Το σχήμα δείχνει τη δομή παράλληλα στον άξονα β της μοναδιαίας κυψελίδας.	100
Σχήμα 63: Οι αλληλεπιδράσεις τύπου θυμωνιάς που εμφανίζονται στην κρυσταλλική δομή της ένωσης 6, μεταξύ ενός πυραζολικού δακτυλίου και ενός δακτυλίου χλωρανιλικού ανιόντος υπο μικρή γωνία.....	101
Σχήμα 64: Η τρισδιάστατη δομή της ένωσης 6. Τα δύο διαστάσεων φύλλα ενώνονται στο χώρο μέσω ασθενων αλληλεπιδράσεων που εμφανίζονται με πράσινο χρώμα.	101
Σχήμα 65: Φάσμα IR της ένωσης 1	104
Σχήμα 66: Φάσμα IR της ένωσης 2.....	105
Σχήμα 67: Φάσμα IR της ένωσης 3.....	106
Σχήμα 68: Φάσμα IR της ένωσης 4.....	107
Σχήμα 69: Φάσμα IR της ένωσης 5.....	108
Σχήμα 70: Φάσμα IR της ένωσης 5.....	109
Σχήμα 71 Το φάσμα DRS της ένωσης 1: Οι κύριες κορυφές που χρίζουν αξιολόγησης είναι: α) Η κορυφή με $\lambda_{\text{max}} = 310,5 \text{ nm}$, και η β) $\lambda_{\text{max}} =$ από 400 μέχρι 600 nm.....	111
Σχήμα 72 Το φάσμα DRS της ένωσης 2: Οι κύριες κορυφές που χρίζουν αξιολόγησης είναι: α) Η κορυφή με $\lambda_{\text{max}} = 310,1 \text{ nm}$, β) $\lambda_{\text{max}} = 389,1 \text{ nm}$ γ) $\lambda_{\text{max}} = 478,8 \text{ nm}$ και δ) $\lambda_{\text{max}} = 585,2 \text{ nm}$	112
Σχήμα 73 Το φάσμα Km DRS της ένωσης 3: Οι κύριες κορυφές που χρίζουν αξιολόγησης είναι: α) Η κορυφή με $\lambda_{\text{max}} = 307,5 \text{ nm}$, β) $\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ nm}$ γ) $\lambda_{\text{max}} = 612$	113
Σχήμα 74 Το φάσμα Km DRS της ένωσης 4: Οι κύριες κορυφές που χρίζουν αξιολόγησης είναι: α) Η κορυφή με $\lambda_{\text{max}} = 309,6 \text{ nm}$, β) $\lambda_{\text{max}} = 394,3 \text{ nm}$ γ) $\lambda_{\text{max}} = 612$	114

Σχήμα 75 Το φάσμα K-M DRS της ένωσης 5: Οι κύριες κορυφές που χρίζουν αξιολόγησης είναι: α) Η κορυφή με $\lambda_{\max} = 308,9 \text{ nm}$, και β) $\lambda_{\max} = 643 \text{ nm}$	115
Σχήμα 76: Το φάσμα Km DRS της ένωσης 6: Οι κύριες κορυφές που χρίζουν αξιολόγησης είναι: α) Η κορυφή με $\lambda_{\max} = 304,3 \text{ nm}$, β) $\lambda_{\max} = 401,1$ και γ) $\lambda_{\max} = 670,5 \text{ nm}$	116
Σχήμα 77: Αναπαράσταση του απεντοπισμού του φορτίου προς την πλευρά των ατόμων οξυγονου.....	117

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο ερευνητικό εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος χημείας του πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Με επιβλέπων Καθηγητή τον κ. Ιωάννη Πλακατούρα.

Το ταξίδι αυτό των δύο χρόνων σίγουρα είχε ερευνητικά και ψυχολογικά σκαμπανευάσματα, επιτυχίες και απογοητεύσεις, όπως άλλωστε αντιμετωπίζουν σε κάποια στιγμή οι περισσότερες ακαδημαϊκές έρευνες, αλλά αδιαμφισβήτητα συνέβαλλε τόσο στην γνωσιακή κι εμπειρική ανέλιξή μου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω, λοιπόν, τον Επιβλέποντα καθηγητή μου, Ιωάννη Πλακατούρα, για τις συμβουλές, την καθοδήγηση και το όλο πνεύμα συνεργασίας, καθώς και τους συναδέλφους μου εντός κι εκτός του εργαστηρίου για την υποδειγματική συνεργασία κι επικοινωνία.

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής αποτελεί η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η φασματοσκοπική και κρυσταλλογραφική ανάλυση συγκρυστάλλων του χλωρανιλικού οξέος με αζωτούχες οργανικές βάσεις. Στο επίκεντρο, βρίσκεται ο σχεδιασμός καινοτόμων κρυσταλλικών υλικών, που να εμφανίζουν ενδιαφέρουσες αλληλεπιδράσεις, με έμφαση σε μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις που βασίζονται κυρίως σε ασθενέστερες αλληλεπιδράσεις, από τους δεσμούς υδρογόνου, έως τις $\pi - \pi$ και $\pi - \sigma$ αλληλεπιδράσεις τύπου θυμωνιάς. Ακόμη, μέλημα της παρούσας εργασίας, αποτελεί η διερεύνηση των δομών, και τοπολογιών των προς σύνθεση ενώσεων, με σκοπό, την ανάπτυξη τόσο της εμπειρικής γνώσης επί του θέματος, όσο και την ικανότητα πρόβλεψης. Τέλος, Ιδιαίτερα σημαντικό μέλημα της εργασίας, αποτελεί η επαλήθευση και πρόβλεψη φαινομένων που εμφανίζουν τέτοιου είδους υλικά, όπως η μεταφορά πρωτονίου, η μεταφορά ηλεκτρονιακού φορτίου. Οι ενώσεις συγκρυστάλλοι του χλωρανιλικού οξέος (CA) που όπως αναφέρθηκε συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν κρυσταλλικά και φασματοσκοπικά είναι οι παρακάτω:

- Ένωση 1: $(bpyH_2)(CA) \cdot 2H_2O$: Συγκρυστάλλος του χλωρανιλικού οξέος με 4,4'-διπυριδύλιο (bpy)
- Ένωση 2: $(bpeH_2)(CA)$: Συγκρυστάλλος του χλωρανιλικού οξέος με δις- 4,4'-διπυριδίνη αιθάνιο (bpe)
- Ένωση 3: $(bppH_2)(CA)$: Συγκρυστάλλος του χλωρανιλικού οξέος με δις-4,4'-πυριδίν-1,3-προπάνιο (bpp)
- Ένωση 4: $(cbim-2H_2)(CA) \cdot DMF$: Συγκρυστάλλος του χλωρανιλικού οξέος με κυκλοεξάνιο δις-2- βενζιμιδαζόλιο
- Ένωση 5: $(DabcoH)_2(CA) \cdot 2MeCN$: Συγκρυστάλλος του χλωρανιλικού οξέος με διαζαδικύκλο-οκτάνιο (Dabco)
- Ένωση 6: $(PyzH)_2(CA)$: Συγκρυστάλλος του χλωρανιλικού οξέος με πυραζόλιο (pyz)

Abstract

The aim of this master's thesis is the synthesis, characterization and spectroscopic and crystallographic analysis of chloranilic acid cocrystals with nitrogen heterocyclic organic bases. At the forefront is the design of innovative crystalline materials that exhibit interesting interactions, with an emphasis on non-covalent interactions based mainly on weaker interactions, from hydrogen bonds, to $\pi - \pi$ and $\pi - \sigma$ interactions. Also, the concern of the present work is the investigation of the structures and topologies of the compounds to be synthesized, in order to develop both the empirical knowledge on the subject, as well as the ability to predict. Finally, a particularly important concern of the work is the verification and prediction of phenomena that occur in such materials, such as the transfer of protons, the transfer of electronic charge. The cocrystal compounds that were synthesized and characterized as stated above are:

- **Compound 1: (bpyH₂)(CA) · 2H₂O** : Chloranilic acid cocrystal with **4,4'-bipyridyl (bpy)**
- **Compound 2: (bpeH₂)(CA)** : Chloranilic acid cocrystal with **$\mu\epsilon$ bis- 4,4'-bipyridyl ethane (bpe)**
- **Compound 3: (bppH₂)(CA)** : Chloranilic acid cocrystal with **$\mu\epsilon$ bis-4,4'-pyridin-1,3-propane (bpp)**
- **Compound 4: (cbim-2H₂)(CA) · DMF** : Chloranilic acid cocrystal with **cyclohexane bis-2- benzimidazole**
- **Compound 5: (DabcoH)₂(CA) · 2MeCN** : Chloranilic acid cocrystal with **diazabicyclo octane (Dabco)**
- **Compound 6: (PyzH)₂(CA)** : Chloranilic acid cocrystal with **pyrazole (pyz)**

1. Εισαγωγή

1.1 ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ

1.1.1 Ειδη διαμοριακών δυνάμεων

Οι διαμοριακές δυνάμεις απαρτίζουν το σύνολο των δυνάμεων που ορίζουν τις αλληλεπιδράσεις, ελκτικές ή απωστικές, μεταξύ γειτονικών μορίων. Οι δυνάμεις αυτές, μπορούν να διακριθούν σε απωστικές και ελκτικές δυνάμεις, με τις τελευταίες να εμπεριέχουν δυνάμεις διασποράς (London), αλληλεπιδράσεις δοπόλου - διπόλου, αλληλεπιδράσεις μεταφοράς φορτίου, αρωματικές αλληλεπιδράσεις καθώς και δεσμούς υδρογόνου. Σε ορισμένες περιπτώσεις ωστόσο, οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι ιδιαίτερα δύσκολο να κατηγοριοποιηθούν καθώς το φάσμα τους αλληλεπικαλύπτεται (πχ. Ένας ασθενής δεσμός υδρογόνου μπορεί να θεωρηθεί απλή αλληλεπιδραση Van der Waals).

Απωστικές δυνάμεις

Ένας καθοριστικός παράγοντας που επηρεάζει τη σχετική θέση των μορίων σε έναν κρύσταλλο, όπως και των ίδιων των ατόμων σε ένα μόριο, είναι οι απωστικές δυνάμεις που αναπτύσσονται όταν δύο άτομα έρχονται σε μικρή απόσταση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι τα συμπληρωμένα μοριακά ή ατομικά τροχιακά ενός συστήματος δεν επιτρέπουν την προσέγγιση των αντίστοιχων γειτονικών συστημάτων λόγω ηλεκτροστατικής απώθησης των ηλεκτρονιακών νεφών τους. Δυστυχώς, δεν έχει βρεθεί ένας ακριβής τρόπος υπολογισμού του μέτρου των δυνάμεων αυτών, με αποτέλεσμα η ερευνητική κοινότητα να διαφεύγει σε δύο εμπειρικούς τρόπους

υπολογισμού. Κατά τον πρώτο, οι διατομικές απώσεις υπολογίζονται χρησιμοποιώντας ένα δυναμικό της μορφής:

$$U = a * e^{-br}$$

Ενώ κατά τον δεύτερο τρόπο, το δυναμικό παίρνει τη μορφή :

$$U = a * r^{-n}$$

όπου α, b σταθερές και r η απόσταση μεταξύ των ατόμων ενώ το n είναι ένας ακέραιος αριθμός με τιμές $8 < n < 15$. Όπως φαίνεται από τις δύο αυτές εμπειρικές σχέσεις, η ισχύς των αλληλεπιδράσεων αυτών είναι σημαντική όταν αναφερόμαστε σε ιδιαίτερα μικρές διατομικές αποστάσεις. Ωστόσο, η επίδραση στον τρόπο με τον οποίο διευθετούνται τα μόρια σε ένα κρύσταλλο είναι σημαντική, καθώς εμποδίζουν τα άτομα ενός συστήματος να έρθουν σε απόσταση μικρότερη από αυτή του αθροίσματος των επιμέρους ακτινών VdW..

Δυνάμεις Διασποράς ή London

Οι δυνάμεις διασποράς είναι οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ στιγμιαίων επαγόμενων διπόλων. Το μέγθός του εξαρτάται από την πολωσιμότητα των μορίων που απαρτίζουν το κρυσταλλικό σύστημα, που με τη σειρά της εξαρτάται από το μέγεθος, καθώς και το σχήμα – γεωμετρία του μορίου και την κατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Αν και μεμονωμένα, οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι αρκετά ασθενείς, αθροιστικά το μέγεθός τους σε ένα κρυσταλλικό σύστημα γίνεται ιδιαίτερα σημαντικό, καθώς είναι οι μόνες ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ οδέτερων μορίων που δεν έχουν μόνιμη διπολική ροπή.



Σχήμα 1: Ο Γκιούλιβερ δεμένος από τους Λιλιπούτιους. Μια αναλογία για τη μεγάλη συνολική επίδραση, των επιμέρους ασθενών αλληλεπιδράσεων

Οι δυνάμεις αυτές, είναι σημαντικές μόνο για σχετικά μικρές διατομικές αποστάσεις, καθώς το μέτρο τους είναι αντιστρόφως ανάλογες προς την έκτη δύναμη της διατομικής απόστασης r . Ο υπολογισμός του μέτρου των δυνάμεων αυτών, γίνεται συνήθως σε συνδυασμό με τις απωστικές δυνάμεις. Έτσι, ανάλογα λοιπόν με τη σχέση που επιλέγεται για τον υπολογισμό των απωστικών δυνάμεων, χρησιμοποιείται ένα δυναμικό Buckingham, που έχει τη γενική μορφή:

$$U = ae^{-br} - cr^{-6}$$

Ή ένα δυναμικό Lennard- Jones

$$U = ar^{-n} - cr^{-6}$$

Όπου a, b, c σταθερές.

Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις

Οι σημαντικότερες ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις είναι αυτές που ασκούνται μεταξύ φορτίων, μεταξύ μόνιμων διπόλων, καθώς και συνδυαστικά. Στους περισσότερους κρυστάλλους οι αλληλεπιδράσεις διπόλου – επαγόμενου διπόλου είναι αρκετά μικρές και μπορούν εύκολα να αγνοηθούν, όπως και οι αλληλεπιδράσεις μεγαλύτερης τάξης (π.χ. μεταξύ τετραπόλων).

Η ενέργεια αλληλεπίδρασης δύο φορτίων δίνεται από τη σχέση:

$$E_{MM}(r_{ij}) = (-\frac{1}{4}\pi\epsilon)q_1q_2r_{ij}^{-1}$$

Όπου q_1, q_2 τα φορτία των ιόντων, r_{ij} η μεταξύ τους απόσταση και ϵ η διηλεκτρική διαπερατότητα οποία ισούται με το γινόμενο της διηλεκτρικής σταθεράς ϵ_r και της διαπερατότητας του κενού ϵ_0 . Όπως φαίνεται από την τελευταία σχέση, οι ιοντικές δυνάμεις παίζουν πολύ μεγάλο ρόλο στην σταθεροποίηση του κρυσταλλικού πλέγματος καθώς ελαττώνονται πολύ λιγότερο με την απόσταση συγκριτικά με τις υπόλοιπες διαμοριακές δυνάμεις.

Αλληλεπιδράσεις μεταφοράς φορτίου

Η αλληλεπίδραση μεταφοράς φορτίου είναι μία ελκτική αλληλεπίδραση μεταξύ ενός δότη κι ενός δέκτη ηλεκτρονίων και έχει σε πολλές περιπτώσεις, σημαντικό ομοιοπολικό χαρακτήρα. Συχνά περιγράφεται ως σχηματισμό ενός μοριακού τροχιακού, με την προσφορά ζεύγους ηλεκτρονίων από το υψηλότερο κατειλημμένο τροχιακό (HOMO) του δότη στο χαμηλότερο μη κατειλημμένο τροχιακό (LUMO) του δέκτη. Μία τέτοιου είδους αλληλεπίδραση μπορούμε να συναντήσουμε στους κρυστάλλους του μοριακού Ιωδίου I_2 , όπου κάθε μόριο δρα ταυτόχρονα ως δότης και δέκτης ηλεκτρονίων, όπως και στους οργανικούς ημιαγωγούς όπου οι δότες και οι δέκτες είναι επίπεδα οργανικά μόρια οργανωμένα σε στήλες.

1.1.2 Δεσμοί Υδρογόνου

Ο δεσμός υδρογόνου (H-bond) είναι μία ηλεκτροστατική κυρίως, ελκτική αλληλεπίδραση, που παρουσιάζεται μεταξύ ενός ατόμου υδρογόνου ομοιοπολικά συνδεδεμένου με κάποιο ηλεκτραρνητικότερο άτομο (συνήθως N, F ή O) και ενός ηλεκτραρνητικού ατόμου που φέρει ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων. Η ισχύς της αλληλεπίδρασης αυτής σχετίζεται με τη φύση των ατόμων δοτών και δεκτών καθώς και με τη γεωμετρία και το περιβάλλον των αλληλεπιδρόντων μορίων με αποτέλεσμα το εύρος τιμών της να κυμαίνεται απ 1 έως 40 kcal/mol. Οι δεσμοί υδρογόνου έχουν

μελετηθεί εκτενώς, τόσο λόγω της μεγάλης τους βιολογικής σημασίας (είναι παραδείγματος χάριν, οι αλληλεπιδράσεις που απαρτίζουν τη διπλή έλικα του DNA, καθώς και ο κύριος λόγος για τις φυσικές ιδιότητες του ύδατος), αλλά και λόγω του σπουδαίου τους ρόλου στην οργάνωση πληθώρας κρυσταλλικών συστημάτων. Οι δεσμοί αυτοί, είναι κατευθυντικοί, δηλαδή σχηματίζονται μόνο όταν τα αλληλεπιδρώντα άτομα βρίσκονται στις κατάλληλες σχετικές θέσεις. Για τις ενώσεις επίσης που δε διαθέτουν τη δυνατότητα σχηματισμού άλλων σημαντικών διαμοριακών αλληλεπιδράσεων, μπορεί να γίνει πρόβλεψη της τελικής διευθέτησης των μορίων σε ένα κρυσταλλικό σύστημα βάσει των δεσμών υδρογόνου που δύναται να σχηματιστούν. Γενικά, εφόσον υπάρχουν οι κατάλληλες ομάδες στα σωματίδια, η διευθέτηση των μορίων ενός κρυσταλλικού συστήματος είναι τέτοια ώστε να σχηματίζεται **ο μεγαλύτερος δυνατός αριθμός δεσμών υδρογόνου**. Εύλογα λοιπόν μπορούμε να θεωρήσουμε ότι οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι από τα βασικότερα εργαλεία για τον σχεδιασμό κρυστάλλων (crystal engineering). Μία σημαντική ιδιότητα των δεσμών υδρογόνου, ακόμα και των ασθενέστερων, είναι ότι οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συμμετεχόντων ομάδων είναι σημαντικές, ακόμη κι αν αυτές βρίσκονται σε αρκετά μεγάλες αποστάσεις. Αυτό σημαίνει ότι κατά την έναρξη της κρυστάλλωσης ενός συστήματος, πριν την διαδικασία της πυρηνοποίησης και προτού η απόσταση μεταξύ των ατόμων γίνει τέτοια, έτσι ώστε οι δυνάμεις διασποράς London γίνουν απτές, τα μόρια που πλησιάζουν έχουν αρχίσει και διευθετούνται με τρόπο έτσι ώστε να ικανοποιείται ο σχηματισμός δεσμών υδρογόνου.

Η συνολική ενέργεια ενός δεσμού υδρογόνου μπορεί να αναληθεί σε περισσότερες ενεργειακές συμπεριφορές

$$E_{HB} = E_{\text{ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΗ}} + E_{\text{ΠΟΛΩΣΗΣ}} + E_{\text{ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΦΟΡΤΙΟΥ}} + E_{\text{ΑΠΩΣΤΙΚΗ}} + E_{\text{ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ}}$$

Αφού όμως:

$$E_{\text{ΑΠΩΣΤΙΚΗ}} + E_{\text{ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ}} = E_{\text{Van der Waals}}$$

Η σχέση παίρνει τη μορφή:

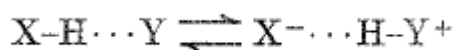
$$E_{HB} = E_{\text{ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΗ}} + E_{\text{ΠΟΛΩΣΗΣ}} + E_{\text{ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΦΟΡΤΙΟΥ}} + E_{\text{Van der Waals}}$$

Βασιζόμενοι, λοιπόν, στη φύση της παραπάνω εξίσωσης, θα μπορούσαμε να κατατάξουμε τους δεσμούς υδρογόνου με τους παρακάτω τρόπους:

Πολύ ισχυροί δεσμοί υδρογόνου: Οι δεσμοί υδρογόνου στους οποίους ο σημαντικότερος παράγοντας είναι η Ενέργεια μεταφοράς φορτίου, δηλαδή η ενέργεια μεταφοράς ενός ηλεκτρονίου από ένα κατειλημμένο τροχιακό ενός μορίου σε κενό τροχιακό ενός άλλου μορίου. Η αλληλεπίδραση αυτή έχει έναν ιδιαίτερα έντονο ομοιοπολικό χαρακτήρα και είναι ιδιαίτερα ισχυρή, θυμίζοντας το δεσμό τριών κέντρων. Η θεωρία της μεταφοράς φορτίου θέλει ένα κλάσμα ηλεκτρονιακής πυκνότητας από το άτομο δέκτη του δεσμού υδρογόνου να μεταναστεύει σε ένα αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό της ομάδας δότη. Το φαινόμενο αυτό, αποδυναμώνει λοιπόν το δεσμό του ατόμου του υδρογόνου με το ηλεκτραρνητικότερο άτομο στην ομάδα δότη, επιμηκύνοντας το δεσμό (π.χ. O-H) κι αν η διαφορά στα pK_a τους είναι σημαντική, μπορεί να έχουμε και μεταφορά πρωτονίου, μεταβαίνοντας από έναν κλασικό δεσμό υδρογόνου ($X-H \cdots Y$), σε ένα ζεύγος ιόντων ($X^- \cdots H-Y^+$). Η θεωρία αυτή, μπορεί να εξεταστεί από δύο σκοπιές. Η πρώτη θέλει το δεσμό υδρογόνου να περιγράφεται από μία κατάσταση συντονισμού:



στην οποία οι δύο καταστάσεις συντονισμού συνεισφέρουν ισόποσα, και η καμπύλη δυναμικής ενέργειας για την κίνηση του πρωτονίου πάνω στον άξονα του δεσμού υδρογόνου έχει ένα ελάχιστο που εξαρτάται από τις επιμέρους ομάδες δότη και δέκτη. Η δεύτερη εξήγηση, είναι ότι υπάρχει μία ισορροπία ταυτομερίωσης μεταξύ του κλασικού δεσμού υδρογόνου και τους ζεύγους ιόντων:



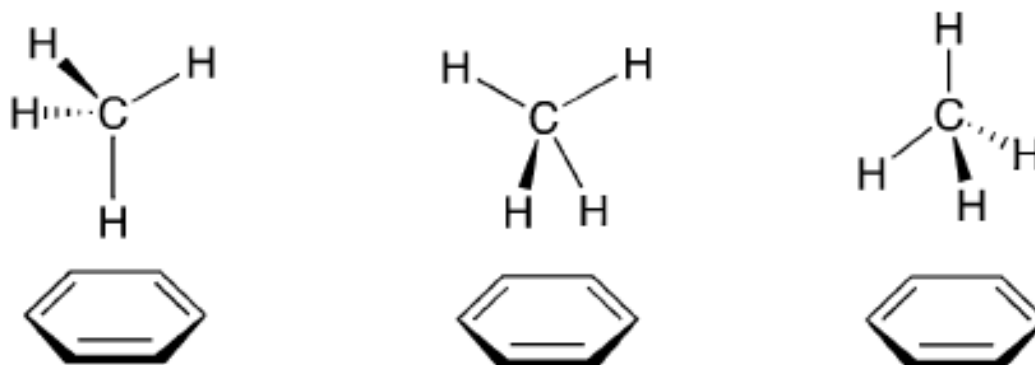
Με την καμπύλη δυναμικής ενέργειας αυτήν τη φορά να έχει δύο ελάχιστα, ένα κοντά στο άτομο X κι ένα κοντά στο άτομο Y, με το πρωτόνιο βρίσκεται σε ταλάντωση μεταξύ τους. [1]

Ισχυροί δεσμοί υδρογόνου. Αποτελούν τους δεσμούς υδρογόνου στους οποίους σημαντικότερος παράγοντας είναι οι ηλεκτροστατική φύση των αλληλεπιδράσεων που σχηματίζουν (Περίπου το 60%-80% της συνολικής ελκτικής αλληλεπίδρασης). [2] Οι περισσότεροι «κλασικοί» δεσμοί υδρογόνου ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία. Πολλές από τις ιδιότητες των δεσμών αυτών μπορούν να εξηγηθούν ικανοποιητικά μόνο από τον ηλεκτροστατικό όρο δίχως να ληφθούν υπόψη οι υπόλοιποι παράγοντες. Ωστόσο, για ορισμένες περιπτώσεις (π.χ. γεωμετρία των δεσμών υδρογόνου στο νερό, όπου τα υδρογόνα κατευθύνονται προς τα μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων των οξυγόνων) απαιτείται και ο όρος μεταφοράς φορτίου.

Ασθενείς δεσμοί υδρογόνου. Στους ασθενείς δεσμούς υδρογόνου ο ηλεκτροστατικός όρος και ο όρος Van der Waals έχουν περίπου την ίδια βαρύτητα ενώ για κάποιους πολύ ασθενείς δεσμούς υδρογόνου (όπως παραδείγματος χάριν η αλληλεπίδραση ενός μεθυλενικού υδρογόνου με μία ομάδα που φέρει άτομο Οξυγόνου) οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μπορεί να έχουν μικρότερο ρόλο από τις δυνάμεις διασποράς. Όσο δε ασθενέστερος είναι ένας δεσμός υδρογόνου, τόσο πλησιάζει σε ισχύ τις αλληλεπιδράσεις VdW. Μάλιστα, για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα, ένα μεγάλο μέρος της επιστημονικής κοινότητας ήθελε τις αλληλεπιδράσεις του τύπου αυτού να είναι «τίποτα περισσότερο από αλληλεπιδράσεις Van Der Waals». [3] Με τα σημερινά δεδομένα, αν και το όριο που χωρίζει τους ασθενείς δεσμούς υδρογόνου από κλασσικές αλληλεπιδράσεις Van der Waals είναι ιδιαίτερα θολό, είναι γενικά αναγνωρισμένο από την επιστημονική κοινότητα ότι οι ομάδες C-H μπορούν να δράσουν ως ασθενείς δότες δεσμών υδρογόνου [4]. Ενώ μελέτες δονητικής φασματοσκοπίας δείχνουν ότι ισχύς δότη δεσμού υδρογόνου της ομάδας C-H εξαρτάται από τον υβριδισμό του ατόμου του άνθρακα ($C(sp)-H > C(sp^2)-H > C(sp^3)-H$) [5], κρυσταλλογραφικές μελέτες υποδεικνύουν ότι υπάρχει δυνατότητα δότη ακόμη και για τις ασθενώς πολωμένες ομάδες μεθυλίου. [6]. Σε αντίθεση όμως με τις περιπτώσεις των ισχυρών και πολύ ισχυρών δεσμών υδρογόνου, η σύγκριση των διατομικών αποστάσεων ενός ασθενούς δεσμού υδρογόνου με το άθροισμα των ακτίνων Van der Waals δεν αποτελεί ικανοποιητικό κριτήριο μελέτης. Σε πολλές περιπτώσεις, η διατομική απόσταση των αλληλεπιδρώντων ατόμων είναι μεγαλύτερη από το άθροισμα αποστάσεων Van der Waals, οδηγώντας μας έτσι στην υπόθεση ότι η φύση των αλληλεπιδράσεων αυτών

πρέπει να είναι ηλεκτροστατικής φύσεως και όχι Van der Waals. Μία βασική διαφορά μεταξύ των δύο αυτών τύπων αλληλεπιδράσεων εγκείται στη διαφορά της κατευθυντικότητάς τους. Οι δεσμοί υδρογόνου είναι ενγενώς καντευθυντικοί, με τις γραμμικές, ή σχεδόν γραμμικές γεωμετρίες να προτιμώνται ενεργειακά από τις κεκαμμένες. Σε αντίθεση οι επαφές VdW είναι ισοτροπικές, με ενέργειες αλληλεπίδρασης ανεξάρτητες από τη γωνία θ . Ωστόσο, η κατευθυντικότητα αυτή των δεσμών υδρογόνου είναι γενικά εύπλαστη, καθώς υπάρχουν μεγάλα περιθώρια παραμόρφωσης της γεωμετρίας, ακόμη και για μέτριας ισχύος δεσμούς υδρογόνου. Μελέτη μεγάλου αριθμού κρυσταλλογραφικών μελετών έδειξε πάντως ότι υπάρχει σαφής τάση να προτιμούνται αλληλεπιδράσεις τύπου CH^*O , CH^*N και CH^*Cl παρά αλληλεπιδράσεις του τύπου CH^*C και CH^*H . Οι ασθενείς δεσμοί υδρογόνου φαίνεται να παίζουν, ως σύνολο, καθοριστικό ρόλο στην τελική διευθέτηση ενός συστήματος.

Πολύ ασθενείς δεσμοί υδρογόνου. Ο διαχωρισμός των πολύ ασθενών δεσμών υδρογόνου από αλληλεπιδράσεις Van der Waals είναι ιδιαίτερα δύσκολος. Ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα αποτελεί ο δεσμός $\text{CH}^*\pi$. Με αυτό το είδος αλληλεπίδρασης υποδεικνύεται ότι το άτομο του υδρογόνου κατευθύνεται είτε προς το μέσο της ηλεκτρονιακής πυκνότητας ενός αρωματικού δακτυλίου, στο μέσο ενός δεσμού άνθρακα – άνθρακα ή ακόμη και προς ένα άτομο άνθρακα. Η ακριβής περιγραφή της γεωμετρίας της αλληλεπίδρασης είναι σε γενικές γραμμές δύσκολη καθώς ολόκληρος ο αρωματικός δακτύλιος μπορεί να δράσει ως δέκτης δεσμού υδρογόνου, με τη σταθερότερη ίσως δομή να θέλει το υδρογόνο στο κέντρο του δακτυλίου. [7]

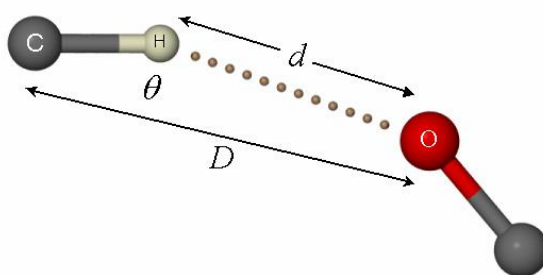


Σχήμα 2: Τρόποι αλληλεπίδρασης Υδρογόνου με αρωματικό δακτύλιο

Για τις πιο οξινες ομάδες C-H οι αλληλεπιδράσεις $C-H \cdots Ph$ έχουν χαρακτήρα καθαρού δεσμού υδρογόνου και προσεγγίζουν σε ισχύ τους ασθενείς δεσμούς υδρογόνου του τύπου $O-H \cdots Ph$, όσο η οξύτητα της ομάδας ελαττώνεται, η αντίστοιχη αλληλεπίδραση πλησιάζει από θέμα ισχύος μία αλληλεπίδραση Van der Waals, αν και παραμένει καντευθυντική.

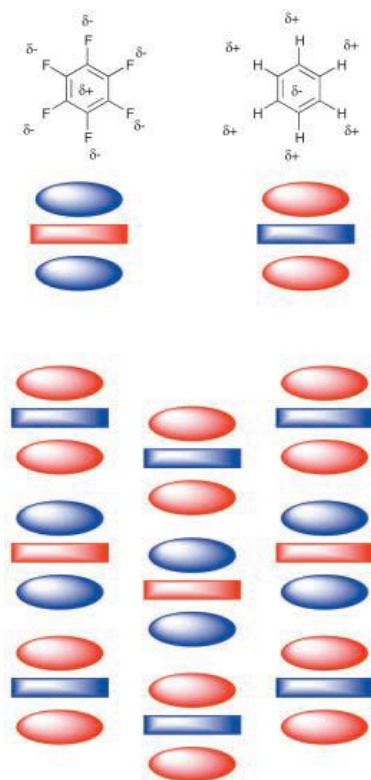
Πίνακας 1: Ιδιότητες δεσμών υδρογόνου συναρτήσει της ισχύος

	Πολύ ισχυροί	Ισχυροί	Ασθενείς
	$[F-H \cdots F]^-$	$N-H \cdots O=C$	$C-H \cdots O$
Ενέργειες (Kcal/mol)	15 – 40	4 – 15	< 4
IR, ν_s (σχετική μετατόπιση)	> 25%	5% – 25%	< 5%
$\Delta(X-H)$, Å	0,05 – 0,2	0,01 – 0,05	$\leq 0,01$
$H \cdots A$, Å	1,2 – 1,5	1,5 – 2,2	2 – 3
Ομοιοπολικότητα	Έντονη	Ασθενής	Ελάχιστη
Επίδραση στο κρυσταλλικό πλέγμα	Σαφής	Διακριτή	Μεταβλητή



Σχήμα 3: Γεωμετρικά χαρακτηριστικά δεσμού υδρογόνου

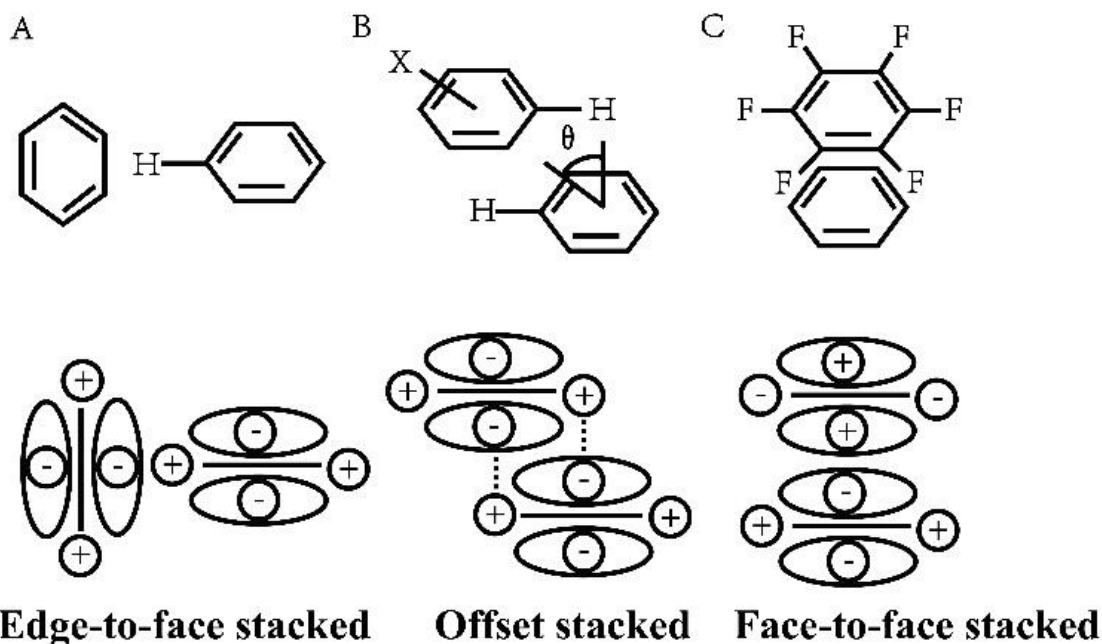
Αρωματικές αλληλεπιδράσεις. Το 1960, ένα μοριακό σύμπλοκο βενζολίου και εξάφθορο-βενζολίου ήρθε στο φως της βιβλιογραφίας. [8] Οι καμπύλες ψύξης του μείγματος των δύο αντιδραστηρίων, έδειξε το σχηματισμό ενός συμπλόκου 1:1 το οποίο αποδόθηκε σε αλληλεπιδράσεις μεταφοράς φορτίου. Ωστόσο, στα φάσματα UV της εν λόγω ένωσης δε βρέθηκαν οι αντίστοιχες ταινίες που αποδίδονται στο συγκεκριμένο φαινόμενο. Όταν λοιπόν λύθηκε η δομή του συγκεκριμένου συμπλόκου, οι ερευνητές παρατήρησαν ότι είχαν σχηματιστεί μεγάλες στοίβες εναλλασσόμενων μορίων βενζολίου κι εξάφθορο-βενζολίου. Επόμενες κρυσταλλογραφικές έρευνες έδειξαν την ύπαρξη του ίδιου τρόπου αλληλεπίδρασης του εξάφθορο-βενζολίου με μια σειρά μεθυλιωμένων βενζολίων. Οι ελκτικές αυτές αλληλεπιδράσεις είναι ιδιαίτερα σημαντικές για να μελετηθούν ξεχωριστά, αν και οι ασκούμενες δυνάμεις έχουν ήδη στις κατηγορίες δυνάμεων που έχουν περιγραφεί. Οι αρωματικές αλληλεπιδράσεις διατηρούν το βασικό χαρακτηριστικό των Van Der Waals αλληλεπιδράσεων, καθορίζουν δηλαδή τη σχετική διεύθυνση των αλληλεπιδρώντων μορίων, βάσει του γεωμετρικού τους σχήματος, έτσι ώστε να μένει ελάχιστον κενός χώρος ανάμεσά των μορίων (close packing). Ο σχηματισμός τέτοιου είδους στοιβών μπορεί να εξηγηθεί με την τετραπολική ροπή των δύο μορίων. Η τετραπολική ροπή του βενζολίου είναι μεγάλη και αρνητική ($-29.0 \times 10^{-40} \text{ C m}^2$) και χάρη στην ηλεκτραρνητικότητα των ατόμων φθορίου, η τετραπολική ροπή του εξάφθορο-βενζολίου είναι μεγάλη και θετική ($31.7 \times 10^{-40} \text{ C m}^2$). Ο σχηματισμός αυτός στοιβας των δύο μορίων μεγιστοποιεί την ενέργεια ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ τους, όπου μία θετική τετραπολική ροπή βρίσκεται παράλληλα και δίπλα σε μία αρνητική τετραπολική ροπή. [9]



Σχήμα 4: Σχηματική αναπαράσταση της στοίβας που σχηματίζεται από το βενζόλιο και το εξάφθορο-βενζόλιο. Διακρίνεται ότι η διαμόρφωσή τους θέλει τα αντίθετα φορτία να εναλλάσσονται

Τα συστήματα που απαρτίζουν τέτοιου είδους δομή, εμπεριέχουν μόρια τα οποία χαρακτηρίζονται από τον μικρό αριθμό τους σε άτομα υδρογόνου σε σχέση με άτομα άνθρακα. Οι σημαντικότερες αλληλεπιδράσεις σε μία τέτοια διευσθέτηση, είναι οι αλληλεπιδράσεις $C - C$, με αποτέλεσμα αξιοσημείωτες αλληλεπιδράσεις τύπου Van der Waals, ενώ φαίνεται να έχουν κάποιο ρόλο και οι αλληλεπιδράσεις των ατόμων υδρογόνου του ενός μορίου με το π-συζυγιακό νέφος του άλλου. Τα μόρια παίρνουν τέτοιες θέσεις έτσι ώστε οι «προεξοχές» του ενός να «κουμπώνουν» με τις «εσοχές» του άλλου. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές φαίνονται να χαρακτηρίζονται γενικά από την απόσταση centroid – centroid, από την απόσταση των δακτυλίων καθώς και από την «απόσταση ολίσθησης». Τα συστήματα όπου τα μόρια που τα απαρτίζουν έχουν μεγαλύτερο αριθμό ατόμων υδρογόνου σε σχέση με τα άτομα άνθρακα, τείνουν να μη υιοθετούν την προαναφερθείσα face to face διαμόρφωση. Αντίθετα δομούνται κατά Herringbone. Οι αλληλεπιδράσεις τύπου Herringbone θέλουν τους αρωματικούς δακτυλίους να σχηματίζουν γωνία $30^\circ - 90^\circ$, (σχήματος T, Edge to face), με ένα πολύ μεγάλο πλήθος βιβλιογραφικών παραδειγμάτων να χαρακτηρίζονται από τις αλληλεπιδράσεις $C(\delta^-) - \cdots - H(\delta^+)$. Η ελαφρώς ηλεκτροστατική φύση του φαινομένου Herringbone φαίνεται να παίζει μεγάλο ρόλο στον τρόπο κρυστάλλωσης

του συστήματος. Πολλοί ερευνητές θεωρούν ότι ο σχηματισμός ενός είδους δεσμού υδρογόνου είναι εφικτός, ωστόσο αυτό αποτελεί ακόμη και σήμερα αντικείμενο προς συζήτηση.



