

# Istraživanje prirode $\pi$ -interakcija nearomatskih sustava metodama elektronske gustoće i kristalografije pri ekstremnim uvjetima

---

Milašinović, Valentina

Doctoral thesis / Disertacija

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:014854>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-18**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Valentina Milašinović

**ISTRAŽIVANJE PRIRODE  $\pi$ -INTERAKCIJA  
NEAROMATSKIH SUSTAVA METODAMA  
ELEKTRONSKE GUSTOĆE I KRISTALOGRAFIJE PRI  
EKSTREMNIM UVJETIMA**

DOKTORSKI RAD

Mentor:  
dr. sc. Krešimir Molčanov

Zagreb, 2021.



University of Zagreb  
FACULTY OF SCIENCE

Valentina Milašinović

**STUDY OF THE NATURE OF  $\pi$ -INTERACTIONS  
BETWEEN NON-AROMATIC SYSTEMS BY X-RAY  
CHARGE DENSITY AND CRYSTALLOGRAPHY  
UNDER EXTREME CONDITIONS**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor:  
Dr. Krešimir Molčanov

Zagreb, 2021

*Od sveg srca se zahvaljujem svom mentoru dr. sc. Krešimiru Molčanovu na izboru teme, stručnom vodstvu, svom prenesenom znanju, korisnim savjetima i velikoj pomoći tijekom pisanja ove disertacije. Krešo, hvala na pristupačnosti, susretljivosti i podršci.*

*Hvala dr. sc. Biserki Kojić-Prodić na nesebičnoj pomoći tijekom cijelog boravka na Ruđeru te u izradi disertacije. Hvala puno na prenesenom znanju, savjetima, podršci i razgovorima.*

*Hvala svim kolegama Laboratorija za kemijsku i biološku kristalografiju na ugodnoj, zabavnoj i poticajnoj radnoj atmosferi.*

*Hvala članicama komisije, prof. Marijani Đaković, dr. sc. Marijani Jurić i dr. sc. Jasminki Popović na trudu, vremenu, savjetima i pregledu disertacije.*

*Hvala dr. sc. Christianu Jelschu i Vedranu Vukoviću sa Sveučilišta Lorraine (Nancy, Francuska) na snimanjima elektronske gustoće, te pomoći oko utočnjavanja i obrade podataka.*

*Hvala prof. Eleni V. Boldirevoj, Nikiti E. Bogdanovu i Borisu A. Zaharovu s Boreskovog Instituta za katalizu (Novosibirsk, Rusija) za mjerenja pri visokom tlaku.*

*Hvala prof. Višnji Vrdoljak što nam je ustupila na korištenje difraktometar na PMF-u za snimanje elektronske gustoće.*

*Hvala prof. Vladimiru Stilinoviću na svim pripremljenim uzorcima jodidnih soli.*

*Hvala Hrvatskoj zakladi za znanost što je omogućila financiranje ove disertacije.*

*Hvala svim kolegama doktorandima, a posebno Nataliji, Sanji, Lidiji, Saši i Anti, što su mi olakšali i uljepšali razdoblje izrade disertacije.*

*I na kraju posebno se zahvaljujem Dariju, svojim roditeljima, sestrama, prijateljicama Jeleni i Aniti, te ostalim prijateljima i obitelji na velikoj potpori i razumijevanju tijekom izrade disertacije.*

# Sadržaj

SAŽETAK .....	VI
ABSTRACT .....	VII
§ 1. UVOD .....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED .....	4
2.1. $\pi$ -Interakcije aromatskih prstenova .....	4
2.2. $\pi$ -Interakcije planarnih nezasićenih sustava – nearomatskih prstenova .....	7
2.2.1. Multicentrične dvoelektronske veze .....	8
2.2.2. Interakcije anion- $\pi$ .....	14
2.2.3. Interakcije $n \rightarrow \pi^*$ .....	16
2.3. Elektronska gustoća (gustoća naboja).....	18
2.3.1. Model neovisnog atoma .....	19
2.3.2. Multipolarni model .....	20
2.3.3. Određivanje elektronske gustoće metodom prenošenja multipola.....	22
2.3.4. Rezidualna gustoća .....	23
2.3.5. Statička deformacijska gustoća.....	24
2.3.6. Elektrostatski potencijal.....	25
2.3.7. Kvantna teorija atoma u molekulama .....	26
2.3.8. Topološka analiza elektronske gustoće .....	26
2.4. Rendgenska difrakcija pri visokom tlaku.....	31
2.4.1. Dijamantna ćelija.....	31
2.4.2. Kalibracija tlaka .....	33
2.4.3. Korekcija podataka i rješavanje strukture.....	34
2.4.4. Strukturne promjene u krutom stanju.....	34
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	36
3.1. Materijali .....	36
3.2. Priprava istraživanih spojeva .....	36
3.2.1. Priprava <i>N-Me-4-CNpy</i> · <i>DDQ</i> (1) .....	37
3.2.2. Priprava <i>4-damp-Cl<sub>4</sub>Q</i> (2) .....	38
3.2.3. Priprava <i>N-Mepy</i> · <i>Br<sub>4</sub>Q</i> (3).....	38
3.2.4. Priprava ( <i>N-Me-3-Clpy-I</i> ) <sub>2</sub> · <i>Br<sub>4</sub>Q</i> (4).....	38
3.3. Instrumentne metode.....	39

3.3.1. Strukturna karakterizacija .....	39
3.3.2. Temperaturno ovisna rendgenska difrakcija u monokristalu .....	40
3.3.3. Rendgenska difrakcija u monokristalu pri visokom tlaku .....	41
3.3.4. Određivanje elektronske gustoće rendgenskom difrakcijom.....	41
3.3.5. Određivanje elektronske gustoće metodom prenošenja multipola.....	43
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>45</b>
<b>4.1. Odlike pakiranja soli semikinonskih radikala .....</b>	<b>45</b>
<b>4.2. Multicentrična dvoelektronska veza u dimeru 5,6-diklor-2,3-dicijanosemikinonskih radikala .....</b>	<b>48</b>
4.2.1. Elektronska gustoća u dimeru radikala .....	48
4.2.2. Ponašanje veze $mc/2e$ u dimeru radikala u ovisnosti o temperaturi.....	54
4.2.3. Ponašanje veze $mc/2e$ u dimeru radikala u ovisnosti o visokom tlaku .....	56
<b>4.3. Multicentrična dvoelektronska veza u trimeru tetraklorsemikinonskih radikala.....</b>	<b>60</b>
4.3.1. Elektronska gustoća u trimeru radikala.....	60
4.3.2. Ponašanje veze $mc/2e$ u trimeru radikala u ovisnosti o temperaturi.....	67
4.3.3. Ponašanje veze $mc/2e$ u trimeru radikala u ovisnosti o visokom tlaku.....	69
<b>4.4. Multicentrična dvoelektronska veza u stupcima ekvidistantnih tetrabromsemikinonskih radikala .....</b>	<b>73</b>
4.4.1. Elektronska gustoća u stupcima ekvidistantnih radikala .....	73
4.4.2. Ponašanje veze $mc/2e$ u stupcima ekvidistantnih radikala u ovisnosti o temperaturi .....	78
<b>4.5. Kratki kontakt <math>I^- \cdots</math>kinon .....</b>	<b>80</b>
4.5.1. Odlike pakiranja kokristala tetrabromkinona i jodidne soli s 3-klor-N-metilpiridinijevim kationom s kratkim udaljenostima $I^- \cdots$ kinon .....	80
4.5.2. Ponašanje kratkog kontakta $I^- \cdots$ kinon u ovisnosti o temperaturi.....	82
4.5.3. Elektronska gustoća kratkog kontakta $I^- \cdots$ kinon .....	84
<b>4.6. Usporedba elektronske gustoće u nearomatskim prstenovima.....</b>	<b>89</b>
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>91</b>
<b>§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA .....</b>	<b>95</b>
<b>§ 7. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>97</b>
<b>§ 8. DODATAK .....</b>	<b>XIII</b>
<b>§ 9. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>XXVI</b>



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Doktorska disertacija

## SAŽETAK

### ISTRAŽIVANJE PRIRODE $\pi$ -INTERAKCIJA NEAROMATSKIH SUSTAVA METODAMA ELEKTRONSKE GUSTOĆE I KRISTALOGRAFIJE PRI EKSTREMNIM UVJETIMA

Valentina Milašinović

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

Glavni cilj doktorske disertacije je detaljno istražiti prirodu  $\pi$ -interakcija nearomatskih prstenova kombinacijom naprednih difrakcijskih metoda. Vrste  $\pi$ -interakcija objašnjene i opisane u ovome radu su multicentrične veze s djelomičnim kovalentnim karakterom između semikinonskih radikala (*palačinka-veze*), te interakcija anion- $\pi$  između kinoidnih prstenova i jodidnih aniona. Priroda  $\pi$ -interakcija nearomatskih prstenova istražena je određivanjem eksperimentalne elektronske gustoće rendgenskom difrakcijom u monokristalu i elektronske gustoće metodom prenošenja multipola, zatim kombinacijom temperaturno ovisne rendgenske difrakcije i rendgenske difrakcije pri visokom tlaku. Analizom elektronske gustoće u tri proučavana semikinonska sustava dokazana je prisutnost multicentrične veze s djelomičnim kovalentnim karakterom, a kontakt jodid $\cdots$ kinon je utvrđen kao elektrostatska interakcija. Visoka temperatura utjecala je na rast parametra jedinične ćelije i udaljenosti među ravninama prstenova, odnosno udaljenosti jodid $\cdots$ kinon. Visoki tlak povećao je kovalentni karakter multicentričnih veza u oba proučavana sustava te uzrokovao fazne pretvorbe.

Disertacija obuhvaća 160 stranica, 79 slika, 42 tablice, 199 literaturnih navoda; izvornik je na hrvatskom jeziku.

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: elektronska gustoća /  $\pi$ -interakcije / kristalografija / multicentrične veze / nearomatski sustavi / visoki tlak

Mentor: dr. sc. Krešimir Molčanov, viši znanstveni suradnik

Rad prihvaćen: 7. travnja 2021.

Ocjenitelji: 1. izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković  
2. dr. sc. Marijana Jurić, v. zn. sur.  
3. dr. sc. Jasminka Popović, v. zn. sur.



University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Doctoral Thesis

## ABSTRACT

### STUDY OF THE NATURE OF $\pi$ -INTERACTIONS BETWEEN NON-AROMATIC SYSTEMS BY X-RAY CHARGE DENSITY AND CRYSTALLOGRAPHY UNDER EXTREME CONDITIONS

Valentina Milašinović

Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, HR-10000 Zagreb, Croatia

The main goal of the Ph.D. thesis is detailed study of the nature of  $\pi$ -interactions of the non-aromatic rings by a combination of advanced diffraction methods.  $\pi$ -Interactions explained and described in this work are partially covalent multicentric bond between semiquinone radicals (*pancake bonds*) and an anion– $\pi$  interaction between quinone rings and iodide anions. The nature of  $\pi$ -interactions of the non-aromatic systems was investigated by experimental X-ray charge density, X-ray charge density by transferrable aspherical atom model, and high-pressure and variable-temperature single-crystal X-ray diffraction. Charge density analyses were revealed existence of partially covalent multicentric bond in all of three studied semiquinoid systems. Iodide···quinone contact was defined as an electrostatic interaction. The unit-cell parameters, distances between ring planes and iodide···quinone distances were increased with increasing temperature. The covalent component of the multicentric interaction of two studied systems was increased with high pressure and the phase transitions were caused.

Thesis includes 160 pages, 79 figures, 42 tables, 199 references; original in Croatian.

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: charge density / crystallography / high pressure /  $\pi$ -interactions / multicentric bonding / non-aromatic rings

Supervisor: Dr. Krešimir Molčanov, Senior Research Associate

Thesis accepted: April 7<sup>th</sup> 2021

Reviewers: Dr. Marijana Đaković, Associate Professor  
Dr. Marijana Jurić, Senior Research Associate  
Dr. Jasminka Popović, Senior Research Associate



## § 1. UVOD

$\pi$ -Interakcije su dobro poznate interakcije aromatskih sustava, detaljno istraživane i opisane u udžbenicima i knjigama supramolekulske kemije.<sup>1,2</sup> Smatraju se slabim interakcijama koje se javljaju između aromatskih prstenova ( $E \leq 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), te mogu imati značajnu ulogu (ako nema jačih interakcija, poput vodikovih veza) u kristalnom pakiranju aromatskih spojeva i svojstvima funkcionalnih materijala.<sup>1-6</sup> Prisutne su u strukturi dvostruke uzvojnice DNK-a<sup>5</sup>, sudjeluju u molekulskom prepoznavanju bioloških sustava<sup>6-8</sup> te se mogu koristiti u dizajniranju katalizatora.<sup>9</sup>

Do nedavno su se istraživanja  $\pi$ -interakcija provodila samo na aromatskim spojevima; međutim, sve više je dokaza da aromatičnost nije potrebna za stvaranje  $\pi$ -interakcija. Nearomatski prstenovi (ne zadovoljavaju Hückelovo pravilo o  $(4n+2)\pi$  ili  $(4n)\pi$  elektrona) također tvore  $\pi$ -interakcije, i njihova geometrija bitno se razlikuje od geometrije aromatskih  $\pi$ -interakcija. Primjeri planarnih nezasićenih sustava – nearomatskih prstenova, koji tvore  $\pi$ -interakcije su: kinoni, različiti planarni radikali (uključujući semikinone i tetracijanoetilen) i metal-kelatni prsteni. Nedavna računalna istraživanja pokazala su da  $\pi$ -interakcije nearomatskih prstenova mogu biti jače nego između aromatskih prstenova.<sup>10,11</sup> Najslabije interakcije uključuju potpuno delokalizirane  $\pi$ -sustave (aromatske), dok su između prstenova s malo ili nimalo elektronske delokalizacije (kinoidni sustavi) znatno jače.<sup>4</sup> Budući da se  $\pi$ -interakcije ne javljaju samo među aromatskim prstenovima, nego među svim planarnim molekulama s  $\pi$ -elektronskim sustavima, potreban je općenitiji model  $\pi$ -interakcija.<sup>4</sup>

Organski magnetski i električki vodljivi materijali temelje se na organskim radikalima ili sustavima s prijenosom naboja. Organski radikali zanimljivi kao potencijalni vodiči ili molekulski magneti<sup>12-24</sup> uglavnom su planarni te imaju konjugirane  $\pi$ -elektronske sustave, kao što su: derivati tetraiafulvalena i tetraselenafulvalena,<sup>15,25-28</sup> verdazili,<sup>29</sup> fenalenili,<sup>30,31</sup> ditiiazoli,<sup>32,33</sup> bisditiiazoli,<sup>34</sup> diselenadiazoli,<sup>35</sup> ditiatetracijanopirazin<sup>36</sup> i supstituirani (semi)kinoni. Kod takvih spojeva ključnu ulogu imaju interakcije među  $\pi$ -sustavima radikala.<sup>4,16,18,19,25,37-41</sup> Kvantno-kemijska istraživanja pokazala su da neuobičajeno kratke i jake interakcije između planarnih radikala mogu imati djelomičan kovalentni karakter,<sup>42-49</sup> i takva pojava nazvana je "palačinka-veze" (eng. *pancake-bonding*, PB).<sup>48,49</sup>

Moduliranje  $\pi$ -interakcija radikala kristalnim inženjerstvom prilično je novo područje; tijekom posljednjih nekoliko godina pripremljeni su kristali bis(ditiazolilnih) radikala s različitim magnetskim svojstvima: feromagnetizmom pri niskim temperaturama,<sup>50</sup> antiferomagnetizmom,<sup>24</sup> paramagnetizmom i dijamagnetizmom.<sup>51</sup> Organski sustavi u čvrstom stanju kod kojih dolazi do magnetskih (ili spinskih) prijelaza još su uvijek rijetki,<sup>18</sup> te je većina istraživanja objavljena u posljednjih nekoliko godina.<sup>14,30,52–59</sup> Dizajn ovakvih organskih materijala ograničava slabo poznavanje  $\pi$ -interakcija, koje su odgovorne za njihova funkcionalna svojstva.

Glavni je cilj ovoga istraživanja detaljno proučiti prirodu  $\pi$ -interakcija planarnih radikala i sustava s prijenosom naboja (nearomatskih prstenova), koje imaju ključnu ulogu u funkcionalnim svojstvima planarnih radikala, kombinacijom naprednih difrakcijskih metoda. Vrste  $\pi$ -interakcija koje će se proučiti su multicentrične veze s djelomičnim kovalentnim karakterom između semikinonskih radikala (*palačinka-veze*), te interakcija anion- $\pi$  između kinoidnih prstenova i jodidnih aniona, kod koje se javlja djelomičan prijenos naboja.

Klasa spojeva pogodnih za ovakvo istraživanje su kinoni. Kinoni i semikinonski radikali su dobro poznati prenosioci elektrona, budući da se lako oksidiraju i reduciraju. Elektronska dinamika takvih sustava omogućava širok raspon redoks-reakcija i prijenosa naboja kod kratkih i dugih udaljenosti, te imaju važnu ulogu u životnim procesima. Kao modelni spojevi za ovo istraživanje izabrana su tri sustava planarnih semikinonskih radikala (sol *N*-metil-4-cijanopiridinija i 5,6-diklor-2,3-dicijanosemikinona, sol 4-dimetilamino-*N*-metilpiridinija i tetraklor-1,4-benzokinona, sol *N*-metilpiridinija i tetrabrom-1,4-benzokinona), te sustav s djelomičnim prijenosom naboja  $\Gamma^- \cdots$  kinon (kokristal tetrabrom-1,4-benzokinona i *N*-metil-3-klor-piridinijeva jodida).

Kako bi se dobio bolji uvid u elektronsku strukturu radikala koja još nije dovoljno istražena, korišteno je određivanje elektronske gustoće iz rendgenske difrakcije zajedno s kvantno-kristalografskim pristupom. Stabilnost, jačina i dinamika  $\pi$ -interakcija istražena je kristalografijom pri ekstremnim uvjetima, koristeći temperaturno ovisnu difrakciju i difrakciju pri visokom tlaku. O utjecaju visokog tlaka te niskih i visokih temperatura na multicentrične veze još nema nikakvih eksperimentalnih podataka, te će ova disertacija biti prvi rad o navedenoj temi. Pretpostavka je da porastom tlaka raste i kovalentni karakter multicentričnih veza, odnosno da se smanjuju udaljenosti među ravninama semikinonskih prstenova, što će

uzrokovati povećanje električne vodljivosti kristala. Kombinacija navedenih eksperimentalnih metoda omogućuje detaljniju sliku o ovim slabo poznatim interakcijama.

Očekivani doprinos ove disertacije su nove spoznaje o prirodi  $\pi$ -interakcija i multicentričnih dvoelektronskih veza (*palачinka-veze*) koje će se primijeniti na dizajn novih kristala s organskim radikalima s ugodljivim električnim i magnetskim svojstvima, te u konačnici u pripravi primjenjivih organskih poluvodiča. Vrsta interakcije između semikinonskih radikala definira njihova fizička svojstva i određuje strategiju kristalnog inženjerstva za razvoj novih funkcionalnih materijala. Detaljna eksperimentalna istraživanja prirode dvoelektronskih multicentričnih veza mijenjaju do sada poznate koncepte o kemijskoj vezi, te dovodi u pitanje definiciju kovalentnosti i kemijske veze.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. $\pi$ -Interakcije aromatskih prstenova

$\pi$ -Interakcije su vrsta međumolekulskih privlačnih interakcija koje se javljaju između planarnih konjugiranih  $\pi$ -elektronskih sustava i pogoduju njihovom posebnom prostornom slaganju (slika 1).



Slika 1. Prikaz slaganja aromatskih prstenova (benzena).

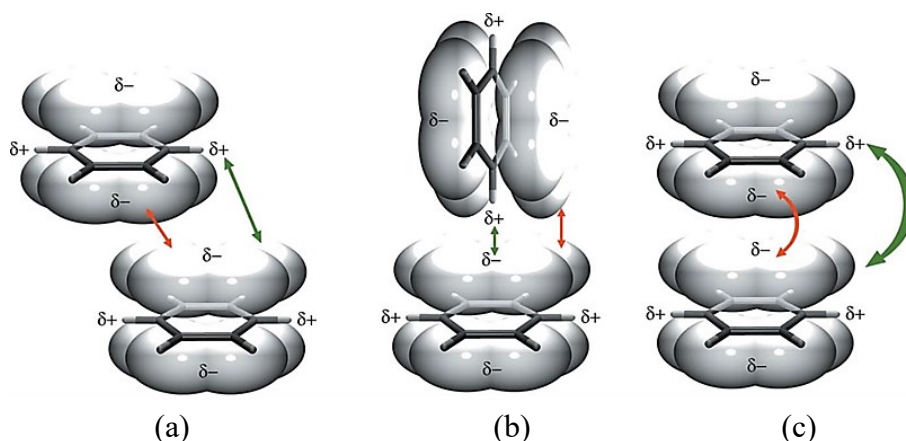
Imaju značajnu ulogu u kristalnom pakiranju aromatskih spojeva i svojstvima funkcionalnih materijala te se primjenjuju u supramolekularnoj kemiji i kristalnom inženjerstvu.<sup>1-4,60-62</sup> Dokazano je da  $\pi$ -interakcije također sudjeluju u molekularnom prepoznavanju bioloških sustava, stabiliziraju zavojnicu DNK-a, uključene su u interakcije lijekova i proteina, te pomažu vezanju hidrofobnih liganada u aktivna mjesta enzima.<sup>4-9,63-65</sup>

Na  $\pi$ -interakcije može se utjecati kemijskim modifikacijama i kristalnim inženjerstvom te vanjskim utjecajima, kako bi se potaknule postojeće ili uvele nove interakcije, što može rezultirati korisnim fizičkim i kemijskim svojstvima. Stoga su upravo te interakcije predmet intenzivnog istraživanja u znanosti materijala, posebno ugljikovih nanostrukture (fuleren, ugljikove nanocijevi i grafen).<sup>4,66</sup>

Za  $\pi$ -interakcije koriste se različiti nazivi u literaturi:  $\pi$ - $\pi$  interakcije,  $\pi$ -interakcije,  $\pi$ -slaganje, interakcije slaganja, aromatske interakcije,  $\sigma$ - $\pi$  interakcije, arilne interakcije i slično. Iako se većina autora slaže da navedeni izrazi nisu prikladni i zahtijevaju konkretnije i

detaljnije opise aromatskih sustava i interakcijskih sila, dogovor o prikladnom izrazu još nije donesen.<sup>4,67–69</sup>

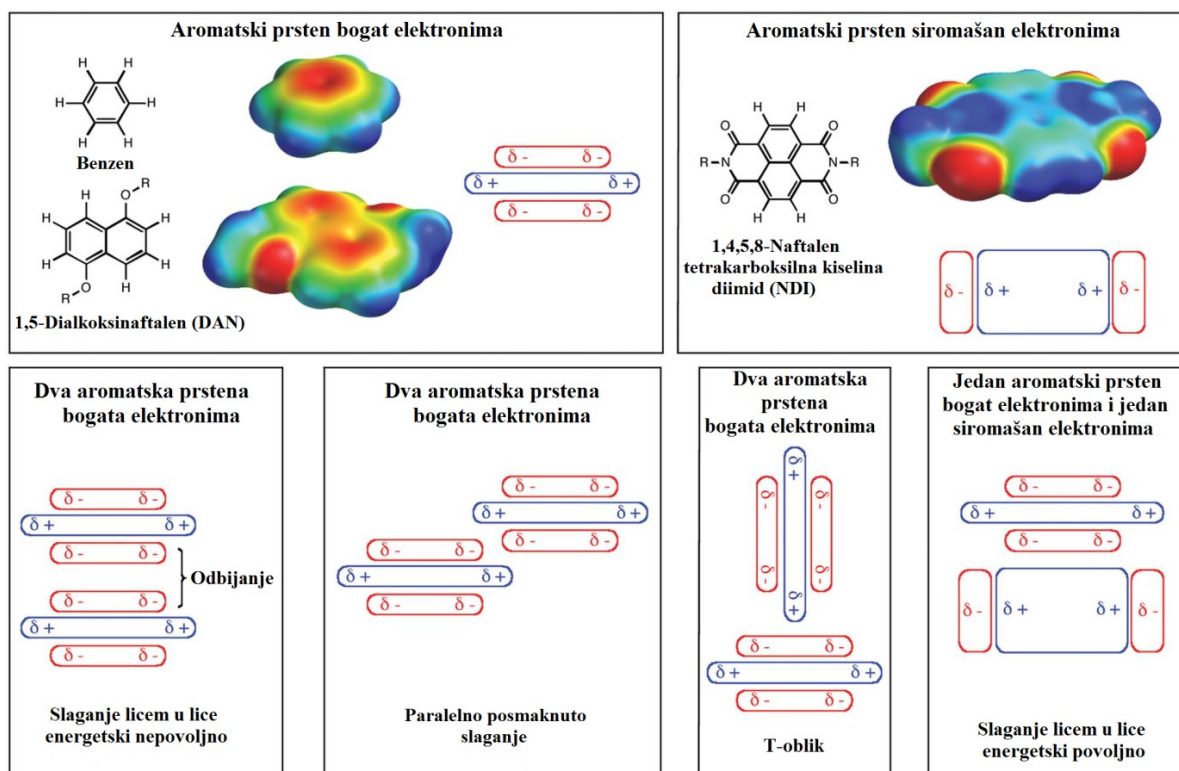
Prema modelu Huntera i Sandersa (1990.),<sup>70,71</sup> koji je poznat i kao polarni/ $\pi$ -model, aromatski prsten se može promatrati kao električni kvadrupol, a  $\pi$ -interakcije kao privlačne interakcije električnih kvadrupola, koje nadvladavaju odbijanja  $\pi$ -elektronskih oblaka (slika 2). Do elektrostatskog privlačenja može doći između  $\sigma$ -kostura jedne molekule (elektronima siromašan) i  $\pi$ -sustava druge molekule (elektronima bogat). Elektrostatska komponenta interakcije je slabija, a disperzijski doprinos je značajan i u većini slučajeva dominantan. Prema tome, energijski povoljna slaganja prstenova su: (a) paralelno posmaknuto ili (b) T-oblik, kod kojih je ukupna interakcija blago pozitivna, jer je  $\sigma$ - $\pi$  privlačenje jače od  $\pi$ - $\pi$  odbijanja. Geometrijski parametri za tip (a) su udaljenost od centra prstena do centra prstena  $> 3,8 \text{ \AA}$ , udaljenost između ravnina prstenova  $> 3,5 \text{ \AA}$  i posmak od oko  $1,7 \text{ \AA}$ . Slaganje *licem u lice* je energijski nepovoljno zbog jakog odbijanja između  $\pi$ -elektronskih oblaka. Takva vrsta slaganja je moguća između aromatskih prstenova bogatih elektronima i aromatskih prstenova siromašnih elektronima (molekule se slažu naizmjenično), te se interakcija karakterizira kao aromatska donor–akceptorska.<sup>4</sup>