Σχήμα 5: : Γεωμετρίες αλληλεπίδρασης αρωματικών συστημάτων. [10]



Σχήμα 6: Τρόποι αλληλεπίδρασης Herringbone: (από τα αριστερά προς τα δεξιά) Κλασική herringbone, sandwich-Herringbone, γ-sandwich-Herringbone.

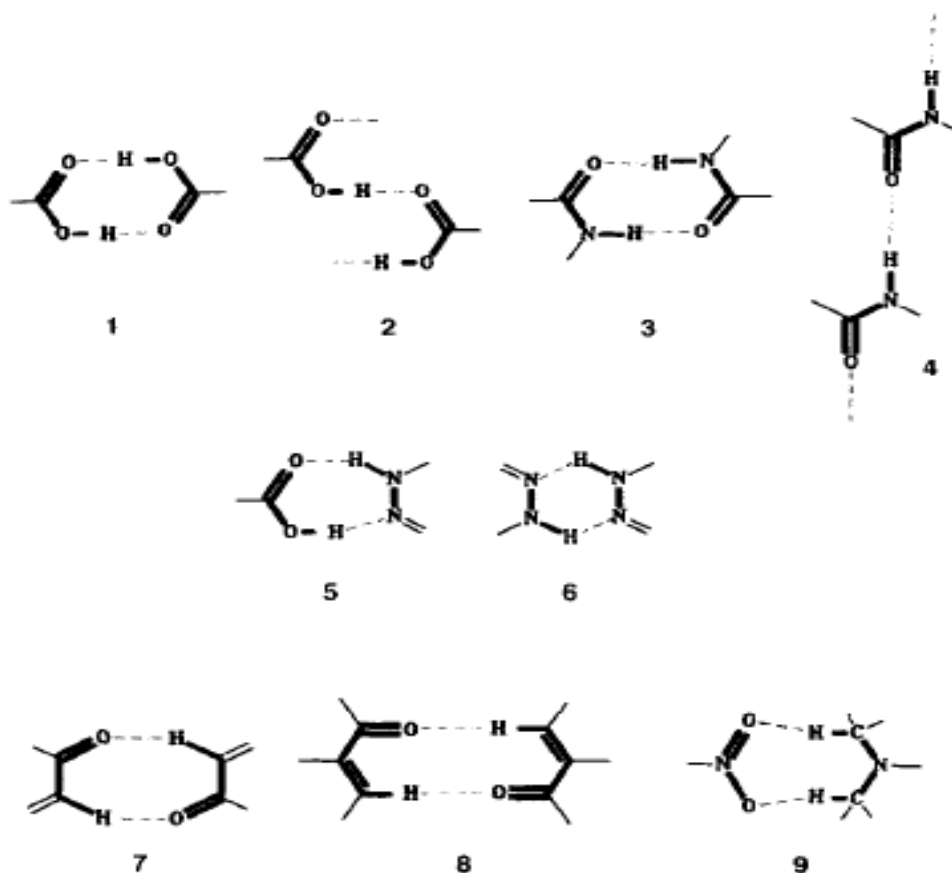
1.2 Μη ομοιοπολική - Υπερμοριακή σύνθεση και πλέγματα

Τα μόρια μπορούν απλά να θεωρηθούν ως ένα σύνολο ατόμων ενωμένα από ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς ($50 \pm 100 \text{ kcal/mol}$) που προκύπτουν από την αλληλοεπικάλυψη υβριδισμένων ατομικών τροχιακών. Στις χημικές αντιδράσεις, διάφορα μόρια αλληλεπιδρούν μεταξύ τους από το αλληπάλληλο σπάσιμο και σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών. Αυτή η διαδικασία θεωρείται αργή και συνήθως έχει υψηλά φράγματα κινητικής ενέργειας. Για πάνω από εκατό χρόνια η επιστημονική κοινότητα μελετά τις αντιδράσεις αυτές με ένα συστηματικό τρόπο, ο οποίος μας έχει οδηγήσει στο σχεδιασμό πληθώρας συνθετικών πορειών και τη δυνατότητα να επιτευχθεί σχεδόν κάθε δυνατή επιθυμητή χημική μεταβολή. Ωστόσο, για υπερμεγέθεις ενώσεις άνω των 1000 Da, (εκτός των πολυμερικών δομών, συνθετικών και βιολογικών) η μεθοδολογία αυτή συναντά ιδιαίτερα μεγάλες δυσκολίες. [11] Η επιστήμη της χημείας πάντοτε αντλούσε έμπνευση από τη φύση. Με την επιστημονική κοινότητα επικεντρωμένη σε μεγάλα βιολογικά μόρια με τεταρτοταγείς δομές (DNA, πρωτεΐνες κ.ο.κ.), οι μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις έχουν τραβήξει το ενδιαφέρον των ερευνητών εδώ και αρκετά χρόνια. Η μετάβαση από την «κλασική» μοριακή σκέψη των χημικών στη σύλληψη και εις βάθος κατανόηση των υπερμοριακών συστημάτων βασίστηκε ίσως στην αναλογία του Lehn : Τα υπερμόρια είναι για τα μόρια, ό,τι είναι τα μόρια για τα άτομα, και οι υπερμοριακές αλληλεπιδράσεις είναι για τα μόρια, ό,τι είναι ο ομοιοπολικός δεσμός για τα άτομα. [12] Τα υπερμόρια δεν είναι λοιπόν απλά μία συλλογή μορίων. Η δομή τους και οι χαρακτηριστικές τους ιδιότητες είναι διακριτές από τις ιδιότητες των εκάστοτε μορίων που το απαρτίζουν. Οι πρώτοι που συνειδητοποίησαν ότι ουσιαστικά ένας οργανικός κρύσταλλος είναι το απόλυτο παράδειγμα ενός υπερμορίου ήταν οι δομικοί χημικοί και οι κρυσταλλογράφοι [13]. Αν τα μόρια απαρτίζονται από άτομα συνδεδεμένα με ομοιοπολικούς δεσμούς, τα κρυσταλλικά υπερμόρια δομούνται από μόρια ενωμένα με διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Σε αντιστοιχία λοιπόν με την οργανική σύνθεση, για την αρχιτεκτονική και το χαρακτηρισμό ενός υπερμοριακού κρυστάλλου έρχεται στο προσκήνιο η κρυσταλλική μηχανική. [14]

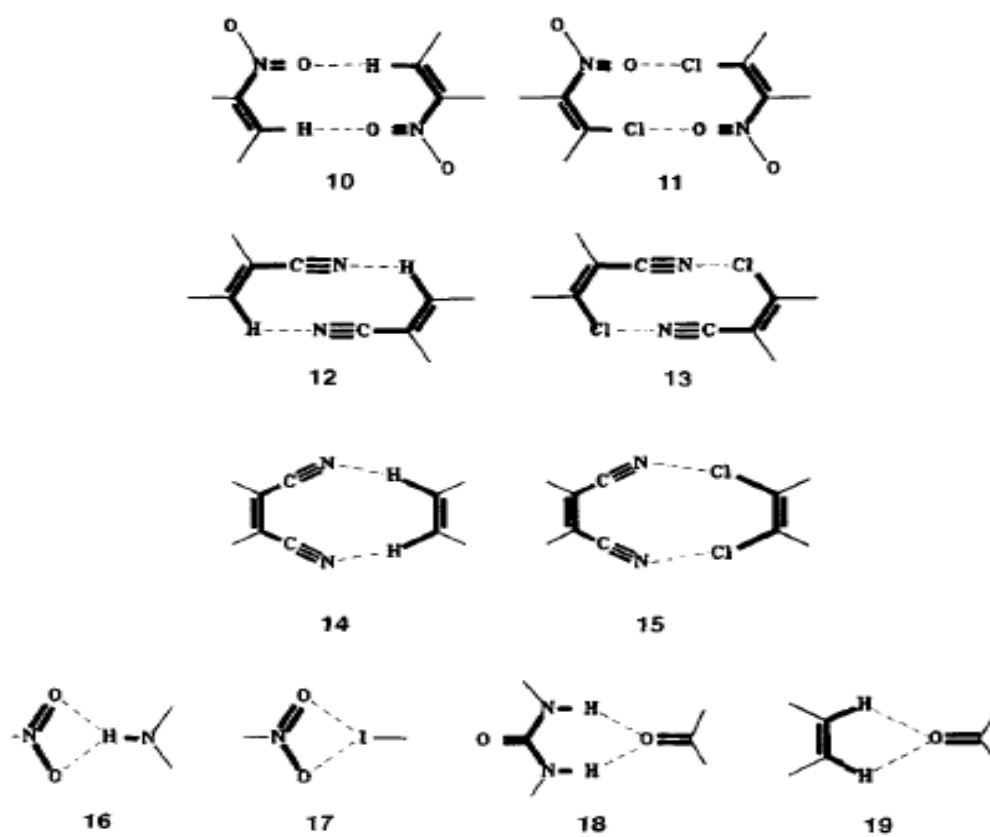
Όλες οι κρυσταλλικές δομές οργανικών μορίων μπορούν να χαρακτηρισθούν ως δίκτυα, με τα οργανικά μόρια να είναι οι κόμβοι και οι υπερμοριακές αλληλεπιδράσεις να είναι οι ενώσεις των κόμβων. Επομένως, η αυτό- διαρύθμιση των μορίων σε μία, δύο ή τις τρεις διαστάσεις είναι υψίστης σημασίας για την κρυσταλλική μηχανική. Το χρησιμότερο εργαλείο για το σχεδιασμό ή την πρόβλεψη της διαρύθμισης αυτής των μορίων, είναι οι συμβατικοί ισχυροί δεσμοί υδρογόνου. Ωστόσο, αλληλεπιδράσεις όπως οι μη συμβατικοί – ασθενείς και πολύ ασθενείς δεσμοί υδρογόνου, αρωματικές αλληλεπιδράσεις και αλληλεπιδράσεις Van der Waals συνήθως λαμβάνονται εξίσου υπ'όψιν. Όλες αυτές οι υπερμοριακές αλληλεπιδράσεις, άσχετα με την ισχύ τους ή την ενεργή τους κατευθυντικότητα, υπολογίζονται συνδυαστικά με τη θέση των λειτουργικών ομάδων του μοριακού σκελετού, δημιουργώντας τα «υπερμοριακά συνθόνια» (supramolecular synthons). Ο όρος «συνθόνιο» εισήχθηκε στη βιβλιογραφία από τον Corey το 1967 στο άρθρο του «General Methods for the Construction of Complex Molecules» [15] και κατά τον ορισμό του είναι «οι δομικές ομάδες των μορίων οι οποίες μπορούν να συντεθούν μέσω γνωστών ή συμβατικών συνθετικών πορειών». Τα συνθόνια συνήθως είναι μικρότερα και λιγότερο πολύπλοκα από το όλο μόριο, ωστόσο εμπεριέχουν τις σημαντικότερες δεσμικές και στερεοχημικές πληροφορίες του μορίου, που απαιτούνται για την σύνθεσή του. Το σπάσιμο του μορίου στόχου σε απλούστερα συνθόνια πραγματοποιείται μέσα από μια σειρά λογικών διασπάσεων δεσμών και η συλλογιστική αυτή πορεία χρησιμοποιείται κατά κόρον στην ρετροσυνθετική ανάλυση. Σε αναλογία με τα συνθόνια, τα «υπερμοριακά συνθόνια» είναι δομικές μονάδες εντός ενός υπερμορίου οι οποίες μπορούν να σχηματιστούν μέσω γνωστών ή συμβατικών συνθετικών πορειών, όπου ο όρος συνθετική πορεία, στην περίπτωση των υπερμορίων ανάγεται, προφανώς, στον όρο κρυσταλλική μηχανική. Έτσι, όπως στην κλασσική οργανική σύνθεση όπου το σπάσιμο και η επαναδημιουργία δεσμών πραγματοποιείται σύμφωνα με τη δραστηριότητα και το είδος των δομικών ομάδων καθώς και τις στερεοχημικές παραμέτρους τους, έτσι και στην υπερμοριακή σύνθεση, η πολύπλοκη συνύπαρξη διάφορων απαιτήσεων όπως το close packing, του σχηματισμού δεσμών υδρογόνου και άλλων διαμοριακών αλληλεπιδράσεων κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης, πρέπει να αναλυθούν και να αξιοποιηθούν. Στην πράξη, ο στόχος της κρυσταλλικής μηχανικής είναι η αναγνώριση και ο σχεδιασμός υπερμοριακών συνθονίων τα οποία είναι ικανά να χρησιμοποιηθούν σε άλλα δομικά δίκτυα, προσδίδοντας στη διαδικασία μία γενικευμένη προσέγγιση με ικανότητα πρόβλεψης της τελικής δομής. Η ικανότητα

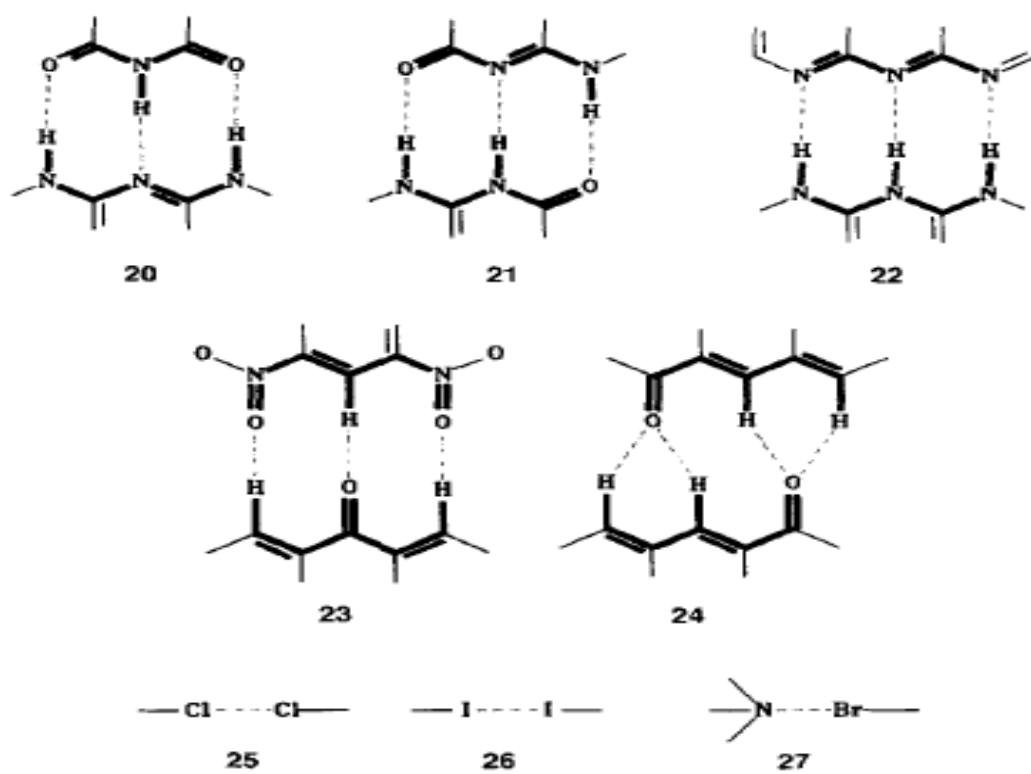
αυτή της πρόβλεψης, οδηγεί με τη σειρά της στο σχεδιασμό αναμενόμενων μίας, δύο, ή τριών διαστάσεων μοτίβων, τα οποία συγκροτούνται στο χώρο από διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Το πλεονέκτημα της χρήσης συνθονίων είναι ότι προσφέρουν μια σημαντική απλοποίηση στην κατανόηση των κρυσταλλικών δομών. Παραδείγματος χάριν το ίδιο καρβόξυλοδιμερές είναι παρόν στις δομές του βενζοϊκού οξέος, του τερεφθαλικού οξέος, του ισοφθαλικού οξέος, του 1,3,5-τρικαρβοξυλικού οξέος, και του αδαμαντάνιο-1,3,5,7 τετρακαρβοξυλικού οξέος, όπου οι κρυσταλλικές δομές είναι διαφορετικές και περιέχουν διατάξεις μίας, δύο, ή τριών διαστάσεων. [13]

Στην κρυσταλλική μηχανική η έμφαση μπορεί σταδιακά να περάσει από τα μεμονωμένα μόρια στα τοπολογικά και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων που μελετούνται. Έτσι, ορίζονται τα πλέγματα που αποτελούνται από κόμβους (μόρια_ και συνδέσεις μεταξύ αυτών (υπερμοριακά συνθόνια) , δίνοντας έναν καταλληλότερο τρόπο περιγραφής της δομής ενός κρυστάλλου ρετροσυνθετικά .

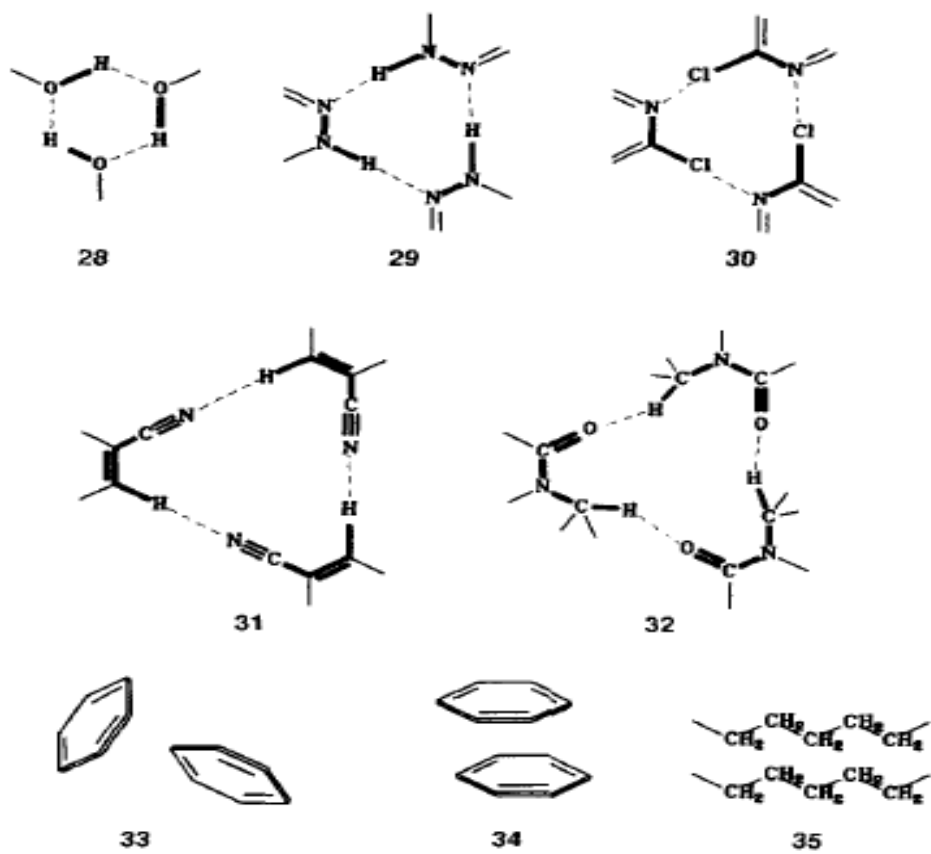


Σχήμα 7: Υπερμοριακά συνθόνια που αναφέρονται στην πρόσφατη βιβλιογραφία





Σχήμα 8: (Συνεχίζεται)



Σχήμα 9: (Συνεχίζεται)

1.3 Κρυστάλλωση – Παρασκευή Κρυστάλλων

Ανάπτυξη κρυστάλλων

Η κρυστάλλωση σε διάλυμα εξαρτάται από δύο παράγοντες: Το θερμοδυναμικό, που εκφράζεται με τη διαλυτότητα της ουσίας, καθώς και τον κινητικό, που εκφράζεται με την ταχύτητα πυρηνοποίησης κι ανάπτυξης του κρυστάλλου. Η διαδικασία της κρυστάλλωσης μπορεί να χωριστεί σε τρία στάδια: την **πυρηνοποίηση**, την **ανάπτυξη**, και την **περάτωση (termination)**.

Κατά τη διαδικασία της πυρηνοποίησης ένας μικρός αριθμός σωματιδίων (μορίων ή ιόντων) έρχεται σε αλληλεπίδραση, σχηματίζοντας συσσωματώματα διαφόρων μεγεθών, τα οποία βρίσκονται σε δυναμική ισορροπία με τα διαλυμένα σωματίδια. Όταν τα συσσωματώματα ξεπεράσουν ένα οριακό μέγεθος, το οποίο εξαρτάται από τις συνήκες θερμοκρασίας, συγκέντρωσης ή pH, σταθεροποιούνται. Το γεγονός αυτό, επιτρέπει σε νέα σωματίδια να προσροφηθούν στην επιφάνεια του κρυστάλλου, αναπτύσσοντάς τον, και κρατώντας το αρχικό μοτίβο διάταξης.

Η ανάπτυξη του κρυστάλλου είναι μία δυναμική διαδικασία, καθώς τα σωματίδια που πλησιάζουν στην επιφάνεια του αρχικού κρυσταλλικού συσσωματώματος (seed crystal) έχουν την ικανότητα να συγχωνευτούν στη δομή ή να επιστρέψουν και πάλι στο διάλυμα. Για να συνδεθεί μια νέα δομική μονάδα σε έναν κρύσταλλο, οφείλει αρχικά να πλησιάσει με τον κατάλληλο προσανατολισμό, έτσι ώστε οι συμπληρωματικές λειτουργικές ομάδες του νέο-εισερχόμενου είδους και της κρυσταλλικής επιφάνειας να μπορούν να αλληλεπιδράσουν. Η αλληλεπίδραση αυτή, πρέπει να είναι ιδιαίτερα ισχυρή, ώστε να μην είναι εύκολα επιτρεπτή η επιστροφή του νέου χημικού είδους στη μάζα του διαλύτη. Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των αλληλεπιδράσεων, τόσο ισχυρότερη είναι η προσρόφηση του νέου χημικού είδους στην κρυσταλλική επιφάνεια. Αυτό σημαίνει ότι η προστιθέμενη δομική μονάδα είναι

πιθανότερο να εισαχθεί στις εσωχές που δημιουργούνται στην επιφάνεια του κρυστάλλου, παρά σε μία «τέλεια» επίπεδη επιφάνεια. Οι ευνοϊκές αυτές θέσεις σχηματίζονται κατά τη δημιουργία μίας νέας στοιβάδας (layer growth), είτε συνηθέστερα λόγω της ύπαρξης ατελειών (πχ. Screw dislocation)

Ο σχηματισμός κρυστάλλων καλής ποιότητας, χωρίς πολλές ατέλειες και ικανοποιητικού μεγέθους εξαρτάται καταρχήν από τον αριθμό πυρήνων που δημιουργούνται στο διάλυμα. Μεγάλος αριθμός πυρήνων συνεπάγεται τον σχηματισμό πολλών, κακής ποιότητας, μικρών κρυστάλλων. Κατά το στάδιο της ανάπτυξης, η ποιότητα του κρυστάλλου επηρεάζεται κυρίως από την ταχύτητα εναπόθεσης νέων σωματιδίων και από την ενέργεια διόρθωσης των ατελειών. Όταν οι ατέλειες διορθώνονται πολύ γρήγορα παύουν να υπάρχουν οι ευνοϊκές θέσεις προσθήκης για νέο-εισερχόμενα είδη, με αποτέλεσμα η ανάπτυξη να επιβραδύνεται ή και να σταματά πριν ο κρύσταλλος φτάσει στο κατάλληλο μέγεθος. Εάν από την άλλη είναι πολύ μεγάλος ο ρυθμός ανάπτυξης, σχηματίζεται μεγάλος αριθμός ατελειών κι ο κρύσταλλος μεγαλώνει γρήγορα κι ακανόνιστα προς πολλές κατευθύνσεις (σχηματισμός δενδριτών).

Μία πολύ σημαντική παράμετρος από την οποία εξαρτάται η διαδικασία της κρυστάλλωσης είναι ο υπερκορεσμός, που εκφράζει την απόκλιση της συγκέντρωσης του διαλύματος από τη συγκέντρωση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Ο υπερκορεσμός ορίζεται με διάφορους τρόπους (π.χ. $\Delta c = c - c^*$ ή $S = \frac{c}{c^*}$, όπου c συγκέντρωση του διαλύματος και c^* η συγκεντρωση κορεσμού) και η τιμή της ορίζει την τάση που έχει η διαλυμένη ουσία να κρυσταλλωθεί και συνεπώς την ταχύτητα πυρηνοποίησης κι ανάπτυξης του κρυστάλλου. Η ετερογενής πυρηνοποίηση επιταγχύνεται σε χαμηλότερο υπερκορεσμό από την ομογενή και γι'αυτό είναι και συνηθέστερη. Πέρα από το μέγεθος του υπερκορεσμού, άλλοι παράγοντες που επιδρούν στην ανάπτυξη των κρυστάλλων είναι η αλληλεπίδραση της κρυσταλλούμενης ουσίας με τον διαλύτη (διαλυτότητα της ουσίας, ταχύτητα διάχυσης μέσα στο διάλυμα, αλληλεπίδραση διαλύτη-κρυσταλλικής επιφάνειας) καθώς και η παρουσία ξένων ουσιών στο διάλυμα.

Πώς δημιουργούνται οι συν-κρύσταλλοι (co-crystals)

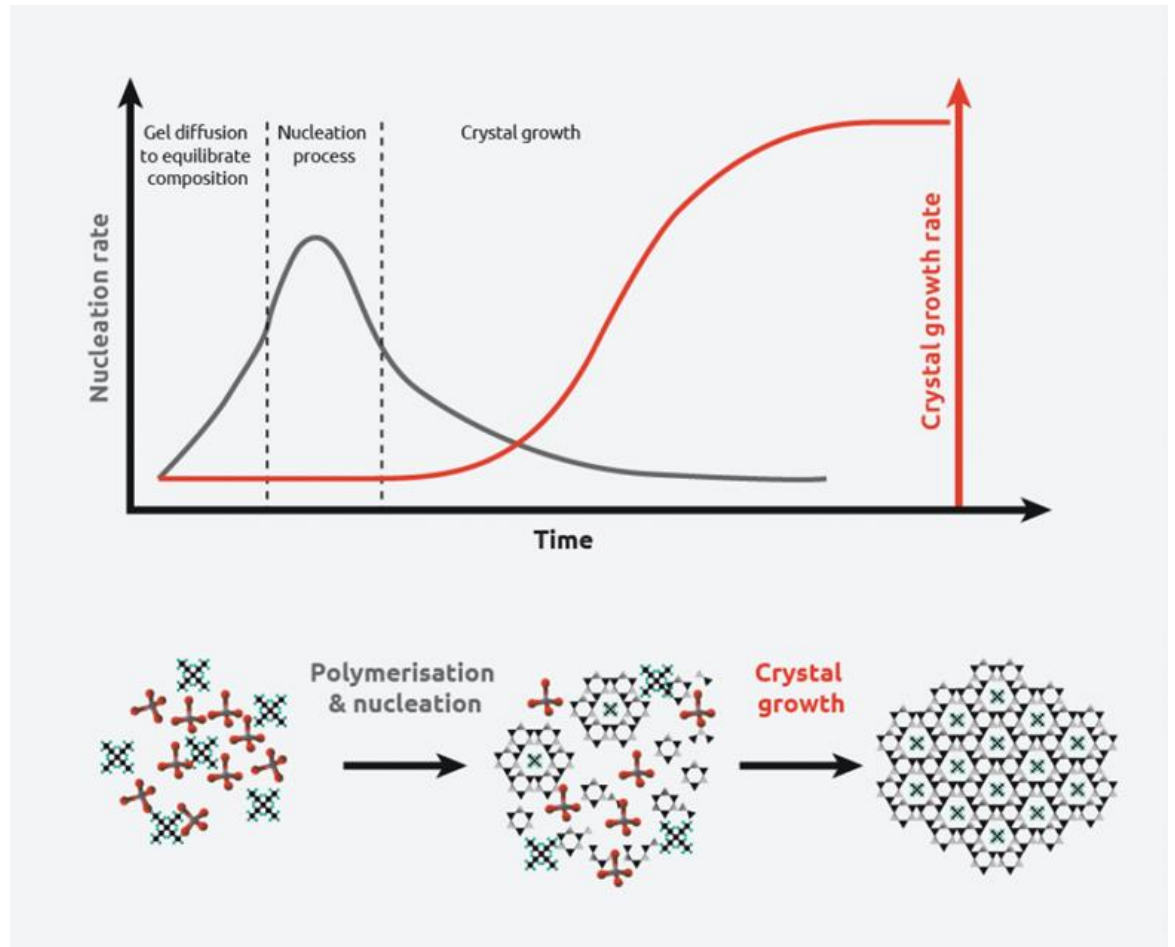
Η σύνθεση ενός συγκρυστάλλου, δηλαδή ενός κρυστάλλου που περιέχει δύο ή περισσότερα διαφορετικά μόρια, από ένα διάλυμα, φαίνεται εκ πρώτης όψεως αντίθετη προς τη διαίσθηση και την εμπειρία, καθώς η κρυστάλλωση είναι γενικά μια αποτελεσματική μέθοδος καθαρισμού των ουσιών. Παρ' όλα αυτά, αν διαφορετικά μόρια με συμπληρωματικές δραστικές ομάδες σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου οι οποίοι είναι ενεργειακά πιο ευνοϊκοί από εκείνους μεταξύ ομοίων μορίων, τότε θερμοδυναμικά (αν και όχι απαραίτητα κινητικά) είναι πιθανόν να προκύψουν συγκρύσταλλοι αντί κρυστάλλων των καθαρών ουσιών. Η αλληλεπίδραση μέσω σχηματισμού δεσμών υδρογόνου, μεταξύ συμπληρωματικών ομάδων ίδιων ή διαφορετικών μορίων, οδηγεί στο σχηματισμό διατάξεων που ονομάζονται υπερμοριακά συνθόνια.

Συχνά απαντώμενα υπερμοριακά συνθόνια είναι αυτά που σχηματίζονται ανάμεσα σε καρβοξυλικά οξέα και πυριδίνη(ες), καρβοξυλικά οξέα και αμίδια καθώς και αλκοόλης και πυριδίνης(ες). Οι συγκρύσταλλοι που περιέχουν αυτά τα υπερμοριακά συνθόνια, συντίθενται συνήθως με αργή εξάτμιση διαλύματος που περιέχει στοιχειομετρικές ποσότητες των επιμέρους μορίων. Παρ' όλα αυτά ωστόσο, η εξάχνωση, διαλυτοθερμική μέθοδος, η κρυστάλλωση από τήγμα καθώς και το άλεσμα των στερεών ουσιών με ή χωρίς τη βοήθεια ελάχιστης ποσότητας διαλύτη, είναι εξίσου αποτελεσματικές μέθοδοι. Το γεγονός όμως ότι οι συγκρύσταλλοι μπορούν να παρασκευαστούν με πληθώρα τρόπων δεν καθιστά τη διαδικασία της σύνθεσης και της απομόνωσης υπόθεση ρουτίνας:

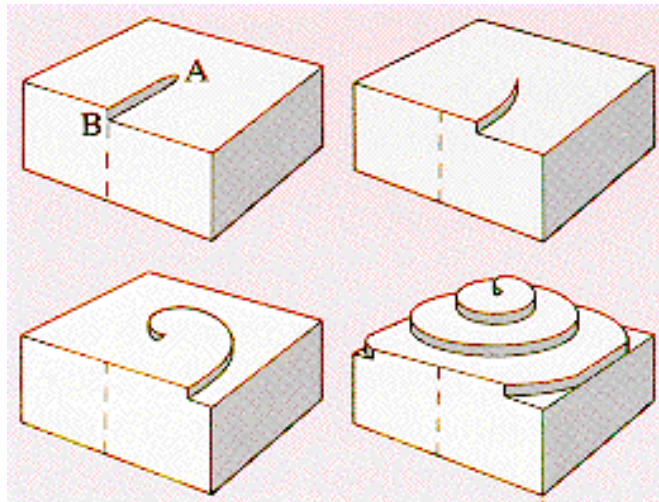
- Μία λεπτομερής κατανόηση της υπερμοριακής χημείας των δραστικών ομάδων των μορίων που θα επιλέξουμε είναι απαραίτητη για το σχεδιασμό του συγκρυστάλλου. Παρ' όλα αυτά, όταν περισσότερες δραστικές ομάδες είναι παρούσες στα μεμονωμένα μόρια, όπως συμβαίνει συχνά με πολλά υποψήφια για συγκρυστάλλους μόρια, η ιεράρχηση των πιθανών υπερμοριακών συνθονίων δεν είναι πάντοτε δυνατή.
- Όταν οι διαλυτότητες των συστατικών ενός συγκρυστάλλου διαφέρουν πολύ μεταξύ τους, αυτό μπορεί να οδηγήσει στην κρυστάλλωση του

καθενός ξεχωριστά εντός του διαλύματος πριν προλάβουν να σχηματιστούν συγκρύσταλλοι.

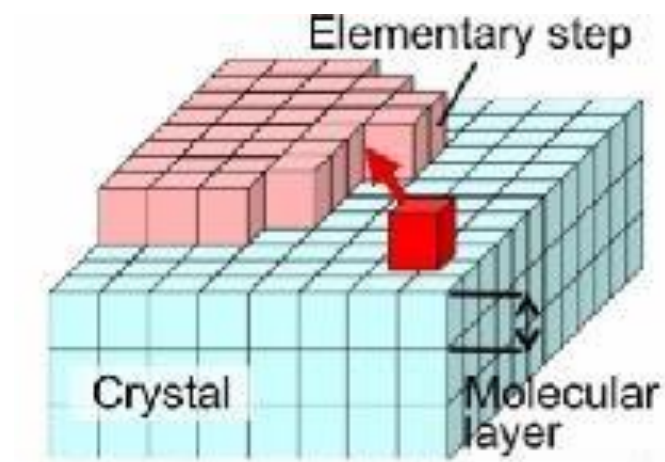
- Ο ρόλος του διαλύτη στην πυρηνοποίηση των κρυστάλλων και συγκρυστάλλων δεν είναι συχνά πλήρως κατανοητός και η επιλογή του σωστού διαλύτη μπορεί να είναι κρίσιμη στην παρασκευή ενός συγκεκριμένου επιθυμητού προϊόντος.



Σχήμα 10: Σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας της κρυσταλλοποίησης. Στο επάνω μέρος φαίνονται τα διαγράμματα του πολυμερισμού και της πυρηνοποίησης, καθώς και της ανάπτυξης του κρυστάλλου σε συνάρτηση με το χρόνο.



Σχήμα 11: Ανάπτυξη κρυστάλλου με στέλιες (Screw dislocation)

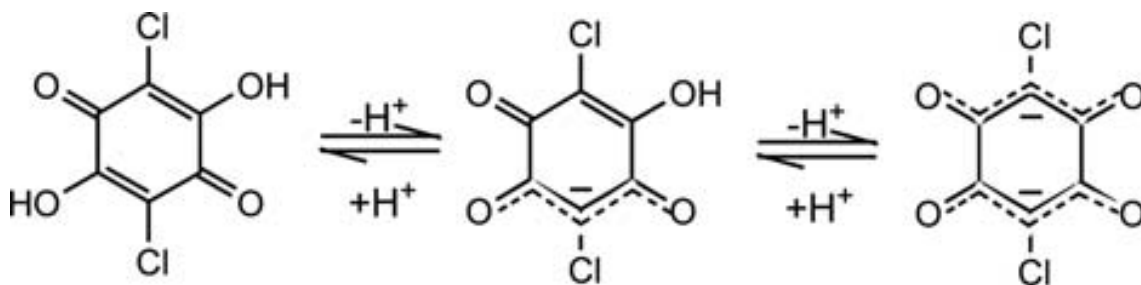


Σχήμα 12: Ανάπτυξη κρυστάλλου στρώση-στρώση

1.4 Το χλωρανιλικό οξύ

«Πρωταγωνιστικό ρόλο» της τρέχουσας μεταπτυχιακής εργασίας αποτελεί το χλωρανιλικό οξύ. Το χλωρανιλικό οξύ ή αλλιώς 2,5-διχλωρο-3,6-διυδροξυ-1,4-βενζοκινόνη αποτελεί μία ιδιαίτερα γνωστή οργανική ένωση που ανήκει στην κατηγορία των ανιλικών οξέων που υιοθετούν το γενικό τύπο $H_2C_6X_2O_4$. Οι ηλεκτρονιακές του ιδιότητες καθώς και τα δομικά του χαρακτηριστικά είναι υπεύθυνα για μια πληθώρα μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων, εμπριεχομένων και των δεσμών υδρογόνου, που δύναται να πλαισιώνονται από μεταφορά πρωτονίου και να συνοδεύονται από μεταφορά ηλεκτρονίων. Η μεταφορά πρωτονίων μέσω δεσμών υδρογόνου, δίνει τη δυνατότητα στο μόριο αυτό να μεταφέρει φορτίο και ενέργεια σε πληθώρα βιολογικών συστημάτων, ιδίως στα ένζυμα [16], καθώς και σε διάφορα οργανικά σιδηροηλεκτρικά υλικά. [17]

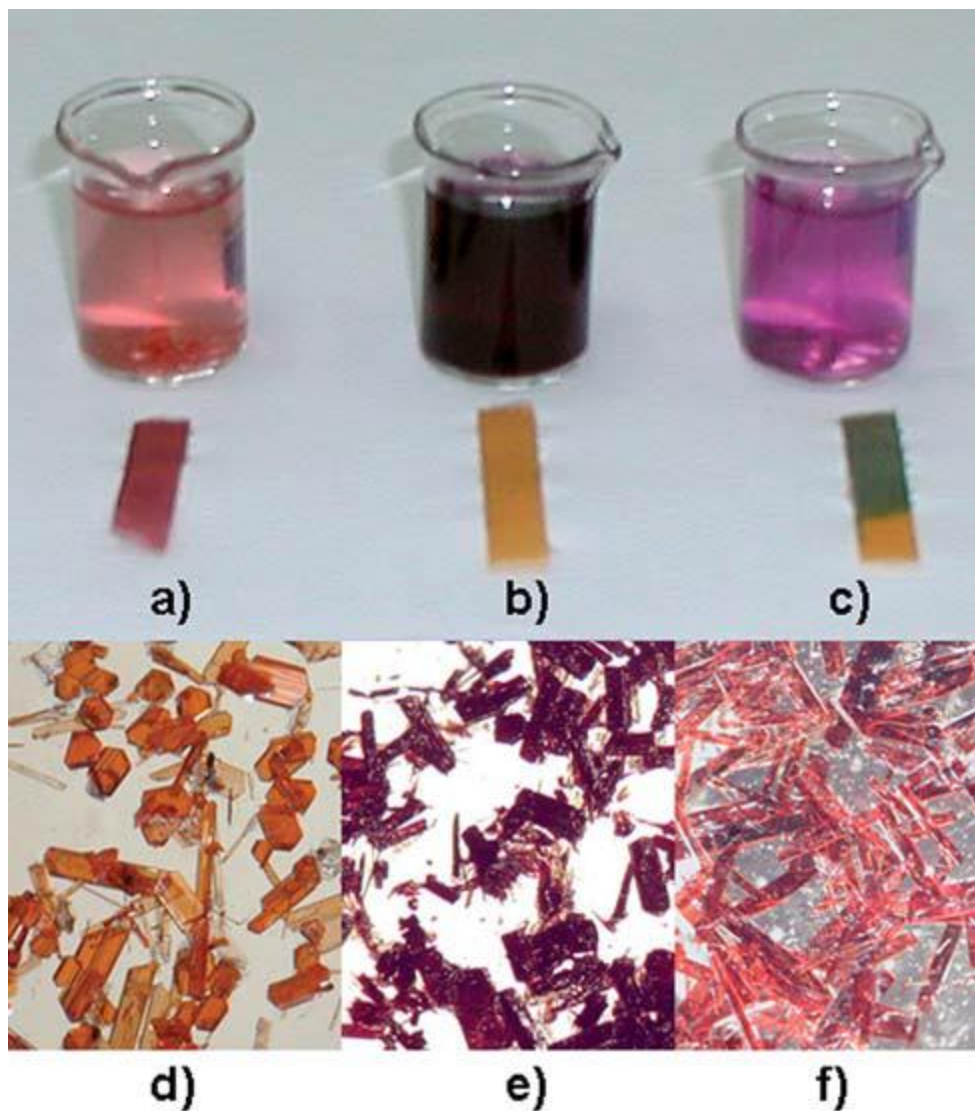
Η ηλεκτρονιακή δομή του χλωρανιλικού οξέος προσδίδει στο μόριο διάφορους βαθμούς αποπρωτονίωσης και διάφορους τρόπους μεταφοράς πρωτονίου.



Σχήμα 13: Οι διάφοροι βαθμοί απο/πρωτονίωσης του χλωρανιλικού οξέος σε διάλυμα πολικού διαλύτη σε μόνο και δι- ανιόντα. Ο ενδομοριακός απεντοπισμός των ηλεκτρονίων στο δι-ανιόν είναι εμφανής.

Χαρακτηριστική ιδιότητα ωστόσο του οργανικού αυτού οξέος, αποτελεί η χρωματική διαφορά των διαλυμάτων του, ανάλογα με το βαθμό πρωτονίωσής του. Σε υδατικό περιβάλλον, το ουδέτερο H_2CA προσδίδει στο διάλυμα ένα ελαφρύ και διαυγές υποκόκκινο χρώμα, το μονο-ανιόν HCA^- προσδίδει ένα βαθύ και αδιάφανο βιολετί χρώμα (θυμίζοντας αρκετά εκείνο των διαλυμάτων υπερμαγγανικού) ενώ το δι-ανιόν προσδίδει κι αυτό ένα βαθύ βιολετί χρώμα, με τη διαφορά ότι τα διαλύματα του είναι διαμπερή. Οι χρωματικές αυτές διαφοροποιήσεις ισχύουν και για τους κρυστάλλους ή συγκρυστάλλους που

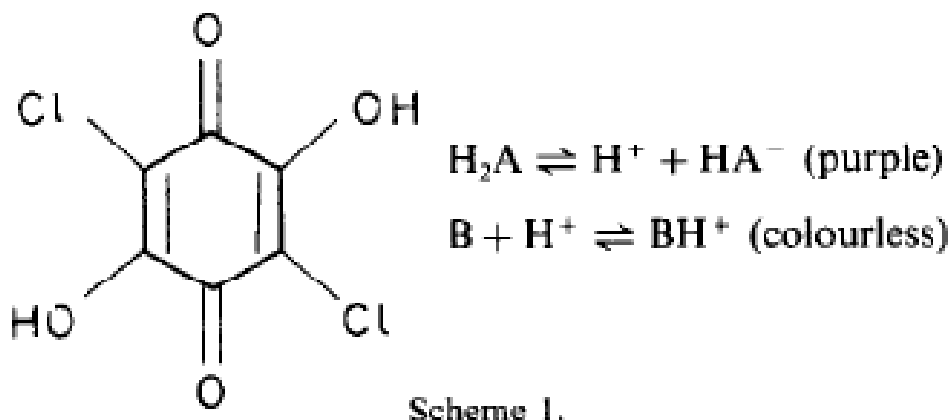
περιέχουν το χλωρανιλικό οξύ, κι έτσι, εκμεταλλευόμενοι την ιδιότητα αυτή, όχι μόνο μπορούμε μακροσκοπικά να διακρίνουμε την κατάσταση πρωτονίωσης που έχει υιοθετήσει στο διάλυμα, αλλά και να υποθέσουμε, με σχετική ασφάλεια, μακροσκοπικά, την κατάσταση του χλωρανιλικού οξέος ως δομική μονάδα εντός κρυστάλλου.



Σχήμα 14: Τα χρώματα των υδατικών διαλυμάτων του χλωρανιλικού οξέος με σειρά αυξανόμενης αποπρωτονίωσης (a,b,c) καθώς και οι αντίστοιχοι κρυσταλλίσκοι που σχηματίζονται από τις εκάστοτε μορφές του (d,e,f)

1.4.1 Πρακτικές εφαρμογές του χλωρανιλικού οξέος και συστημάτων βασισμένα σε εκείνο.

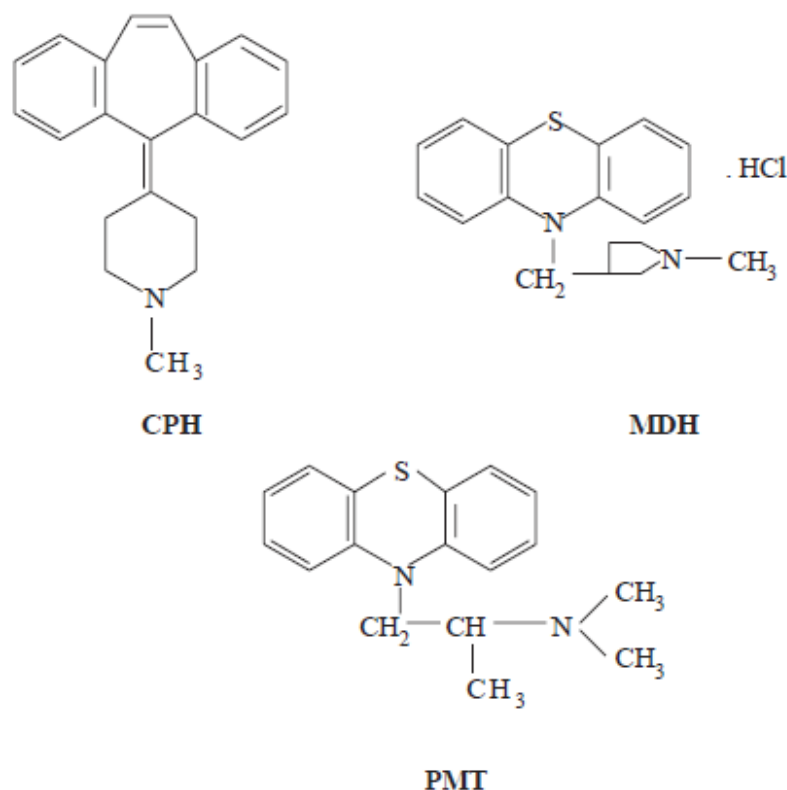
Όπως προαναφέραμε και στην εισαγωγή του κεφαλαίου, πέρα από τις ιδιαίτερες χημικές και φυσικές ιδιότητες του χλωρανιλικού οξέος και των συστημάτων του, αξιοσημείωτες είναι και οι πολυάριθμες εφαρμογές που βρίσκουν τα συστήματα αυτά. Ιδιαίτερη βάση, δίνεται στις εφαρμογές του για την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση φαρμακευτικών ουσιών σε *in vitro* πειραματικές συνθήκες, χάρη στις χρωματικές του αλλαγές ανάλογα με το βαθμό πρωτονίωσής του. Πιο συγκεκριμένα, τα πειραματικά πρωτόκολλα τέτοιου είδους ερευνών, εμπεριέχουν το χλωρανιλικό οξύ, το οποίο αλληλεπιδρά με τις προς μελέτη φαρμακευτικές ουσίες δίνοντας σταθερά προϊόντα διαφορετικού χρώματος. Κατά τη διάρκεια της αλληλεπίδρασης αυτής, η αλλαγή του χρώματος αυτή ποσοτικοποιείται φασματοφωτομετρικά (*uv-vis*) με το νόμο των Lambert – Beer με αποτέλεσμα την ποσοτικοποίηση της συγκεντρώσεως της εκάστοτε φαρμακευτικής ουσίας.[18, 19]



Σχήμα 15: Αλλαγή χρώματος ανάλογα με την πρωτονίωση. Αναπαράσταση

Ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον παράδειγμα εφαρμογής του χλωρανιλικού οξέος καθ'αυτόν τον τρόπο, αναλύεται στην έρευνα των K. Basavaiah, V.S. Charan : “The Use of Chloranilic Acid for the Spectrophotometric Determination of Three Antihistamines”. [20] Στην έρευνα αυτή, το χλωρανιλικό οξύ χρησιμοποιείται ως ουσία μεταφοράς πρωτονίου / φορτίου με αποτέλεσμα το σχηματισμό

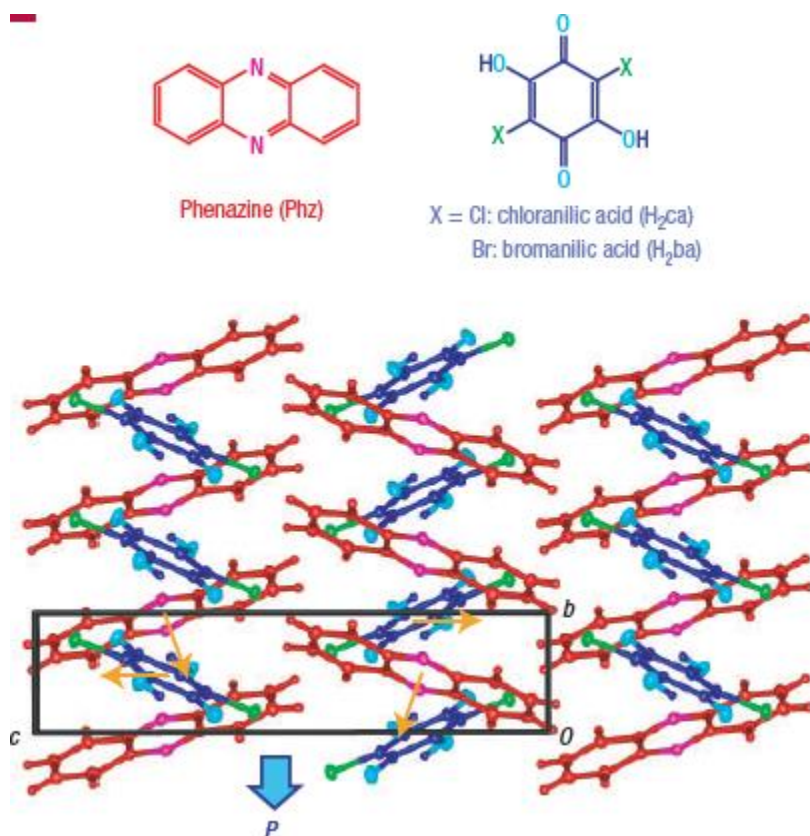
εγχρωμων συμπλόκων ενώσεων με τρία αντισταμινικά φάρμακα και την ποσοτικοποίησή τους φασματοφωτομετρικά. Κάθε φάρμακο (CPH, MDH και PMT) διαθέτει ένα άτομο αζώτου ικανό να δεχθεί πρωτόνιο, οπότε σε κάθε περίπτωση η στοιχειομετρία ήταν 1:1.



Σχήμα 16: Τα τρία αντισταμινικά φάρμακα που χρησιμοποιήθηκαν.

Παρόλο που η χρήση του χλωρανιλικού οξέος για τον εντοπισμό και την φασματοφωτομετρική ποσοτικοποίηση φαρμακευτικών ουσιών, σε διάφορους διαλύτες, αποτελεί τη μερίδα του λέοντος των ερευνών γύρω από εφαρμογές του, δε θα μπορούσαμε να παραλείψουμε το πλήθος ερευνών που εστιάζει στη χρήση του χλωρανιλικού οξέος και των ενώσεων / αλάτων που σχηματίζει για άλλου είδους εφαρμογές όπως το σχεδιασμό οργανικών σιδηρομαγνητικών υλικών. Μία ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα - ενδεικτική έρευνα που επικεντρώνεται στο σχεδιασμό και τη δοκιμή τέτοιων υλικών αποτελεί εκείνη των Sachio Horiuchi et al. [17] που δημοσιεύθηκε στο περιοδικό Nature. Στην έρευνα αυτή, συντίθεται ο συγκρύσταλλος χλωρανιλικού οξέος και φαιναζίνης, ενώ

γνωστοποιείται ότι ο συγκρυστάλλος αυτός διαθέτει μεγάλη αυθόρμητη πολωσιμότητα καθώς και διηλεκτρική σταθερά σε θερμοκρασία δωματίου που ξεπερνάει τα 100.

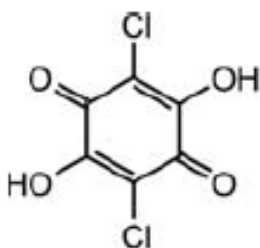


Σχήμα 17: Η δομή του συγκρυστάλλου του χλωρανιλικού οξέος με τη φαιναζίνη. Τα πορτοκαλί βέλη απεικονίζουν την μοριακή μετατόπιση στους 160 βαθμούς Κ από την παραηλεκτρική συμμετρική δομή. Το μπλε βέλος απεικονίζει τη συνολική πολωσιμότητα του πλέγματος.

Το γεγονός αυτό, σε συνδιασμό με διάφορες άλλες αντίστοιχες μελέτες πάνω σε μικρού μοριακού βάρους μαγνητικά οργανικά υλικά δίνει ώθηση στην ερευνητική κοινότητα να επενδύσει στη χημεία του χλωρανιλικού οξέος και των συγκρυστάλλων του. [21, 22]

1.4.2 Συγκρύσταλλοι και άλατα του χλωρανιλικού οξέος με αζωτούχες οργανικές βάσεις.

Το μυστικό στην μεγάλη ικανότητα του χλωρανιλικού οξέος και των ανιόντων του να μπορεί να σχηματίσει πληθώρα συγκρυστάλλων και αλάτων οφείλεται στη δομή του, στις ομάδες δότες και δέκτες δεσμών υδρογόνου που διαθέτει αλλά και στην ικανότητά του να συμμετάσχει σε αλληλεπιδράσεις μεταφοράς πρωτονίου.



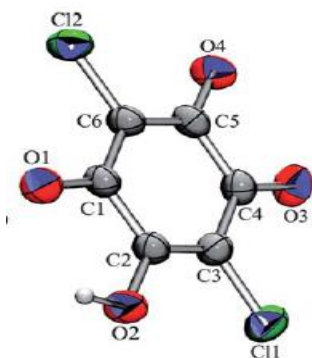
Σχήμα 18: Το χλωρανιλικό οξύ διαθέτει ομάδες δότη (-OH) και δέκτη (=O) σε θέσεις που του επιτρέπουν να λειτουργήσει ως άφογο διαμοριακό συνθόνιο.

Εντός διαλύματος, η ικανότητα για ανταλλαγή πρωτονίου μεταξύ ενός δότη και ενός αποδέκτη, μπορεί να προσεγγιστεί σχετικά εύκολα εάν έχουμε υποψιν μας τα αντίστοιχα pK_a των ενώσεων (που συνήθως εύκολα μπορούν να βρεθούν στη βιβλιογραφία για υδατικά διαλύματα) καθώς και τη διαφορά τους. Ωστόσο, κατά τη δημιουργία ενός κρυστάλλου το φαινόμενο φαίνεται να υιοθετεί μία πιο πολύπλοκη τροπή. Παρόλο που τα pK_a αυτά μπορούν να μας δώσουν κάποιες πληροφορίες για την πρωτονιακή συγγένεια των αντίστοιχων χημικών ειδών ακόμη και σε στερεά κατάσταση, το ανισοτροπικό περιβάλλον των ομάδων δότη και δέκτη, με τις στερικές παραμέτρους τους, τις πολικές αλληλεπιδράσεις καθώς και τις δυνάμεις διασποράς τους, συνδυαστικά επηρεάζουν έντονα την πολικότητα τους με αποτέλεσμα να υφίστανται αλλαγές στις ιδιότητες δότη και δέκτη. [23, 24]. Στο παρον γνωστικό στάδιο, δεν μπορούμε εύκολα να συσχετίσουμε απόλυτα τη διαφορά στα pK_a δύο χημικών ειδών και την ικανότητά τους για διαμοριακή μεταφορά πρωτονίου κατά τη διάρκεια της

συγκρυστάλλωσης, εκτός κι αν εκείνη είναι ιδιαίτερα μεγάλη. Οι Gilly et. Al. σε σχετική έρευνα προσπάθησαν να συσχετίσουν την ισχύ ενός αναπτυσσόμενου δεσμού υδρογόνου κατά τη διάρκεια οξο-βασικής αλληλεπίδρασης δύο χημικών ειδών με τη διαφορά στα pK_a τους καθώς και την πρωτονιακή συγγένειά τους, αλλά τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης σίγουρα δεν μπορούν να εφαρμοστούν στην περίπτωση της μεταφοράς πρωτονίου κατά το σχηματισμό αλάτων οργανικών βάσεων. Επίσης, βιβλιογραφικά, μελέτες σε συγκρυστάλλους του χλωρανιλικού οξέος, με αζωτούχες οργανικές βάσεις, υποδεικνύουν ότι το χλωρανιλικό οξύ δρα ως π-δέκτης ηλεκτρονιακού φορτίου ενώ οι οργανικές βάσεις δρουν ως n-δότες. [25]

Αλληλεπιδράσεις κατά το crystal packing

Οι κυρίες αλληλεπιδράσεις στις κρυσταλλικές δομές και τους συγκρυστάλλους του χλωρανιλικού οξέος είναι δεσμοί υδρογόνου τύπου $O-H\cdots O$ και τύπου $N-H\cdots O$ χάρη στις πρωτονιομένες βάσεις. Οι δεσμοί υδρογόνου $N^+-H\cdots O$ με απεντοπισμένο αρνητικό φορτίο από μεριάς του χλωρανιλικού ανιόντος - δέκτη είναι είναι το πιο σύνηθες χαρακτηριστικό των δομών αυτών. Οι τελευταίοι αυτοί φορτισμένοι δεσμοί υδρογόνου είναι ιδιαίτερα συνήθεις στην περίπτωση των αμινοξέων (32) και επιδρούν στη δομή και αναδιπλωση πεπτιδίων καθώς και πρωτεϊνών. Ο ρόλος τους ωστόσο σε λειτουργικά υλικά είναι λιγότερο μελετημένος. Στις δομές των αλάτων του μονο-ανιόντος του χλωρανιλικού πολύ συχνά προκύπτουν δισχιδείς (ή bifurcated) δεσμοί υδρογόνου ($N^+-H\cdots O3/O4$) με το δεσμό που συμμετάσχει το $O4$ να είναι σημαντικά μικρότερος από τον αντίστοιχο του $O3$, καθώς το άτομο $O4$ συμμετάσχει στον απεντοπισμό του αρνητικού φορτίου του χλωρανιλικού μονο-ανιόντος, με αποτέλεσμα να είναι πολικότερο από το $O3$.



Σχήμα 19: Το μονο-ανιόν του χλωρανιλικού οξέος και η αρίθμηση των ατόμων

Το ουδέτερο χλωρανιλικό οξύ καθώς και το δι-ανιόν του, εμφανίζουν C_i κρυσταλλογραφική συμμετρία, πάνω στο οποίο βασίζονται και τα μοτίβα των δεσμών υδρογόνου τους. Επίσης, τα crystal packing (κρυσταλλικό πακετάρισμα) που εμπλέκουν διανιόντα έχουν δείξει διχαλωτούς δεσμούς υδρογόνου τύπου $N^+-H \dots O1/O2$ και στην πλειοψηφία δομών που εμπλέκουν οργανικές βάσεις ως δότες και τα ανιόντα του χλωρανιλικού οξέος ως δέκτες, έχουν παρατηρηθεί και αλληλεπιδράσεις $C-H \dots O$. Ωστόσο, αλληλεπιδράσεις του τύπου $C-H \dots Cl$ που εμπλέκουν σκελετό του χλωρανιλικού οξέος και των ανιόντων του είναι ιδιαίτερα σπάνιος. Σε αντίθεση, έχουν εντοπιστεί οι αλληλεπιδράσεις που εμπλέκουν τα άτομα χλωρίου με πλήθος δοτών όπως N^+H , OH , και CH τόσο στις συγκρυσταλλικές δομές με το ουδέτερο χλωρανιλικό οξύ όσο και με το μονο-ανιόν του. [23]

2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

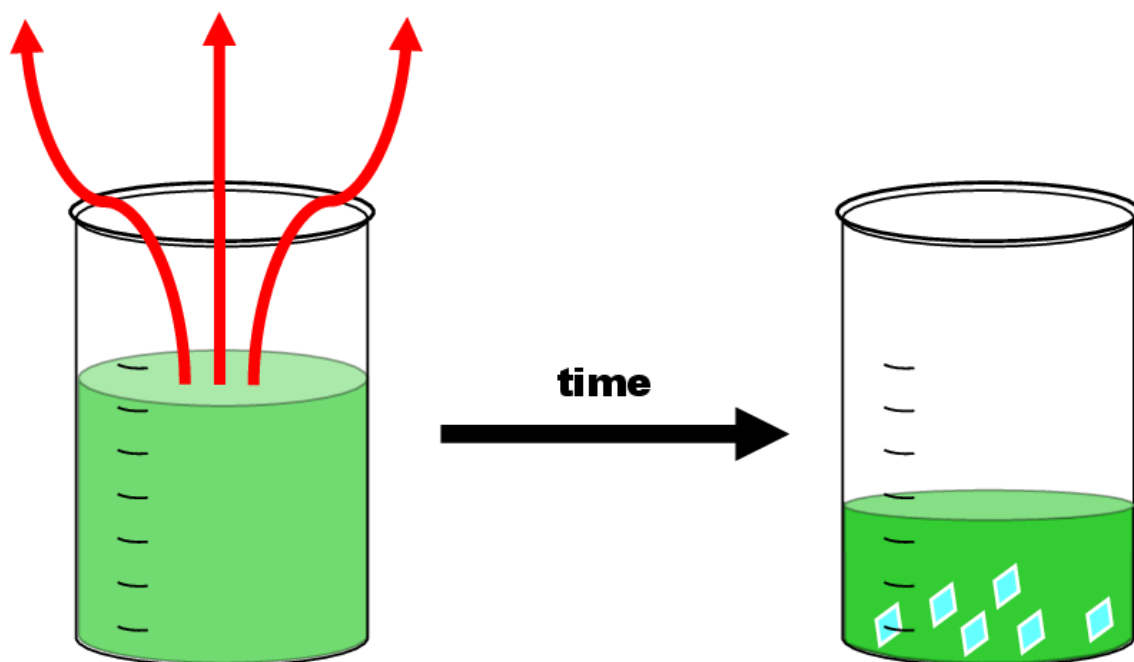
2.1 Τεχνικές κρυστάλλωσης

Για το σχηματισμό και την απομόνωση καλής ποιότητας κρυσταλλικών υλικών από τα πειράματα που διεξήχθησαν, χρησιμοποιήθηκε πληθώρα μεθόδων, βιβλιογραφικά συνηθισμένων αλλά ακόμα και αυτοσχεδιασμένων. Οι κυριότερες που χρησιμοποιήθηκαν αποτελούν: την **κρυστάλλωση με αργή εξάτμιση του διαλύτη, διαλυτοθερμικές/υδροθερμικές μεθόδους**, ή μεθόδων διάχυσης όπως η **υγρή διάχυση διαλυμάτων των αντιδρώντων με συστήματα αναμείξιμων (και μη αναμείξιμων διαλυτών)**, καθώς ακόμη με τη **γελοποίηση αντιδρώντων** με χρήση υδρυάλου καθώς και ζωϊκής ζελατίνης.

2.1.1. Κρυστάλλωση με αργή εξάτμιση

Μία από τις πιο συνηθισμένες μεθόδους παρασκευής κρυστάλλων καλής ποιότητας είναι η μέθοδος της αργής εξάτμισης. Κατ'αυτήν τη μέθοδο, παρασκευάζεται ένα κορεσμένο ή σχεδόν κορεσμένο διάλυμα της προς – κρυστάλλωσης ουσίας ή των αντιδρώντων της, και αφήνεται σε ανοιχτό ή σχεδόν κλειστό δοχείο (ανάλογα με τη φύση και την πτητικότητα του διαλύτη) προς την αργή εξάτμιση του. Με τη μέθοδο αυτή, αυξάνεται σταδιακά ο υπερκορεσμός του διαλύματος με αποτέλεσμα τον αργό σχηματισμό λίγων κρυστάλλων σε διάστημα μερικών ημερών. Με το πέρας του χρόνου, οι πρώτοι αυτοί και μοναδικοί κρύσταλλοι αυξάνονται σε μέγεθος με αποτέλεσμα τον τελικό σχηματισμό μεγάλων και καλής ποιότητας κρυστάλλων. Ο ρυθμός εξάτμισης του διαλύτη ρυθμίζεται εύκολα με το είδος του καλύματος του φέροντος δοχείου (ύαλος ωρολογίου, μεμβράνη με τρύπες κ.ο.κ) ενώ αξίζει να αναφέρουμε ότι η ύπαρξη μικροσωματιδίων ή σκόνης στο διάλυμα καθώς και οι

μικροανακινήσεις του φέροντος σκεύους επιφέρουν το σχηματισμό πολλών κρυσταλλικών σπόρων με αποτέλεσμα, συνήθως το σχηματισμό μικροκρυσταλλικών ή κακής ποιότητας στερεού προϊόντος.



Σχήμα 20: Η τεχνική της κρυστάλλωσης με αργή εξάτμιση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

2.1.2 Διαλυτοθερμικές - υδροθερμικές μέθοδοι

Οι διαλυτοθερμικές μέθοδοι (ή υδροθερμικές όταν ο διαλύτης της αντίδρασης είναι το ύδωρ) βασίζονται στον εξαναγκασμό του διαλύτη του συστήματος της αντίδρασης, μέσω πιέσεων να υπερβεί το κανονικό σημείο ζέσεώς του, έτσι ώστε στις έντονες αυτές συνθήκες να επιταχυνθεί η αντίδραση ανάμεσα στα αντιδρώντα. Ο διαλύτης, εξυπηρετεί δύο σκοπούς: Ως υγρό ή ατμός, αποτελεί το μέσο μεταφοράς πίεσης πάνω στα αντιδρώντα συστατικά, ενώ αν μερικά ή όλα από τα συστατικά της αντίδρασης είναι μόνο μερικώς διαλυτά στον υποπίεση διαλύτη, δίνει χώρο να λάβουν αντιδράσεις στην υγρή ή την αέρια φάση. Υπό τις συνθήκες αυτές δίνεται η δυνατότητα να πραγματοποιηθούν αντιδράσεις όπου, απουσία διαλύτη, θα λάμβαναν χώρα σε αρκετά μεγαλύτερες θερμοκρασίες, ενώ διευκολύνεται η απομόνωση μονοκρυσταλλικών προϊόντων που είναι ασταθείς σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Επίσης, είναι βιβλιογραφικά

γνωστό, ότι σε τέτοιο είδους συνθήκες, ιδιότητες του διαλύτη όπως η πολικότητα αλλάζουν, με χαρακτηριστικό παράδειγμα το ύδωρ, όπου σε συνθήκες υδροθερμικές, υφίσταται σημαντική μείωση της πολικότητάς του. [26] Συνήθως οι διαλυτοθερμικές μέθοδοι γίνονται σε φιαλίδια ερμητικά κλειστά με τη βοήθεια ταινίας τεφλόν με τον διαλύτη να μη ξεπερνά τα 3/4 του συνολικού όγκου του φιαλιδίου, για θέματα ασφαλείας. Τα φιαλίδια αυτά τοποθετούνται σε φούρνο, με θερμοκρασίες να κυμαίνονται κοντά στο σημείο ζέσεως του διαλύτη (μπορεί και να το ξεπερνάει) και αφήνονται εντός για μερικές μέρες. Διαλύτες που χρησιμοποιούνται συχνά, πέρα από το ύδωρ, αποτελούν το DMF, το DMAC, όπως και άλλοι οργανικοί διαλύτες με σχετικά υψηλά σημεία ζέσεως, καθώς και συνδυασμός τους.



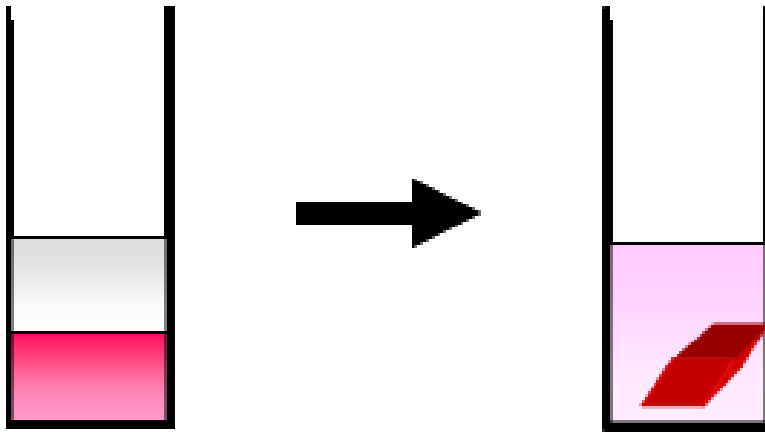
Σχήμα 21: Η Υδροθερμική Μέθοδος: Τα αντιδρώντα προστίθενται σε αυτόκλειστο περιέκτη και τοποθετούνται σε ειδικό πυριαντήριο σε υψηλή για το διαλύτη θερμοκρασία. Η διαφορά της υδροθερμικής με τη διαλυτοθερμική μέθοδο εγκείται στο χρησιμοποιούμενο διαλύτη και στο εύρος θερμοκρασιών

2.1.3 Τεχνικές υγρής διάχυσης (layering, gels)

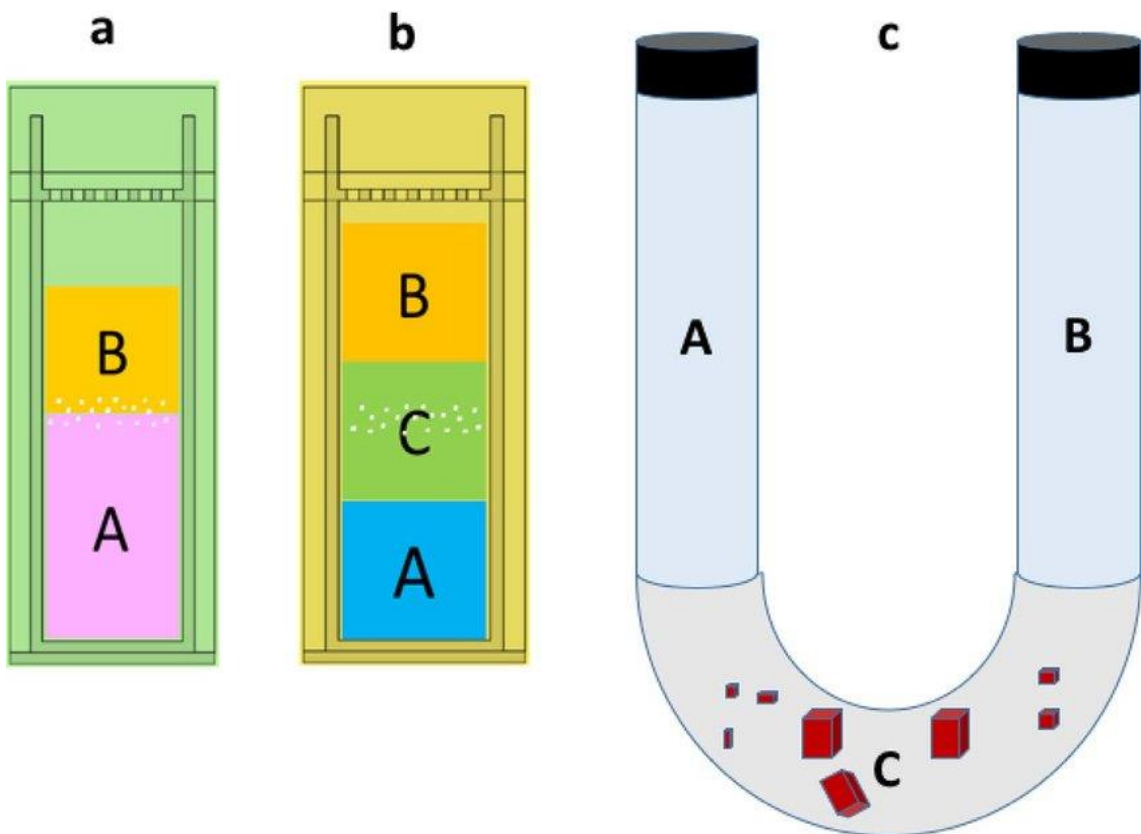
Άλλη μία ενδιαφέρουσα μέθοδος σχηματισμού και απομόνωσης κρυστάλλων αποτελεί η υγρή διάχυση. Με τη μέθοδο αυτή, συνήθως σχηματίζονται δύο διακριτά διαλύματα των συστατικών της αντίδρασης, με ίδιους ή διαφορετικούς διαλύτες (αναμείξιμους ή μη) και προστίθενται σε δοκιμαστικούς σωλήνες με

τέτοιον τρόπο έτσι ώστε να μην αναμειγνύονται. Με τον τρόπο αυτό, η κινητήριος δύναμη της αντίδρασης αποτελεί η ταχύτητα διάχυσης των αντιδρώντων στη μάζα του διαλύτη, καθυστερώντας έτσι την ταχεία συνένωση των αντιδρόντων που επιτυγχάνεται στις κλασικές αντιδράσεις υγρής φάσης, με αποτέλεσμα τον πιο αργό και σταθερό σχηματισμό κρυστάλλων. Στην περίπτωση που οι διαλύτες είναι μη αναμειξίμοι, καθοριστικός χώρος της αντίδρασης αποτελεί η διεπιφάνεια των δύο διαλυτών, ενώ σε αναμειξιμους διαλύτες, είναι συνηθισμένη η προσθήκη μίας «ουδέτερης ζώνης» μείγματος των δύο διαλυτών ανάμεσα από τα διαλύματα που φέρουν τα αντιδρώντα, όπου εκεί συχνά εμφανίζονται τα προϊόντα. Οι διαλύτες τοποθετούνται με σειρά πυκνότητας, έτσι ώστε να αποφεύγεται η άμεση ανάμειξή τους. Μία ακόμη αποτελεσματική παραλλαγή της μεθοδολογίας αυτής, αποτελεί η χρήση γέλης (gel) ενός εκ των δύο διαλυμάτων των αντιδρόντων. Πιο αναλυτικά, Η τεχνική αυτή επιτυγχάνεται με τη γελοποίηση ενός διαλύματος, είτε με τη χρήση υδρούλου είτε με τη χρήση ζελατίνης, και αφού η γέλη σταθεροποιηθεί σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα, διάλυμα που φέρει το άλλο αντιδρών προστίθεται από πάνω. Το ελεύθερο διάλυμα διαχέεται αργά στους γεμάτους με το άλλο αντιδρών πόρους που σχηματίζει η γέλη, και μ'αυτόν τον τρόπο μπορεί να επιτευχθεί μία αργή και σταθερή αντίδραση που πολλές φορές επιφέρει διακριτούς μονοκρυστάλλους στη μάζα του gel.