Slika 2. Tri vrste aromatskih interakcija: (a) paralelno posmaknuta, (b) T-oblik i (c) licem u lice. Zelene strelice predstavljaju privlačne sile  $\sigma$ - $\pi$ , a crvene strelice  $\pi$ - $\pi$  odbijanje.<sup>4</sup>

Model Huntera i Sandersa je bio dobar početni model za predviđanje i razumijevanje interakcija aromatskih prstenova u protekla tri desetljeća. Međutim, prema novijim istraživanjima predviđanja moguće geometrije i energije aromatskih molekula u interakciji moraju uzeti u obzir i direktne interakcije supstituenata prstena<sup>67,72–74</sup> te utjecaj otapala.<sup>68,75,76</sup>

Martinez i Iverson su nadopunili i usavršili model Huntera i Sandersa i učinili ga široko primjenjivim. Detaljno su opisali parametre važne za definiranje geometrije i jakosti aromatskih interakcija (slika 3). Model interakcija polariziranih  $\pi$ -sustava poboljšali su uzimajući u obzir važnost utjecaja otapala, kao i elektrostatskih interakcija supstituenata prstena. Sveobuhvatni koncept Martinez i Iversona može se uspješno primijeniti na sve aromatske sustave.<sup>68</sup>



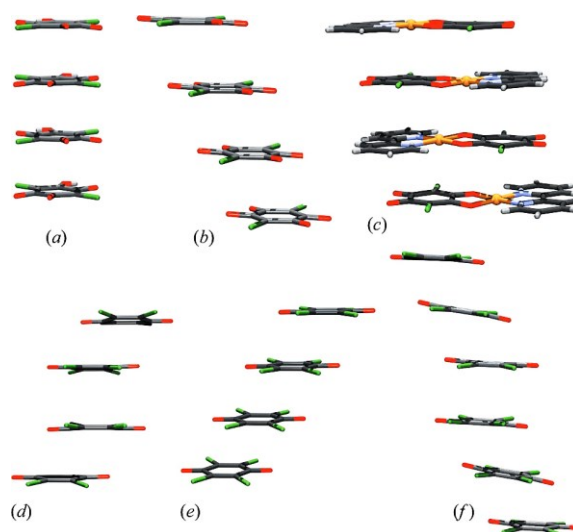
Slika 3. Shematski prikaz aromatskih  $\pi$ -interakcija temeljen na elektrostatskom pristupu. Crteži kvalitativno opisuju kvadrupolne momente aromatskih prstenova bogatih elektronima, kao 1,5-dialkoksinaftalen (DAN) i aromatskih prstenova siromašnih elektronima, kao 1,4,5,8-naftalen tetrakarboksilna kiselina diimid (NDI). Prikazane su različite vrste interakcija aromatskih prstenova, gdje se uočavaju područja elektrostatskog odbijanja i privlačenja.<sup>68</sup>

Uz  $\pi$ -interakcije dvaju aromatskih sustava (uključujući heteroaromate), postoje brojni primjeri hetero  $\pi$ -interakcija koje uključuju nearomatske partnere:<sup>9</sup> (i) C–H veza jednog aromatskog sustava usmjerena prema centru drugog aromatskog prstena (gdje atom C može biti atom B, N, O ili halogen),<sup>9,71,77</sup> (ii) ion<sup>9,78</sup> i (iii) slobodan elektronski par.<sup>4,9,60,79</sup>

## 2.2. $\pi$ -Interakcije planarnih nezasićenih sustava – nearomatskih prstenova

Tijekom nekoliko posljednjih desetljeća opsežno su proučavane  $\pi$ -interakcije aromatskih prstenova, dok su  $\pi$ -interakcije nearomatskih prstenova ostale nezapažene. Mnogi kemijski sustavi su na granici između aromatskog i nearomatskog; imaju delokalizirane elektrone, ali ne ispunjavaju Hückelovo pravilo o  $(4n+2)\pi$  ili  $(4n)\pi$  elektrona ( $n$  predstavlja prirodni broj), i ne zadovoljavaju kriterije za aromatičnost. Takvi sustavi ipak mogu ostvarivati  $\pi$ -interakcije između prstenova, ali se njihove geometrije ne slažu s Hunter-Sandersovim modelom.<sup>80</sup> Neki primjeri su: kinoni, različiti planarni radikali (uključujući semikinone i tetracijanoetilen) i metal-kelatni prsteni.

Istraživanje Molčanova i suradnika pokazalo je da se povoljnije  $\pi$ -interakcije prstenova mogu postići između nearomatskih poliena (slika 4) u odnosu na aromatske sustave (ideju prvi predložili Bloom i Wheeler, 2011., a razvio Wheeler, 2013.).<sup>4,11,81</sup> Nova istraživanja pokazuju da su interakcije nearomatskih prstenova znatno jače te su po energiji usporedive sa srednje jakim vodikovim vezama.<sup>4</sup>



Slika 4. Primjeri prostornog rasporeda nearomatskih prstenova: (a) hidrogen kloranilatni anioni u  $\text{KHCA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (CA = kloranilatni anion),<sup>82</sup> (b) kloranilatni dianioni u  $\text{Na}_2\text{CA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,<sup>83</sup> (c)  $[\text{Cu}(\text{CA})(2,2'\text{-bpy})]$ ,<sup>84</sup> (d) stupci dimera radikal-aniona  $\text{Cl}_4\text{Q}^{\cdot-}$  u triklinskom  $N\text{-Mepy} \cdot \text{Cl}_4\text{Q}$  (Q = kinon),<sup>41</sup> (e) stupci ekvidistantnih radikal-aniona  $\text{Cl}_4\text{Q}^{\cdot-}$  u rompskom  $N\text{-Mepy} \cdot \text{Cl}_4\text{Q}$ <sup>41</sup> i (f) stupci trimera radikal-aniona  $\text{Cl}_4\text{Q}^{\cdot-}$  u  $(4\text{-damp})_2(\text{Cl}_4\text{Q})_3$  (damp = 4-dimetilamino-*N*-metilpiridinijev jodid).<sup>85</sup> Spojevi (a), (b) i (c) su molekule sa sparenim elektronima, a (d), (e) i (f) su radikali.<sup>4</sup>

Najslabije interakcije uključuju potpuno delokalizirane  $\pi$ -sustave (aromatske), dok su između prstenova s malo ili nimalo elektronske delokalizacije (kinoidni sustavi) znatno jače.<sup>4</sup>

$\pi$ -Interakcije obuhvaćaju širok raspon energija i vrsta interakcija, od disperzijskih do slabih nelokaliziranih kovalentnih veza. Energije su u rasponu od  $<1$  kcal mol<sup>-1</sup> (aromatski sustavi) do  $>15$  kcal mol<sup>-1</sup> (multicentrične dvoelektronske veze s kovalentnim doprinosom-palačinka veze u dimerima organskih radikala).<sup>4,41</sup>

### 2.2.1. Multicentrične dvoelektronske veze

Međumolekulske interakcije su uglavnom nekovalentne i uključuju elektrostatske sile, vodikove veze i van der Waalove (vdW) interakcije. Kada molekule sa sparenim elektronima (dijamagnetične) tvore  $\pi$ -interakcije, međumolekulske udaljenosti su uglavnom veće od sume vdW radijusa najbližih atoma (za C ona iznosi 3,40 Å) i molekule se slažu paralelno posmaknuto. Primjeri organskih spojeva molekula sa sparenim elektronima u čvrstom stanju su kekulen, anulen, i niskotemperaturna faza pirena.<sup>46,86</sup>

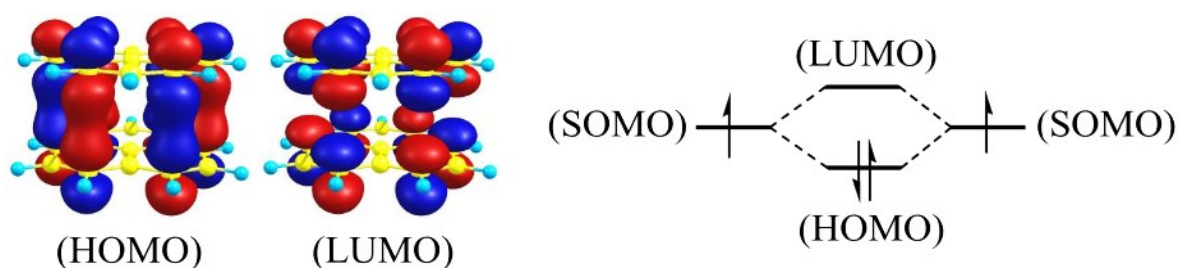
Istraživanja molekula s nesparenim elektronima (organskih radikala) dovela su do otkrića novog tipa međumolekulskih interakcija. Organski radikali zanimljivi kao potencijalni vodiči ili molekulski magneti, uglavnom su planarni te imaju konjugirane  $\pi$ -elektronske sustave. Neki primjeri su: derivati tetratiafulvalena i tetraselenafulvalena, verdazili, fenalenili, ditiiazoli, bisditiiazoli, diselenadiazoli, ditiatetracijanopirazin i supstituirani (semi)kinoni. Kod takvih spojeva ključnu ulogu imaju interakcije među  $\pi$ -sustavima radikala. Interakcije radikala, zbog nesparenih elektrona, su puno jače po energiji u odnosu na interakcije molekula sa sparenim elektronima. Glavni doprinosi ukupnoj interakciji radikala su magnetska izmjena i sparivanje spinova.<sup>4</sup>

Ove interakcije uključuju miješanje pojedinačno zauzetih molekulskih orbitala (eng. *single-occupied molecular orbital*, SOMO) dvaju susjednih radikala, te nastaju dvoelektronske multicentrične (mc/2e) interakcije s djelomičnim kovalentnim karakterom. Rezultat takve interakcije je uglavnom  $\pi$ -dimer ili lanac sa značajno kraćim udaljenostima od zbroja vdW radijusa; interakcije su po energiji usporedive s najjačim međumolekulskim interakcijama poput jakih vodikovih veza.<sup>49,86</sup> Utvrđeno je da se multicentrične veze ne javljaju između molekula sa sparenim elektronima. Kvantno kemijski računi blisko vezanih dimera pokazivali su značajan kovalentni karakter, i izračunate su vrijednosti energija od  $-8$  do  $-20$  kcal mol<sup>-1</sup>. Za međumolekulske interakcije organskih radikala uvrježio se naziv



"*palačinka-veze*". Naziv su uveli Mulliken i Person,<sup>87</sup> te je u zadnje vrijeme u široj primjeni.<sup>4,49</sup>

Kod *palačinka-veza* dolazi do preklapanja orbitala SOMO radikala tako da se dva nesparena elektrona iz dva radikala u dimeru sparuju u orbitalu HOMO (najviša zaposjednuta molekulska orbitala, eng. *highest-occupied molecular orbital*) koja se proteže između oba prstena radikala (slika 5). Sparivanje elektrona stabilizira dimer, i tako nastaje multicentrična vezujuća orbitala. Molekule su visoko konjugirane i zbog toga su *palačinka-veze* multicentrične interakcije. Osnovno stanje blisko vezanih dimera je dijamagnetično singletno zbog sparivanja elektronskih spinova. Do sada su *palačinka-veze* bile proučavane samo teorijskim metodama.<sup>49,86</sup>

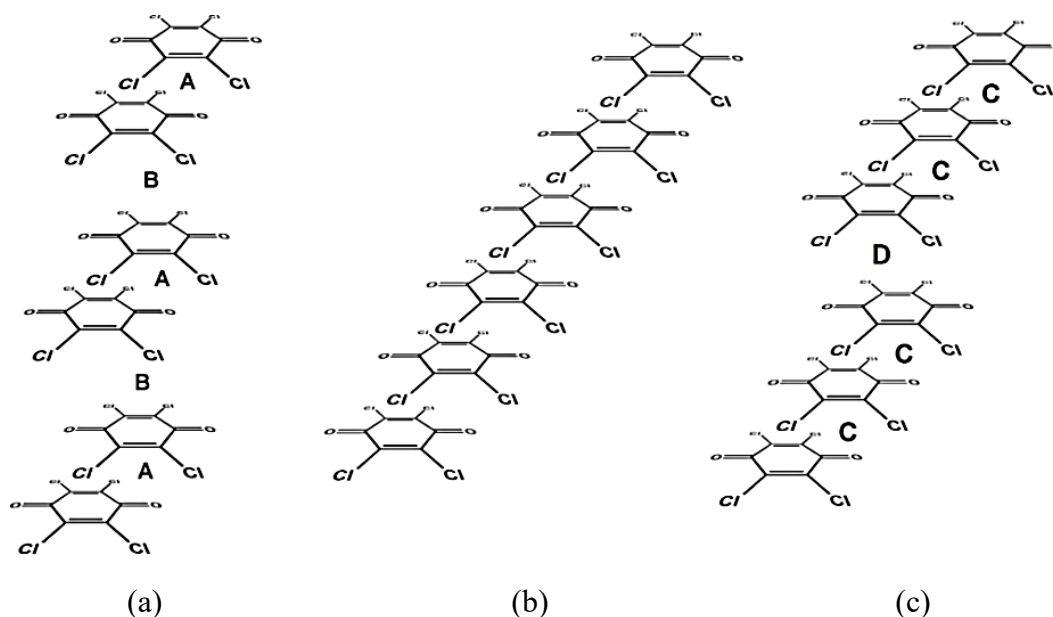


Slika 5. Energijski dijagram orbitala *palačinka-veza* između dva fenalenilna  $\pi$ -radikala u dimeru. Dijagram molekularskih orbitala prikazuje SOMO energijske nivoe dvaju monomera i energije orbitala dimera, s  $\pi$ - $\pi$  veznim i neveznim orbitalama. Orbitala LUMO predstavlja najnižu nezaposjednutu molekulska orbitalu (eng. *lowest-unoccupied molecular orbital*).<sup>49,88</sup>

Planarni se radikali slažu u stupce na dva načina: (i) stupci s deformacijom Peierlsovog tipa, tj. s naizmjeničnim kratkim ( $< 3,2$  Å) i dugim ( $> 3,5$  Å) udaljenostima između ravnina prstenova (poznati i kao stupci *palačinka-vezanih* dimera) (slika 6a) i (ii) stupci ekvidistantnih radikala s udaljenostima između ravnina prstenova  $< 3,3$  Å (slika 6b). Magnetska i električna svojstva radikala ovise o udaljenosti između ravnina prstenova. *Palačinka-vezani* dimeri termodinamički su stabilniji te oni češće i lakše nastaju, imaju sparene spinove i zbog toga su njihovi kristali dijamagnetski i izolatori. Stupci drugoga tipa su manje stabilni, ali su zanimljiviji za kemiju materijala i kristalno inženjerstvo. Takve strukture su jednodimenzijski (1D) antiferomagnetni, te su udaljenosti između ravnina prstenova kraće od vdW radijusa ugljikovog atoma, ali ipak duže nego kod *palačinka-vezanih* dimera. Elektronska struktura takvih stupaca je slična 1D poluvodičima, i energijska barijera za prijenos elektrona između

radikala je uglavnom manja od 1 eV. Za ionske radikale, vodljivost je manja od  $10^{-6}$  S  $\text{cm}^{-1}$ , dok kod neutralnih radikala vodljivost može biti do  $10^{-1}$  S  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>89</sup>

Multicentrične veze prisutne u dimerima radikala su dobro poznate, međutim postoje brojni primjeri mc/2e veza u trimerima radikala (slika 6c).<sup>90–95</sup> Trimeri posjeduju dva nesparena elektrona koja su podijeljena između tri radikala; kvantno-kemijski modeli ukazuju da se djelomično kovalentna interakcija proteže između tri prstena.<sup>22</sup> Interakcije trimera radikala slične su, iako nešto slabije, onima kod dimera, te im je osnovno stanje singletno.<sup>4</sup>

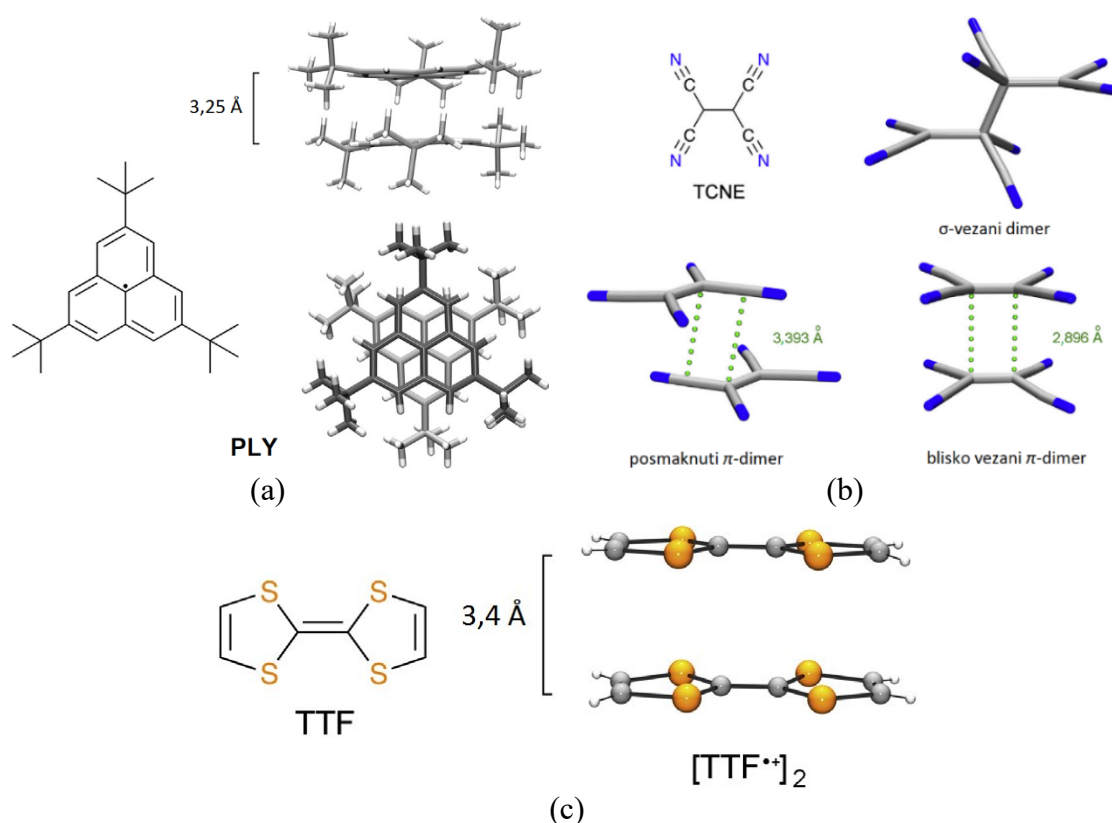


Slika 6. Tri načina slaganja semikinonskih radikala: (a) stupci s deformacijom Peierlsovog tipa, s naizmjeničnim kratkim ( $< 3,3$  Å) i dugim ( $> 3,5$  Å) udaljenostima između ravnina prstenova, označenih s A i B; (b) stupci ekvidistantnih radikala; (c) stupci trimera radikala, s dvije kratke udaljenosti i jednom dugom, označene s C i D. Posmaci kod ovakvih načina slaganja semikinonskih radikala su oko 2 Å. (a i b)<sup>41</sup> Prikazani su radikali tetraklorsemikinonskog aniona iz soli s *N*-metilpiridinijevim kationom i (c) radikali tetraklorsemikinonskog aniona iz soli s 4-dimetilamino-*N*-metilpiridinijevim kationom.<sup>85</sup>

Eksperimentalna istraživanja elektronske gustoće na trimeru tetraklorsemikinona<sup>96</sup> potvrdila su navedeni koncept. Pokazali su da je ukupni naboj trimera  $-1,94$ , ali naboj je nejednoliko raspoređen: prsten u sredini ima naboj od  $-0,76$ , a druga dva prstena imaju naboj od  $-0,59$ . Semikinoni su posmaknuti duž osi  $\text{O}=\text{C}\cdots\text{C}=\text{O}$  da bi smanjili elektrostatska odbijanja, te su pronađene brojne kritične točke (3,-1) veze i kritične točke (3,+3) kaveza između prstenova.<sup>4</sup>

Međutim, ne čine svi planarni radikali *palačinka-veze*. Veliki supstituenti i elektron-odvlačeći supstituenti mogu smanjiti sklonost za stvaranje *palačinka-veza* i potaknuti kristalna pakiranja koja su primarno vođena elektrostatskim kontaktima.<sup>46</sup>

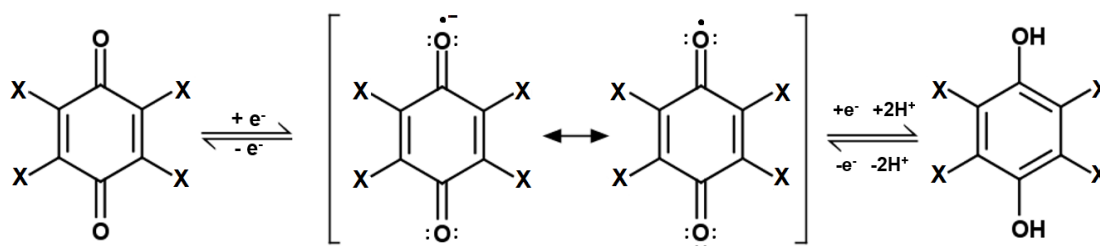
K. Preuss računalno je analizirala i usporedila *palačinka-veze* organskih neutralnih radikala, radikal-kationa i radikal-aniona. Kao prvi primjer neutralnih radikala proučavan je fenalenil i njegovi derivati. Fenalenil (PLY, eng. *phenalenyl*) je stabilan  $\pi$ -radikal s trinaest delokaliziranih  $\pi$  elektrona, prvi put otkriven u 1950-ima. Zbog svoje jedinstvene dvoelektronske-12-centrične ( $12c/2e$ ) *palačinka-veze*, zanimljiv je teorijskim i eksperimentalnim kemičarima. Iako radikal fenalenil nikad nije izoliran u krutom stanju, mnogi njegovi supstituirani derivati jesu. Pa tako 2,5,8-(<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>-PLY tvori *palačinka-vezane* dimere u krutom stanju (slika 7a).



Slika 7. Prikazani su primjeri iz tri skupine organskih radikala: (a) neutralni radikal, 2,5,8-(<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>-PLY (PLY = fenalenil), koji tvori *palačinka-vezane* dimere u krutom stanju; (b) radikal-anion, TCNE<sup>•-</sup> (TCNE<sup>•-</sup> = radikal-anion tetracijanoetilen), koji se može povezivati u dimere na tri načina:  $\sigma$ -vezani dimer, posmaknuti  $\pi$ -dimer, ili blisko vezani  $\pi$ -dimer; (c) radikal-kation TTF<sup>•+</sup> (TTF<sup>•+</sup> = radikal-kation tetratiafulvalen) sklon stvaranju  $\pi$ -dimera u krutom stanju.<sup>46</sup>

Najistraženiji sustav radikala su dimeri radikal-aniona tetracijanoetilena (TCNE), koji se koristio kao modelni sustav za istraživanja interakcija radikala. Reduciranjem TCNE nastaje radikal-anion,  $\text{TCNE}^{\cdot-}$ , koji se može povezivati u dimere na tri načina:  $\sigma$ -vezani dimer, posmaknuti  $\pi$ -dimer, ili blisko vezani  $\pi$ -dimer (slika 7b). Poznati su brojni planarni radikal-kationi. Mnogi od njih razvijeni su s ciljem poboljšanja svojstava vodljivih soli kod kojih dolazi do prijenosa naboja. Najpoznatiji donor kod sustava s prijenosom naboja je tetratiafulvalen (TTF). Oksidacijom TTF nastaje stabilan radikal-kation,  $\text{TTF}^{\cdot+}$ , koji je sklon stvaranju  $\pi$ -dimera u krutom stanju (slika 7c).<sup>46</sup>

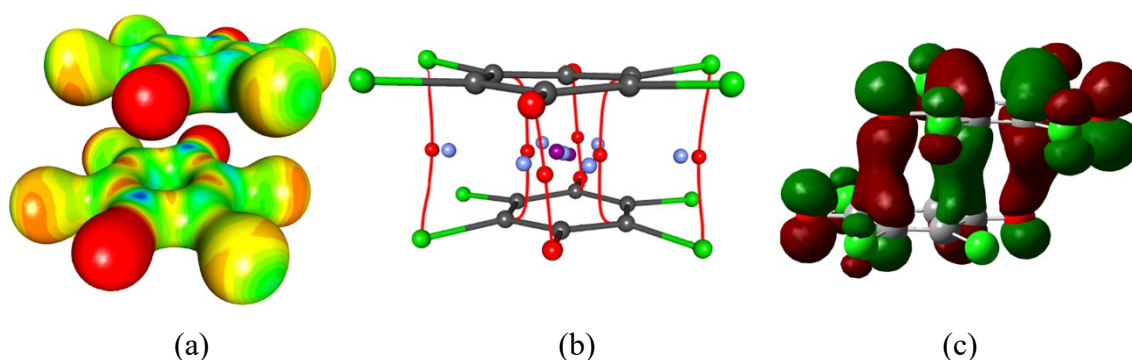
Semikinoni su klasa organskih planarnih radikala (radikal-aniona) izvedenih iz kinona (slika 8)<sup>97</sup> i osobito su zanimljivi zbog svoje stabilnosti, ali i lake dostupnosti, niske cijene i jednostavne priprave. Kinoni s četiri elektronegativna supstituenta (poput halogena) tvore naročito stabilne radikale,<sup>97</sup> od kojih neki mogu tvoriti i stabilne kristale. Slaganje semikinonskih aniona u kristalima određeno je  $\pi$ -interakcijama, a njihova magnetska svojstva ovise o udaljenostima između ravnina prstenova radikal-aniona. Prema tome, imaju velik potencijal kao kandidati za dizajn funkcionalnih materijala s podesivim magnetskim svojstvima. Semikinoni u čvrstome stanju razmjerno su slabo proučavani.<sup>25,36,40,41,59,96,98–101</sup> Do sada je objavljeno tek nekoliko istraživanja elektronske gustoće rendgenskom difrakcijom, i to na dobro poznatom sustavu TTF-CA (tetratiafulvalen-kloranil).<sup>102,103</sup> Prvo takvo istraživanje ionskog tetraklorsemikinona nedavno je objavio Molčanov sa suradnicima.<sup>104</sup>



Slika 8. Semikinonski radikal je stabilan međuprodukt između kinona (lijevo) i aromatskog prstena hidrokinona (desno), X = CN, Cl, Br.