Θα μπορούσαμε να κάνουμε αναφορά και σε άλλες γνωστές τακτικές απομόνωσης κρυσταλλικών υλικών όπως η χρήση **μηχανικής ενέργειας** (μέσω τριβής των δύο αντιδρόντων σε γουδί με ή χωρίς τη χρήση ελάχιστης μάζας διαλύτη), ή της **αέριας διάχυσης** (όπου το σύστημα της αντίδρασης, με διαλυμένα τα αντιδρώντα μεταφέρεται σε ερμητικά κλειστό δοχείο, που περιέχει έναν πτητικό διαλύτη που καταβυθίζει το επιθυμητό προϊόν), Ωστόσο, κατά την εκπόνηση της παρούσας έρευνας, τεχνικές όπως αυτές δε χρησιμοποιήθηκαν ιδιαίτερα.



Σχήμα 22: Παραλαβή κρυστάλλου με τη μέθοδο layering (αναμειγμων) διαλυμάτων



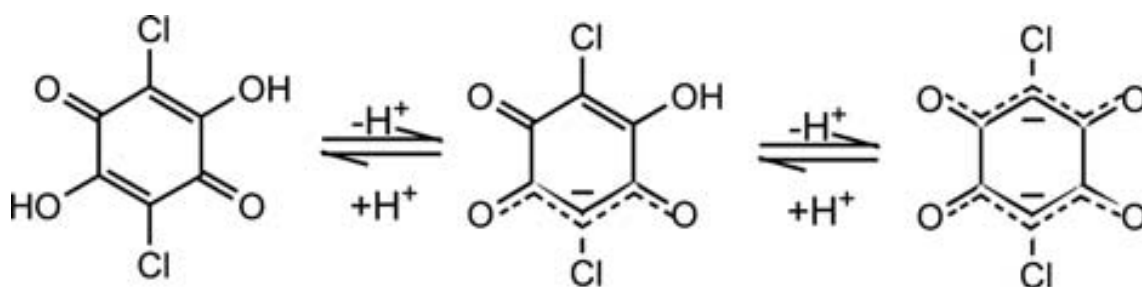
Σχήμα 23: Μέθοδοι ανάπτυξης κρυστάλλων σε gel (γέλη). a) δύο στρώσεων b) τριών στρώσεων, c) μέθοδος u-tube.

Φασματοσκοπικές Τεχνικές/Τεχνικές χαρακτηρισμού

2.2.1 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR)

Μία από τις βασικότερες τεχνικές χαρακτηρισμού στερεάς κατάστασης αποτελεί η φασματοσκοπία IR. Τα άτομα στα στερεά δονούνται με συχνότητες περίπου από $10^{12} \sim 10^{13}$ Hz. Τρόποι δόνησης, συμπεριλαμβανομένων ζυγών ή ομάδων συνδεδεμένων ατόμων, αναμένονται σε υψηλότερα ενεργειακά επίπεδα με απορρόφηση ακτινοβολίας κατάλληλης συχνότητας. Στην τεχνική IR, η συχνότητα της εισερχόμενης ακτινοβολίας ποικίλει και η ποσότητα της οποίας απορροφάται ή εκπέμπεται από το δείγμα καταγράφεται. Τα φάσματα στερεών ουσιών, είναι συνήθως πολύπλοκα με ένα μεγάλο αριθμό κορυφών, από τις οποίες, κάθε μια αντιστοιχεί σε μία συγκεκριμένη δονητική μετάπτωση. Για να είναι μία δόνηση ενεργή στο IR, θα πρέπει η συνδεδεμένη με αυτή διπολική ροπή να μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της δονητικής μετάπτωσης, Έτσι, κεντροσυμμετρικοί τρόποι δόνησης είναι ανενεργοί στο IR. Τα φάσματα IR έχουν μεγάλη χρησιμότητα για την άμεση ταυτοποίηση συγκεκριμένων χαρακτηριστικών ομάδων (που διαθέτουν συγκεκριμένης ενέργειας, συχνότητας – συχνότητας, δονητικές μεταπτώσεις), κυρίως στα οργανικά μόρια.

Στην περίπτωση του χλωρανιλικού οξέος, τα Φάσματα IR αποτελούν ισχυρές υποδείξεις για την κατάσταση πρωτονίωσης του, σε ένα υπερμοριακό υλικό με οργανικές αζωτούχες βάσεις. Το γεγονός αυτό βασίζεται στις χαρακτηριστικές κορυφές τάσης που εμφανίζονται στα φάσματα υπερύθρου, καθώς και στην ίδια τη δομή του χλωρανιλικού οξέος. Το χλωρανιλικό οξύ, όπως είδαμε και παραπάνω, δύναται να βρίσκεται, συνήθως, σε τρεις διαφορετικές καταστάσεις πρωτονίωσης, όταν αναφερόμαστε σε υπερμοριακές του ενώσεις με δεσμούς υδρογόνου, συνοδευόμενοι από πιθανή μεταφορά πρωτονίου.



Σχήμα 24: Οι καταστάσεις πρωτονίωσης του χλωρανιλικού οξέος με φαινόμενα απεντοπισμού του φορτίου

Λαμβάνοντας υπόψιν το γεγονός αυτό, καθώς και το ότι οι ομάδες καρβονυλίου στα φάσματα υπερύθρων είναι γενικά ευκολα διακριτές και αξιόπιστες, από ένα τέτοιο φάσμα, η κατάσταση πρωτονίωσης του εν λόγω μορίου μπορεί να ταυτοποιηθεί. Στις περιπτώσεις που το χλωρανιλικό οξύ διαθέτει και τα δύο του πρωτόνια, ή είναι πλήρως αποπρωτονιωμένο, στα φάσματα IR θεωρητικά θα διακρίνουμε μία κορυφή στην περιοχή των καρβονυλίων, με την τελευταία περίπτωση να δίνει κορυφή χαμηλότερης ενέργειας από την αναμενόμενη της καρβονυλικής ομάδας, λόγω απεντοπισμού του ηλεκτρονιακού νέφους και τη μείωση της ενέργειας του δεσμού. Στην περίπτωση που το χλωρανιλικό οξύ είναι μόνο-αποπρωτονιωμένο, το συζυγιακό φαινόμενο εκτείνεται μόνο σε μία καρβονυλική ομάδα, κι έτσι θα διακρίνουμε δύο κορυφές στην περιοχή των καρβονυλίων, (μία χαμηλότερης ενέργειας και μία κοντά στην αναμενόμενη).

2.2.2 Φασματοσκοπία Διαχυτικής Ανάκλασης (DRS)

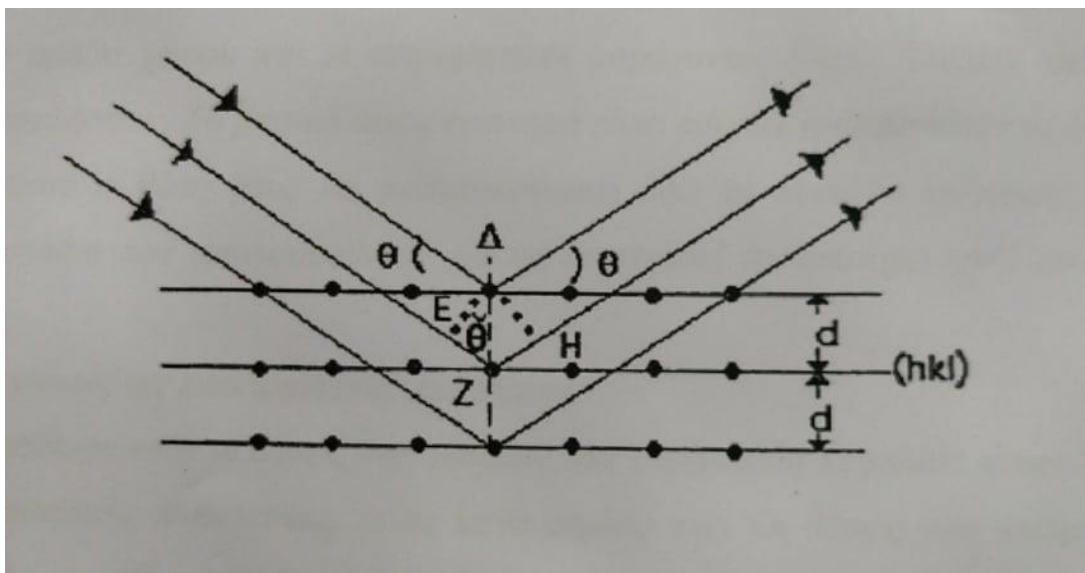
Η φασματοσκοπία διαχυτικής ανάκλασης αποτελεί μία μη καταστρεπτική αναλυτική μέθοδο επιφανειών.[27-29] Ως μέσο ανίχνευσης, χρησιμοποιεί φωτόνια (φως με διάφορα μήκη κύματος, από το εγγύς υπεριώδες έως το υπέρυθρο). Η τεχνική DRS σαρώνει δύο δείγματα όπου οι ιδιότητές τους διαφέρουν, με το φως που ανακλάται από τα δύο δείγματα να καταλήγει σε κάποια φωτοευαίσθητη συσκευή (όπως ένας φωτοπολλαπλασιαστικός σωλήνας). Μετά από ηλεκτρονική επεξεργασία, το σήμα που λαμβάνεται από τα

δύο δείγματα (το ένα μπορεί να είναι τυφλό) δίνει ένα διαφορικό φασματοσκοπικό γράφημα ανάκλασης, που περιέχει τα απαραίτητα στοιχεία ενός φάσματος απορρόφησης. Οι πληροφορίες που λαμβάνονται από ένα γράφημα DRS διαφέρουν από άλλες επιφανειακές αναλυτικές τεχνικές, καθώς οι χαρακτηριστικές κορυφές που λαμβάνουμε από το γράφημα αυτό, αναπαριστούν τις ενέργειες που απορροφούν τα ηλεκτρόνια από τα προσπίπτοντα φωτόνια για την διέγερση σε ανώτερες ενεργειακές στάθμες. Επιπλέον, η διερεύνηση των μετατοπίσεων των κορυφών ενός υλικού μετά από κάποιου είδους ενέργεια πάνω του, μπορεί να μας δώσει μία βαθύτερη γνώση για την φύση του υλικού μας σε στερεά κατάσταση. Πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής είναι η ευαισθησία της τεχνικής, η μη χρήση κενού καθώς και ο χρόνος της ίδιας διεργασίας που δεν ξεπερνά τα 3 λεπτά. [28]

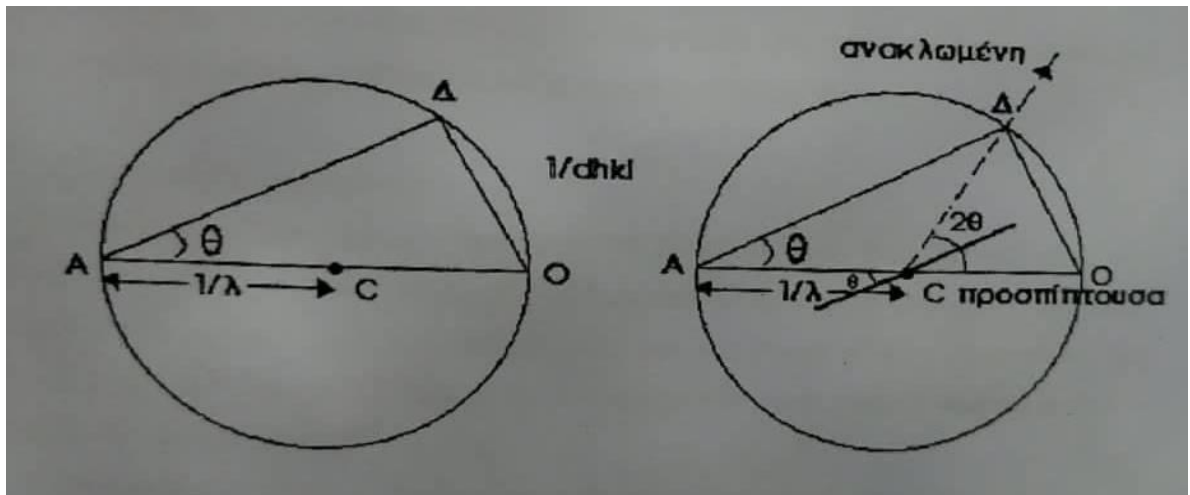
2.2.3 Περίθλαση ακτίνων X

Ένα κρυσταλλικό δείγμα αποτελείται από έναν τεράστιο αριθμό μορίων, ατόμων ή ιόντων, διατεταγμένων στο χώρο σύμφωνα με κάποιους κανόνες περιοδικότητας και συμμετρίας. Οι διατομικές αποστάσεις, είναι τις ίδιες τάξεως μεγέθους με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας X (1~2 Å). Έτσι, όταν η ακτινοβολία X προσπίπτει στο τρισδιάστατο κρυσταλλικό πλέγμα, τα ηλεκτρόνια των ατόμων διεγείρονται και τα άτομα γίνονται κέντρα σφαιρικών κυμάτων. Τα κύματα αυτά, υπό ορισμένες συνθήκες μπορεί να συμβάλλουν θετικά και να δώσουν δέσμη ακτινοβολίας X κατά ορισμένη διεύθυνση, διαφορετική από εκείνη της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται περίθλαση. Το 1913 ο Bragg απέδειξε ότι η περίθλαση ακτίνων X μπορεί να περιγραφεί ως συμβολή κυμάτων που ανακλώνται σε διαδοχικά επίπεδα hkl. [30] Τα ανακλώμενα αυτά κύματα, εμφανίζουν μέγιστο συμβολής όταν η διαφορά φάσης των κυμάτων που προέρχονται από την οικογένεια επιπέδων hkl, είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, η διαφορά φάσης ισούται με $EZ + H\theta = 2EZ = 2d_{hkl}\sin\theta$. Άρα τα μέγιστα συμβολής σχηματίζονται όταν ισχύει η σχέση $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$, όπου $n = 1,2,3\dots$ ή $\sin\theta =$

$\frac{n\lambda}{2d_{hkl}}$. Για τις γωνίες θ που δεν ικανοποιούν την παραπάνω σχέση, δεν εμφανίζεται περιθλώμενη ακτινοβολία. Αυτό είναι μία βασική διαφορά μεταξύ της ανάκλασης Bragg και της πραγματικής ανάκλασης σε κατοπτρική επιφάνεια. Ο αριθμός των δυνατών ανακλάσεων είναι περιορισμένος αφού πρέπει να ικανοποιείται η σχέση $-1 \leq \sin\theta \leq 1$ Άρα $n \leq \frac{2d_{hkl}}{\lambda}$. Επειδή είναι δύσκολο να αντιληφθούμε στο χώρο όλους τους δυνατούς προσανατολισμούς των επιπέδων hkl , συχνά χρησιμοποιείται η ένοια του αντίστροφου πλέγματος την οποία εισήγαγε στην κρυσταλλογραφία ο Ewald το 1913. [31] Κατά την μετατροπή του ορθού πλέγματος στο αντίστροφο πλέγμα, κάθε οικογένεια επιπέδων hkl , του ορθού μετατρέπεται σε ένα σημείο του αντιστρόφου. Για να γίνει πιο κατανοητή η οικοδόμηση του αντιστρόφου πλέγματος, ας φανταστούμε ότι ξεκινώντας από την αρχή των αξόνων O του ορθού πλέγματος, φέρουμε κάθετο προς την οικογένεια επιπέδων hkl και πάνω σε αυτήν, παίρνουμε σημείο Δ τέτοιο ώστε ο $O\Delta = \frac{1}{d_{hkl}}$. Το σημείο Δ είναι ο κόμβος h,k,l αντιστρόφου πλέγματος. Εάν επαναληφθεί η διαδικασία για όλες τις οικογένειες επιπέδων hkl , παίρνουμε μια τρισδιάστατη διευθέτηση σημείων που ονομάζουμε αντίστροφο πλέγμα. Όπως είναι προφανές, οι αξονες $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ και οι γωνίες $\alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ που ορίζουν τη στοιχειώδη κυψελίδα του αντιστρόφου πλέγματος εξαρτώνται απόλυτα από τα αντίστοιχα μεγεθη του ορθού πλέγματος.



Σχήμα 25: Περίθλαση από σειρά παράλληλων[30] δικτυωτών επιπέδων. Στο σχήμα φαίνεται η προβολή των επιπέδων hkl στο χαρτί

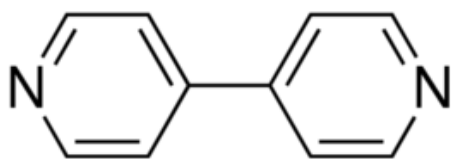


Σχήμα 26: Γραφική παράσταση της σχέσης Bragg (αριστερά) και Ανάκλασης ακτινοβολίας X από επίπεδο hkl (δεξιά)

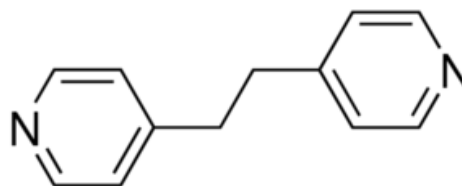
2.3 Σύνθεση και κρυστάλλωση των ενώσεων που μελετήθηκαν

Κατά την εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, συντέθηκαν έξι ενώσεις από συγκρυστάλλωση του χλωρανιλικού οξέος:

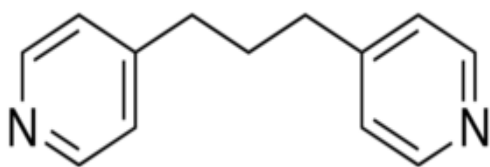
Με 4,4'-διπυριδύλιο (bpy) (ένωση 1), με δις- 4,4'-διπυριδίνη αιθάνιο (bpe) (ένωση 2), με δις-4,4'-πυριδίν-1,3-προπάνιο (bpp), (ένωση 3), με κυκλοεξάνιο δις-2-βενζιμιδαζόλιο (cbimH₂) (ένωση 4), διαζαδικύκλο-οκτάνιο (Dabco) (ένωση 5), και τέλος με πυραζόλιο (pyzH) (ένωση 6). Οι ενώσεις αυτές συντέθηκαν, και λήφθηκε μονοκρύσταλλοι, κατάλληλοι για περίθλαση ακτίνων Χ.



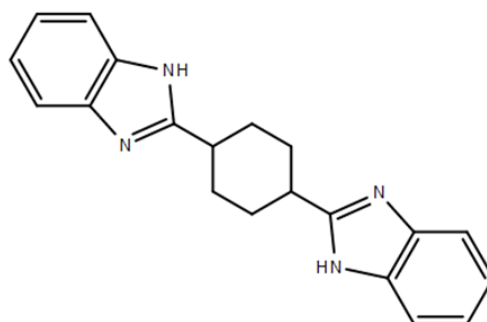
a) 4,4'-διπυριδύλιο (bpy)



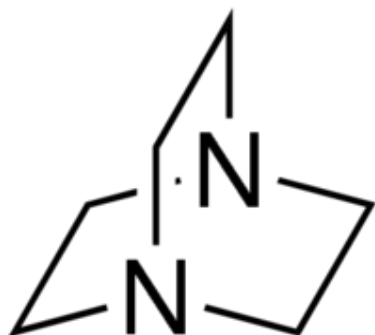
b) δις- 4,4'-διπυριδίνη αιθάνιο (bpe)



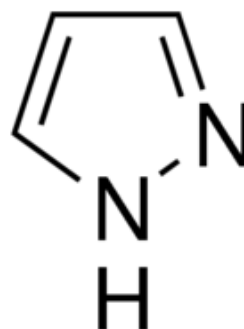
c) δις-4,4'-πυριδίν-1,3-προπάνιο (bpp)



d) κυκλοεξάνιο δις-2- βενζιμιδαζόλιο
(cbimH₂)



e) διαζαδικύκλο-οκτάνιο (Dabco)



f) πυραζόλιο (pyz)

Σχήμα 27: Αναπαράταση των δομών των βάσεων που χρησιμοποιήθηκαν για συγκρυστάλλωση με το χλωρανιλικό οξύ.

- **Σύνθεση της ένωσης 1: $(bpyH_2)(CA) \cdot 2H_2O$**

Σε διαλύτη ακετονιτρίλιο (10 ml) διαλύονται 10 mg χλωρανιλικού οξέος (0,05 mmol) σε ποτήρι ζέσεως των 50 ml και το διάλυμα που προκύπτει προστίθεται προσεκτικά σε διάλυμα στοιχειομετρικής ποσότητας 4,4'-διπυριδίνης (0,05mmol) σε 10 ml ακετονιτρίλιου με μερικές σταγόνες ύδατος. Το διάλυμα εξατμίζεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, και το προκύπτον ίζημα ανακρυσταλλώνεται σε μικρή ποσότητα DMF. Από την ανακρυστάλλωση, σε σύντομο χρονικό διάστημα σχηματίζονται ικανοποιητικής ποσότητας μονοκρύσταλλοι ιώδους χρώματος, ικανοί για ανάλυση με περίθλαση ακτινών Χ.

- **Σύνθεση της ένωσης 2: $(bpeH_2)(CA)$**

Για τη σύνθεση της ένωσης 2 χρησιμοποιήθηκε αντιστοιχη πειραματική διαδικασία με τη σύνθεση της ένωσης 1. Σε διαλύτη ακετονιτρίλιο διαλύθηκαν αντιστοιχες ποσότητες χλωρανιλικού οξέος και δις- 4,4'-διπυριδίνη αιθάνιο σε στοιχειομετρία (1:1) (0,05mmol) και στη συνέχεια το προκύπτον στερεό, μετά από εξάτμιση του διαλύτη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ανακρυσταλλώθηκε σε θερμό DMF. Παρομοίου χρώματος κρύσταλλοι παραλήφθηκαν από την ανακρυστάλλωση ποιότητας αντίστοιχης με τη σύνθεση.

- **Σύνθεση της ένωσης 3: (brrH₂)(CA)**

Η ένωση 3 συντέθηκε με ακριβώς ανάλογο τρόπο με τις ενώσεις 1 και 2, χρησιμοποιώντας, προφανώς για αζωτούχο οργανική βάση την ένωση δις-4,4'-πυριδίν-1,3-προπάνιο, σε στοιχειομετρία 1:1 (0,05mmol) με αντίστοιχα αποτελέσματα και ικανούς για περίθλαση με ακτίνες Χ κρυστάλλους.

- **Σύνθεση της ένωσης 4: (cbim-2H₂)(CA)· DMF**

Η σύνθεση του συγκρυστάλλου του χλωρανιλικού οξέως με το cbimH₂ (δισ-βενζιμιδαζολο-κλυκλοεξάνιο) είχε αποκλίσεις, σε σχέση με τις προαναφερθείσες συνθέσεις. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη δυσκολία διάλυσης του cbimH₂ σε κοινούς διαλύτες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ωστόσο, με διάφορες δοκιμές και με εμπειρικές συμπεριφεριακές προβλέψεις, τελικά η πλήρης διάλυσή του έγινε εφικτή σε διαλύτη DMF και ζέση του συστήματος για αρκετά λεπτά έως ότου προκύψει διαυγές άχρωμο διάλυμα. Πέρα λοιπόν από την ιδιαίτερη μεταχείριση της ένωσης αυτής, η πειραματική πορεία ακολουθεί την ίδια φιλοσοφία καθώς και πάλι αντίστοιχη ποσότητα χλωρανιλικού οξέως (0,05mmol), διαλύεται σε διαλύτη DMF, (5 ml) και προστίθεται σε διάλυμα στοιχειομετρικά ποσότητας cbimH₂ (0,05mmol) αφού πρώτα έχει φτάσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, προσεκτικά χωρίς ανατάραξη του συστήματος. Σε ένα πολύ σύντομο χρονικό διάστημα (περίπου 30 min) παρατηρήθηκε σχηματισμός ροζ επίπεδων κρυστάλλων εξαιρετικής ποιότητας.

- **Σύνθεση της ένωσης 5: (DabcoH)₂(CA)· 2MeCN**

Διάλυμα χλωρανιλικού οξέως (10 mg σε 10 ml ακετονιτρίλιου) (0,05mmol) προστίθεται σταδιακά χωρίς ανάδευση και αναταράξεις σε διάλυμα Dabco (11 mg σε 10 ml ακετονιτρίλιο) (0,1mmol) (αναλογία 1:2) και το σύστημα σκεπάζεται με προστατευτική μεμβράνη που φέρει οπές (για την αργή εξάτμιση του διαλύτη). Σε διάστημα 3 ωρών παρατηρήθηκε ο σχηματισμός επίπεδων τετραγωνικών κρυστάλλων εξαιρετικής ποιότητας, και το σύστημα αποθηκεύτηκε προσωρινά σε ψυγείο.

- **Σύνθεση της ένωσης 6: $(\text{PyzH})_2(\text{CA})$**

Τέλος, η ένωση 6 συντέθηκε με τη διαλυση του χλωρανιλικού οξέος (0,05mmol) και του πυραζολίου σε ακετονιτρίλιο (10 ml διαλύτη) (0,01 mmol) και αναλογία 1:2. Σημειώθηκε σχηματισμός κρυστάλλων σε θερμοκρασία δωματίου με αργή εξάτμιση εντός 2 ημερών.

2.4 Πειραματικές παράμετροι περίθλασης ακτίνων X

Τα δεδομένα της περίθλασης ακτίνων X συλλέχθηκαν σε ένα περιθλασίμετρο Oxford-Diffraction Supernova εξοπλισμένο με έναν αισθητήρα Atlas CCD χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Cu K α ($\lambda = 1,54184$ Å). Κατάλληλοι κρύσταλλοι επικολλήθηκαν σε Hampton Cryoloops με τη βοήθεια ελαίου Paratone-N και μεταφέρθηκαν σε γωνιοστάτη όπου ψύχθηκαν σε ρεύμα N $_2$ για τη συλλογή δεδομένων. Οι συντελεστές απορρόφησης (σάρωση βασισμένη σε μετρήσεις συμμετρίας) υπολογίστηκαν εμπειρικά με τη χρήση των λογισμικού CrysAlis και RED. Το ίδιο πακέτο λογισμικού χρησιμοποιήθηκε και για την λήψη των δεδομένων, την εύρεση της κυψελίδας, καθώς και για την επεξεργασία δεδομένων. Η επίλυση των δομών πραγματοποιήθηκε με άμεσο τρόπο με τα προγράμματα SIR20142 ή SHELXS μέσω του περιβάλλοντος WinGX. Οι δομές βελτιστοποιήθηκαν στο F 2 με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων με τις μεθόδους SHELXL-2016/6 μέσω του περιβάλλοντος ShelXle. Τα άτομα εκτός υδρογόνου αντιμετωπίστηκαν ανισοτροπικά ενώ τα αρωματικά πρωτόνια τοποθετήθηκαν σε υπολογισμένες θέσεις. Κάποια από τα άτομα υδρογόνου ομάδων O-H και N-H εντοπίστηκαν από διαφορικούς χαρτες Fourier και η θέση τους βελτιώθηκε ισοτροπικά με τη χρήση περιορισμών SHELX που υπάρχουν στο πακέτο λογισμικού. Άλλα, που δεν μπόρεσαν να εντοπιστούν τοποθετήθηκαν σε υπολογισμένες θέσεις με τη χρήση CALC-OH. Τα λογισμικά Mercury και DIAMOND, χρησιμοποιήθηκαν για γεωμετρικούς υπολογισμούς ενώ Το X-Seed σε συνδυασμό με το POV-Ray και το POV-label χρησιμοποιήθηκαν για το σχεδιασμό των γραφικών των δομών.

Πίνακας 2: Επιλεγμένα στοιχεία για τις ενώσεις 1-6

	Ένωση 1	Ένωση 2	Ένωση 3	Ένωση 4	Ένωση 5	Ένωση 6
Εμπειρικός Τύπος	C16 H18 Cl2 N2 O8	C18 H14 Cl2 N2 O4	C 4.75 H 3.50 Cl 0.50 N 0.50 O	C16 H18 Cl N3 O3	C12 H16 Cl N2 O2	C6 H5 Cl N2 O2
Μάζα	437.22	393.21	101.31	335.78	255.72	172.57
Θερμοκρασία	107.2(4) K	293(2) K	293(2) K	293(2) K	293(2) K	293(2) K
Μήκος κύματος	1.54184 Å	1.54184 Å	1.54184 Å	1.54184 Å	1.54184 Å	1.54184 Å
Κρυσταλλικό σύστημα	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Ομάδα χώρου	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Διαστάσεις μοναδιαίας κυψελίδας	$a = 6.9381(3) \text{ Å}$, $\alpha = 90^\circ$ $b = 16.5846(5) \text{ Å}$, $\beta = 92.452(3)^\circ$ $c = 15.3801(5) \text{ Å}$, $\gamma = 90^\circ$	$a = 8.1107(5) \text{ Å}$, $\alpha = 90^\circ$ $b = 8.8141(5) \text{ Å}$, $\beta = 104.803(6)^\circ$ $c = 12.4530(8) \text{ Å}$, $\gamma = 90^\circ$	$a = 16.3730(5) \text{ Å}$, $\alpha = 90^\circ$ $b = 7.0637(3) \text{ Å}$, $\beta = 90^\circ$ $c = 17.7119(5) \text{ Å}$	$a = 8.2211(7) \text{ Å}$, $\alpha = 83.694(7)^\circ$ $b = 9.0294(8) \text{ Å}$, $\beta = 85.125(7)^\circ$ $c = 10.8264(10) \text{ Å}$, $\gamma = 85.123(7)^\circ$	$a = 10.1235(5) \text{ Å}$, $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.8906(4) \text{ Å}$, $\beta = 98.595(5)^\circ$ $c = 12.7209(6) \text{ Å}$, $\gamma = 90^\circ$	$a = 8.0506(5) \text{ Å}$, $\alpha = 90^\circ$ $b = 5.4551(3) \text{ Å}$, $\beta = 92.814(5)^\circ$ $c = 15.7570(8) \text{ Å}$, $\gamma = 90^\circ$

			$\text{\AA}$, $\gamma = 90^\circ$			
Όγκος	1768.10(11) $\text{\AA}^3$	860.70(9) $\text{\AA}^3$	2048.45(12) $\text{\AA}^3$	793.58(12) $\text{\AA}^3$	1259.41(10) $\text{\AA}^3$	691.16(7) $\text{\AA}^3$
Z	4	2	16	2	4	4
Πυκνότητα	1.640 g/cm ³	1.509 g/cm ³	1.314 g/cm ³	1.405 g/cm ³	1.349 g/cm ³	1.658 g/cm ³
Συντελεστής απορρόφησης	3.768 mm ⁻¹	3.641 mm ⁻¹	3.077 mm ⁻¹	2.299 mm ⁻¹	2.631 mm ⁻¹	4.477 mm ⁻¹
F(000)	904	404	832	352	540	352
Μέγεθος Κρυστάλλου	0.2 x 0.15 x 0.12 mm ³	0.12 x 0.08 x 0.08 mm ³	0.4 x 0.3 x 0.15 mm ³	0.7 x 0.6 x 0.1 mm ³	? x ? x ? mm ³	0.4 x 0.1 x 0.1 mm ³
Εύρος γωνίας θ για συλλογή δεδομένων	5.334 to 72.784°	5.642 to 73.423°	3.676 to 72.591°	4.120 to 73.369°	4.417 to 73.532°	5.502 to 73.400°
Index ranges	-8<= h <=6, 20<= k <=19, 16<= l <=18	-10<= h <=9, 7<= k <=10, 15<= l <=15	-20<= h <=19, -5<= k <=8, 21<= l <=19	-9<= h <=10, 10<= k <=11, 13<= l <=12	-11<= h <=12, 10<= k <=12, 14<= l <=15	-10<= h <=9, 6<= k <=6, 19<= l <=16
Αριθμός συλλεχθέντων ανακλάσεων	5397	2921	2246	4821	7278	3828

Ανεξάρτητες ανακλάσεις	1732 [$R_{\text{int}} = 0.0288$]	1668 [$R_{\text{int}} = 0.0785$]	1128 [$R_{\text{int}} = 0.0369$]	3064 [$R_{\text{int}} = 0.0616$]	2495 [$R_{\text{int}} = 0.1025$]	1370 [$R_{\text{int}} = 0.0397$]
Ολοκλήρωση διεργασίας μέχρι $\theta = 67.684^\circ$	99.7%	99.6%	100%	99.5%	100%	100%
Μέθοδος Βελτίωσης	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Δεδομένα/περιορισμοί/παράμετροι	1732 / 0 / 131	1668 / 0 / 122	1128 / 1 / 85	3064 / 0 / 210	2495 / 0 / 155	1370 / 0 / 108
Goodness of fit	1.181	1.013	0.835	1.078	1.105	0.924
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_{\text{obs}} = 0.0551$, $wR_{\text{obs}} = 0.1331$	$R_{\text{obs}} = 0.0681$, $wR_{\text{obs}} = 0.1730$	$R_{\text{obs}} = 0.0560$, $wR_{\text{obs}} = 0.1775$	$R_{\text{obs}} = 0.0730$, $wR_{\text{obs}} = 0.2092$	$R_{\text{obs}} = 0.0858$, $wR_{\text{obs}} = 0.2464$	$R_{\text{obs}} = 0.0367$, $wR_{\text{obs}} = 0.0986$
R indices [all]	$R_{\text{all}} = 0.0619$, wR_{all}	$R_{\text{all}} = 0.0824$, wR_{all}	$R_{\text{all}} = 0.0775$, wR_{all}	$R_{\text{all}} = 0.1104$, wR_{all}	$R_{\text{all}} = 0.0454$, wR_{all}	$R_{\text{all}} = 0.0454$, wR_{all}

data]	= 0.1372	$wR_{\text{all}} = 0.1923$	0.0592, $wR_{\text{all}} =$ 0.1876	= 0.2210	0.2665	$wR_{\text{all}} = 0.1082$
Extinction coefficient	.	.	0.0025(6)	.	.	.
Largest diff. peak and hole	0.614 & -0.588 e·Å ⁻³	0.384 and - 0.364 e·Å ⁻³	0.460 and - 0.475 e·Å ⁻³	0.367 and -0.384 e·Å ⁻³	0.340 and -0.499 e·Å ⁻³	0.249 and -0.329 e·Å ⁻³

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

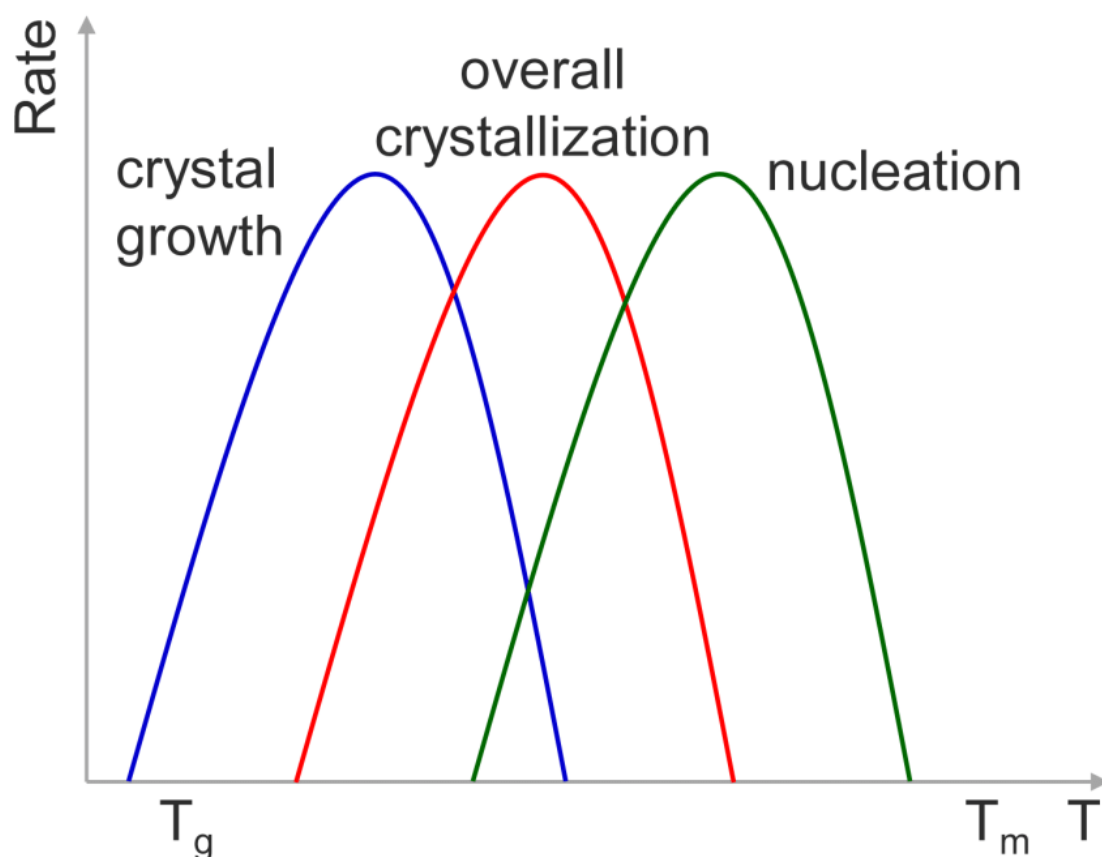
Από τη μελέτη διάφορων παλαιότερων εργασιών, πάνω στην υπερμοριακή χημεία του χλωρανιλικού οξέος με οργανικές βάσεις, είναι γνωστό ότι σχηματίζονται συστήματα πολλαπλών δεσμών υδρογόνου. Το χλωρανιλικό οξύ, έχοντας τρεις διαφορετικούς βαθμούς πρωτονίωσης, δύναται να σχηματίσει πληθώρα πιθανών υπερμοριακών δομών, με πιο συνήθεις εκείνες που θέλουν το εν λόγω οξύ μονο-αποπρωτονιωμένο ή δις-αποπρωτονιωμένο, με τον απεντοπισμό ενός ή δύο ηλεκτρονίων ανά μονάδα χλωρανιλικού αντίστοιχα. Ακόμη, εάν η ΔpK_a του δότη και του δέκτη είναι αρκετά μεγάλη, η αποπρωτονίωση του οξέος συνοδεύεται κι από μεταφορά πρωτονίου στο άζωτο της οργανικής βάσης με αποτέλεσμα οι κυρίαρχες διαμοριακές αλληλεπιδράσεις να είναι του τύπου: $N^+ - H \cdots O$. Η τοπολογία των δεσμών υδρογόνου του συστήματος, έχει άμεση εξάρτηση από τις στερικές παραμέτρους της εκάστοτε οργανικής βάσης που χρησιμοποιείται καθώς και από τον αριθμό των ατόμων αζώτου που διαθέτει. Εύλογα λοιπόν μπορούμε να συμπεράνουμε ότι ο διαφοροποιός παράγοντας των τελικών υπερμοριακών οργανικών υλικών που συντέθηκαν, αποτελεί η **δομή** των οργανικών βάσεων.