Prve eksperimentalne studije *palačinka-veza* određivanjem elektronske gustoće iz rendgenske difrakcije proveli su Molčanov i suradnici, na solima tetraklorsemikinonskog (kloranil, CA) radikal-aniona (slika 9). Predočili su prve eksperimentalne potvrde kovalentne prirode *palačinka-veza* u dimerima radikala. Pokazali su da u kontaktu unutar dimera (kratki kontakt) postoji 7 kritičnih točaka veze (3,-1) s maksimumom elektronske gustoće od 0,095 e  $\text{\AA}^{-3}$  i 2

kritične točke kaveza (3,+3), što dokazuje prisutnost *palačinka-veze* (slika 9b). Kvantno-kemijskim računima potkrijepili su eksperimentalne podatke o kovalentnoj prirodi *palačinka-veze*: orbitala HOMO se proteže između oba prstena radikala (slika 9c), s kovalentnim doprinosom od  $-9,4 \text{ kcal mol}^{-1}$  i redom veze od 0,80 (što je u skladu s drugim *palačinka-vezama* proučavanim računalnim metodama). Teorijski modeli ukazuju da je i u stupcima ekvidistantnih radikala prisutan nešto manji doprinos kovalentne veze. Prema tome, za poluvodljivost je potreban barem mali kovalentni udio u  $\pi$ -interakcijama, koji se proteže kroz čitavi stupac.<sup>4,89,104</sup>



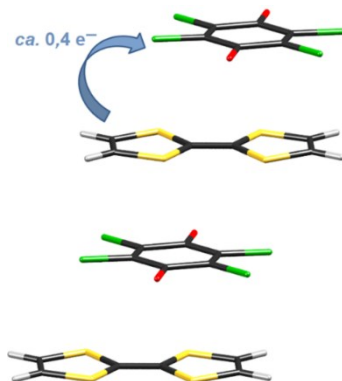
Slika 9. Elektronska gustoća u dimeru radikal-aniona tetraklorsemikinona u soli s kationom *N*-metilpiridinijem (triklinski polimorf): (a) eksperimentalno određen elektrostatski potencijal mapiran na izopovršinu<sup>i</sup> elektronske gustoće od 0,5 e  $\text{\AA}^{-3}$ ; (b) topologija eksperimentalne elektronske gustoće [kritične točke veze (3,-1) označene su crvenim točkama, kritične točke prstena (3,+1) označene su plavim točkama, i kritične točke kaveza (3,+3) ljubičastim]. (c) orbitala HOMO u dimeru određena DFT računima.<sup>89</sup>

$\pi$ -Interakcije i *palačinka-veze* prisutne su i u sustavima s prijenosom naboja, gdje se naboj djelomično prenosi s elektron-donora na akceptor. Prednosti sustava s prijenosom naboja su njihova stabilnost (stabilniji su nego radikali) i mogućnost promjene svojstava vanjskim utjecajima poput temperature ili tlaka. Najistraživaniji sustav je kokristal tetratiafulvalena (TTF, elektron-donor) i tetraklorokinona ( $\text{Cl}_4\text{Q}$ , elektron-akceptor), poznat još od 1970-ih (slika 10). Navedeni sustav uključuje naizmjenično poredane molekule TTF i  $\text{Cl}_4\text{Q}$ , s

<sup>i</sup> Izopovršina je metoda vizualizacije (eng. *isosurface*), koja se sastoji od trodimenzijskih površina i funkcija koje predstavljaju različita tijela. Izvor

[http://mapmf.pmfst.unist.hr/~ani/radovi/zavrzni/Radovnikovic\\_Vito\\_zavrzni.pdf](http://mapmf.pmfst.unist.hr/~ani/radovi/zavrzni/Radovnikovic_Vito_zavrzni.pdf)

udaljenostima među ravninama prstenova od oko 3,60 Å. Kod TTF–Cl<sub>4</sub>Q i analognih kristala uglavnom se opaža djelomičan prijenos naboja, ali u nekim slučajevima može se stabilizirati i ionski oblik, koji se sastoji od radikal-kationa TTF<sup>•+</sup> i radikal-aniona Cl<sub>4</sub>Q<sup>•-</sup>.<sup>4,89</sup>



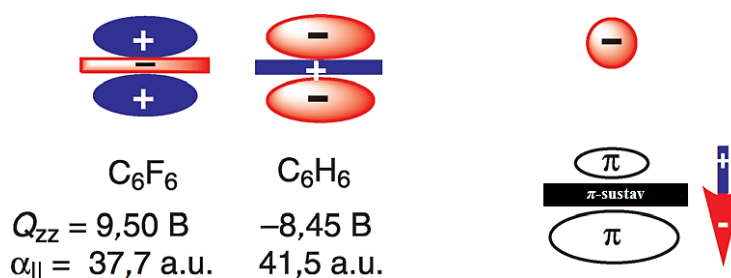
Slika 10. Sustav s prijenosom naboja, TTF–Cl<sub>4</sub>Q, s naizmjenično poslagenim molekulama TTF i Cl<sub>4</sub>Q. Njegova električna vodljivost pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku je 10<sup>-6</sup> S cm<sup>-1</sup>. Plava strelica predstavlja prijenos elektrona.<sup>89</sup>

Yong i suradnici nedavno su objavili prvo istraživanje o multicentričnim vezama pod utjecajem visokog tlaka. Istraživanje su proveli na 1,4-fenilen-premoštenim bis-1,2,3,5-ditia- i bis-1,2,3,5-diselenadiazolil radikalima, koristeći difrakciju u prahu. Međutim, odredili su samo parametre jedinične ćelije, ali ne i atomske koordinate. Utjecaj tlaka na molekulsku i elektronsku strukturu istražili su u rasponu 0–10 GPa DFT-računima i eksperimentalnim mjerenjima vodljivosti i deformacije kristalne rešetke. Pokazali su da dolazi do blagog povećanja vodljivosti (za oko jedan red veličine) u području mjerenja 0–10 GPa zbog dva efekta koji se međusobno poništavaju: povećanje razmaka HOMO-LUMO (snižavanje vodljivosti) i proširivanje valentne i vodljive vrpce pod utjecajem tlaka (povećanje vodljivosti).<sup>105</sup>

### 2.2.2. Interakcije anion– $\pi$

Interakcije anion– $\pi$  su nekovalentne interakcije elektronima siromašnih konjugiranih prstenova s anionima. Da bi konjugirani sustav mogao ostvariti interakciju anion– $\pi$ , njegov prsten mora imati velik pozitivni kvadrupolni moment i veliku molekulsku polarizibilnost. Ovisno o veličini ovih dvaju fizičkih svojstava, interakcija je dominirana ili elektrostatskim ili anion-induciranim polarizacijskim doprinosima. Elektrostatska komponenta interakcije povezana je s permanentnim kvadrupolnim momentom,  $Q_{zz}$ , elektronima siromašnog

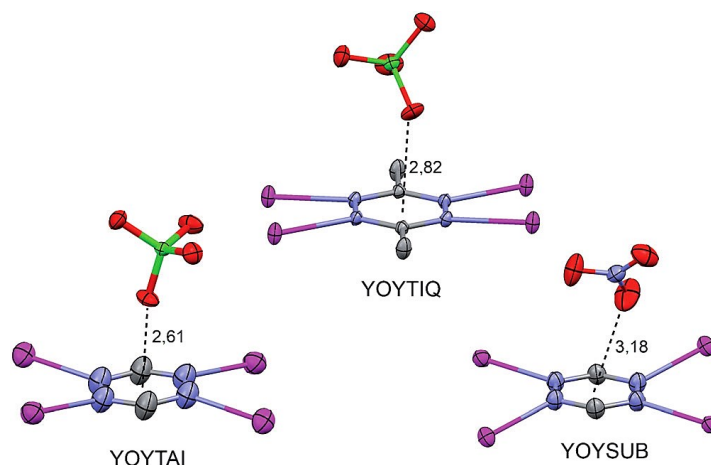
aromatskog prstena (kvadrupolni moment je mjera raspodjele naboja molekule u odnosu na određenu os molekule). Na primjer, heksafluorbenzen ima veliki pozitivni kvadrupolni moment [ $Q_{zz}(\text{C}_6\text{F}_6) = +9,50 \text{ B}$ ;  $1 \text{ B (Buckingham)} = 3,336 \times 10^{-40} \text{ C m}^2$ ] zbog jake elektronegativnosti atoma fluora (slika 11, lijevo), dok benzen ima veliki negativni kvadrupolni moment [ $Q_{zz}(\text{C}_6\text{H}_6) = -8,45 \text{ B}$ ].<sup>106,107</sup>



Slika 11. Prikaz kvadrupolnog momenta za heksafluorbenzen i benzen (lijevo) i anion-inducirani dipol (desno). Prikazane su vrijednosti kvadrupolnog momenta ( $Q_{zz}$ ) u Buckinghamima (B) i molekulska polarizibilnost paralelna glavnoj simetrijskoj osi ( $\alpha_{||}$ ) u atomskim jedinicama (a.u.).<sup>106</sup>

Polarizacija inducirana anionom povezana je s molekulskom polarizabilnošću,  $\alpha_1$ , aromatskih spojeva, i ta komponenta ima značajan doprinos interakciji anion- $\pi$  za molekule s visokim vrijednostima  $\alpha_1$  (slika 11, desno), npr.  $\alpha_1(\text{C}_6\text{F}_6) = 37,7 \text{ a.u.}$  Istraživanja su pokazala da kod molekula s velikim pozitivnim  $Q_{zz}$ , npr. 1,3,5-trinitrobenzena ( $Q_{zz} = +20 \text{ B}$ ), prevladava elektrostatski doprinos, dok kod molekula s malim  $Q_{zz}$  vrijednostima, npr. *s*-triazina ( $Q_{zz} = +0,90 \text{ B}$ ), prevladava anion-inducirani polarizacijski doprinos.<sup>107,108</sup>

Geometrijski kriterij za interakciju anion- $\pi$  je udaljenost kraća od zbroja vdW radijusa +  $d$  ( $d$  je povećanje udaljenosti koje je potrebno definirati; Estarellas i suradnici su predložili  $0,8 \text{ \AA}$  za vrijednost  $d$ ).<sup>109</sup> Frontera i suradnici eksperimentalno su proučavali kratke anion- $\pi$  kontakte kristalnih struktura *s*-tetrazina i aniona (perkloratni i nitratni anion) (slika 12). Pokazali su da je interakcija anion- $\pi$  jaka, što je u skladu s teorijskim istraživanjima, a interakcija *s*-tetrazina s perkloratnim anionom ( $2,61 \text{ \AA}$ ) u spoju [ $\text{Ag}(1,2,4,5\text{-tetrazin})(\text{ClO}_4)$ ]<sup>110</sup> je najkraća interakcija anion- $\pi$  opažena do sada.<sup>106</sup>



Slika 12. Primjeri interakcije anion- $\pi$ , prikazani na dijelovima kristalnih struktura 1,2,4,5-tetrazina s perkloratnim i nitratnim anionom, s udaljenostima u Å. Navedene su referentne oznake (*refkodovi*) iz baze CSD.<sup>106</sup>