Στην παρούσα διατριβή, έγινε μία προσπάθεια κατανόησης και μελέτης της υπερμοριακής χημείας του χλωρανιλικού οξέος παρουσία αζωτούχων οργανικών βάσεων διαφορετικών δομών (με το βαθμό διαφοροποίησης να κυμαίνεται από ένα άτομο ανθρακα έως και εντελώς διαφορετικές δομές). Ώθηση για την ενασχόληση με το θέμα αυτό αποτελεί το να πλησιάσουμε ένα βήμα πιο κοντά στην κατανόηση τέτοιου είδους συστημάτων, να καλλιεργήσουμε πρακτικούς μηχανισμούς πρόβλεψης πιθανών τελικών δομών, δίνοντας έμφαση, στους πλέον πιθανότερους για σχηματισμό δεσμών υδρογόνου, σε πιθανές αλληλεπιδράσεις π-συζυγιακών νεφών, αλλά και στους βαθμούς ελευθερίας της εκάστοτε βάσης, και τέλος η προσπάθεια σχεδιασμού και σύνθεσης ενός υπερμοριακού υλικού του χλωρανιλικού οξέος που να διαθέτει πόρους.

Η ένωση 1 (συγκρύσταλλος χλωρανιλικού οξέος με την bry) αποτέλεσε την πρώτη ένωση που προσπαθήσαμε να συνθέσουμε και να χαρακτηρίσουμε, καθώς παρόμοιες κρυσταλλο-δομές με εκείνη, είναι βιβλιογραφικά διαθέσιμες. Επιπλέον, μπορεί εύκολα να αποτελέσει συγκριτικό παράγοντα για τη δομή των ενώσεων 2 και 3 που διαφέρουν δομικά μονάχα στον αριθμό των ατόμων άνθρακα ανάμεσα στις δύο ομάδες πυριδίνης.

Ωστόσο, παρά τα κοινά στοιχεία σύνθεσης, που διακρίνονται και από τις προαναφερθείσες πειραματικές πορείες, για τις περισσότερες ενώσεις, οφείλουμε να αναφέρουμε και στοιχειώδεις ποιοτικές διαφορές των συνθέσεων αυτών. Πέρα λοιπόν από τις φανερές διαφορές όπως το διαλύτη που επιλέχθηκε και προφανώς τις αντιδρούσες ουσίες και τη μοριακή στοιχειομετρία τους, παρατηρήθηκαν και άλλες ποιοτικές διαφορές, όπως τη διαλυτότητα (τόσο των αντιδρώντων, όσο και των προϊόντων), την ταχύτητα κρυστάλλωσης, το μέγεθος και την ποιότητα των κρυστάλλων, καθώς και τη συμπεριφορά των ενώσεων κατά την ανακρυστάλλωσή τους, όπου εκείνη ήταν αναγκαία.

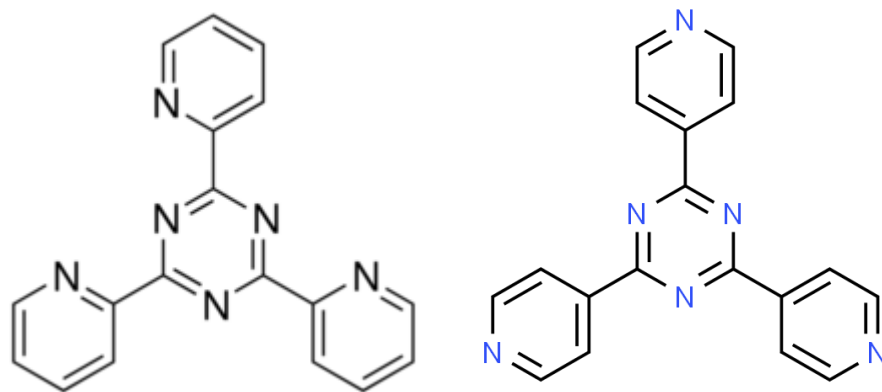
Επιπροσθέτως, τονίζοντας το γεγονός ότι ο σχηματισμός συγκρυστάλλων αποτελεί μία ιδιαίτερα πολύπλοκη - δυναμική διεργασία, παρατηρήθηκε στην πράξη η επίδραση διάφορων παραγόντων (αστάθμητων ή ελεγχόμενων) που έπαιξαν ουσιαστικό ρόλο στα τελικά αποτελέσματα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα, είναι η **«θερμοκρασία περιβάλλοντος»**, καθώς για ευνόητους αποτελεί έναν ασταθή παράγοντα, στη διάρκεια μίας μεγάλης χρονικής περιόδου. Με την αλλαγή της θερμοκρασίας περιβάλλοντος, αυτόματα επηρεάζεται η ταχύτητα εξάτμισης του διαλύτη ενός συστήματος ενώ παράλληλα, επηρεάζονται διάφορες θερμοδυναμικές και εντροπικές διεργασίες που αφορούν τη δημιουργία κρυστάλλων, καθώς και της αύξησης του μεγέθους τους. Άλλοι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την εκβαση των προαναφερθέντων πειραματικών πρωτοκόλων αποτελούν: η **καθαρότητα** των διαλυτών και των αντιδραστηρίων (καθώς επηρεάζει τη διεργασία της κρυσταλλοποίησης), το **pH** (καθώς ξεκάθαρα συνδέεται με την κατάσταση πρωτονίωσης των αντιδρώντων) ή ακόμα και ακούσιες ή εκκούσιες **αναταράξεις** (καθώς επηρεάζουν την πυρηνογένεση).



Σχήμα 28: Συσχέτιση θερμοκρασίας και κρυσταλλοποίησης. Μεγαλύτερες θερμοκρασίες ευνοούν τη δημιουργία πυρήνων, ενώ μικρότερες την αύξηση του μεγέθους των κρυστάλλων. [32]

Τέλος, πρώτου προχωρήσουμε στο χαρακτηρισμό των ενώσεων που συντέθηκαν θα ήταν καλό να αναφερθούμε, έστω και αναφορικά, στις πειραματικές **αποτυχίες** που αντιμετωπίστηκαν κατά την εκπόνηση της παρούσας διατριβής. «Δεν απέτυχα, απλά βρήκα 10.000 τρόπους που δε λειτουργούν» είχε πει ο γνωστός εφευρέτης Τόμας Έντισον και πράγματι, δεν μπορεί να υπάρξει έρευνα χωρίς αποτυχίες, και στην παρούσα έρευνα, υπήρξαν αρκετές. Για τη σύνθεση των ενώσεων που αναφέραμε, χρησιμοποιήθηκαν κι άλλες τεχνικές πέρα από την αργή εξάτμιση μεταξύ άλλων τη διαλυτοθερμική μέθοδο (σε πληθώρα διαλυτών και θερμοκρασιών), τεχνικές υγρής διάχυσης (με συστήματα αναμειξιμων ή μη αναμειξιμων διαλυτών ή ακόμη και με τη χρήση gel). Ωστόσο, καμία από τις τεχνικές αυτές δεν κατάφερε να επιφέρει ικανοποιητικής ποιότητας κρυσταλλικά υλικά. Επίσης, δοκιμάστηκε και η σύνθεση κι άλλων συγκρυστάλλων του χλωρανιλικού οξέος, με πληθώρα οργανικών ετεροκυκλικών βάσεων, με την κύρια προσοχή μας να κεντρίζεται στην προσπάθεια σύνθεσης και

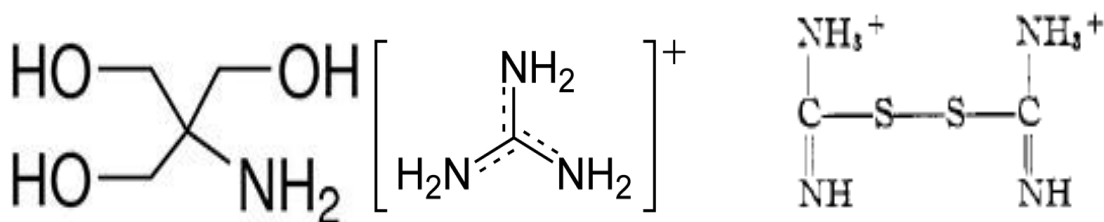
απομόνωσης συγκρυστάλλων του χλωρανιλικού οξέος με τις ενώσεις **2,4,6-τρिस(2-πυρίδιλο)-s-τριαζίνη (3-TPTZ)** και **2,4,6-τρिस(4-πυρίδιλο)-s-τριαζίνη (4-TPTZ)**.



Σχήμα 29: 3-(TPTZ) (αριστερά) και 4-(TPTZ) (δεξιά)

Παρόλο που δοκιμάστηκαν πολλών ειδών τεχνικές σύνθεσης και κρυστάλλωσης, έχοντας υποψιν πάντοτε όσο το δυνατόν περισσότερους παράγοντες, τελικά δεν καταφέραμε να απομονώσουμε ικανούς για ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Χ μονοκρυστάλλους των ενώσεων, εάν και σε αρκετές περιπτώσεις υπήρξαμε κοντά.

Επίσης, δοκιμάστηκε μεταξύ άλλων και η σύνθεση και απομόνωση συγκρυστάλλων του χλωρανιλικού οξέος με **γουανιδίνιο, με 2-άμινο-2-(υδροξυμέθυλ)-1,3-προπανοδιόλη (trizma)**, καθώς και με ένα παράγωγο οξείδωσης της θειουρίας, σε υδατικό περιβάλλον. Ωστόσο, οι δοκιμές αυτές δεν επέφεραν ξεκάθαρα αποτελέσματα με αποτέλεσμα να μη συνεχιστούν έως τέλους.



Σχήμα 30: : Οι ενώσεις (από αριστερά προς δεξιά) Trizma, γουανιδίνιο, και το προϊόν οξείδωσης της θειουρίας

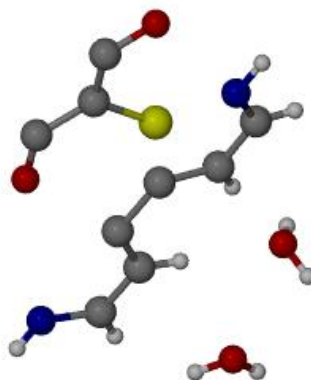
3.1 Χαρακτηρισμός των ενώσεων που συντέθηκαν

3.1.1 Περιγραφή των κρυσταλλογραφικών δομών των ενώσεων

- Ένωση 1: $(bpyH_2)(CA) \cdot 2 H_2O$

Η ένωση 1 κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές σύστημα και ανήκει στην ομάδα χώρου C_2/C .

Η ασύμμετρη κυψελίδα αποτελείται από ένα μισό κατιόν $bpyH_2$, ένα μισό ανιόν χλωρανιλικού ανιόντος καθώς και από δύο συγκρυσταλλωμένα μόρια νερού (σχήμα 31)

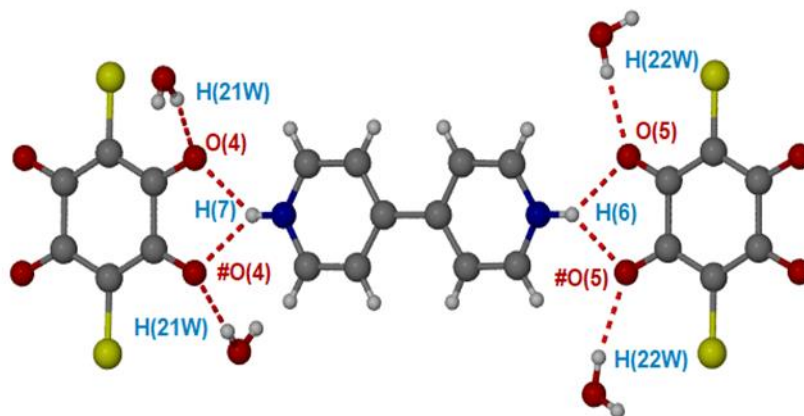


Σχήμα 31: Η ασύμμετρη κυψελίδα της ένωσης 1

Τα στοιχεία της δομής αλληλεπιδρούν με συμβατικούς και μη συμβατικούς δεσμούς υδρογόνου, καθώς και με αλληλεπιδράσεις τύπου θυμωνιάς.

Και τα δύο μόρια νερού συμμετέχουν σε τρεις δεσμούς υδρογόνου το καθένα. Το νερό $O(2W)$ δρα ως δότης σε ένα συμβατικό δεσμό υδρογόνου $O(2W) - H(22W) \cdots O(5)$ ($1 - x, -y, y - z$) και έναν μη συμβατικό δεσμό υδρογόνου $O(2W) - H(21W) \cdots Cl(3)$ ($1 - x, -y, 1 - z$) κρατώντας το μόριο νερού

συνδεδεμένο σε μία αλυσίδα $(brH_2)CA$, ενώ το $O2(W)$ σχηματίζει έναν ακόμη δεσμό υδρογόνου με το δεύτερο συγκρυσταλλωμένο μόριο νερού. $O(1W) - H(11W) \cdots O(2W)$. (σχήμα 32)

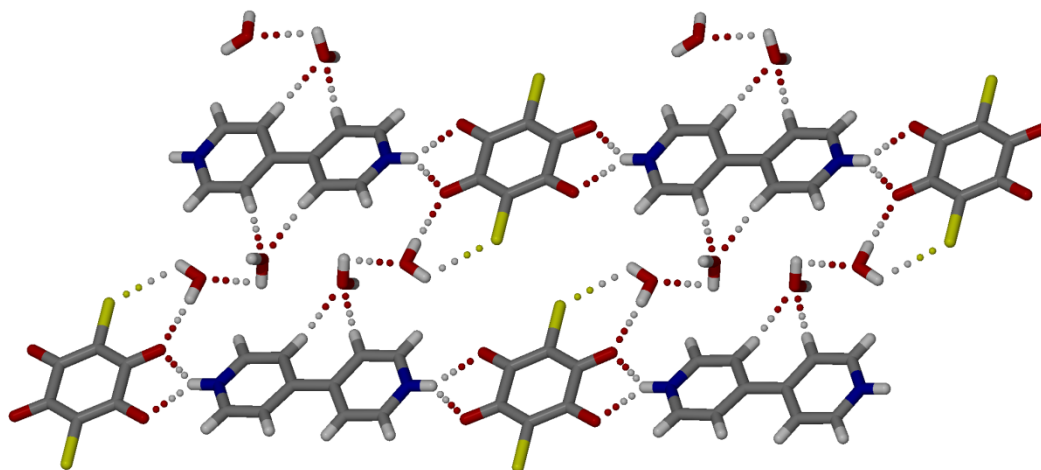


Σχήμα 32: Οι δεσμοί υδρογόνου της ένωσης 1, που σχηματίζονται από δύο χλωρανιλικά ανιόντα και ένα κατιόν brH_2 . Οι διεργασίες συμμετρίας για να δημιουργηθούν τα άτομα $O(4)$ $O(5)$ $\#O(4)$ και $\#O(5)$ είναι: #1: $1/2-X, Y-1/2, 3/2-Z$ #2: $X+1/2, Y-1/2, Z$ #3: $-X+1/2, Y+1/2, 3/2-Z$ #4: $X+1/2, Y+1/2, Z$ αντίστοιχα.

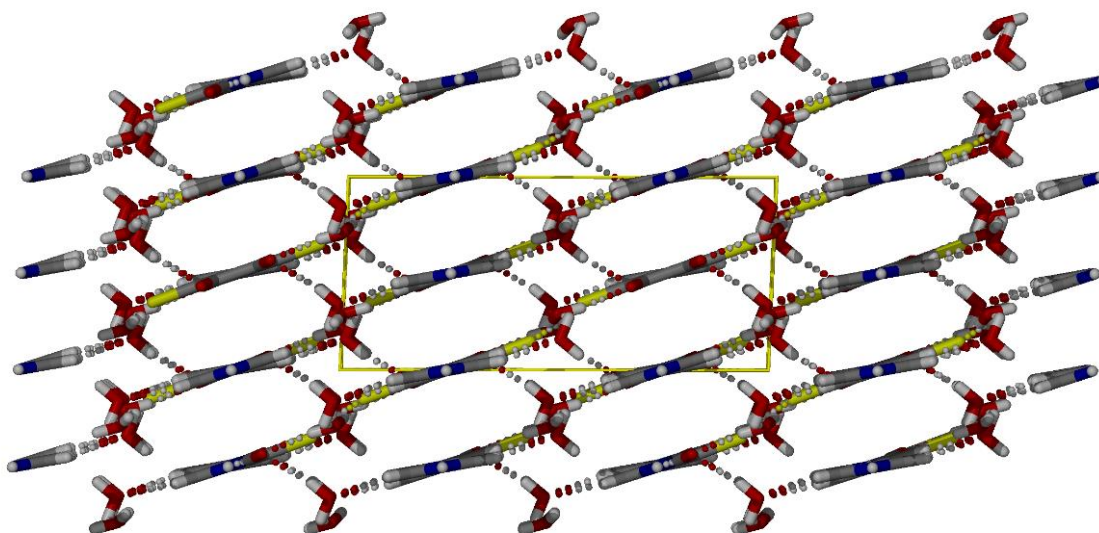
Το μόριο νερού $O(1W)$ είναι υπεύθυνο για τον σχηματισμό της τρισδιάστατης αρχιτεκτονικής, συνδέοντας τις αλυσίδες $(brH_2)CA \cdot H_2O$ μεταξύ τους. Όπως προαναφέρθηκε, το μόριο νερού αυτό είναι δότης ενός δεσμού υδρογόνου με το άλλο συγκρυσταλλωμένο μόριο νερού $O(2W)$ και δότης σε μία δεύτερη αλυσίδα $(brH_2)CA$. $O(1W) - H(21W) \cdots O(4) (\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 1 - z)$. Επίσης, αποτελεί δέκτη ενός μη συμβατικού δεσμού υδρογόνου με μία Τρίτη αλυσίδα $(brH_2)CA$ $C(12) - H(12) \cdots O(1W)$.

Για πιο ξεκάθαρη περιγραφή της δομής, ο δεσμός δότη του $O(1W)$ προς το δεύτερο μόριο νερού και ο μη συμβατικός δεσμός δέκτη από το $C(12)$ είναι υπεύθυνοι για το σχηματισμό δισδιάστατων φύλλων παράλληλα στο επίπεδο 2,0,2 της μοναδιαίας κυψελίδας. Ο τρίτος δεσμός υδρογόνου του $O(1W)$ είναι υπεύθυνος για τη σύνδεση των φύλλων μεταξύ τους, δημιουργώντας την τρισδιάστατη υπερμοριακή αρχιτεκτονική (σχήμα 33 & 34). Οι λεπτομερείς

ιδιότητες των συμβατικών αλληλεπιδράσεων συνοψίζονται στον πίνακα , ενώ των μη συμβατικών, στον πίνακα



Σχήμα 33: 1 Η 2D αρχιτεκτονική της δομής της ένωσης 1. Τα 2D φύλλα που σχηματίζονται μέσω δεσμών υδρογόνου, παράλληλα στο επίπεδο [2,0,2] της μοναδιαίας κυψελίδας.



Σχήμα 34: η 3D αρχιτεκτονική της δομής της ένωσης 1. Η ένωση 1 βαίνει στις 3 διαστάσεις μέσω συμβατικών και μη συμβατικών δεσμών υδρογόνου καθώς και μέσω αλληλεπιδράσεων τύπου θυμωνίας

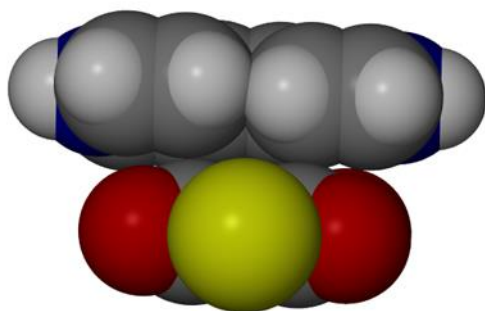
Πίνακας 3: Επιλεγμένες αποστάσεις των συμβατικών δεσμών υδρογόνου και γωνίες για τη δομή της ένωσης 1:

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D—A (Å)	Γωνία ως προς το άτομο H (°)
N7-H7...O4	0,860	2,064	2,780	140,00
O1W-H ₂₁ W...O4	0,855	1,997	2,838	167,91
O2W-H22W...O5	0,858	2,065	2,909	168,09
O1W-H11W...O2W	0,853	2,451	2,728	99,75
N6-H6...O5	0,926	2,017	2,782	138,83

Πίνακας 4: Χαρακτηριστικά των μη συμβατικών αλληλεπιδράσεων που εμφανίζονται στη δομή της ένωσης 1:

D—H...A	D—H (Å)	H...A (Å)	D—A (Å)	Γωνία ως προς το άτομο H (°)
C12-H12...O1w	0,930	2,470	3,328	170,58
O2W-H2W...Cl3	0,861	2,789	3,314	120,87

Εκτός από τους δεσμούς υδρογόνου, η κρυσταλλική δομή της ένωσης σταθεροποιείται και με αλληλεπιδράσεις τύπου θυμωνιάς. Κάθε ανιόν CA^{2-} αλληλεπιδρά με ένα κατιόν bryH_2 της ίδιας ασύμμετρης κυψελίδας που βρίσκεται σε γειτονικό 2D φύλλο, όπως περιγράφεται παραπάνω. Η απόσταση ελαχίστων τετραγώνων των επιπέδων υπολογίζεται να είναι 3,250 Å με απόσταση των κεντροειδών των δακτυλίων που αλληλεπιδρούν 4,078 Å, και απόσταση ολίσθησης 2,462 Å. Όπως φαίνεται, (περιγράφονται τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά για τον κοντινότερο δακτύλιο bryH_2) το ανιόν αλληλεπιδρά και με τους δύο δακτυλίους του bryH_2 . (σχήμα 35)



Σχήμα 35: Οι αλληλεπιδράσεις τύπου θυμωνιάς της ένωσης 1 αναπτύσσονται μεταξύ παράλληλων πυριδινικών δακτυλίων και των χλωρανιλικών ανιόντων.

- Ένωση 2: (bpeH₂)(CA)

Η Ένωση 2 κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα και ανήκει στην ομάδα χώρου $P2_1/C$.

Η ασύμμετρη κυψελίδα αποτελείται από ένα μισό κατιόν bpe H₂ και ένα μισό ανιόν χλωρανιλικού ανιόντος CA²⁻.

Τα στοιχεία αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μέσω συμβατικών δεσμών υδρογόνου καθώς και με αλληλεπιδράσεις τύπου θυμωνιάς (π-π- stacking).

Κάθε μισό κατιόν bpeH₂ αλληλεπιδρά με ένα ανιόν CA²⁻ με έναν δισχυδή δεσμό υδρογόνου μέσω του N(7) : N(7) – H(1) ... O(6) και N(7) – H(1) ... O(5) ($-x, 1 - y, 1 - z$) και ενός μη συμβατικού δεσμού υδρογόνου μέσω του C(8): C(8) – H(8) ... O(5) ($-x, 1 - y, 1 - z$). (σχήμα 36). Οι αλληλεπιδράσεις αυτές οδηγούν στο σχηματισμό 1D αλυσίδων παράλληλων στη διεύθυνση της κυψελίδας -2,1,0.

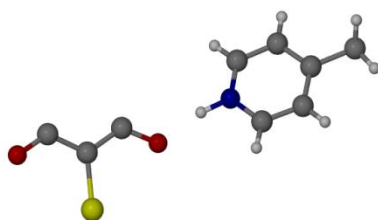
Οι αλυσίδες αυτές, αλληλεπιδρούν μέσω π-π αλληλεπιδράσεων γειτονικών συμμετρικά σχετιζόμενων πυριδινικών δακτυλίων ($1 - x, -y, -z$) και σχηματίζουν παχιά φύλλα κάθετα στον άξονα c της κυψελίδας (σχήμα). Όπως προϋποθέτει η ομάδα χώρου που κρυσταλλώνεται το υπερμοριακό σύστημα. Η επόμενη 2D στοιβάδα παρατάσσεται έτσι ώστε η προβολή του άξονα της μίας αλυσίδας να σχηματίζει γωνία 104,80° με τον άξονα της αλυσίδας που ανήκει στο διπλανό επίπεδο.

Τα φύλλα αυτά αλληλεπιδρούν με μη συμβατικούς δεσμούς υδρογόνου μέσω του χλωριού Cl(4) και δύο συμμετρικά σχετιζόμενων ατόμων Οξυγόνου O(5) και O(6) του χλωρανιλικού ανιόντος. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι οι εξής: C(9)—H(9) ... Cl(4) ($1 + x, \frac{1}{2} - y, 1 + \frac{1}{2} + z$), C(13)—H(13B) ... Cl(4) ($1 + x, \frac{1}{2} - y, 1 + \frac{1}{2} + z$) και C(12)—H(12) ... O(5) ($-x, y - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$).

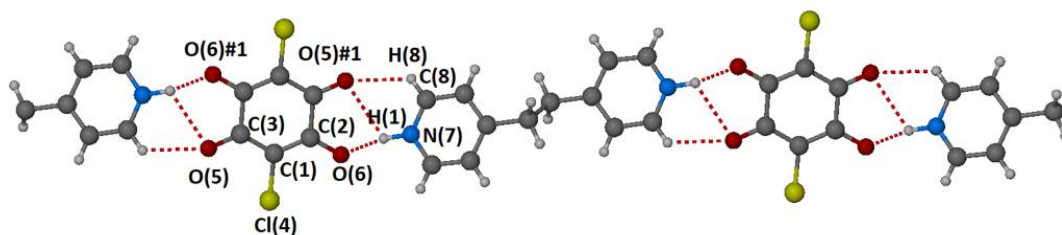
Η κρυσταλλική δομή της ένωσης σταθεροποιείται περαιτέρω και με αλληλεπιδράσεις τύπου θυμωνιάς. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές, σχηματίζονται μεταξύ παράλληλων πυριδινικών δακτυλίων των bpeH₂ που βρίσκονται σε

γειτονικά 2D φύλλα, κάθετα στο επίπεδο 0,0,1. Η απόσταση ελαχίστων τετραγώνων των επιπέδων υπολογίζεται να είναι 3,85 Å με απόσταση των κεντροειδών των δακτυλίων που αλληλεπιδρούν 3,92 Å, και απόσταση ολίσθησης 0,96 Å.

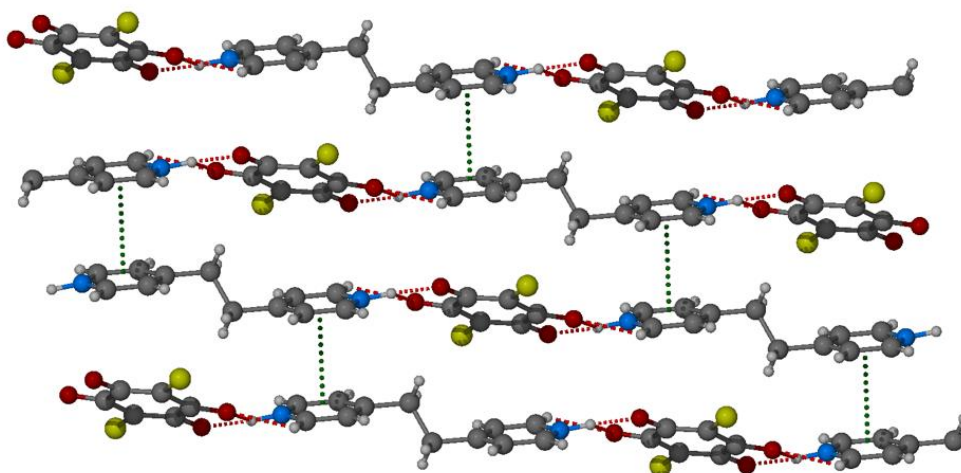
Τοπολογικά, το δισδιάστατο φύλλο αποτελεί (4,4) πλέγμα θεωρώντας ως κόμβους τα κεντροειδή των ανιόντων CA^{2-} και των hreH_2 .



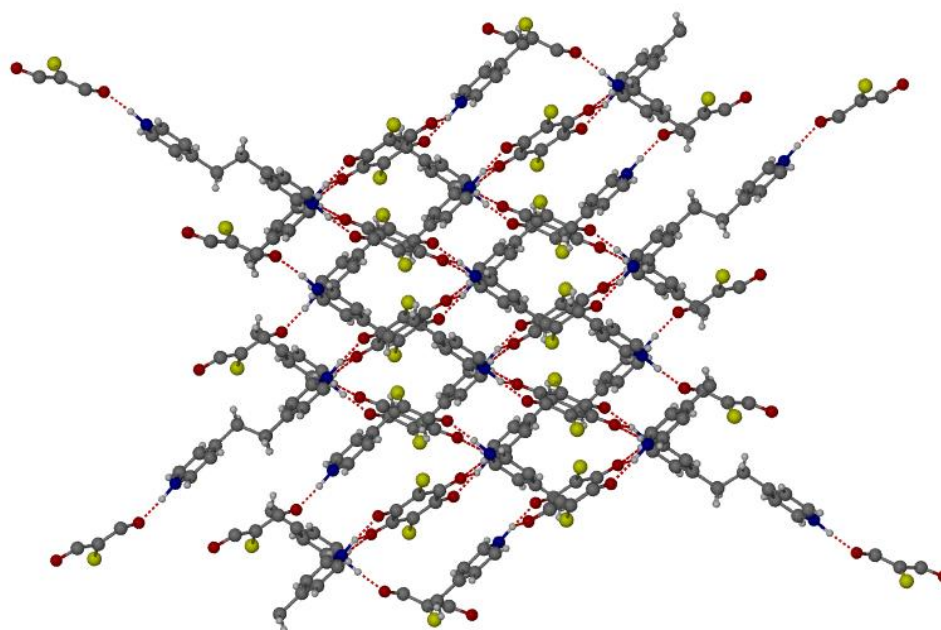
Σχήμα 36: Η ασύμμετρη κυψελίδα της ένωσης 2



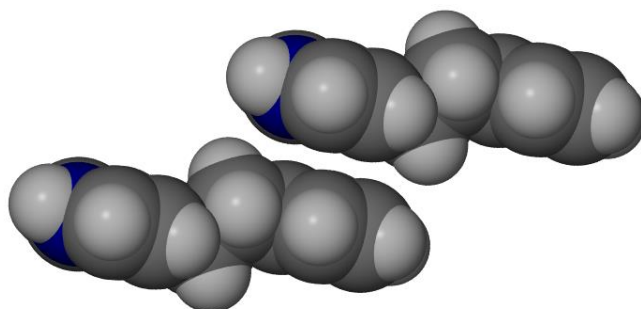
Σχήμα 37: Οι δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζονται μεταξύ δύο κατιόντων hre και ενός χλωρανιλικού ανιόντος. Οι διεργασίες συμμετρίας που ακολουθήθηκαν για να δημιουργηθούν τα άτομα O(6) και #O(6) είναι : #1: $-X, 1 - Y, 1 - Z$ και #2: X, Y, Z αντίστοιχα.



Σχήμα 38: Η 2D αρχιτεκτονική της ένωσης 2.



Σχήμα 39: Το πλέγμα δύο διαστάσεων βαίνει στις 3 διαστάσεις μέσω αλληλεπιδράσεις τύπου θυμωνιάς μεταξύ των αλυσίδων. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές αναπτύσσονται μεταξύ δακτυλίων py-py καθώς και μεταξύ δακτυλίων py-CA, αλλά ασθενέστερα. Η 3D δομή, σταθεροποιείται περεταίρω μέσω δεσμών υδρογόνου από εκτός επιπέδου μονάδες της ένωσης, οι οποίες γεφυρώνουν εναλλάξ τις στοιβαγμένες με αλληλεπιδράσεις τύπου θυμωνιάς αλυσίδες.



Σχήμα 40: Οι κυριότερες αλληλεπιδράσεις τύπου θυμωνιάς της ένωσης 2. Spacefill

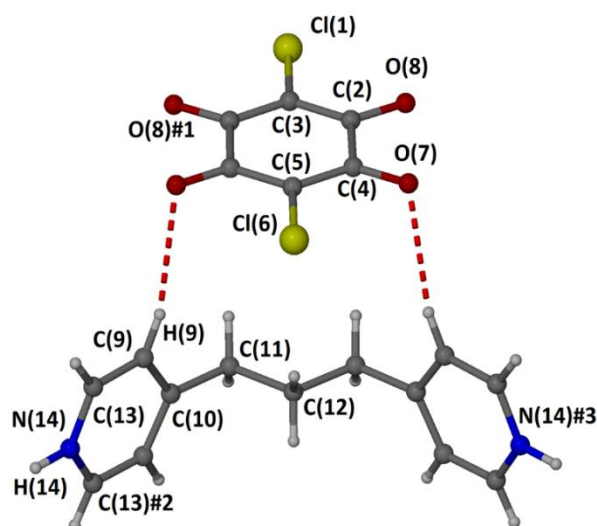
Πίνακας 5: Επιλεγμένες αποστάσεις δεσμών και γωνίες για τη δομή της ένωσης 2: (Οι αποστάσεις μετρούνται σε Å και οι γωνίες σε μοίρες)

	D-H	H...A	D-A	Γωνία ως προς το άτομο H
N ₇ -H ₁ ...O ₆	1,025	1,659	2,670	167,88
C ₁₃ -H _{13B} ...Cl ₄	0,970	2,997	3,671	127,61
C ₁₂ -H ₁₂ ...O ₅	0,930	2,426	3,254	148,32
C ₉ -H ₉ ...Cl ₄	0,930	2,884	3,660	141,70
N ₇ -H ₁ ...O ₅	1,025	2,433	2,970	111,79

- Ένωση 3: (brrH₂) (CA)

Η ένωση 3 κρυσταλλώνεται στο ορθορομβικό κρυσταλλικό σύστημα στην ομάδα χώρου *I m m a*.

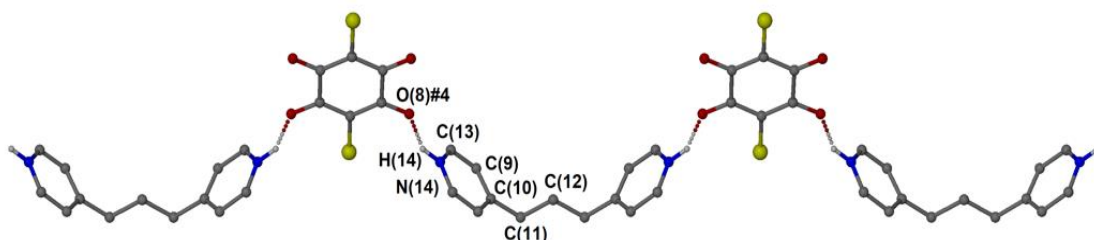
Η ασύμμετρη κυψελίδα της ένωσης 3, αποτελείται από ένα μισό χλωρανιλικό ανιόν με τα άτομά το να καταλαμβάνουν μισή θέση, και το ένα τέταρτο (1/4) του οργανικού δικατιόντως brrH₂. Ολόκληρα τα σωματίδια δημιουργούνται με την εφαρμογή κατάλληλων διεργασιών συμμετρίας (σχήμα 41).



Σχήμα 41: Η ασύμμετρη κυψελίδα της ένωσης 3 ανεπτυγμένη έτσι ώστε να φαίνονται ολόκληρα τα σωματίδια. Οι διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία των ισοδύναμων ατόμων: #1: $-x + 1, -y + \frac{3}{2}, z$ #2: $x, -y + \frac{1}{2}, z$ #3: $-x + 1, -y + \frac{1}{2}, z$. Οι μη συμβατικοί δεσμοί υδρογόνου που φαίνονται στο σχήμα, θα αναλυθούν παρακάτω.