Istraživanja su pokazala da se aromatski prstenovi s malim vrijednostima  $Q_{zz}$  mogu istovremeno vezati i na anion i na kation. Garau i suradnici istraživali su anion- $\pi$  interakciju aromatskih prstenova, koji nisu osiromašeni elektronima. Dokazali su da mogu formirati interakcije anion- $\pi$ , ako prsten istovremeno tvori bliski kontakt s kationom sa suprotne strane prstena.<sup>107,111</sup> Prvi primjer interakcije anion- $\pi$  s kinonskim prstenom opisali su Molčanov i suradnici.<sup>112</sup> Kinonski prsteni su siromašni elektronima zbog nedostatka delokalizacije i prisutnosti karbonilnih skupina, te mogu tvoriti vrlo jake interakcije anion- $\pi$ .<sup>112</sup>

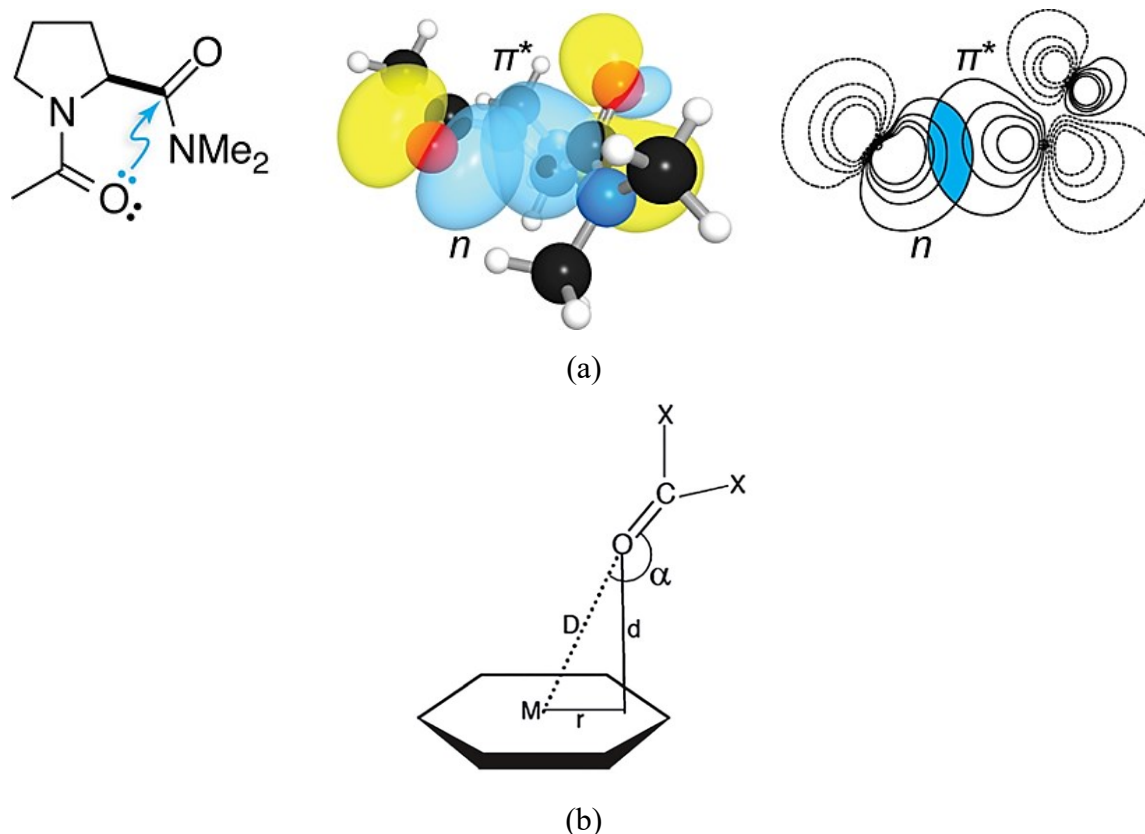
Interakcije anion- $\pi$  važne su za dizajn sintetskih anionskih receptora ili prijenosnika za ekološke (očitanje i uklanjanje nitratnih i fosfatnih iona iz vode za piće), biološke i medicinske svrhe (sintetski ionski kanali, membrane i pore), kao i katalize. Neutralnost receptora (aromatski prstenovi), i različitost veličine, geometrije i oblika aniona, povećava selektivnost i usmjerenost interakcija anion- $\pi$ . Nedavna istraživanja su pokazala da se elektronima siromašni konjugirani prstenovi mogu koristiti za molekulsko prepoznavanje i prijenos aniona.<sup>107</sup>

### 2.2.3. Interakcije $n \rightarrow \pi^*$

Interakcije nepodijeljenog elektronskog para i  $\pi$ -sustava srodne su interakcijama anion- $\pi$ ; nukleofil donira elektronsku gustoću slobodnog para ( $n$ ) u praznu protuveznu  $\pi^*$  orbitalu susjedne karbonilne skupine. Miješanjem tih dviju orbitala dolazi do otpuštanja energije, koja rezultira privlačnom interakcijom (slika 13a). Postoje dvije veličine o kojima ovisi energija



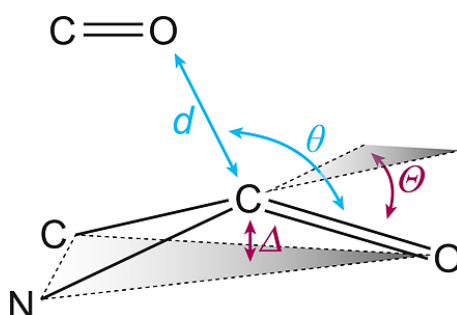
interakcije  $n \rightarrow \pi^*$ : (1) stupanj preklapanja orbitala i (2) razlika u energiji orbitala donora i akceptora. Što je preklapanje orbitala veće, udaljenosti donor–akceptor su kraće, te je interakcija  $n \rightarrow \pi^*$  jača.<sup>79</sup>



Slika 13. (a) Preklapanje  $n$  i  $\pi^*$  orbitala (plavo) *N*-acetilprolin dimetil amida (interakcija  $n \rightarrow \pi^*_{Am}$ ). (b) Shematski prikaz interakcije  $n \rightarrow \pi^*_{Ar}$ , udaljenost  $d = 2,8\text{--}3,8 \text{ \AA}$ , kut  $\alpha \leq 90^\circ$ .<sup>79,113</sup>

Poznate su dvije vrste interakcija  $n \rightarrow \pi^*$ :  $n \rightarrow \pi^*_{Am}$  (amidna) i  $n \rightarrow \pi^*_{Ar}$  (aromska). Interakcija  $n \rightarrow \pi^*_{Am}$  prisutna je u proteinima i peptidima, gdje je slobodni elektronski par na kisikovom atomu karbonilne skupine delokaliziran u orbitalu  $\pi^*$  susjedne karbonilne skupine (slika 13a). U slučaju interakcije  $n \rightarrow \pi^*_{Ar}$ , slobodni elektronski par na atomu kisika ili dušika je delokaliziran u orbitalu  $\pi^*$  aromatskog prstena (slika 13b). Interakcija  $n \rightarrow \pi^*_{Ar}$  se također naziva i interakcija slobodnog para (ili nepodijeljenog para), interakcija  $(lp) \cdots \pi$  (eng. *lone pair*). Oba tipa interakcije prate Bürgi-Dunitzovu<sup>114–116</sup> trajektoriju (slika 14), koja opisuje pod kojim kutom ( $\sim 105\text{--}107^\circ$ ) nukleofilni sustav pristupa elektrofilnom. Kod interakcije  $n \rightarrow \pi^*_{Am}$  udaljenost  $d$  između donora kisika i akceptora ugljika mora biti manja od  $3,22 \text{ \AA}$  (zbroj vdW radijusa), a kut  $O \cdots C=O$  ( $\theta$ ) mora biti  $109 \pm 10^\circ$ . Donorska karbonilna skupina

može utjecati na planarnost akceptorske karbonilne skupine, te se odstupanje od planarnosti može mjeriti stupnjem piramidalizacije ( $\Delta$ ), koja je karakteristična za interakciju  $n \rightarrow \pi^*_{Am}$  kod proteina. Interakciju  $n \rightarrow \pi^*_{Ar}$  karakterizira udaljenost ( $d$ ) od 2,8 do 3,8 Å između kisika ili dušika i centra aromatskog prstena kao i kut ( $\alpha$ ) od  $\leq 90^\circ$  između ravnine kisika ili dušika i ravnine aromatskog prstena. Interakciju  $n \rightarrow \pi^*_{Ar}$  prvi su otkrili Egli i suradnici u Z-DNA, 1995., nakon čega su proveli pretraživanje kristalografske (CSD) i proteinske (PDB) baze podataka. Analizom baze otkriveno je da se interakcija  $n \rightarrow \pi^*$  češće pojavljuje od interakcije anion- $\pi$ , ali je ipak manje poznata i istražena.<sup>117</sup>



Slika 14. Geometrijski parametri koji karakteriziraju interakciju  $n \rightarrow \pi^*$  u peptidu ili proteinu, a koriste se za karakterizaciju Bürgi-Dunitzove trajektorije. Udaljenost  $O \cdots C$  je  $d \leq 3,22$  Å (zbroj vdW radijusa kisikovog i ugljikovog atoma);  $O \cdots C=O$  kut  $\theta = 109 \pm 10^\circ$ . Udaljenost  $\Delta$  i kut  $\Theta$  ukazuju na odstupanje od planarnosti, odnosno o stupnju piramidalizacije.<sup>79</sup>

Utvrđeno je da su interakcije  $n \rightarrow \pi^*$  prisutne u biomolekulama (proteinima i nukleinskim kiselinama) i materijalima. Iako su slabe ( $\sim 0,5\text{--}1$  kcal mol<sup>-1</sup>), smatra se da za stabilnost strukture biomolekula i materijala imaju jednaku važnost kao i druge nekovalentne interakcije. Nedavna istraživanja su otkrila da interakcije  $n \rightarrow \pi^*$  mogu utjecati na strukturni motiv u prisutnosti jake vodikove veze.<sup>117</sup>

### 2.3. Elektronska gustoća (gustoća naboja)

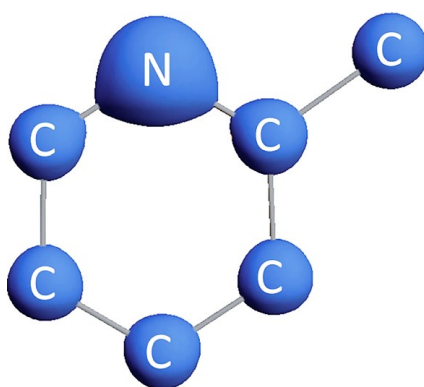
Određivanje elektronske gustoće rendgenskom difrakcijom otkriva detalje elektronske strukture na subatomskej razini, te omogućava istraživanje prirode kovalentne veze, nepodijeljenog elektronskog para, polarizacije dijelova molekule, prijenosa naboja itd. Difrakcijski se podaci moraju prikupiti do visoke rezolucije (barem 0,5 Å). Pri utočnjavanju atome se tretira kao nizove multipola, te se tako modelira njihovo odstupanje od sferičnosti, koje uzrokuju međuatomske interakcije (multipolarno utočnjavanje). Parametri koji se

utočnjavaju uključuju položaje atoma, parametre pomaka, zaposjednutosti valentnih ljusaka, zaposjednosti multipola i parametre ekspanzije/kontrakcije valentnih ljusaka.

Elektronska gustoća omogućava precizno određivanje elektronske strukture kristala i molekula, te je sa svojim topološkim i izvedenim elektrostatskim svojstvima neophodna za bolje razumijevanje međuatomskih i međumolekulskih interakcija. Istraživanje elektronske gustoće može dati odgovore koji se ne mogu dobiti drugim eksperimentalnim tehnikama.

### 2.3.1. Model neovisnog atoma

Određivanjem kristalne strukture dobivamo informaciju samo o geometrijskim parametrima. Difrakcijski se podaci obično prikupljaju do rezolucije od 0,7–0,8 Å te su dovoljni za precizno određivanje atomskih koordinata i računanje anizotropnih parametara pomaka. Atomi se utočnjavaju kao kuglice među kojima nema interakcija. Ovaj model je poznat kao model neovisnog atoma (eng. *independent atom model*, IAM), a koristi se i naziv sferni model atoma. Gustoća elektrona je opisana kao slaganje sfernih atomskih gustoća koje daju, putem Fourierovih transformacija, sferični atomski faktori raspršenja. Gustoća je nakupljena oko jezgre i maksimum raspodjele elektronske gustoće (eng. *electron density distribution*, EDD) u jediničnoj ćeliji se tumači kao položaj jezgara u molekuli. Pretpostavka sferne raspodjele gustoće oko tih jezgri je dovoljna da se postigne razuman model strukture. Veze između atoma se prepoznaju po međuatomskim udaljenostima, ali efekt vezanja ili položaji slobodnih elektronskih parova ne mogu biti izravno određeni (slika 15).<sup>118</sup>



Slika 15. Izopovršina elektronske gustoće  $\rho(\mathbf{r})$  pikolinskog prstena modeliranog metodom IAM.<sup>118</sup>

Postoji 9 parametara po atomu koji se koriste za utočnjavanje: tri parametra položaja atoma ( $x$ ,  $y$ , i  $z$ ), i šest parametara koji definiraju elipsoid pomaka ( $U_{ij}$ ) za atome koji nisu vodici. Ovi

parametri opisuju pretpostavljene atome. Udaljenosti između tih sferičnih atoma, tj. duljine veza, i vezni kutovi se koriste za dobivanje informacija o vrsti interakcije.

Rezultat difrakcijskog eksperimenta ovisi o raspodjeli elektronske gustoće u molekuli, jer elektroni puno snažnije raspršuju rendgenske zrake od jezgri atoma. Budući da je elektronska gustoća atoma iskrivljena zbog interakcija s drugim atomima, informacija o tim interakcijama može se dobiti jedino opisom nesferne gustoće (tj. gustoće koja odstupa od sferičnosti).<sup>118</sup>

### 2.3.2. Multipolarni model

U 1960-ima Dawson, Stewart i Hirshfeld počeli su raspravu o primjeni asferičnog modela atoma u opisu kemijske veze, a krajem 70-ih Niels Hansen i Philip Coppens<sup>119</sup> razvili su metodu rastavljanja atomskog raspršenja na multipolarne doprinose (Multipolarni model, MM). Ovaj model, poznat kao Hansen-Coppensov, danas je najčešće korištena metoda za opis asferične gustoće. Multipolarni model razdjeljuje atomsku gustoću  $\rho(\mathbf{r})$  u tri komponente: sfernu gustoću unutrašnjih elektrona  $\rho_c(\mathbf{r})$ , sfernu gustoću valentnih elektrona  $\rho_v(\kappa\mathbf{r})$  i nesfernu gustoću valentnih elektrona  $\rho_d(\kappa'\mathbf{r})$ :

$$\rho_{\text{atom}}(\mathbf{r}) = \rho_c(\mathbf{r}) + P_v \kappa^3 \rho_v(\kappa\mathbf{r}) + \rho_d(\kappa'\mathbf{r}) \quad (1)$$

gdje  $\kappa$  i  $\kappa'$  predstavljaju parametre koji dopuštaju ekspanziju ili kontrakciju sferične i nesferne gustoće valentnih elektrona.  $\rho_c(\mathbf{r})$  i  $\rho_v(\kappa\mathbf{r})$  su sferno modelirane funkcije gustoća i izračunate su iz Hartree-Fockovih (HF) ili relativističkih HF atomskih valnih funkcija (njihove vrijednosti su prikazane u literaturi<sup>120</sup>).<sup>118,121</sup>

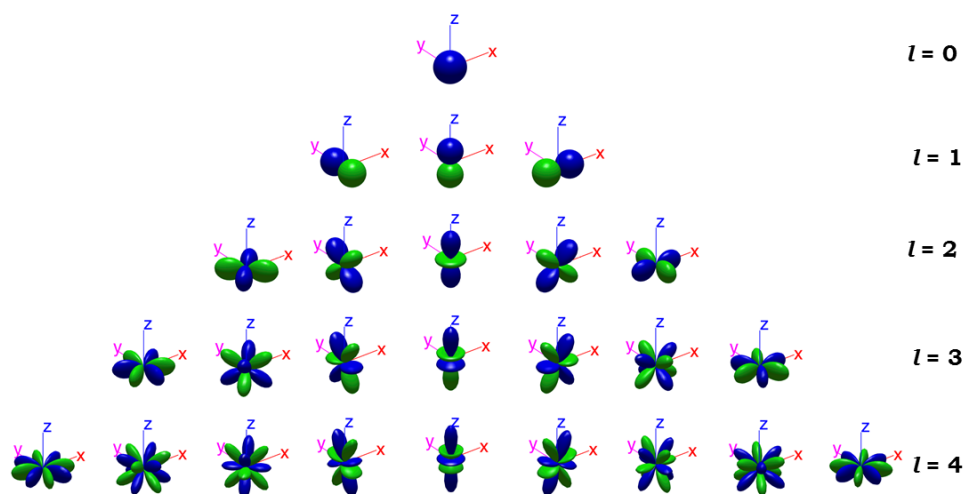
Nesferne gustoće valentnih elektrona,  $\rho_d(\kappa'\mathbf{r})$ , opisane su sfernim harmonicima (iste funkcije koriste se za opis atomskih orbitala), multipolima (slika 16) koji omogućavaju puno fleksibilniji model za opis mjerenih gustoća:

$$\rho_d(\kappa'\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \kappa'^3 R_l(\kappa'r) \sum_{m=0}^l P_{lm} y_{lm\pm}(\theta, \varphi) \quad (2)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_c(\mathbf{r}) + P_v \kappa^3 \rho_v(\kappa\mathbf{r}) + \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \kappa'^3 R_l(\kappa'r) \sum_{m=0}^l P_{lm} y_{lm\pm}(\theta, \varphi) \quad (3)$$

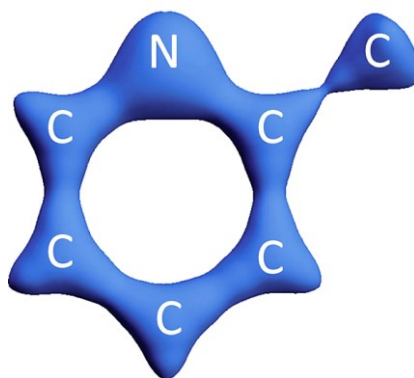
gdje je  $P_v$  populacija valentne ljuske,  $P_{lm}$  su populacije multipola,  $R_l(\kappa'\mathbf{r})$  predstavljaju radijalne funkcije gustoće (po Slateru) i  $y_{lm\pm}(\theta, \varphi)$  su sferni harmonici. Indeksi  $l$  i  $m$  su kutni i azimutni brojevi funkcija sfernih harmonika.<sup>122,123</sup>

Za vodikove atome multipolarni model najčešće se opisuje dipolnim funkcijama ( $l = 1$ ), za elemente druge periode (B, C, N, O, F) potrebne su dodatne funkcije, odnosno oktupolne funkcije ( $l = 3$ ), dok za prijelazne metale, i ostale teže atome, multipolarni model se mora proširiti do heksadekapolnog nivoa ( $l = 4$ ).



Slika 16. Sferni harmonici, multipoli.<sup>124</sup> Prvi red ( $l = 0$ ) predstavlja monopol, drugi ( $l = 1$ ) dipole, treći ( $l = 2$ ) kvadrupole, četvrti ( $l = 3$ ) oktupole i peti ( $l = 4$ ) heksadekapole.

Prema tome, multipolarno utočnjavanje u odnosu na utočnjavanje metodom neovisnog atoma predstavlja točniji model koji nije prikladan samo za opis sferne elektronske gustoće nego i za nesfernu gustoću (slika 17). Budući da doprinosi nesferne gustoće proizlaze uglavnom iz efekta vezanja atoma, modelirana gustoća će sadržavati informaciju o interakcijama između atoma. Kao ulazni podatak za multipolarno utočnjavanje rabi se potpuno (sferno) utočnjena kristalna struktura.<sup>118,122</sup>



Slika 17. Izopovršina elektronske gustoće  $\rho(\mathbf{r})$  koordiniranog pikolinskog prstena modeliranog multipolarnim modelom.<sup>118</sup>

Mnogi programski paketi kao MOLLY (Hansen & Coppens, 1978.), MoPro (Jelsch, 2005.), XD2006 (Volkov, Macchi, 2006.) i JANA (Petriček, 2014.), koriste se za multipolarno utočnjavanje iz eksperimentalnih podataka dobivenih rendgenskom difrakcijom.<sup>125</sup>

### 2.3.3. Određivanje elektronske gustoće metodom prenošenja multipola

Određivanje elektronske gustoće smatra se najmoćnijom eksperimentalnom metodom za proučavanje međuatomskih i međumolekulskih interakcija.<sup>113,118,121–123,126–128</sup> Međutim, za određivanje elektronske gustoće potrebni su difrakcijski podaci visoke rezolucije, koje je eksperimentalno često teško dobiti, te su ograničeni na kristale visoke kvalitete, nisku temperaturu (uglavnom od 30–100 K) i atmosferski tlak. Prema tome, mnoga zanimljiva kemijska svojstva ne mogu se proučavati eksperimentalnim određivanjem elektronske gustoće. Eksperimentalne elektronske gustoće pri visokom tlaku do danas su određene samo za dva spoja, *sin*-1,6:8,13-bikarbonil[14]anulen<sup>129–131</sup> i granat,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ <sup>132</sup> korištenjem sinkrotronskog zračenja.<sup>133</sup>

Model prenošenja multipola (*eng. transferrable aspherical atom model*, TAAM) predložen je i prvi put primijenjen prije tridesetak godina,<sup>134</sup> s ciljem određivanja elektronskih gustoća iz difrakcijskih podataka slabije kvalitete. Temelji se na osnovnom kemijskom principu da se isti atomi ili atomske grupe ponašaju slično neovisno o ostatku molekule.<sup>113,134</sup> Prema tome, elektronska gustoća atoma sa sličnom okolinom (npr. karbonilne ili hidroksilne skupine) može se modelirati koristeći slične multipolarne parametre. Za TAAM utočnjavanje<sup>135</sup> koriste se prosječne vrijednosti multipola i kapa parametara, koji su pohranjeni u bazi podataka,<sup>136</sup> te se mogu primijeniti na kristalne strukture čiji difrakcijski podaci nisu dovoljno dobri za multipolarno utočnjavanje.<sup>135,137–140</sup> Lecomte i suradnici<sup>136</sup> objavili su prvu bazu podataka s prosječnim vrijednostima multipola, a nakon njih objavljeno je još nekoliko sličnih baza multipola; dvije su dobivene iz kvantnih računa,<sup>141–144</sup> i jedna je dobivena iz izračuna srednjih vrijednosti brojnih eksperimentalnih skupova podataka.<sup>137,138</sup> Međutim, budući da se TAAM utočnjavanje do sada rijetko koristilo, ostaje pitanje koliko se podataka može izvući iz tih elektronskih gustoća i koja je minimalna rezolucija i kvaliteta podataka koja će opravdati korištenje TAAM, u odnosu na sferno utočnjavanje atoma.<sup>135</sup>

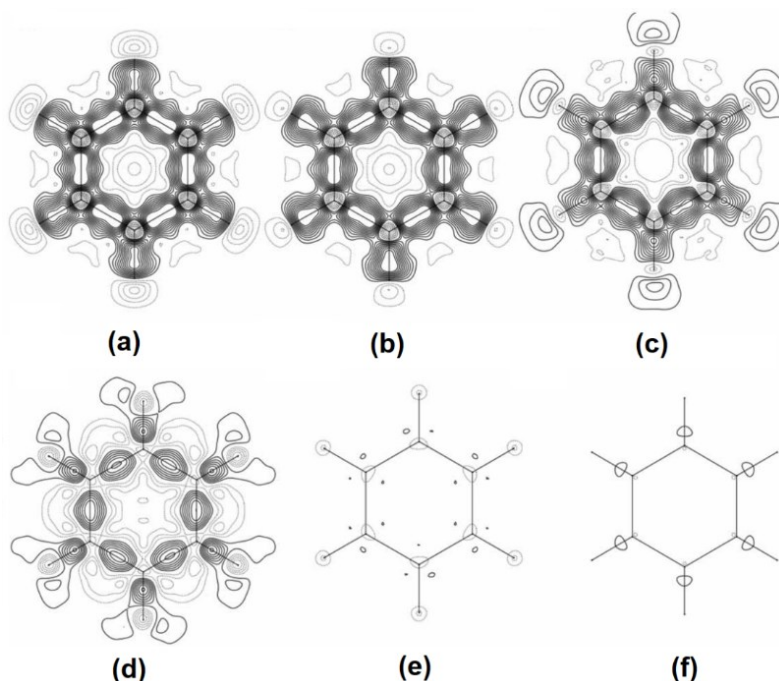
### 2.3.4. Rezidualna gustoća

Rezidualna gustoća je indikator kvalitete utočnjavanja. Predstavlja razliku između računate i opažene elektronske gustoće. Što je razlika manja to model bolje opisuje elektronsku gustoću. Rezidualna gustoća računa se korištenjem Fourierovih suma:

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l} (F_{\text{obs}} - F_{\text{calcd}}) e^{-2\pi\varphi^{\text{calcd}}} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (4)$$

Za svaki refleks  $hkl$ ,  $F_{\text{calcd}}$  i  $\varphi^{\text{calcd}}$  su računati strukturni faktor i faza, dok je  $F_{\text{obs}}$  opaženi strukturni faktor.