Τα στοιχεία της δομής αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με πληθώρα δεσμών υδρογόνου (συμβατικούς και μη συμβατικούς), καθώς και με αλληλεπιδράσεις τύπου θυμωνιάς. Την πιο ισχυρή αλληλεπίδραση στη δομή, αποτελεί ο συμβατικός δεσμός υδρογόνου που σχηματίζεται από το ετεροκυκλικό άτομο αζώτου N(14) ως δότη και το άτομο οξυγόνου O(8) του χλωρανιλικού ανιόντος ως δέκτη $N(14)-H(14) \cdots O(8) (x + 1, y - \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2})$. Μέσω της αλληλεπίδρασης

αυτής, σχηματίζονται μονοδιάστατες αλυσίδες παράλληλα στον άξονα α της μοναδιαίας κυψελίδας



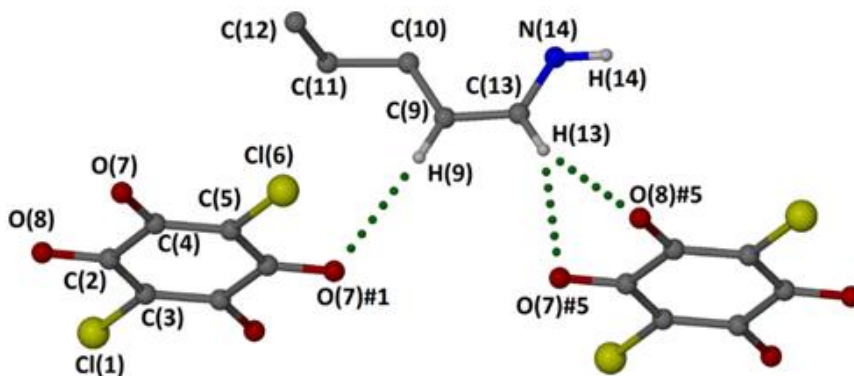
Σχήμα 42: Ένα μέρος από τη μονοδιάστατη αλυσίδα που σχηματίζεται στη δομή της ένωσης 3, μέσω συμβατικών δεσμών υδρογόνου παράλληλα με τον άξονα α της μοναδιαίας κυψελίδας. Η διεργασία συμμετρίας για τη δημιουργία ισοδύναμων ατόμων είναι: #4: $x + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$.

Πίνακας 6: Επιλεγμένες αποστάσεις δεσμών και γωνίες για τη δομή της ένωσης 3: (Οι αποστάσεις μετρούνται σε Å και οι γωνίες σε μοίρες)

D—H···A	D—H	H···A	D—A	Γωνία ως προς το άτομο H
N(14)—H(14)···O(8)	0,947	1,787	2,653	150,47

Κάθε άτομο υδρογόνου που συνδέεται με άτομο αζώτου, H(14) συμμετέχει σε ένα δεσμό υδρογόνου. Δέκτης του ενλόγω δεσμού αποτελεί το γειτονικό άτομο οξυγόνου του χλωρανλικού ανιόντος

Όλα τα αρωματικά άτομα υδρογόνου συμμετέχουν σε μη συμβατικούς δεσμούς υδρογόνου και οδηγούν στο σχηματισμό μίας τρισδιάστατης υπερμοριακής αρχιτεκτονικής (σχήμα 43) (πίνακας 6).

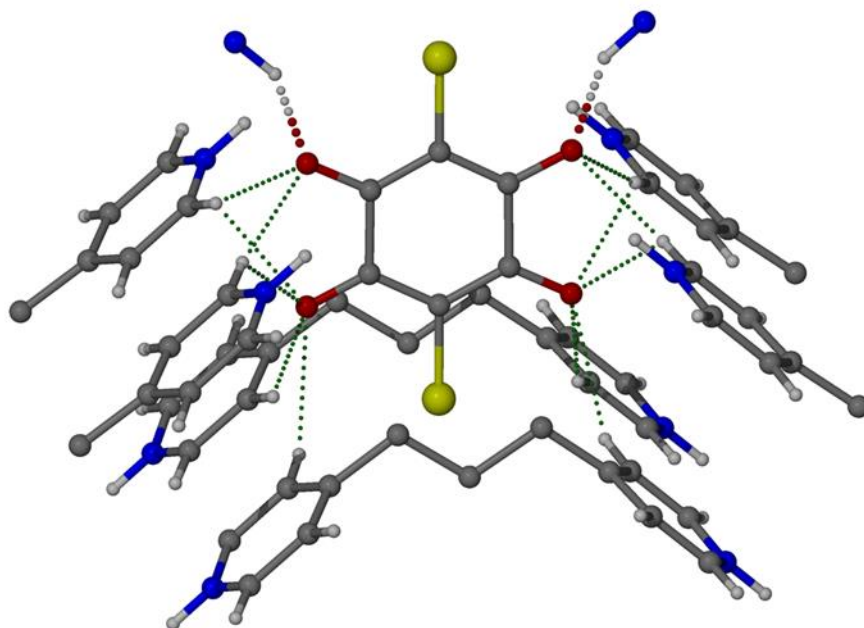


Σχήμα 43: Οι μη συμβατικοί δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζονται στη δομή της ένωσης 3

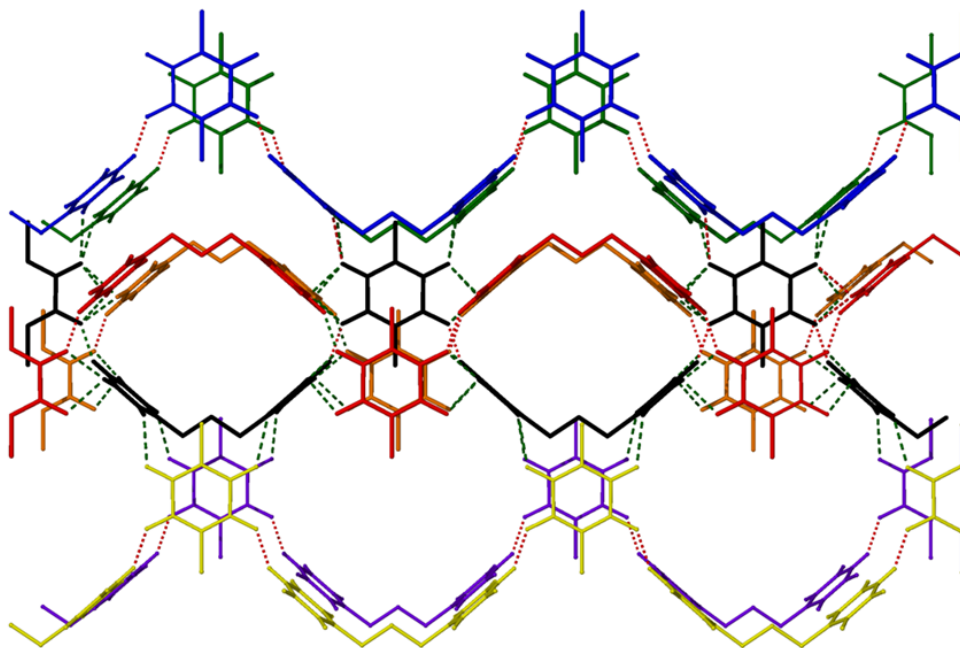
Πίνακας 7: Οι μη συμμετρικοί δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζονται στη δομή της ένωσης 3

D—H $\cdots$ A	Συμμετρία	D—H (Å)	H $\cdots$ A (Å)	D—A (Å)	Γωνία ως προς το ατομο H (°)
C(9)—H(9) $\cdots$ O(7)	#1:-x+1,- y+3/2,z	0.93	2.699	3.503	145.20
C(13)—H(13) $\cdots$ O(7)	#5:x+1/2,- y+3/2,-z+3/2	0.93	2.543	3.157	123.79
C(13)---H(13) $\cdots$ O(8)	#5:x+1/2,- y+3/2,-z+3/2	0.93	2.422	3.316	161.32

Με αυτόν τον τρόπο, και σε συνδυασμό με τους συμβατικούς δεσμούς υδρογόνου, φαίνεται πως κάθε χλωρανιλικό ανιόν αλληλεπιδρά με οκτώ (8) διαφορετικά κατιόντα (σχήμα 44). Δηλαδή μία αλυσίδα που σχηματίζεται από συμβατικούς δεσμούς υδρογόνου αλληλεπιδρά με έξι γειτονικές της, με μη συμβατικούς δεσμούς υδρογόνου που προέρχονται από τα αρωματικά άτομα υδρογόνου (σχήμα 45)



Σχήμα 44: Η απεικόνιση του τρόπου αλληλεπίδρασης ενός χλωρανιλικού ανιόντος με οκτώ διαφορετικά κατιόντα μέσω συμβατικών δεσμών υδρογόνου (2 κατιόντα, με ασπρόκόκκινους δεσμούς) καθώς και μη συμβατικών δεσμών υδρογόνου (6 κατιόντα, με πράσινους δεσμούς)

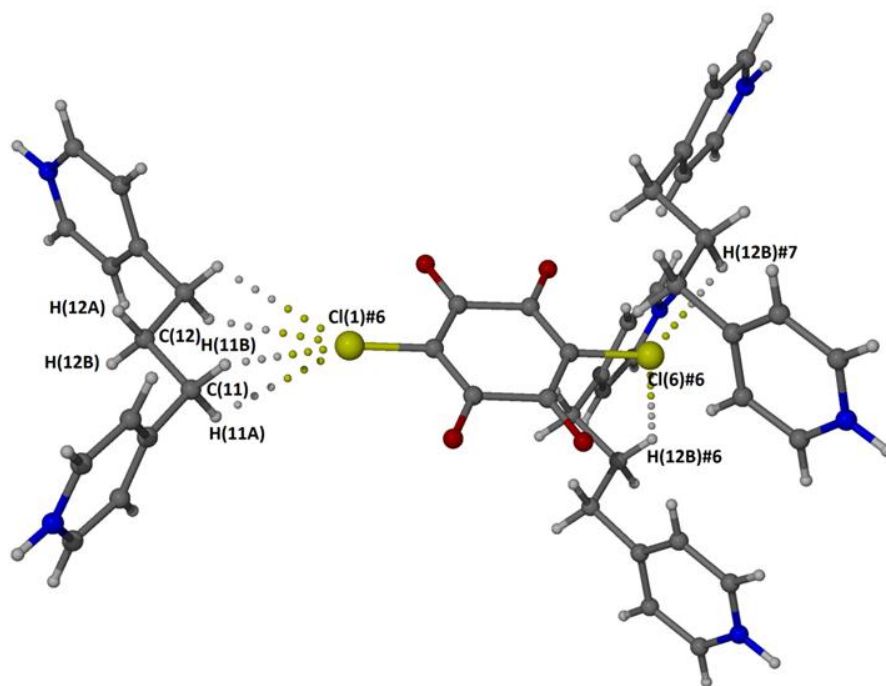


Σχήμα 45: Αναπαράσταση της αλληλεπίδρασης μίας μονοδιάστατης αλυσίδας με έξι (6) γειτονικές της, με μη συμβατικούς δεσμούς υδρογόνου.

Τα αλειφατικά άτομα υδρογόνου, δε μένουν αμέτοχα στην αρχιτεκτονική και τη σταθεροποίηση της δομής, καθώς εμπλέκονται σε σημαντικές αλληλεπιδράσεις Van der Waals. Όλα τους, βρίσκονται σε κοντινές αποστάσεις με τα άτομα χλωρίου συμμετρικά σχετιζόμενων χλωρανιλικών ανιόντων. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές, απεικονίζονται στο σχήμα 46 και στον πίνακα 7.

Πίνακας 8: Δομικά χαρακτηριστικά των αλληλεπιδράσεων των αλειφατικών ατόμων H του κατιόντος με τα άτομα χλωρίου του χλωρανιλικού ανιόντος.

C—H...Cl	Συμμετρία	C—H (Å)	H...Cl (Å)	C—Cl (Å)	Γωνία ως προς το ατομο H (°)
C(11)—H(11A)...Cl(1)	x,-y+1,-z+2	0.97	3.079	3.494	107.4
C(11)—H(11B) ...Cl(1)	x,-y+1,-z+2	0.97	3.079	3.494	107.4
C(12)—H(12A) ...Cl(6)	-x+1,-y+1/2,z	0.97	2.856	3.538	128.10
C(12)—H(12B) ...Cl(6)	Original	0.97	2.856	3.538	128.10

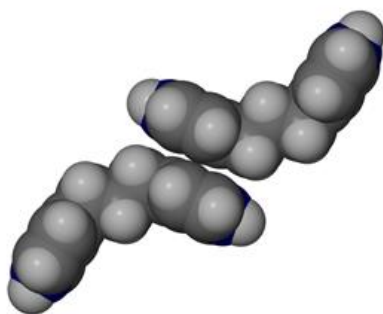


Σχήμα 46: Οι αλληλεπιδράσεις των αλειφατικών ατόμων υδρογόνου με τα άτομα χλωρίου του ανιόντως. Παρόμοιες αλληλεπιδράσεις με τα άτομα υδρογόνου H(12B) σχηματίζονται και με τα H(12A). Διεργασίες συμμετρίας για τη δημιουργία ισοδύναμων ατόμων: #6: $x, -y + 1, -z + 2$, #7: $-x + 1, y - \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$.

Εκτός από τους δεσμούς υδρογόνου, υπάρχουν και αλληλεπιδράσεις τύπου θυμωνιάς μεταξύ των πυριδινικών δακτυλίων του κατιόντος brrH_2 , που ανήκουν σε γειτονικές αλυσίδες (σχήμα 47). Τα χαρακτηριστικά των αλληλεπιδράσεων αυτών περιγράφονται στον πίνακα 8.

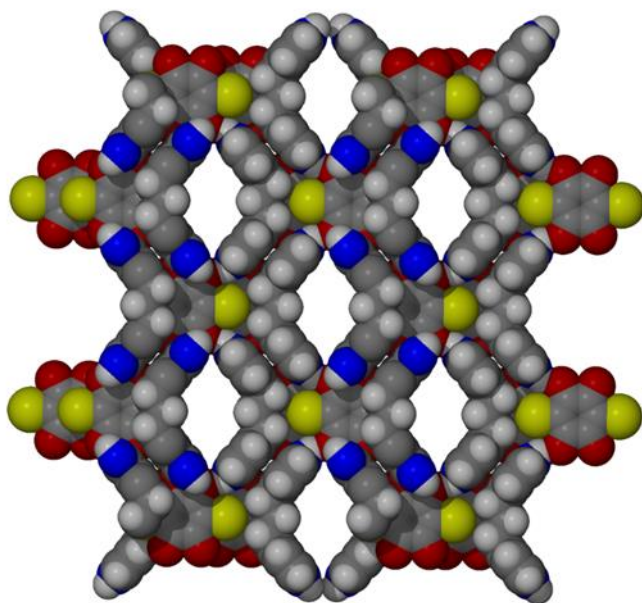
Πίνακας 9: Χαρακτηριστικά της αλληλεπίδρασης τύπου θυμωνιάς που εμφανίζεται στη δομή της ένωσης 3.

Απόσταση κεντροειδών	Κάθετη απόσταση κεντροειδούς επιπέδου	Offset κεντροειδών	Γωνία Επιπέδων
3,97	3,85	0,96	0



Σχήμα 47: Η αλληλεπίδραση τύπου θυμωνιάς των πυριδινικών δακτυλίων

Η συνέργεια όλων των ασθενών αλληλεπιδράσεων που περιγράφηκαν, οδηγούν στο σχηματισμό ενός τρισδιάστατου πλέγματος, το οποίο σχηματίζει πόρους, πλήρεις με απεντοπισμένα μόρια διαλυτών, που απομακρύνθηκαν με τη ρουτίνα squeeze του λογισμικού Platon. Ένα διάγραμμα πλήρωσης χώρου παρουσιάζεται στο σχήμα 48.



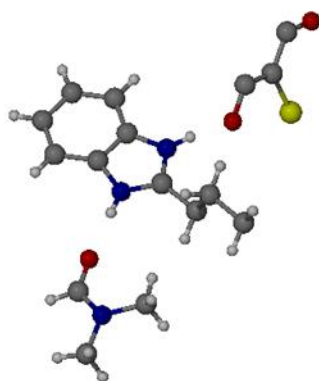
Σχήμα 48: Ένα διάγραμμα πλήρους χώρου της της ένωσης 3, που εστιάζει στα κανάλια που δημιουργούνται, παράλληλα στον άξονα b της μοναδιαίας κυψελίδας.

Τα κανάλια, ως χώρος προσβάσιμος σε μόρια διαλύτη αποτελεί το 6,1% του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας και έχουν όγκο $124,2 \text{ \AA}^3$.

- Ένωση 4: (cbimH₂)(CA) *DMF

Η ένωση 4 κρυσταλλώνεται στο τρικλινές κρυσταλλικό σύστημα με ομάδα χώρου P-1.

Η ασύμμετρη κυψελίδα της ενλόγω ένωσης αποτελείται από ένα μισό μόριο cbimH₂, ένα μισό μόριο χλωρανιλικού ανιόντος καθώς κι από ένα συγκρυσταλλωμένο μόριο διαλύτη DMF (σχήμα 48)



Σχήμα 49: Η ασύμμετρη κυψελίδα της ένωσης 4

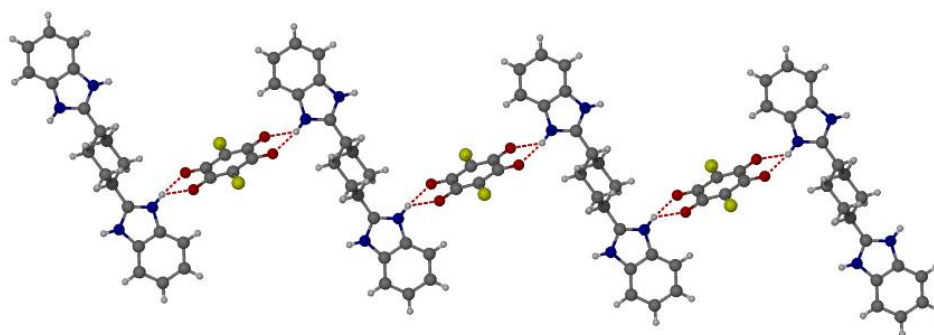
Τα στοιχεία της δομής αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με συμβατικούς και μη συμβατικούς δεσμούς υδρογόνου, καθώς και με αλληλεπιδράσεις τύπου θυμωνιάς.

Πρακτικά, σχηματίζονται μονοδιάστατες αλυσίδες μέσω ενός δισχυδούς δεσμού υδρογόνου που χρησιμοποιεί ως δότη ένα ιμιδαζολικό άτομο αζώτου N(15) και ως δέκτη τα άτομα οξυγόνου μίας πλευράς του χλωρανιλικού ανιόντος O(5) και O(6) $(-x + 2, -y + 2, -z)$ (σχήμα 49). Το συγκρυσταλλωμένο μόριο διαλύτη DMF είναι αυτό που σταματά την ανάπτυξη των αλληλεπιδράσεων, μεταξύ του χλωρανιλικού ανιόντος και του κατιονικού cbimH₂ μέσω δεσμών υδρογόνου, στη δεύτερη διάσταση, σχηματίζοντας

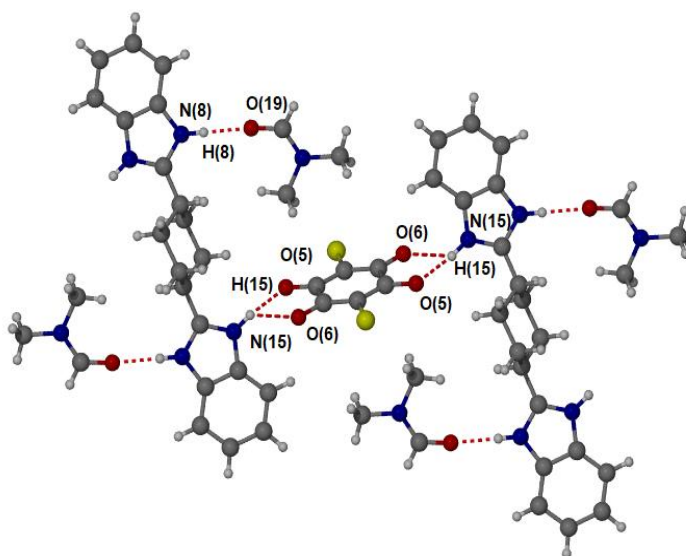
ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου με δέκτη το άτομο οξυγόνου του O(19) και δότη το δεύτερο ιμιδαζολικό άζωτο N(8) (σχήμα 50) (πίνακας 9).

Πίνακας 10: Επιλεγμένες αποστάσεις δεσμών και γωνίες για τη δομή της ένωσης 4

D—H···A	Συμμετρία	D—H (Å)	H···A (Å)	D—A (Å)	Γωνία ως προς το άτομο H (°)
N(15)—H(15)···O(5)	-x+2,-y+2,-z	0,860	1,836	2,643	155.42
N(15)—H(15)···O(6)	x+2,-y+2,-z	0,860	2,508	3,045	121,31
N(8)—H(8)···O(19)	z,1+y,-z	0,860	1.836	2.695	177.41



Σχήμα 50: Οι μονοδιάστατες αλυσίδες που σχηματίζει η ένωση 4 μέσω συμβατικών δεσμών υδρογόνου.

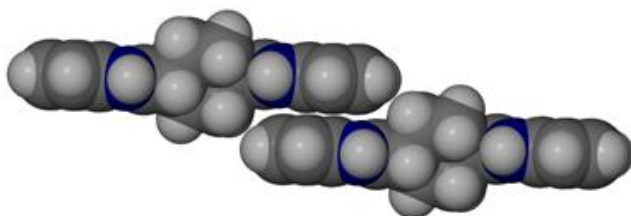


Σχήμα 51: Οι δεσμοί υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ δύο κατιονικών σωματιδίων cbimH_2 με ένα χλωρανιλικό ανιόν. Στο σχήμα φαίνεται επίσης ο ρόλος του μορίου DMF στη διακοπή της επέκτασης της αλυσίδας στη δεύτερη διάσταση.

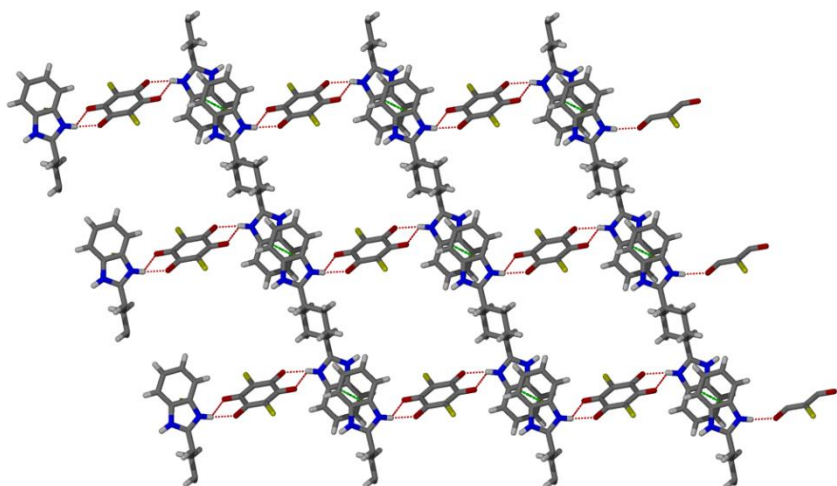
Η δομή βαίνει στις δύο διαστάσεις μέσω γειτονικών αλυσίδων που σχηματίζουν αλληλεπιδράσεις τύπου θυμωνιάς μεταξύ των βενζιμιδαζολικών ποσοτήτων της δομής και είναι κάθετες στη διεύθυνση (1,-1,0) της μοναδιαίας κυψελίδας, σχηματίζοντας φύλλα. (πίνακας 10) (σχήμα 51 και 52)

Πίνακας 11: Τα χαρακτηριστικά της αλληλεπίδρασης τύπου θυμωνιάς της ένωσης 4.

Απόσταση κεντροειδών	Κάθετη απόσταση κεντροειδούς επιπέδου	Offset κεντροειδών	Γωνία Επιπέδων
3,679	3.45	1.274	3.45

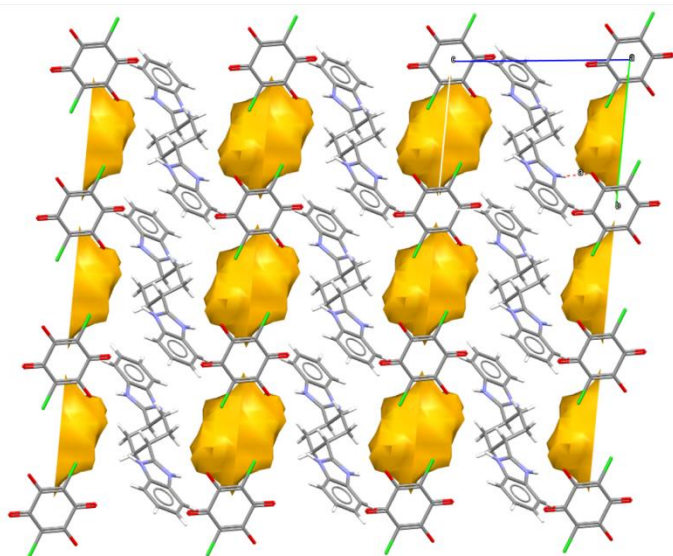


Σχήμα 52: Διάγραμμα πλήρωσης χώρου που περιγράφει την αλληλεπίδραση δύο βενζιμιδαζολικών ποσοτήτων



Σχήμα 53: Το 2D stacking της ένωσης 4, κάθετο στη διεύθυνση (1,-1,0) της μοναδιαίας κυψελίδας. Οι αλληλεπιδράσεις των μονοδιάστατων αλυσίδων με αυτόν τον τρόπο σχηματίζουν δισδιάστατα φύλλα.

Οι γειτονικές διδιάστατες μοριακές αρχιτεκτονικές που σχηματίζονται, αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με δυνάμεις Van der Waals, χωρίς να έχουν άλλες ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις. Τοποθετούνται έτσι στο χώρο, ώστε ένα ζεύγος ποσοτήτων cbim ενός φύλλου να βρίσκεται πάνω από τον κενό χώρο ενός διπλανού παρόμοιου φύλλου (που στην πραγματικότητα καταλαμβάνεται από μόρια DMF) δημιουργώντας έτσι κοιλότητες που φιλοξενούν τα μόρια αυτά του διαλύτη. Οι κοιλότητες αυτές, ως χώρος προσβάσιμος σε μόρια διαλύτη αποτελεί το 8% του όγκου της μοναδιαίας κυψελίδας και έχουν όγκο $63,6 \text{ \AA}^3$.



Σχήμα 54: Αναπαράσταση του «κενού» χώρου που σχηματίζει η αρχιτεκτονική της δομής.

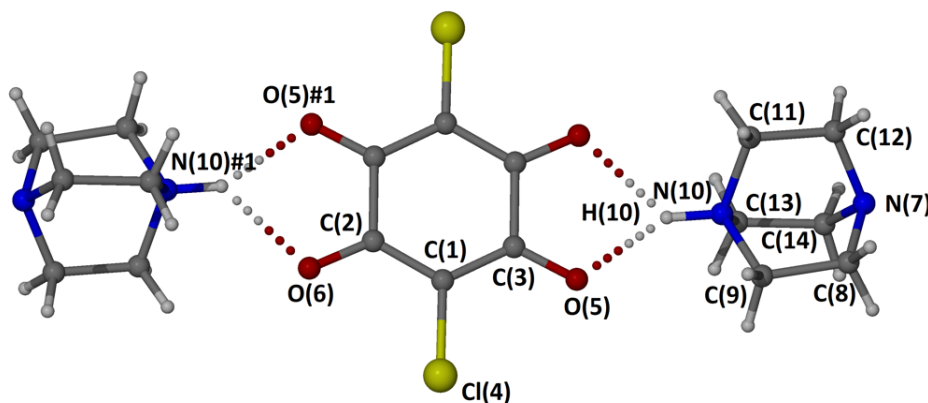
- Ένωση 5: (DabcoH)(CA) *2 Me-CN

Η ένωση 5 κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα στην ομάδα χώρου P21/c.

Η ασύμμετρη κυψελίδα της ένωσης αποτελείται από ένα μονοπρωτονιωμένο μόριο DabcoH⁺, από μισό χλωρανιλικό ανιόν καθώς και ένα μόριο συγκρυσταλλωμένου διαλύτη ακετονιτριλίου.

Τα στοιχεία της ένωσης αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μέσω συμβατικών δεσμών υδρογόνου.

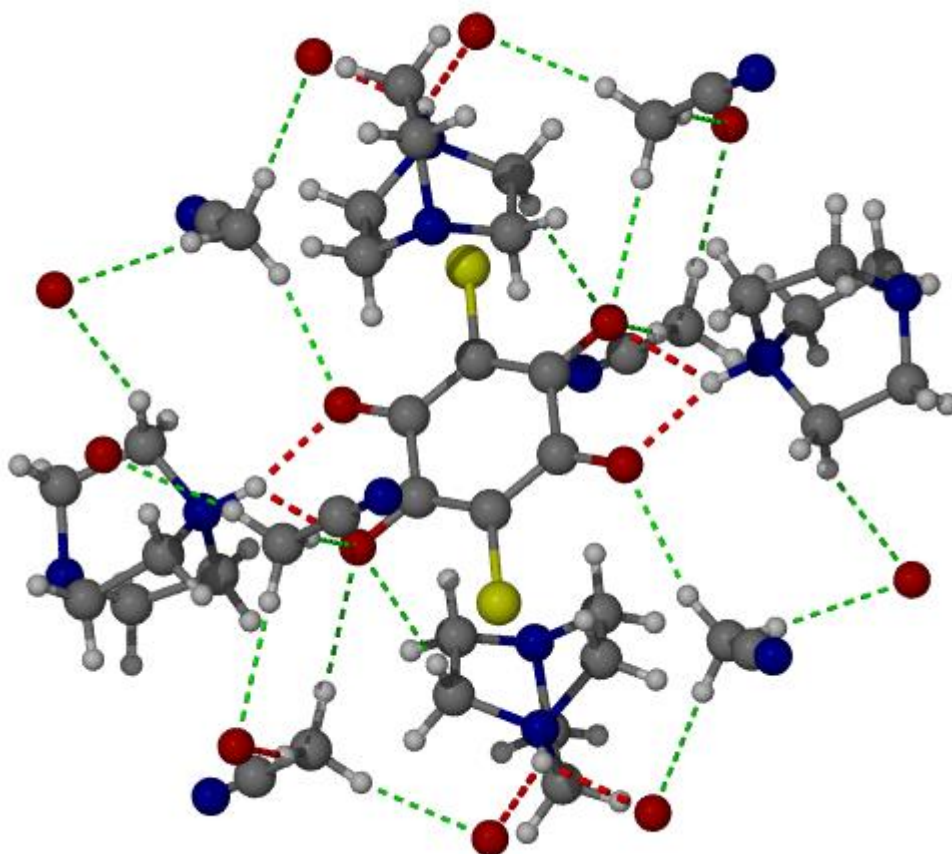
Κάθε χλωρανιλικό ανιόν αλληλεπιδρά μέσω δύο δισχιδών δεσμών υδρογόνου με δύο κατιόντα DabcoH⁺, σχηματίζοντας ένα μοριακό σύμπλοκο μέσω δεσμών υδρογόνου (σχήμα 54). Η διεργασία συμμετρίας για το άτομο O(5) είναι: #1: $-x + 1, -y + 1, -z + 1$



Σχήμα 55: Το μοριακό σύμπλοκο της ένωσης 5 που περιγράφεται.

D—H···A	D—H	H···A	D—A	Γωνία ως προς το άτομο H
N(10)-H(10)···O6	0.980	2.181	2.885	127.62
N(10)-H(10)···O5	0.980	1.933	2.823	149.86

Υπάρχουν πληθώρα ασθενών αλληλεπιδράσεων, κυρίως μη συμβατικών δεσμών υδρογόνου, μεταξύ των συστατικών της δομής, συμπεριλαμβανομένου και του συγκρυσταλλωμένου μορίου διαλύτη MeCN. Αυτές περιλαμβάνουν αλληλεπιδράσεις C—H $\cdots$ O των μεθυλικών ατόμων υδρογόνου των μορίων MeCN, με τα άτομα οξυγόνου του χλωρανιλικού ανιόντος, ενώ ακόμη παρατηρούνται και αλληλεπιδράσεις C—H $\cdots$ O με δότη το άτομο άνθρακα C(9) του κατιόντος και δέκτη το άτομο οξυγόνου O(6) του χλωρανιλικού ανιόντος. Με αυτόν τον τρόπο, κάθε χλωρανιλικό ανιόν αλληλεπιδρά άμεσα με ακόμη δύο (2) κατιόντα dabcoH⁺ (που συνεπάγεται την άμεση σύνδεση ενός μοριακού συμπλέγματος με συνολικά 4 συμμετρικά σχετιζόμενων μοριακών συμπλόκων) καθώς και με έξι (6) μόρια συγκρυσταλλωμένου διαλύτη MeCN που επιφέρουν περεταίρω σταθερότητα στη συνδεσιμότητα της δομής. Λεπτομέρειες για τις αλληλεπιδράσεις αυτές παρουσιάζονται στον πίνακα 11 και το σχήμα 55.

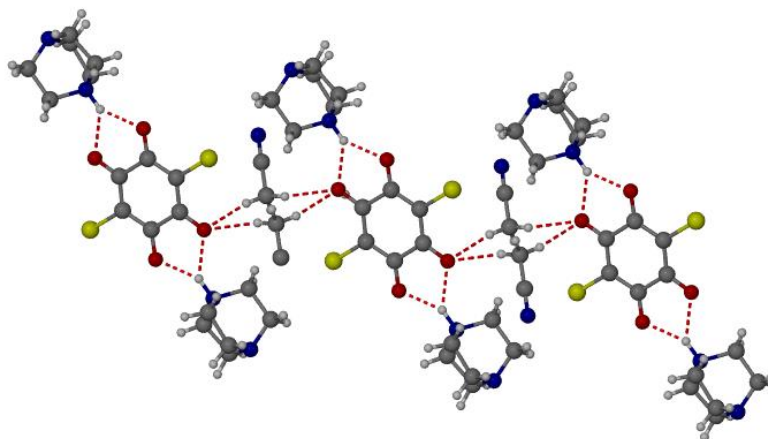


Σχήμα 56: Διάγραμμα που παρουσιάζει τις συνολικές αλληλεπιδράσεις ενός μοριακού συμπλόκου της ένωσης 5. Με πράσινο χρώμα περιγράφονται οι μη συμβατικοί δεσμοί υδρογόνου ενώ με κόκκινο χρώμα οι συμβατικοί δεσμοί υδρογόνου.

Πίνακας 12: Λεπτομέρειες των μη συμβατικών αλληλεπιδράσεων της ένωσης 5

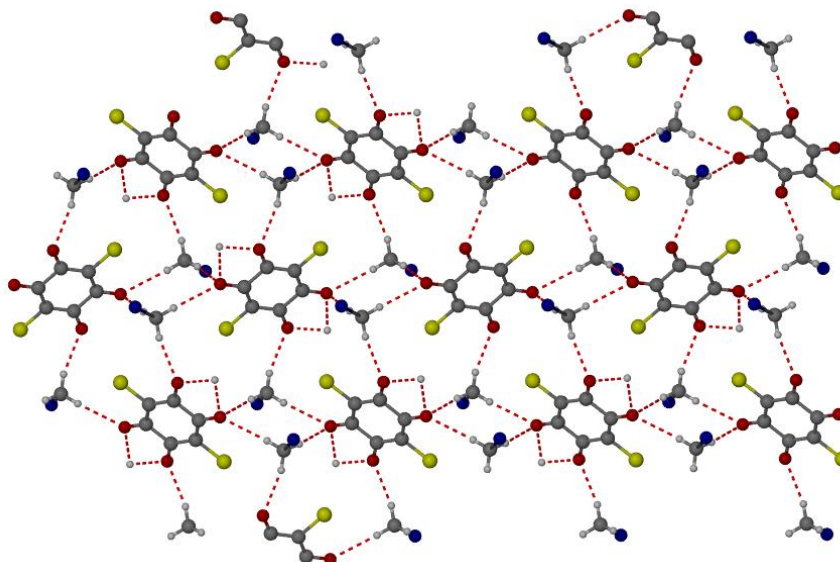
D—H···A	Συμμετρία	D—H (Å)	H···A (Å)	D—A (Å)	Γωνία ως προς το άτομο H (°)
C(17)—H(17B)···O(6)	x,-y+3/2,z+1/2	0.960	2.442	3.386	167.56
C17—H(17C)···O(5)	-x+1,-y+1,-z+1	0.960	2.331	3.264	163.93
C(17)—H(17A)···O(6)	x,-y+3/2,z+1/2	0.960	2.518	3.465	168.64
C(9)—H(9B)···O(6)	x,-y+3/2,z+1/2	0.970	2.515	3.396	151.01

.Μέσω των μη συμβατικών δεσμών που περιγράφηκαν παραπάνω, η δομή αποκτά 1D, 2D καθώς και 3D αρχιτεκτονική. Τα μοριακά συμπλέγματα που σχηματίζονται μέσω των συμβατικών δισχιδών δεσμών υδρογόνου αρχικά σχηματίζουν μίας διάστασης αλυσίδες, μέσω των ασθενών μη συμβατικών αλληλεπιδράσεων C(17)—H(17B)···O(6) και C(17)—H(17A)···O(6) που σχηματίζονται μεταξύ δύο συγκρυσταλλωμένων μορίων MeCN και του οξυγόνου O(6) του χλωρανιλικού ανιόντος. (σχήμα 56)

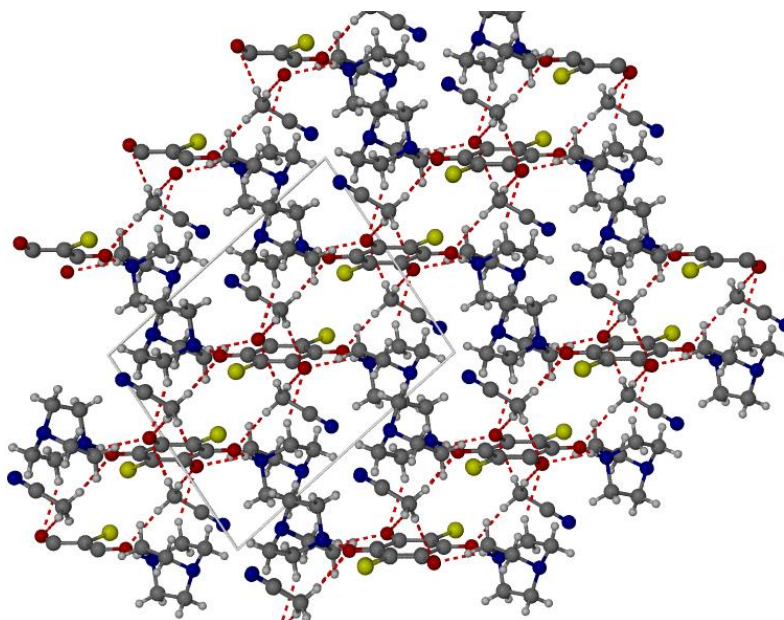


Σχήμα 57: Τα στοιχεία της ένωσης 5, σχηματίζουν μίας διάστασης δομές μέσω μη συμβατικών δεσμών υδρογόνου μεταξύ των ατόμων υδρογόνου του μεθυλίου του συγκρυσταλλωμένου διαλύτη ακετονιτριλίου (H(17A) και H(17B)) και του ατόμου O(6) του χλωρανιλικού οξέος.

Οι αλυσίδες αυτές, βαίνουν στις δύο διαστάσεις με τη βοήθεια του τρίτου μεθυλικού ατόμου υδρογόνου του συγκρυσταλλωμένου διαλύτη H(17C) μέσω αλληλεπιδράσεων που σχηματίζονται μεταξύ αυτού και του οξυγόνου O(5) γειτονικών χλωρανιλικών ανιόντων C17—H(17C)···O(5) (σχήμα 57)



Σχήμα 58: : Οι αλυσίδες αυτές, τάσσονται στις 2 διαστάσεις μέσω ενός δεσμού υδρογόνου μεταξύ του ατόμου υδρογόνου του μεθυλίου του συγκρυσταλλωμένου διαλύτη ακετονιτριλίου H(17C). Για την πιο κατανοητή περιγραφή της δομής μέσω του σχήματος, τα κατιόντα dabcoH⁺ της δομής δεν εμφανίζονται. Η αρχιτεκτονική της 2D δομής παρουσιάζεται στο σχήμα παράλληλα με την ευθεία α της μοναδιαίας κυψελίδας.



Σχήμα 59: Τα 2D φύλλα βαίνουν στις τρεις διαστάσεις μέσω μη συμβατικών δεσμών υδρογόνου μεταξύ του ατόμου υδρογόνου (H9B) του κατιόντος dabcoH⁺ και του ατόμου O(6) του χλωρανιλικού οξέος.

- Ένωση 6: **(pyzH)₂(CA)**

Η ένωση 6 κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα και ανήκει στην ομάδα χώρου $P2_1/c$.

Η ασύμμετρη κυψελίδα της ένωσης, αποτελείται από ένα μισό χλωρανιλικό ανιόν και ένα κατιόν μονοπρωτονιωμένου πυραζολίου.

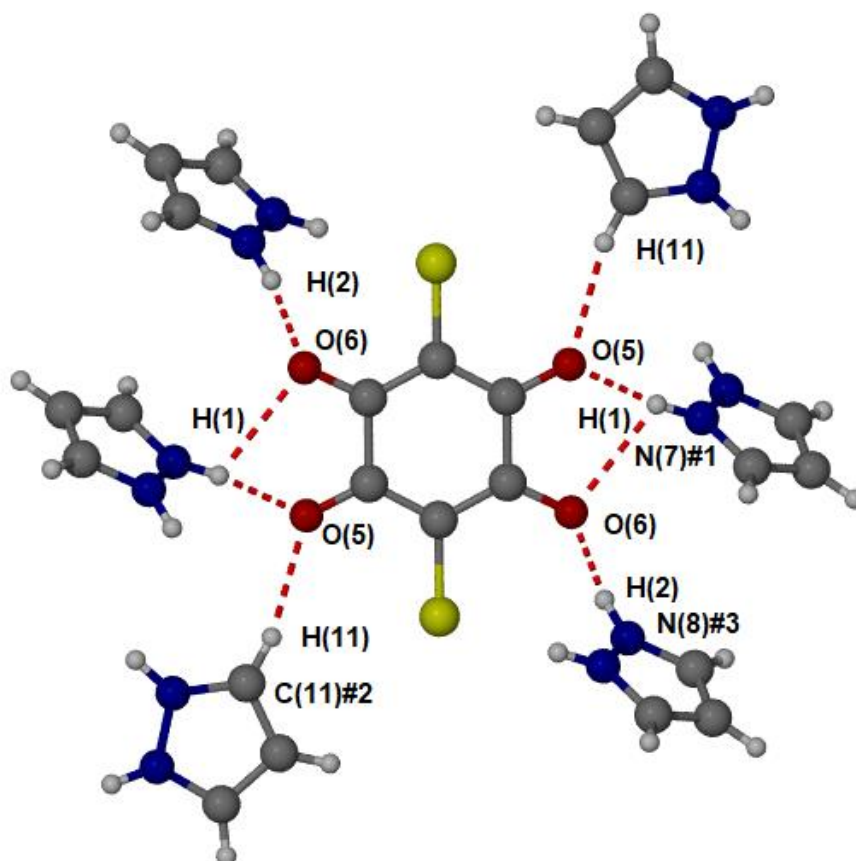
Τα στοιχεία της δομής αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μέσω συμβατικών και μη συμβατικών δεσμών υδρογόνου, καθώς και αλληλεπιδράσεων τύπου θυμωνιάς.

Πρακτικά, κάθε χλωρανιλικό ανιόν αλληλεπιδρά μέσω δύο δισχιδών δεσμών υδρογόνου με δύο κατιόντα pyzH^+ που εμπλέκουν τα άτομα οξυγόνου O(5) και O(6) του χλωρανιλικού ανιόντος και το άτομο υδρογόνου H(1) του κατιόντος πυραζολίου : $\text{N}(7)\text{—H}(1)\cdots\text{O}(6)$ και $\text{N}(7)\text{—H}(1)\cdots\text{O}(5)$ με διεργασία συμμετρίας $-x + 1, -y + 1, -z + 1$, καθώς και με δύο ακόμη κατιόντα πυραζολίου μέσω των ατόμων οξυγόνου O(5) και του H(2) του κατιόντος: $\text{N}(8)\text{—H}(2)\cdots\text{O}(5)$, με διεργασία συμμετρίας $-x + 1, -y + 1, -z + 1$. Λεπτομέρειες για τις αλληλεπιδράσεις αυτές, παρουσιάζονται στον πίνακα 12.

Πίνακας 13: Λεπτομέρειες για τους συμβατικούς δεσμούς υδρογόνου που εμφανίζονται στην ένωση 6.

D—H $\cdots$ A	D—H (Å)	H $\cdots$ A (Å)	D—A (Å)	Γωνία ως προς το άτομο H(°)
N(8)—H(2) $\cdots$ O(6)	0.889	1.764	2.640	167.95
N(7)—H(1) $\cdots$ O(6)	0.890	2.453	2.912	112.44`
N(7)—H(1) $\cdots$ O(5)	0.890	1.804	2.689	172.21

Ακόμα, κάθε χλωρανιλικό ανιόν αλληλεπιδρά με δύο ακόμη κατιόντα pyzH^+ μέσω μη συμβατικών δεσμών υδρογόνου που εμπλέκουν το άτομο άνθρακα C(11) του κατιόντος ως δότη και το άτομο οξυγόνου O(5) του χλωρανιλικού ανιόντος ως δέκτη: $\text{C}(11)\text{—H}(11)\cdots\text{O}(5)$ με διεργασία συμμετρίας: $-x + 1, y - \frac{3}{2}, -z + \frac{1}{2}$. Μέσω των αλληλεπιδράσεων που περιγράφηκαν (συμβατικών και μη συμβατικών), κάθε χλωρανιλικό ανιόν φαίνεται να αλληλεπιδρά άμεσα με έξι (6) κατιόντα pyzH^+ όπως φαίνεται στο σχήμα 59.



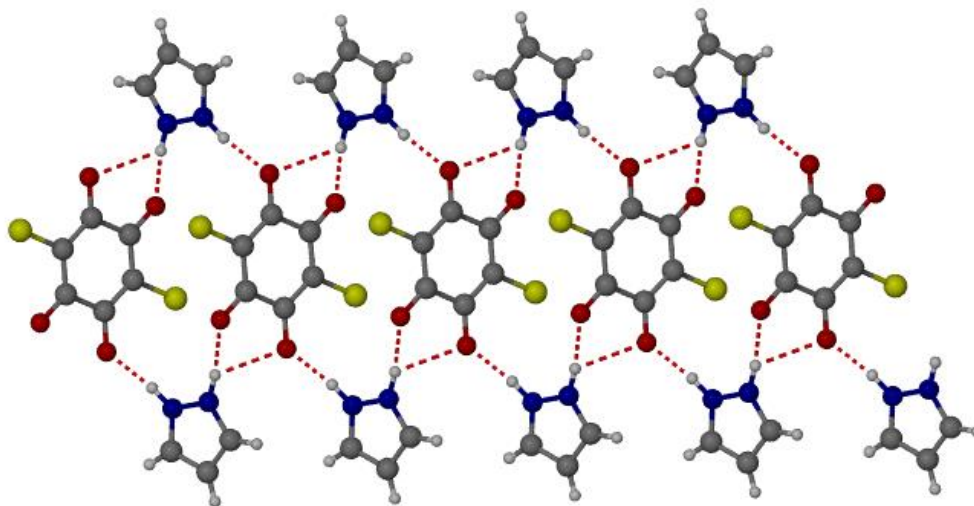
Σχήμα 60: Αναπαράσταση της αλληλεπίδρασης ενός χλωρανιλικού ανιόντος με 6 γειτονικά κατιόντα μονοπρωτονιωμένου πυραζολίου μέσω συμβατικών και μη συμβατικών δεσμών υδρογόνου.

Επιπλέον, Παρατηρείται και η μη συμβατική και ασθενής αλληλεπίδραση τύπου C—H $\cdots$ N που εμπλέκει το άτομο άνθρακα C(9) του κατιόντος ως δότη ενώ ως δέκτης δρα το N(8) μίας γειτονικής αλυσίδας. Λεπτομέρειες για τους μη συμβατικούς δεσμούς υδρογόνου αναφέρονται στον πίνακα 13

Πίνακας 14: Οι μη συμβατικές αλληλεπιδράσεις που εμφανίζονται στη δομή της ένωσης 6.

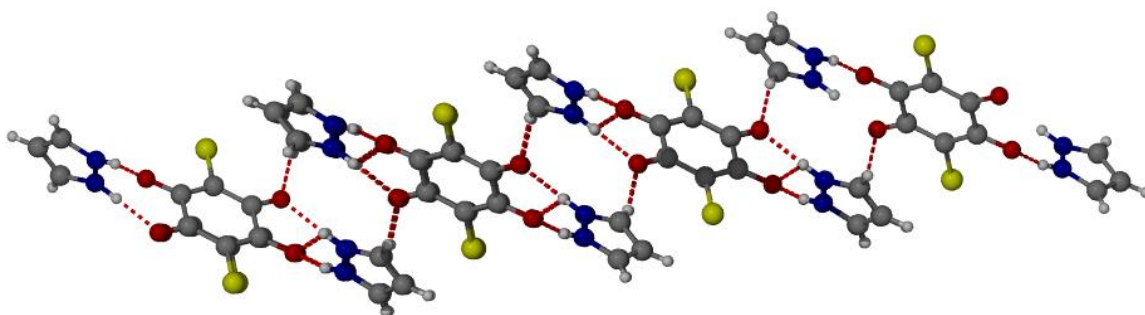
D—H $\cdots$ A	D—H (Å)	H $\cdots$ A (Å)	D—A (Å)	Γωνία ως προς το άτομο H(°)
C(11)—H(11) $\cdots$ O(5)	0.930	2.300	3.199	162.27
C(9)—H(9) $\cdots$ N(8)	0.930	2.993	3.750	147.28

Μέσω των συμβατικών αλληλεπιδράσεων που περιγράφηκαν παραπάνω, η δομή σχηματίζει μονοδιάστατες αλυσίδες, παράλληλες στον άξονα α της μοναδιαίας κυψελίδας (σχήμα 60)



Σχήμα 61: Οι αλυσίδες 1D που σχηματίζει η ένωση 6.

Οι αλυσίδες αυτές, αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μέσω των μη συμβατικών συμβατικών δεσμών υδρογόνου που περιγράφηκαν, αλλά και με αλληλεπιδράσεις τύπου θυμωνιάς μεταξύ χλωρανιλικού και πυραζολικού δακτυλίου, δημιουργώντας μία 2D αρχιτεκτονική (σχήμα 61)

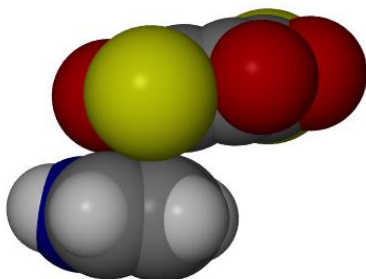


Σχήμα 62: Κάθε αλυσίδα αλληλεπιδρά με δύο γειτονικές της μέσω των μη συμβατικών αλληλεπιδράσεων που περιγράφηκαν δημιουργώντας 2D φύλλα. Το σχήμα δείχνει τη δομή παράλληλα στον άξονα β της μοναδιαίας κυψελίδας.

Τα στοιχεία της αλληλεπίδρασης τύπου θυμωνιάς, καθώς και η αναπαράσταση αυτής φαίνονται παρακάτω στον πίνακα 14 και σχήμα 62 αντίστοιχα.

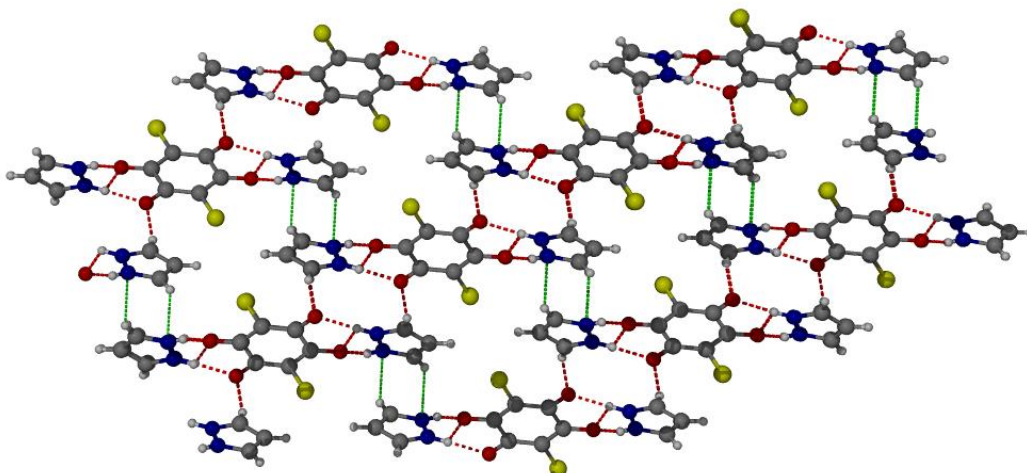
Πίνακας 15: Στοιχεία της αλληλεπίδρασης τύπου θυμωνιάς.

Απόσταση κεντροειδών	Κάθετη απόσταση κεντροειδούς επιπέδου	Offset κεντροειδών	Γωνία Επιπέδων
4,115	3,547	2,086	8,981



Σχήμα 63: Οι αλληλεπιδράσεις τύπου θυμωνιάς που εμφανίζονται στην κρυσταλλική δομή της ένωσης 6, μεταξύ ενός πυραζολικού δακτυλίου και ενός δακτυλίου χλωρανιλικού ανιόντος υπο μικρή γωνία.

Τα 2D φύλλα που σχηματίζει η ένωση 6 αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με τις αρκετά ασθενείς αλληλεπιδράσεις τύπου C—H $\cdots$ N που αναφέρθηκαν(σχήμα 63)



Σχήμα 64: Η τρισδιάστατη δομή της ένωσης 6. Τα δύο διαστάσεων φύλλα ενώνονται στο χώρο μέσω ασθενων αλληλεπιδράσεων που εμφανίζονται με πράσινο χρώμα.

Πίνακας 16: Αποστάσεις που εμπλέκονται σε αλληλεπιδράσεις τύπου θυμωνιάς των ενώσεων 1-6 (Οι αποστάσεις μετρούνται σε Å και οι γωνίες σε μοίρες)

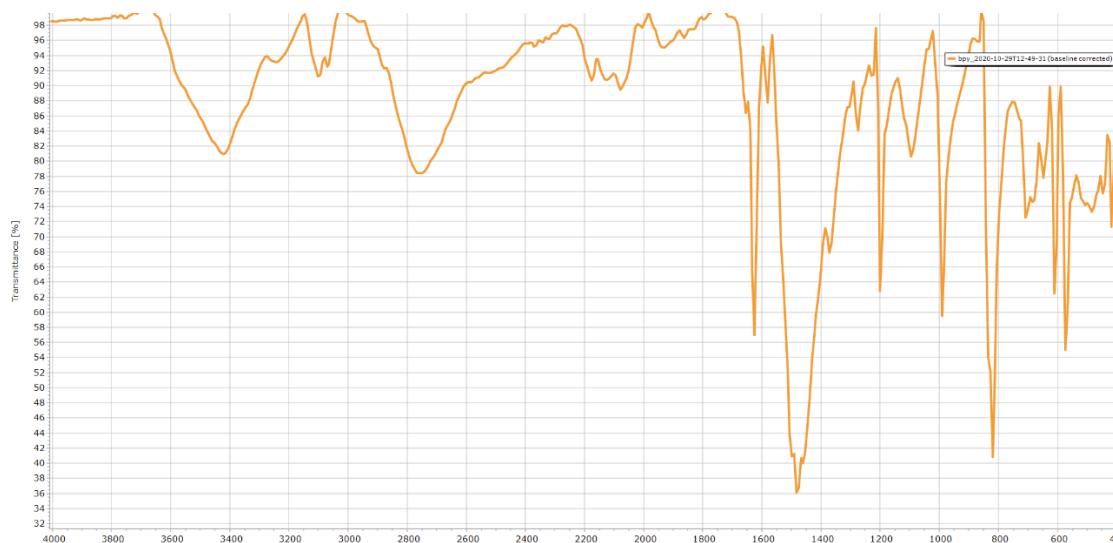
	Απόσταση κεντροειδών	Κάθετη απόσταση κεντροειδούς επιπέδου	Offset κεντροειδών	Γωνία Επιπέδων
Ένωση 1	4,078	3,250	2,462	0
Ένωση 2	3,97	3,85	0,96	0
Ένωση 3	3,817	3,47	1,59	0
Ένωση 4 α)(bz-bz)	3.678	3.45	1.274	0
Ένωση 5	-	-	-	-
Ένωση 6	4,115	3,547	2,086	8,981

3.2. Φασματοσκοπικά Δεδομένα

3.2.1 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR)

Όπως προαναφέρθηκε στην παρούσα εργασία, με τη χρήση της φασματοσκοπίας IR για τις υπερμοριακές ενώσεις του χλωρανιλικού οξέος, μπορούμε να λάβουμε ισχυρές ενδείξεις τόσο για την κατάσταση αποπρωτονίωσης του οργανικού μας οξέος, όσο και για φαινόμενα δεσμών υδρογόνου καθώς και μεταφοράς πρωτονίου. Ωστόσο, η φασματοσκοπική αυτή τεχνική, δε θα μπορούσε από μόνη της να αποτελέσει πιστήριο για την επίτευξη της επιθυμητής δομής κι έτσι, χρησιμοποιήθηκε συμβουλευτικά αλλά και ως πρώτο βήμα για την περεταίρω ανάλυση των στερεών υλικών και την τελική επίλυση της δομής με περίθλαση ακτίνων χ. Παρακάτω επισυνάπτονται τα φάσματα IR για τις ενώσεις 2-6 καθώς και απαραίτητα σχόλια για τα δεδομένα που μπορούμε να λάβουμε από την ανάλυσή τους.

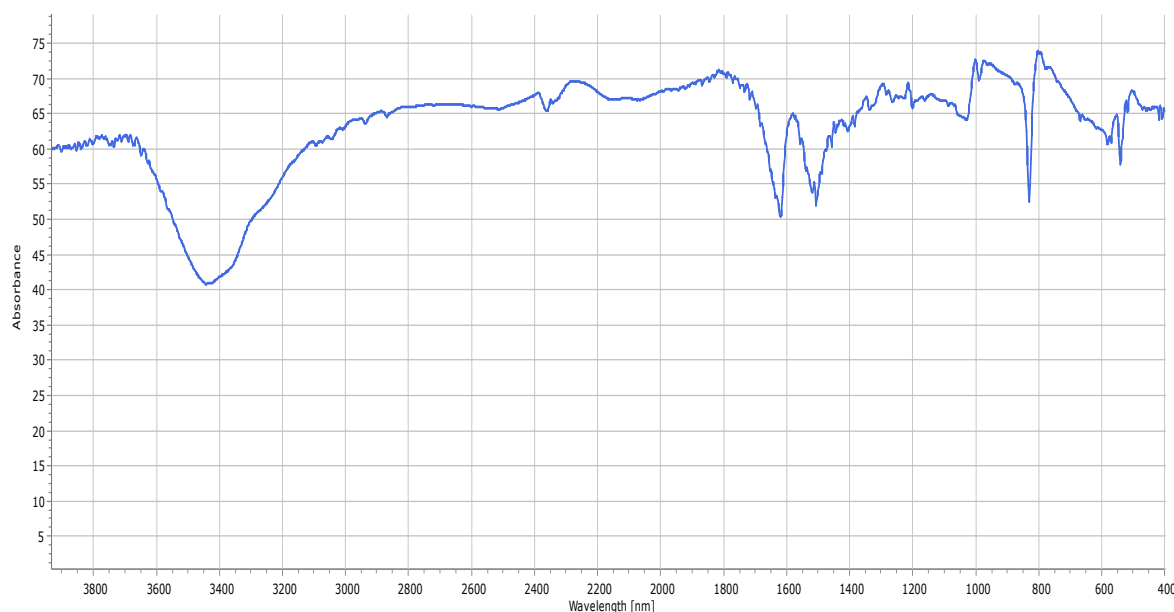
Φάσμα IR της ένωσης 1:



Σχήμα 65: Φάσμα IR της ένωσης 1

Οι κορυφές που διακρίνουμε εμφανώς στο παραπάνω φάσμα είναι μία ευρεία κορυφή από 3295 έως 3630 cm^{-1} που αντιστοιχεί στη δόνηση τάσης του δεσμού N-H του μέρους διπυριδίνης, μία **μονή** οξεία κορυφή στους 1628 cm^{-1} που αντιστοιχεί στα αποπρωτονιωμένα καρβονύλια του χλωρανιλικού οξέος και τέλος μία κορυφή στα 1487 cm^{-1} που αντιστοιχεί στη δόνηση κάμψης του δεσμού N-H. Η κορυφή που αντιστοιχεί στο καρβονύλιο βρίσκεται σε χαμηλότερους κυματαρίθμους, καθώς το φαινόμενο συντονισμού μετα την αποπρωτονίωση της ομάδας, καθώς και οι δεσμοί υδρογόνου που αναπτύσσονται με δέκτη το εν λόγω άτομο οξυγόνου, εξασθενούν το δεσμό μεταξύ άνθρακα και οξυγόνου. Επίσης παρατηρούμε και οι δονήσεις (τάσης και κάμψης) του δεσμού N-H βρίσκονται μετατωπισμένες προς χαμηλότερους κυματάρθμους, γεγονός που ίσως οφείλεται στους δεσμούς υδρογόνου που συμμετέχει το εν λόγω άτομο Υδρογόνου. Η μετατωπισμένη **μονή** κορυφή που αντιστοιχείται με το δεσμό του καρβονυλίου, όπως θεωρητικά αναφέρθηκε παραπάνω, είναι μία θεωρητική ένδειξη ότι το σύστημα θέλει το χλωρανιλικό οξύ με πλήρες φαινόμενο απεντοπισμένου ηλεκτρονιακού νέφους, δηλαδή δις-αποπρωτονιωμένου, γεγονός που υποδεικνύεται και από τη δομή της εν λόγω ένωσης.

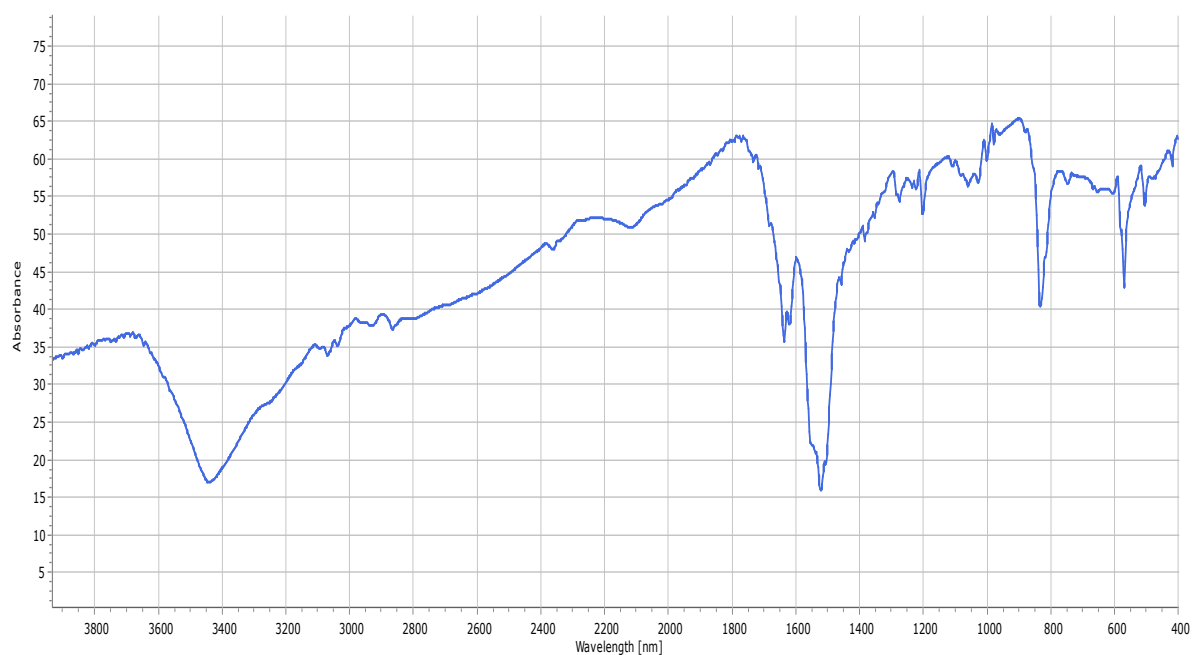
Φάσμα IR της ένωσης 2:



Σχήμα 66: Φάσμα IR της ένωσης 2

Στο Φάσμα υπέρυθρης ακτινοβολίας της ένωσης 2 παρατηρούμε το ίδιο μοτίβο κορυφών με την ένωση 1, που αντιστοιχεί στις ίδιες δονήσεις. Πιο συγκεκριμένα, μία ευρεία κορυφή από 3100 έως 3575 cm^{-1} , μία μονή οξεία κορυφή στους 1616 cm^{-1} , καθώς και μία οξεία κορυφή στα 1520 cm^{-1} . Οι σχετικές μετατωπίσεις των κορυφών από τις θεωρητικές τιμές προκύπτουν για τους λόγους που αναφέρθηκαν στην επεξήγηση του φάσματος IR της ένωσης 1.

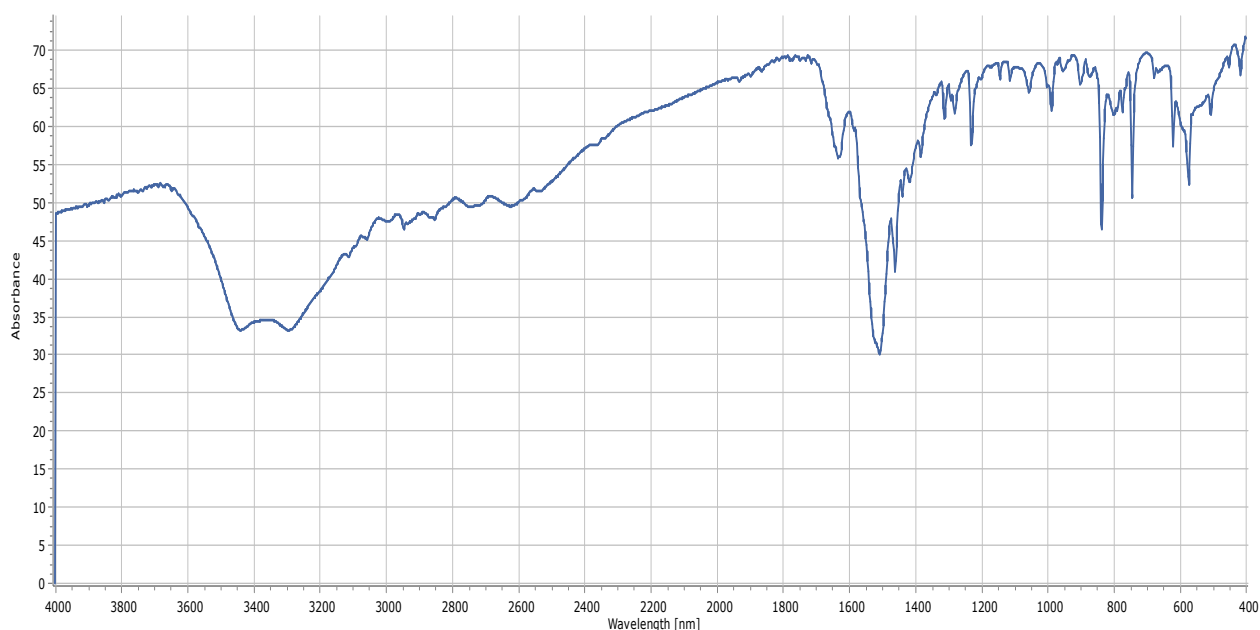
Φάσμα IR της ένωσης 3:



Σχήμα 67: Φάσμα IR της ένωσης 3

Στο Φάσμα υπέρυθρης ακτινοβολίας της ένωσης 3 παρατηρούμε το ίδιο μοτίβο κορυφών με την ένωση 1, που αντιστοιχεί στις ίδιες δονήσεις. Πιο συγκεκριμένα, μία ευρεία κορυφή από τα 3200 cm^{-1} έως τα 3616 cm^{-1} , μία μονή οξεία κορυφή στα 1633 cm^{-1} καθώς και μία οξεία κορυφή στα 1518 cm^{-1} . Οι σχετικές μετατοπίσεις των κορυφών από τις θεωρητικές τιμές προκύπτουν για τους λόγους που αναφέρθηκαν στην επεξήγηση του φάσματος IR της ένωσης 1.

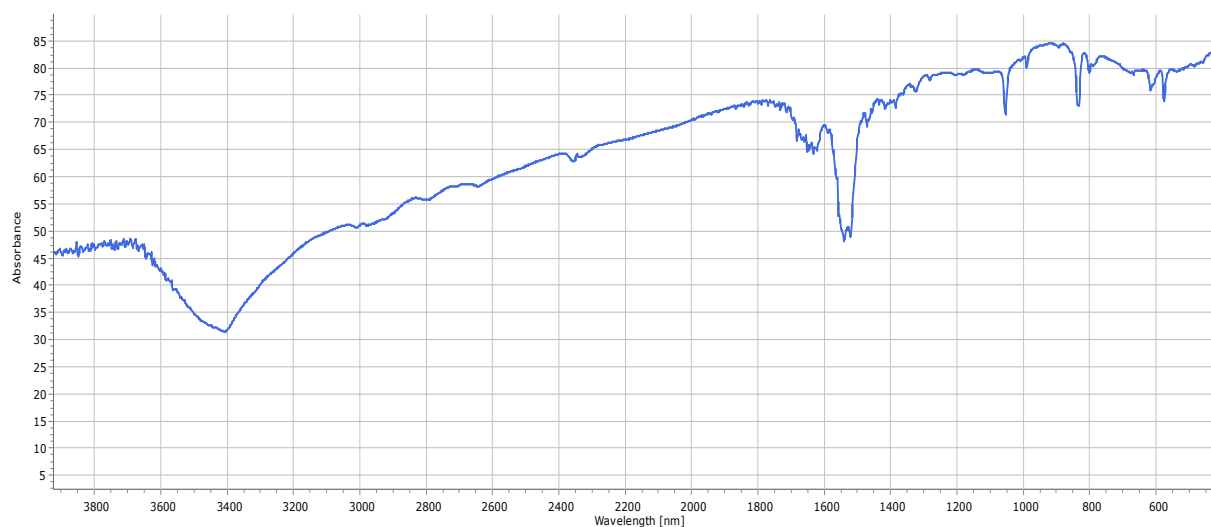
Φάσμα IR της ένωσης 4:



Σχήμα 68: Φάσμα IR της ένωσης 4

Όπως και οι δύο προηγούμενες ενώσεις, η ένωση 4 παρουσιάζει παρόμοιο προφίλ στο IR, με εμφανείς κορυφές που αντιστοιχούν στις δονήσεις N-H τάσης, καρβονύλιο σε συντονισμό καθώς και N-H κάμψης. Ωστόσο, εάν προσέξουμε την ευρεία κορυφή από περίπου 3000 έως 3600 cm^{-1} , θα παρατηρήσουμε ότι συναντάμε δύο κορυφές. Από τη βιβλιογραφία, γνωρίζουμε ότι τέτοιου είδους ευρείες κορυφές στην περιοχή αυτή, εκτός των δονήσεων τάσης N-H, δίνουν και οι δονήσεις τάσης O-H με το εύρος τους να οφείλεται σε ισχυρους δεσμούς υδρογόνου. Παρόλο που συμφωνα με τη δομή της ένωσης δε φαίνεται να έχουμε τέτοιου είδους λειτουργικές ομάδες, η εμφάνιση της κορυφής στα 3200 cm^{-1} δικαιολογείται εάν λάβουμε υποψη την τα μόρια συγκρυσταλλωμένου διαλύτη DMF που συμμετέχουν στη δομή μέσω ενός ισχυρότατου δεσμού υδρογόνου μεταξύ του οξυγόνου του κι ενός ατόμου υδρογόνου του ιμιδαζολικού δακτυλίου της ένωσης απόστασης μόλις περίπου 1,8 Å.

Φάσμα IR της ένωσης 5:



Σχήμα 69: Φάσμα IR της ένωσης 5

Στο φάσμα υπερύθρων της ένωσης 5, εμφανίζονται οι αντίστοιχες κορυφές που εμφανίζονται και στα άλλα φάσματα. Αρχικά η ευρεία κορυφή με μέγιστο έντασης στα 3392 cm^{-1} που αντιστοιχίζεται στη δόνηση τάσης του δεσμού N-H, η μικρή κορυφή στα 1620 cm^{-1} που αντιστοιχίζεται στη δόνηση τάσης των ατόμων $C=O$ της ομάδας του καρβονυλίου και τέλος η κορυφή 1520 cm^{-1} που οφείλεται στη δόνηση κάμψης του δεσμού N-H.

Φάσμα IR της ένωσης 6:**Σχήμα 70: Φάσμα IR της ένωσης 5**

Από το φάσμα υπερύθρων της ένωσης 6, όπως και από τα υπόλοιπα φάσματα, λαμβάνουμε πληροφορίες για τις κορυφές που αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης και κάμψης του δεσμού N-H (μία ευρεία κορυφή με μέγιστο τα 3380 cm^{-1} και μία οξεία κορυφή στα 1508 cm^{-1} αντίστοιχα), καθώς και στη δόνηση τάσης άνθρακα – οξυγόνου του καρβονυλίου στα 1635 cm^{-1} .

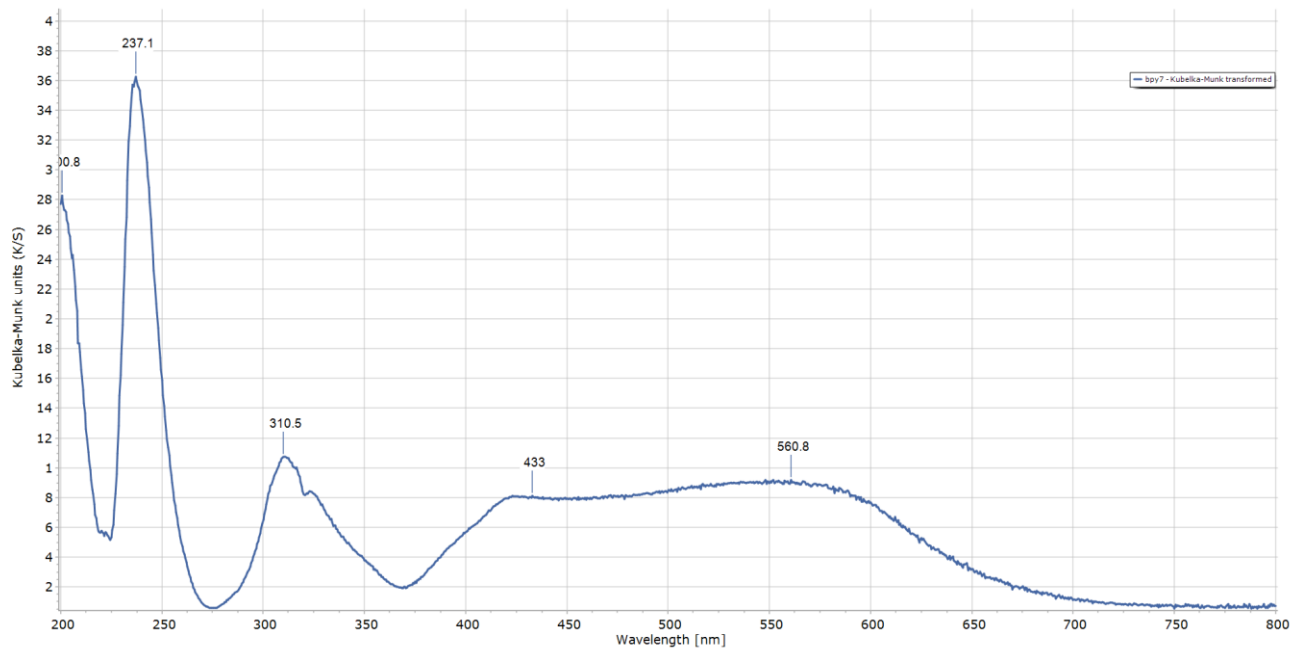
3.3 Φασματοσκοπία DRS (UV-VIS)

Ως μία ακόμη μέθοδος χαρακτηρισμού και διερεύνησης των ενώσεων που συντέθηκαν κατά τη διάρκεια της τρέχουσας μεταπτυχιακής διατριβής, χρησιμοποιήθηκε και η τεχνική φασματοσκοπίας διάχυτης ανακλαστικότητας (diffuse reflectance spectroscopy) ή DRS. Τα φάσματα που λάβαμε από τα στερεά δείγματα, τροποποιήθηκαν με τη μέθοδο Kubelka – Munk και advanced baseline correction με το λογισμικό SpectraGryph.

Μέσω της τεχνικής UV-VIS / DRS αυτό που μπορούμε να κοιτάξουμε με μια πρώτη ματιά είναι το πλήθος και το $\lambda_{\max}$ των κορυφών που εμφανίζονται, μέσω των οποίων μπορούμε, βασιζόμενοι στη βιβλιογραφία, να εξάγουμε συμπεράσματα για το είδος των διαμοριακών και ενδομοριακών ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων. Πιο συγκεκριμένα, στις ενώσεις 1-6 που αναλύθηκαν, οι κορυφές που χρίζουν σημασίας είναι εκείνες που αντιστοιχούν στις $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ και $n \rightarrow \pi^*$ μεταπτώσεις. Ωστόσο, μόνο οι δύο τελευταίες θα μας απασχολήσουν ιδιαίτερα, καθώς εκείνες μπορούν να μας δώσουν πληροφορίες για την πιθανή μεταφορά φορτίου στα συστήματα συγκρυστάλλων που συντέθηκαν. Επομένως, μέσω της σύγκρισης των φασμάτων, σε αντιστοιχία με τις δομές και τις αλληλεπιδράσεις που εμφανίζονται στους συγκρυστάλλους των ενώσεων, τέτοιου είδους φαινόμενα να ξεδιαλυθούν.

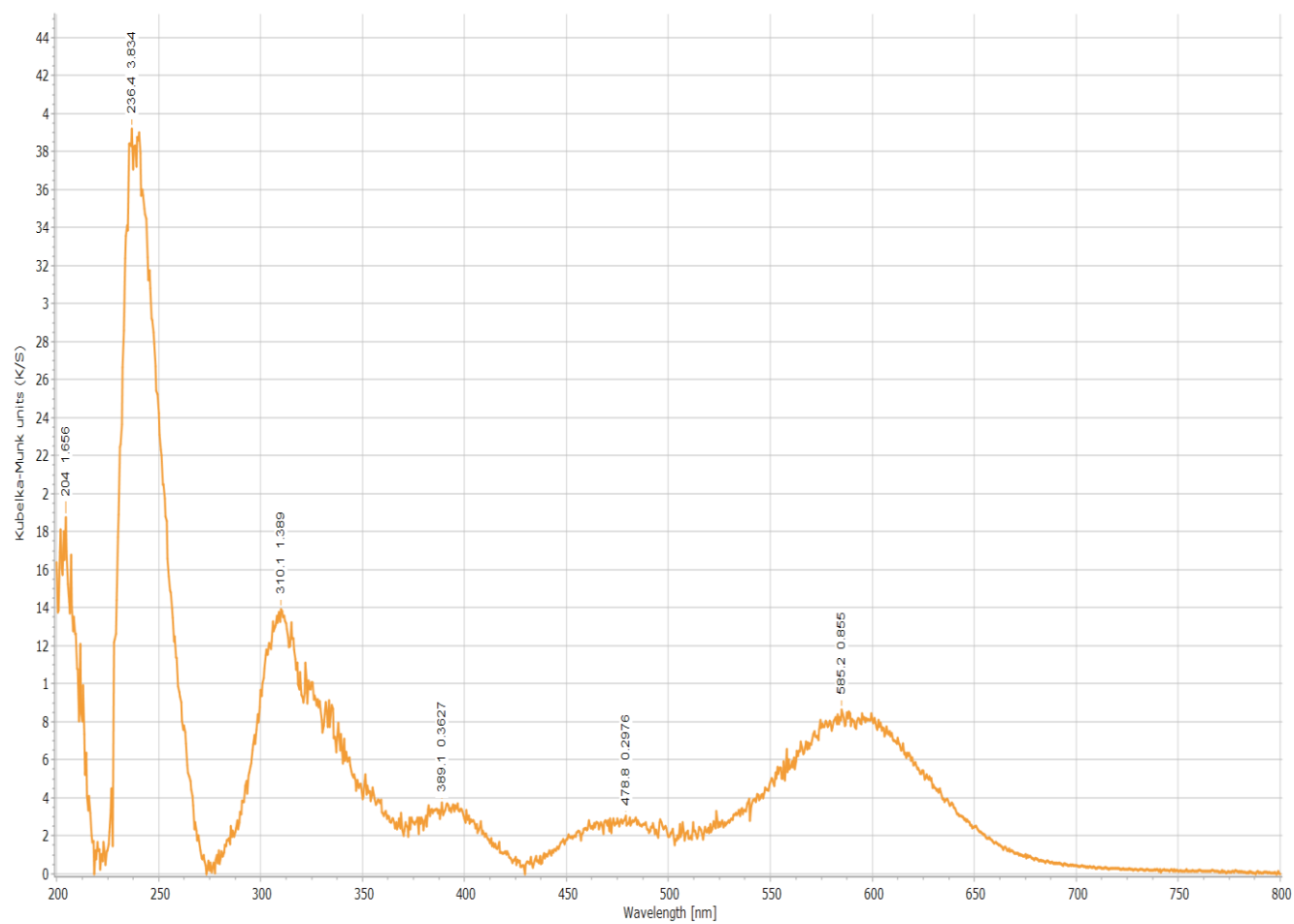
Παρακάτω, ακολουθούν τα φάσματα UV-VS DRS των ενώσεων 1- 6 καθώς και κάποιες βασικές πληροφορίες που μπορούμε να εξάγουμε για τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις των ενώσεων αυτών:

Ένωση 1:



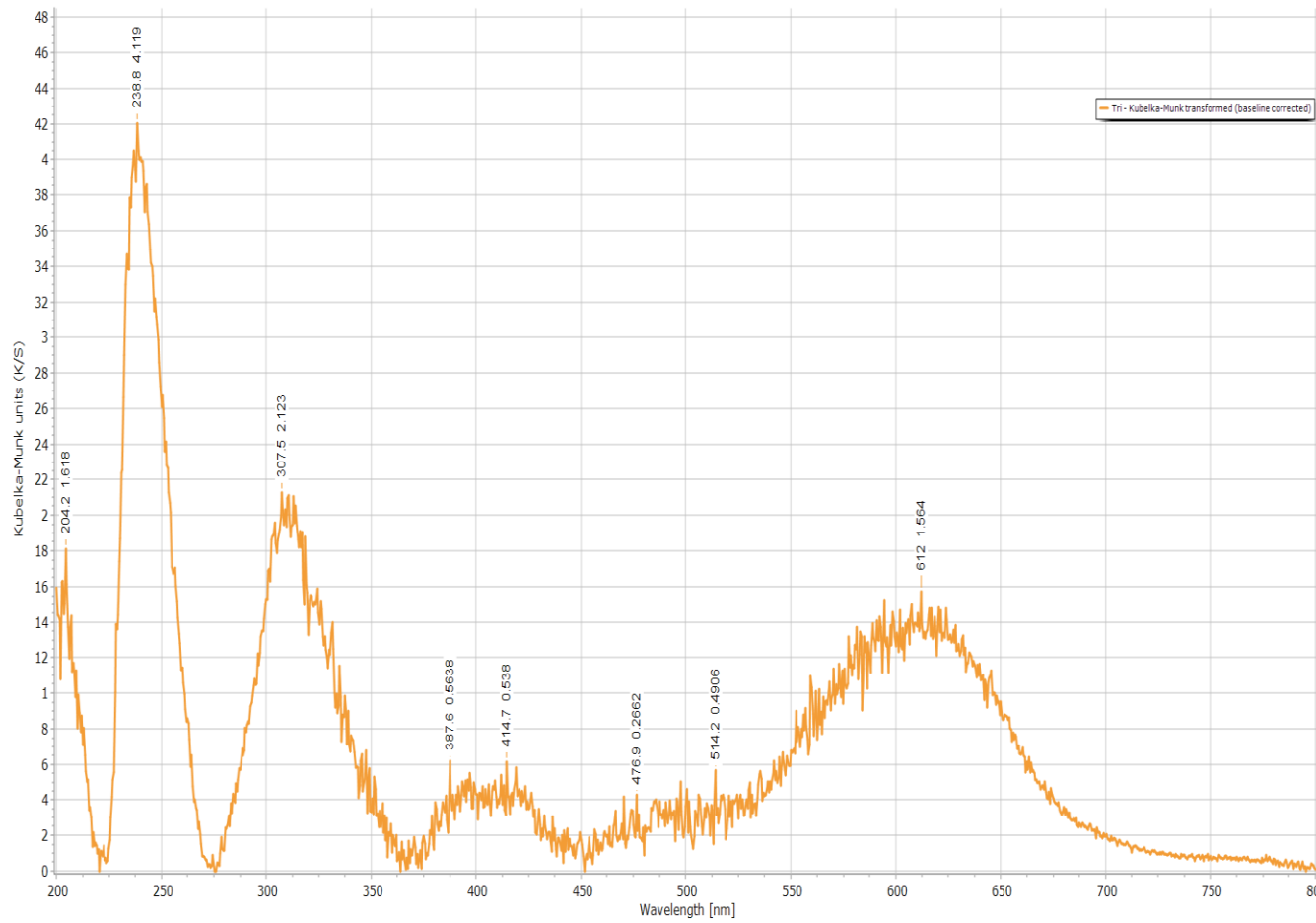
Σχήμα 71 Το φάσμα DRS της ένωσης 1: Οι κύριες κορυφές που χρίζουν αξιολόγησης είναι: α) Η κορυφή με $\lambda_{max} = 310,5 \text{ nm}$, και η β) $\lambda_{max} =$ από 400 μέχρι 600 nm

Ένωση 2:



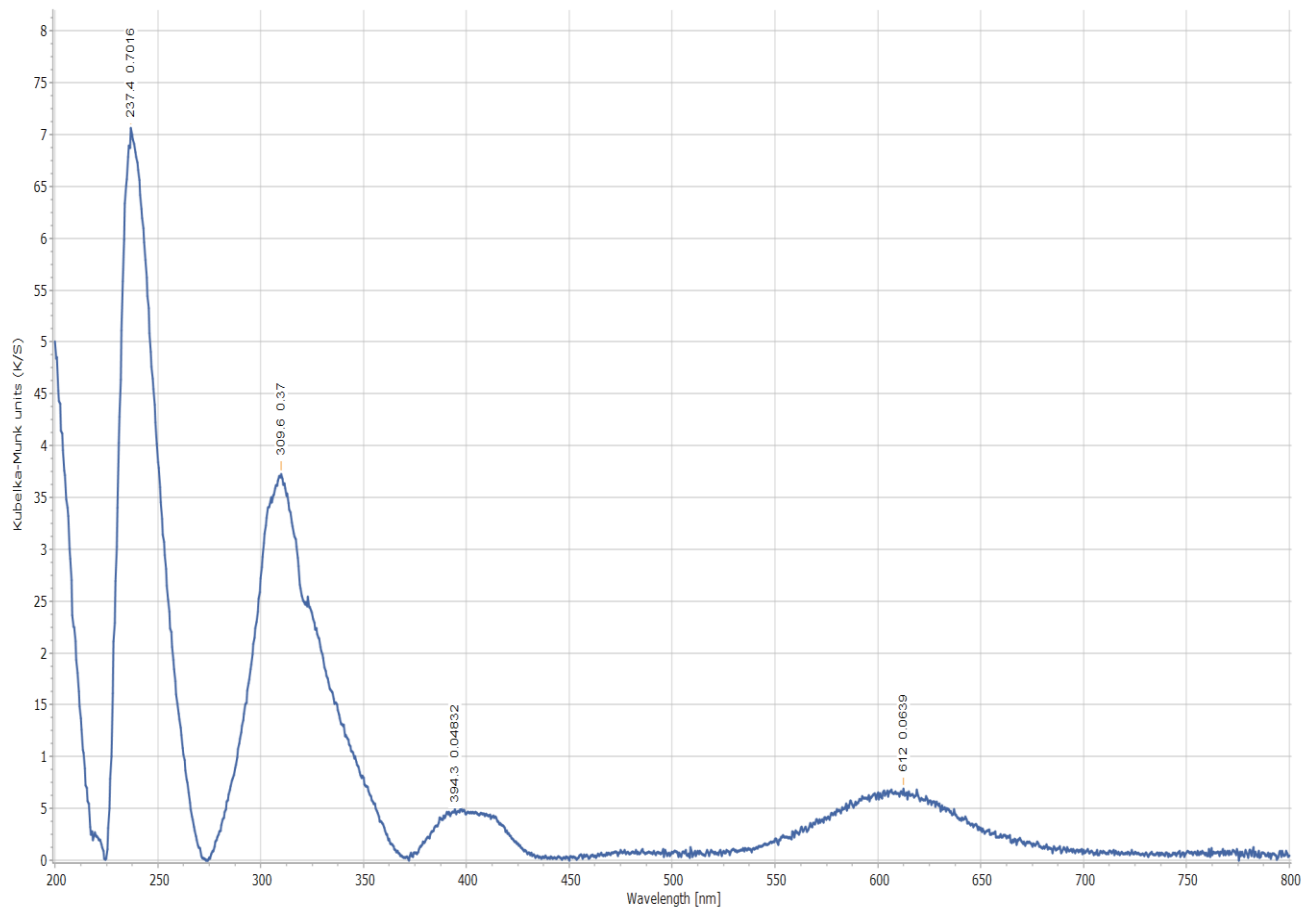
Σχήμα 72 Το φάσμα DRS της ένωσης 2: Οι κύριες κορυφές που χρίζουν αξιολόγησης είναι: α) Η κορυφή με $\lambda_{\text{max}} = 310,1 \text{ nm}$, β) $\lambda_{\text{max}} = 389,1 \text{ nm}$ γ) $\lambda_{\text{max}} = 478,8 \text{ nm}$ και δ) $\lambda_{\text{max}} = 585,2 \text{ nm}$

Ένωση 3:



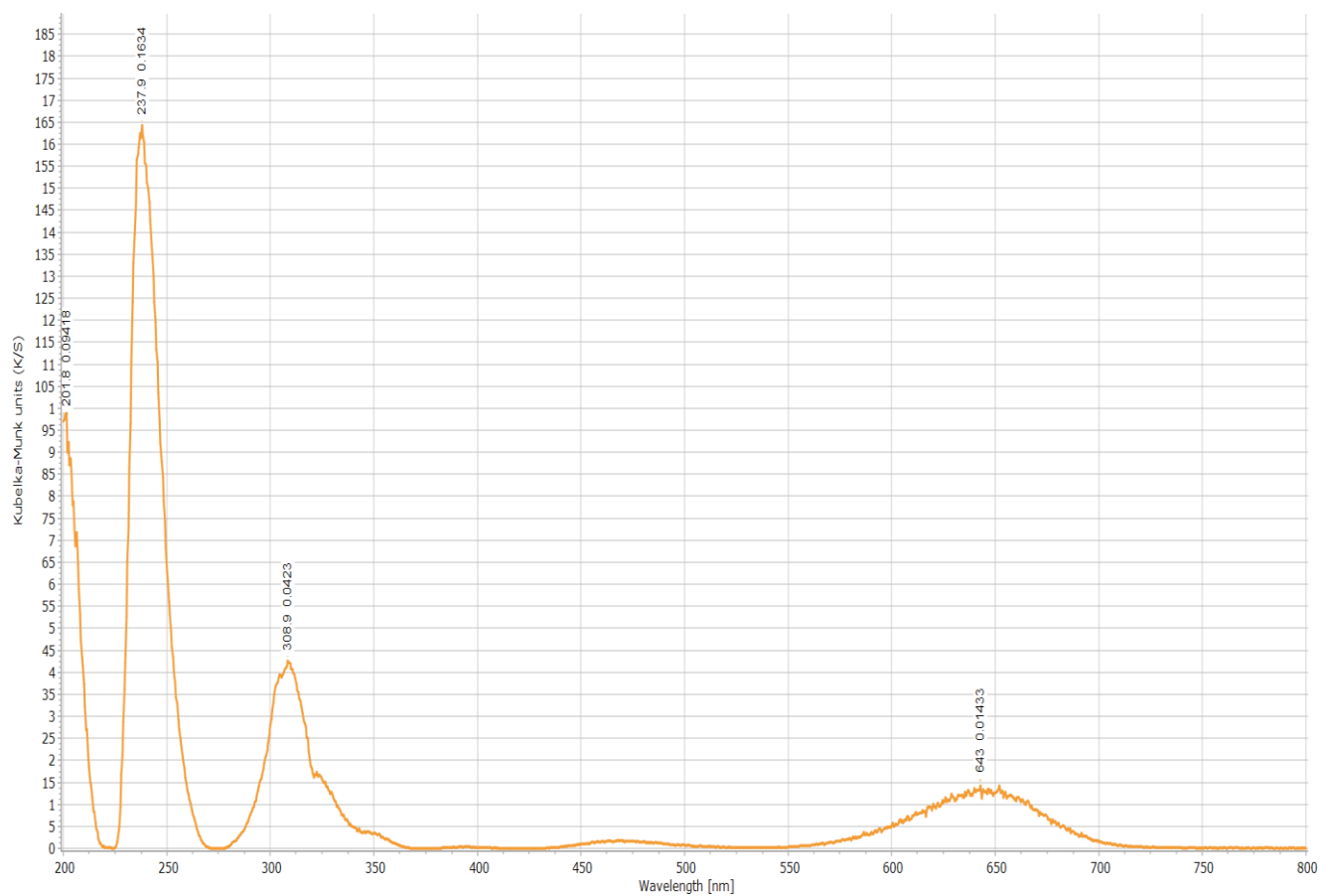
Σχήμα 73 Το φάσμα Km DRS της ένωσης 3: Οι κύριες κορυφές που χρίζουν αξιολόγησης είναι:
 α) Η κορυφή με $\lambda_{\text{max}} = 307,5 \text{ nm}$, β) $\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ nm}$ γ) $\lambda_{\text{max}} = 612$

Ένωση 4:



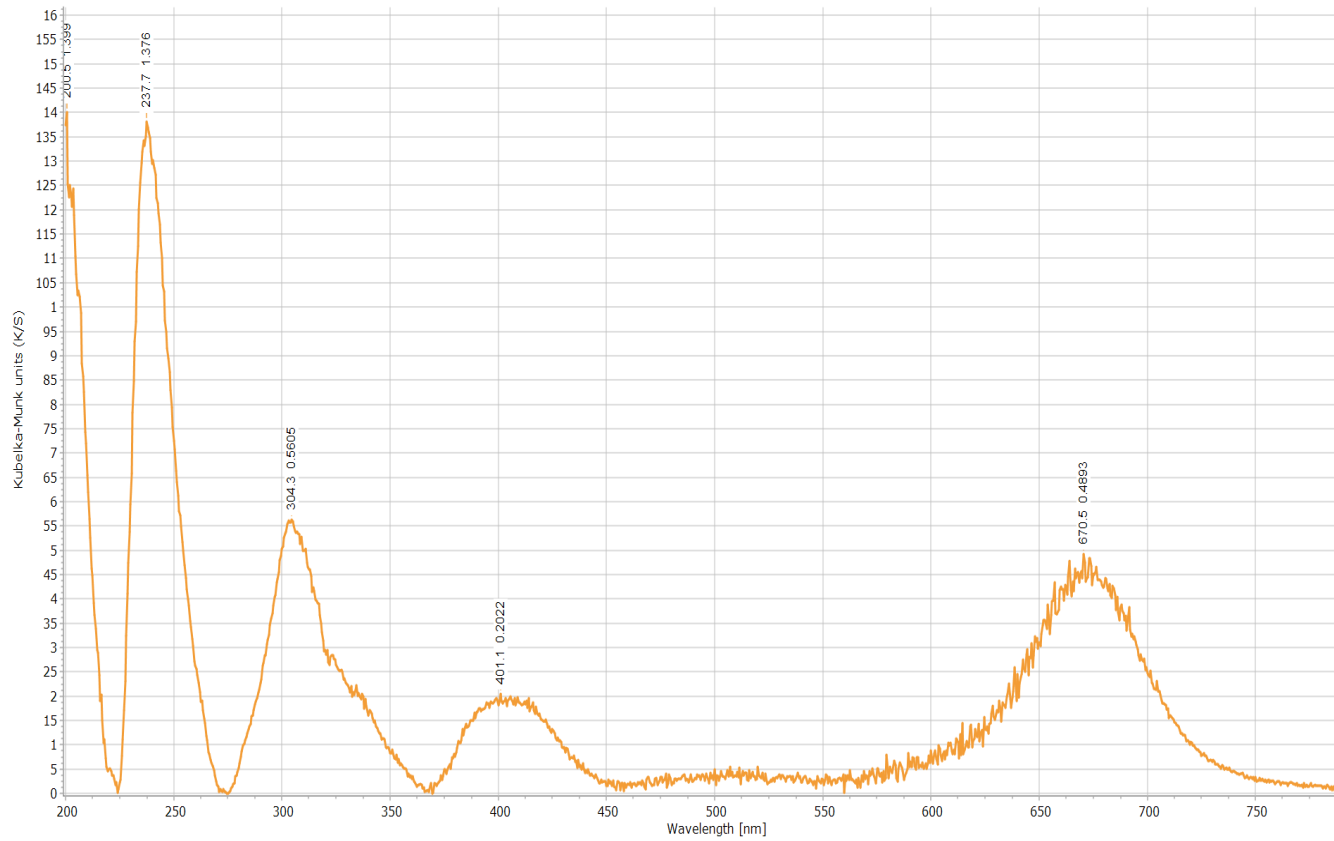
Σχήμα 74 Το φάσμα Km DRS της ένωσης 4: Οι κύριες κορυφές που χρίζουν αξιολόγησης είναι:
α) Η κορυφή με $\lambda_{\text{max}} = 309,6 \text{ nm}$, β) $\lambda_{\text{max}} = 394,3 \text{ nm}$ γ) $\lambda_{\text{max}} = 612$

Ένωση 5:



Σχήμα 75 Το φάσμα K-M DRS της ένωσης 5: Οι κύριες κορυφές που χρίζουν αξιολόγησης είναι:
α) Η κορυφή με $\lambda_{\text{max}} = 308,9 \text{ nm}$, και β) $\lambda_{\text{max}} = 643 \text{ nm}$

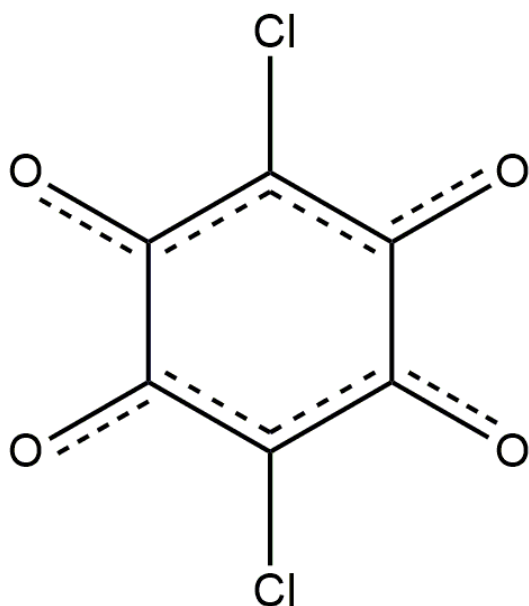
Ένωση 6:



Σχήμα 76: Το φάσμα Km DRS της ένωσης 6: Οι κύριες κορυφές που χρίζουν αξιολόγησης είναι:
α) Η κορυφή με $\lambda_{max} = 304,3 \text{ nm}$, β) $\lambda_{max} = 401,1$ και γ) $\lambda_{max} = 670,5 \text{ nm}$

Από τη σύγκριση λοιπόν των φασμάτων DRS, σε συνδυασμό με τις δομές των ενώσεων, υποδεικνύεται εμπειρικά ότι οι 2 κορυφές με $\lambda_{\max}$ από 307 έως 310 περίπου nm, καθώς και οι Κορυφές με $\lambda_{\max}$ από 585 έως 670 περίπου nm, που εμφανίζονται σε κάθε φάσμα, δεν έχουν να κάνουν με την αρωματικότητα της οργανικής βάσης, αφού εμφανίζονται και στο φάσμα της ένωσης 5, που εμπεριέχει τη μη-αρωματική βάση dabcoH. Επομένως, μπορούμε να υποθέσουμε ότι οι κορυφές που εμφανίζονται σε $\lambda_{\max}$ μεταξύ των κορυφών αυτών, είτε έχουν να κάνουν με την αλληλεπίδραση του ατόμου αζώτου με το π συζυγιακό νέφος της αντίστοιχης βάσης ή με τα φαινόμενα τύπου θυμωνιάς που αναπτύσσονται μεταξύ των υπόλοιπων συγκρυστάλλων.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, Πέρα από τις κορυφές υψηλότερης ενέργειας, που όπως αναφέρθηκε, κατά πάσα πιθανότητα αντιστοιχούν σε ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις τύπου $n \rightarrow \sigma^*$, Οι κορυφές με $\lambda_{\max}$ από 300 έως 310 περίπου nm, όπως και οι κορυφές χαμηλότερης ενέργειας (εώς 525 περίπου φαίνεται να αντιστοιχούν σε ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις τύπου $\pi \rightarrow \pi^*$ οι οποίες, μπορούν να οφείλονται στον απεντοπισμό του ηλεκτρονιακού νέφους του χλωρανιλικού οξέος προς τη μεριά που βρίσκονται τα άτομα οξυγόνου (σχήμα 77) ενώ οι Κορυφές με $\lambda_{\max}$ από 585 έως 670 περίπου nm, φαίνεται να αντιστοιχούν σε φαινόμενα $n \rightarrow \pi^*$.



Σχήμα 77: Αναπαράσταση του απεντοπισμού του φορτίου προς την πλευρά των ατόμων οξυγόνου.

Ενδεικτικές θεωρητικές μελέτες που έγιναν για την ένωση 6, στο λογισμικό Gaussian, υπέδειξαν ότι οι ενεργειακές μεταπτώσεις του χλωρανιλικού οξέος [HOMO – LUMO, HOMO – (LUMO+1), (HOMO – 1) – LUMO] αναμένονται να εμφανίζονται στο φάσμα UV-DRS της εν λόγω ένωσης στα **368 nm, 313 nm και 301 nm**. Πράγματι, στο φάσμα της ένωσης 6, φαίνεται να εντοπίζονται αυτές οι μεταπτώσεις σε μία ευρεία κορυφή με **$\lambda_{\max}$ = 304,3 nm**, γεγονός που υποδεικνύει ότι είναι πιθανό και στις υπόλοιπες ενώσεις να παρατηρείται παρόμοιο μοτίβο.

Παρατηρούμε επίσης, ότι η μόνη κορυφή που φαίνεται να μετατοπίζεται είναι η αντίστοιχη κορυφή χαμηλότερης ενέργειας κάθε ένωσης. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρούμε τάση για αύξηση του $\lambda_{\max}$ της, πηγαίνοντας από την ένωση 1 προς την ένωση 6. Επίσης παρατηρούνται και διαφορές στην ένταση της ίδιας κορυφής. Ο λόγος της μετατόπισης προς χαμηλότερη ενέργεια (red shift) αυτής, όσο και οι αυξομειώσεις της έντασης, μπορούν να έχουν να κάνουν με τα δομικά χαρακτηριστικά της εκάστοτε ένωσης (λ.χ τρόπος που αλληλεπιδρούν οι δακτύλιοι των ενώσεων στο χώρο) όπως και από τη φύση της ίδιας της ένωσης (χρωμοφόρες ομάδες κ.ο.κ.)

Συμπεράσματα

Κατά την πορεία εκπόνησης της παρούσας εργαστηριακής και θεωρητικής έρευνας, ήρθαν στην επιφάνεια περισσότερα ερωτήματα από αυτά που τέθηκαν αρχικά, όπως άλλωστε είναι αναμενόμενο κατά την έρευνα σε μία θετική επιστήμη. Κάθε νέο ερώτημα, γεννούσε την ανάγκη για μία απάντηση, με κάθε απάντηση να γεννά με τη σειρά της καινούρια ερωτήματα τα οποία έπρεπε να απαντηθούν. Με το πέρας λοιπόν της μεταπτυχιακής αυτής διατριβής, και τον περιορισμένο χρόνο για ένα τόσο ευρύ κι ενδιαφέρον θέμα όπως οι **διαμοριακές αλληλεπιδράσεις** των συγκρυστάλλων ενός τόσο πολυμελετημένου από πολλές σκοπιές μορίου όπως το **χλωρανιλικό οξύ** μπορούμε να εξάγουμε τα εξής:

Παρασκευάστηκαν υπο μορφή μονοκρυστάλλων, μία σειρά συγκρυστάλλων του χλωρανιλικού οξέος με διάφορες αζωτούχες οργανικές βάσεις.

Η πρώτη μας διαπίστωση ήταν ότι σε όλες τις περιπτώσεις σχηματίζονται πολυμερείς αλυσίδες της μορφής $\text{BAΣH} - \text{Χλωρανιλικό ανιόν} - \text{BAΣH}$ οι οποίες συντάσσονται στο χώρο μέσω ισχυρών δεσμών υδρογόνου, αλλά και μη συμβατικών δεσμών υδρογόνου. Οι αλυσίδες αυτές, βαίνουν στις δύο διαστάσεις, σχηματίζοντας φύλλα (2D Πλεγμα) κυρίως μέσω **μη συμβατικών** δεσμών υδρογόνου της μορφής $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ με αρωματικά ή και αλειφατικά άτομα άνθρακα αλλά και των ασθενέστερων $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$. Τα σχηματιζόμενα φύλλα, βαίνουν στις 3 διαστάσεις μέσω συμβατικών και μη συμβατικών δεσμών υδρογόνου καθώς και έντονων αλληλεπιδράσεων τύπου θυμωνιάς, με ιδιαίτερο σημαντικό ρόλο να υιοθετούν τα συγκρυσταλλωμένα μόρια διαλυτών, όπου αυτά υπάρχουν τόσο στην 2D, όσο και στην 3D δομή τους. Η Δεύτερη συνειδητοποίηση, αποτελεί το γεγονός ότι όλα τα συστήματα συγκρυστάλλων που απομονώθηκαν, εμφανίζουν φαινόμενα **διαμοριακής μεταφοράς πρωτονίου** στη διεύθυνση σχηματιζόμενων δεσμών υδρογόνου, αλλά και οι ισχυρές ενδείξεις ότι τα περισσότερα συστήματα που απομονώθηκαν εμφανίζουν φαινόμενα **μεταφοράς φορτίου** με δέκτη το χλωρανιλικό ανιόν και δότη την εκάστοτε οργανική αζωτούχο Βάση. Η Τρίτη διαπίστωση ήταν ότι τα συστήματα συγκρυστάλλων που μελετήθηκαν, διέπονται από ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες δομές, οι οποίες μπορούν ακόμη και

να εμφανίσουν «κενούς» χώρους ή κανάλια, όπως φάνηκε για την **ένωση 2**. Οι δομές αυτές, θεωρητικά μπορούν να τροποποιηθούν, τροποποιώντας τις οργανικές βάσεις ή ακόμη και να προβλεφθούν με βάση την εμπειρία και τις πιθανές αλληλεπιδράσεις, γεγονός που μας κεντρίζει το ενδιαφέρον για περεταίρω έρευνα και σχεδιασμό πάνω στο αντικείμενο.

2. Αναφορές

1. Ratajczak, H., *Charge-transfer properties of the hydrogen bond. I. Theory of the enhancement of dipole moment of hydrogen-bonded systems*. The Journal of Physical Chemistry, 1972. **76**(21): p. 3000-3004.
2. Desiraju, G.R. and T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology*. 2001: Oxford University Press.
3. Cotton, F.A., et al., *The crystal packing of bis (2, 2'-dipyridylamido) cobalt (ii), Co (dpa) 2, is stabilized by C-H... N bonds: are there any real precedents?* Chemical Communications, 1997(17): p. 1673-1674.
4. Steiner, T., *Unrolling the hydrogen bond properties of C-H... O interactions*. Chemical Communications, 1997(8): p. 727-734.
5. Allerhand, A. and P. Von Rague Schleyer, *A survey of CH groups as proton donors in hydrogen bonding*. Journal of the American Chemical Society, 1963. **85**(12): p. 1715-1723.
6. Sutor, D.J., 204. *Evidence for the existence of C-H... O hydrogen bonds in crystals*. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1963: p. 1105-1110.
7. Nishio, M., *The CH/ π hydrogen bond in chemistry. Conformation, supramolecules, optical resolution and interactions involving carbohydrates*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. **13**(31): p. 13873-13900.
8. Patrick, C. and G. Prosser, *A molecular complex of benzene and hexafluorobenzene*. Nature, 1960. **187**(4742): p. 1021-1021.
9. Hunter, C.A., et al., *Aromatic interactions*. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 2001(5): p. 651-669.
10. Zhuang, W.-R., et al., *Applications of π - π stacking interactions in the design of drug-delivery systems*. Journal of controlled release, 2019. **294**: p. 311-326.
11. Prins, L.J., D.N. Reinhoudt, and P. Timmerman, *Noncovalent synthesis using hydrogen bonding*. Angewandte Chemie International Edition, 2001. **40**(13): p. 2382-2426.
12. Lehn, J.-M., *Nobel lecture 1987*. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1988. **27**: p. 90.
13. Desiraju, G.R., *Supramolecular synthons in crystal engineering—a new organic synthesis*. Angewandte Chemie International Edition in English, 1995. **34**(21): p. 2311-2327.
14. MacDonald, J.C. and G.M. Whitesides, *Solid-State Structures of Hydrogen-Bonded Tapes Based on Cyclic Secondary Diamides*. Chemical Reviews, 1994. **94**(8): p. 2383-2420.
15. Corey, E.J., *General methods for the construction of complex molecules*. Pure and Applied chemistry, 1967. **14**(1): p. 19-38.
16. Ludwig, R., *Hydrogen-Transfer Reactions*. Edited by JT Hynes, JP Klinman, H.-H. Limbach and RL Schowen. ChemPhysChem, 2007. **8**(17): p. 2539-2539.
17. Horiuchi, S., et al., *Ferroelectricity near room temperature in co-crystals of nonpolar organic molecules*. Nature Materials, 2005. **4**(2): p. 163-166.
18. Mahrous, M., et al., *Use of p-chloranilic acid for the colorimetric determination of some antimalarials*. Talanta, 1986. **33**(2): p. 185-186.
19. Elsayed, M.A.-H. and S.P. Agarwal, *Spectrophotometric determination of atropine, pilocarpine and strychnine with chloranilic acid*. Talanta, 1982. **29**(6): p. 535-537.

20. BASAVAIAH, K. and V. Charan, *The use of chloranilic acid for the spectrophotometric determination of three antihistamines*. Turkish Journal of Chemistry, 2002. **26**(5): p. 653-662.
21. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*. Physical review letters, 1996. **77**(18): p. 3865.
22. King-Smith, R. and D. Vanderbilt, *Theory of polarization of crystalline solids*. Physical Review B, 1993. **47**(3): p. 1651.
23. Ishida, H. and S. Kashino, *Crystal structure of lutidinium chloranilates*. Zeitschrift fur Naturforschung-Section A Journal of Physical Sciences, 2002. **57**(9-10): p. 829-836.
24. Schmidtman, M., et al., *Towards proton transfer in hydrogen bonded molecular complexes: joint experimental and theoretical modelling and an energy scale for polymorphism*. CrystEngComm, 2007. **9**(9): p. 743-745.
25. Mayerle, J., J. Torrance, and J. Crowley, *Mixed-stack complexes of tetrathiafulvalene. The structures of the charge-transfer complexes of TTF with chloranil and fluoranil*. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1979. **35**(12): p. 2988-2995.
26. Heo, D.N., et al., *Scale-Up Production of Theranostic Nanoparticles*, in *Cancer Theranostics*. 2014, Elsevier. p. 457-470.
27. Holbrook, J.A. and R. Hummel, *A "Differential Reflectometer" for Measurements of Small Differences in Reflectivity*. Review of Scientific Instruments, 1973. **44**(4): p. 463-466.
28. Hummel, R. and T. Dubroca, *Differential reflectance spectroscopy in analysis of surfaces*. Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation, 2006: p. 1-25.
29. Hummel, R., D. Dove, and J.A. Holbrook, *Optical Reflectivity Measurements on Alloys by Compositional Modulation*. Physical Review Letters, 1970. **25**(5): p. 290.
30. Bragg, W.H. and W.L. Bragg, *The reflection of X-rays by crystals*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1913. **88**(605): p. 428-438.
31. Ewald, P., *Zur theorie der interferenzen der röntgenstrahlen in kristallen*. Physikalische Zeitschrift, 1913. **14**(11): p. 465.
32. Duong, V.T., *On the crystallization of pharmaceutical semicrystalline dispersions*. 2018.
33. J. Chambers, in: S. Patai (Ed.), *Chemistry of Quinoid Compounds: Part I*, Wiley, New York, 1974.