Rezidualna gustoća sadrži podatke o elektronskoj gustoći koja nije sadržana u strukturnom modelu, sustavne greške u mjerenju, i nasumične greške (npr. netočno izmjeren intenzitet refleksa). Strukture utočnjene sfernim modelom (IAM) obično daju rezidualne mape s vrlo istaknutim obilježjima jer IAM ne uzima u obzir elektronsku gustoću u kemijskim vezama (niti ostala odstupanja od sfernosti). Stoga, područja gdje su koncentrirani elektroni uključeni u kemijsku vezu pokazuju jake pozitivne maksimume rezidualne gustoće (slika 18a).<sup>118,122</sup>



Slika 18. Rezidualna gustoća u molekuli benzena nakon: (a) utočnjavanja IAM, (b) monopolnog utočnjavanja ( $l = 0$ ), (c) dipolnog utočnjavanja ( $l = 1$ ), (d) kvadrupolnog utočnjavanja ( $l = 2$ ), (e) oktopolnog utočnjavanja ( $l = 3$ ) i (f) heksadekapolnog utočnjavanja ( $l = 4$ ). Pozitivne vrijednosti rezidualne gustoće su prikazane kao pune linije, negativne vrijednosti kao točkaste, konture predstavljaju gustoću od 0,1 e Å<sup>-3</sup>.<sup>122</sup>

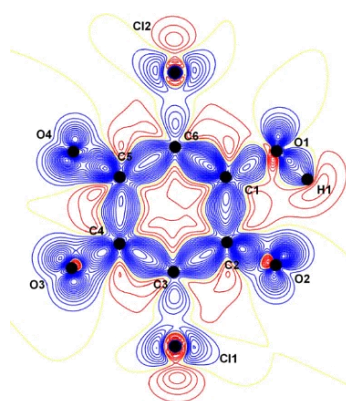
Multipolarni model uzima u obzir sve ove detalje, tako da je rezidualna gustoća obično vrlo mala (slika 18f). Potpuno utočnjene strukture odlikuju se mapama rezidualne gustoće sa zanemarivim vrijednostima koje su nasumično raspoređene.<sup>118,122</sup>

Opisane metode koriste se za dobivanje točne raspodjele elektronske gustoće, iz teorije ili iz eksperimenta. Dalje će biti opisane najvažnije primjene analize dobivene elektronske gustoće. Većina njih daje informacije o kemijskim vezama, međumolekulskim interakcijama, njihovoj prirodi i jakosti. Druge primjene su povezane s molekulskim ili kristalnim svojstvima, direktno ili indirektno ovisnim o elektronskoj gustoći. Izravno ispitivanje modelirane gustoće u većini slučajeva nije od velike koristi jer u ukupnoj elektronskoj gustoći dominiraju unutrašnji elektroni, tako da je efekt vezanja teško vidljiv. Zbog toga se koriste različite izvedene gustoće.<sup>118,122</sup>

### 2.3.5. Statička deformacijska gustoća

Statička deformacijska gustoća,  $\Delta\rho_{\text{static}}(\mathbf{r})$ , se definira kao razlika gustoće multipolarnog modela  $\rho_{\text{MM}}(\mathbf{r})$  i sferne gustoće iz modela neovisnog atoma  $\rho_{\text{IAM}}(\mathbf{r})$ . Temelji se na funkcijama i populacijama nesfernog multipolarnog utočnjavanja i zato ne uključuje efekt termalnih vibracija.

U mapi deformacijske gustoće vidljiva su nakupljanja gustoće u području vezanja kao i u područjima slobodnih parova, jer su ta svojstva jedino opisana unutar metode MM a nisu unutar metode IAM. Prema tome, mape deformacijske gustoće mogu se koristiti za provjeru postojanja kemijske veze i njene prirode (slika 19).<sup>118</sup>



Slika 19. Dvodimenzijski (2D) prikaz deformacijske gustoće hidrogenkloranilatnog aniona ( $\text{HCA}^-$ ). Konture predstavljaju elektronsku gustoću od  $0,05 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ ; pozitivna gustoća prikazana je plavim linijama, negativna crvenim linijama, i žute točkaste linije predstavljaju područja gdje je gustoća jednaka nuli.<sup>145</sup>

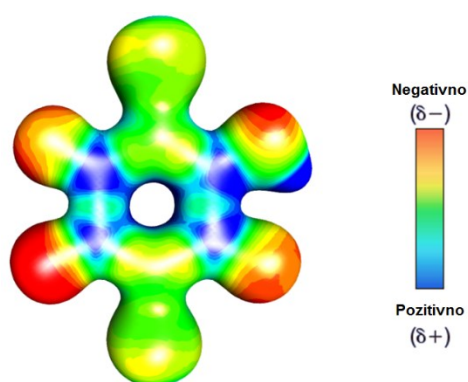


Deformacijske mape koriste se za provjeru kvalitete utočnjenih struktura usporedbom statičke deformacijske gustoće iz rendgenskih podataka i teorijski dobivenih gustoća iz kvantno-mehaničkih računa.<sup>118</sup>

### 2.3.6. Elektrostatski potencijal

Nukleofilna i elektrofilna područja u molekuli predstavljaju moguća reakcijska mjesta za elektrofile i nukleofile. Budući da elektrostatski potencijal (eng. *electrostatic potential*, ESP) daje informaciju o njihovom prostornom rasporedu u molekuli, njegovo određivanje je od posebnog kemijskog interesa. ESP u određenoj točki u prostoru definiran je kao energija potrebna za dovođenje pozitivne jedinice naboja od beskonačne udaljenosti u tu točku. Može se računati primjenjujući Su, Coppens i Macchijev formalizam, neovisno o okolini.<sup>146,147</sup>

Budući da su elektrostatske sile relativno dugog dosega, one mogu privući reaktante do reaktivnog mjesta molekule. U kemijskom smislu, javljaju se privlačne sile između regija s pozitivnim potencijalom i nukleofilnih reagensa. Direktna poveznica između reaktivnosti i elektrostatskog potencijala uočava se kod jakih Lewisovih kiselina i baza. U tim reagensima reaktivnost je uglavnom vođena koncentriranjem elektrona (slobodnih parova) ili osiromašenjem, što je izraženo elektrostatskim potencijalom. Za slabe elektrofile i nukleofile reaktivnost je prije svega kontrolirana polarizabilnošću, koja se ne može jasno protumačiti iz raspodjele ESP reaktivnog mjesta. Molekulski ESP u kristalu se razlikuje od ESP izolirane molekule, jer na njega utječe okolina (slika 20).<sup>118</sup>



Slika 20. Multipolarni eksperimentalni elektrostatski potencijal hidrogenkloranilatnog aniona,  $\text{HCA}^-$ , mapiran na elektronsku gustoću izopovršine  $0,35 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ .<sup>145</sup>

### 2.3.7. Kvantna teorija atoma u molekulama

Richard Bader posvetio je svoju cijelu znanstvenu karijeru razvoju teorije temeljene na elektronskoj gustoći da bi stvorio poveznicu između kvantne kemije i eksperimenta. Razvio je kvantnu teoriju atoma u molekulama (eng. *quantum theory of atoms in molecules*, QTAIM),<sup>148,149</sup> metodu koja razdjeljuje svojstva molekula u individualne atomske domene, uključujući energiju i analizu kemijskog vezanja na novi način. Bader je pokazao da točna analiza elektronske gustoće i njezinih derivacija može osvijetliti prirodu kemijskih veza, što je alternativa tradicionalnim analizama molekulskih valnih funkcija.<sup>118</sup>

Analiza QTAIM ima široku primjenu u analizi elektronske gustoće, jedan od razloga je priroda rezultata koji se mogu dobiti topološkim analizama. Na temelju topologije elektronske gustoće možemo svrstati veze u kovalentne ili ionske, u dvostruke ili jednostruke. Također, analiza QTAIM omogućava izravno uspoređivanje rezultata teorijskih topoloških analiza s eksperimentalnim gustoćama dobivenim iz difrakcijskih podataka. To svojstvo čini Baderovu analizu QTAIM najvažnijim postojećim alatom za istraživanje elektronske gustoće i svojstava proizašlih iz nje.<sup>118,122,123</sup>

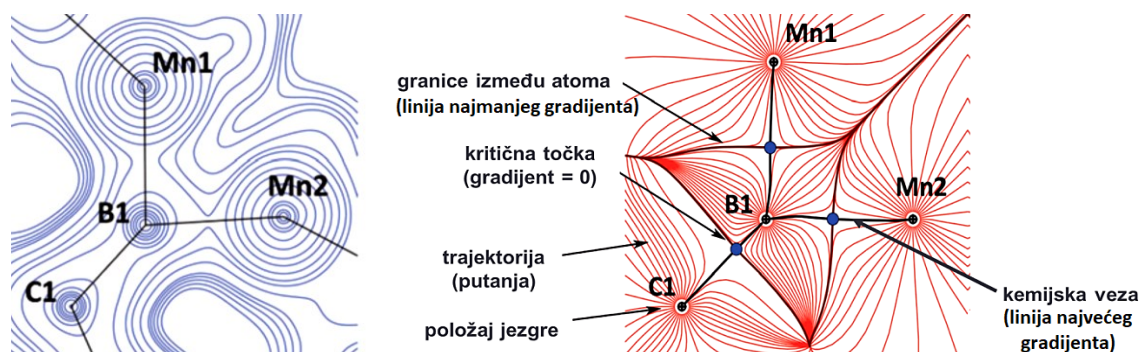
### 2.3.8. Topološka analiza elektronske gustoće

Analiza QTAIM se temelji na pretpostavci da svojstva molekule mogu biti opisana kao zbroj svojstava atoma. Bader je pokazao da elektronska gustoća može biti razdijeljena u podsustave, tj. atome u molekulama. Matematički, elektronska gustoća  $\rho(\mathbf{r})$  molekule je skalarno polje i njegova topologija se najlakše može istraživati analizom njegovog gradijenta,  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ . Gradijent je definiran kao:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) = \mathbf{i} \frac{\partial\rho}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial\rho}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial\rho}{\partial z} \quad (5)$$

Funkcija  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  definira polje vektora usmjerenih u svakoj točki duž gradijenta elektronske gustoće. Gradijentni put (trajektorija) je uvijek okomit na konturne linije od  $\rho(\mathbf{r})$  i prati najveći gradijent  $\rho(\mathbf{r})$ . Stoga, mora početi iz minimuma ili sedlaste točke (minimum u najmanje jednom smjeru) i završiti u maksimumu ili sedlastoj točki (maksimum u najmanje jednom smjeru) od  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ , tj. spaja dvije sedlaste točke. Sve trajektorije završavaju u jednom maksimumu koji pripada istoj domeni, a predstavlja atom u molekuli (slika 21). Ova domena je omeđena površinom, koju ne presijeca niti jedna trajektorija. Budući da sve točke ove

površine imaju zanemariv skalarni produkt od  $\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r})$ , gdje je  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  vektor okomit na površinu, zvana je *površinom nultog toka*. To predstavlja granicu atomske domene i na taj način definira oblik atoma. Ova matematička definicija atoma dopušta integraciju elektronske gustoće preko volumena atomske domene. Rezultat je naboj topološkog atoma.<sup>119,121</sup>



Slika 21. Raspodjela elektronske gustoće  $\rho(\mathbf{r})$  u ravnini spoja  $\text{Mn}_2\text{B}$  [ $\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2(\mu\text{-BtBu})$ ] ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ ; lijevo) i odgovarajući gradijentni vektor polja (desno) s putanjama koje su okomite na konture linija  $\rho(\mathbf{r})$ . Putovi veza su prikazani kao crne linije, kritične točke veza su plave sfere.<sup>118</sup>

Definicija atomske domene sadrži drugi važan element Baderove analize QTAIM. Početna i završna točka gradijentnog puta su ekstremne vrijednosti u  $\rho(\mathbf{r})$ . U tim točkama (maksimumi, sedlaste točke, ili minimumi u elektronskoj gustoći) gradijent je nula. One se zovu kritične točke (eng. *critical points*, CP) i mogu biti podijeljene u kritične točke jezgre, veze, prstena i kaveza, ovisno o njezinoj prirodi. Klasifikacija prirode ekstrema može biti izvedena uz pomoć drugog reda derivacije gustoće. Devet derivacija drugog reda  $\rho(\mathbf{r})$  čine Hesseovu matricu:

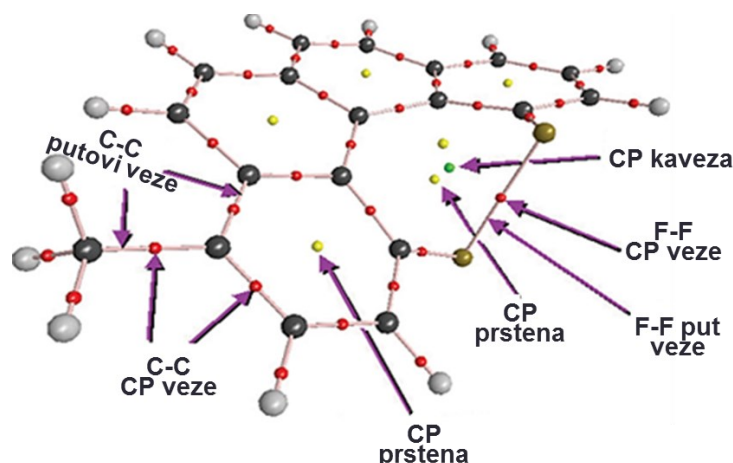
$$H(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (6)$$

U dijagonalnom obliku, Hesseova matrica daje tri vlastite vrijednosti  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  ( $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$ ), koje označavaju krivulju  $\rho(\mathbf{r})$  duž osi glavne krivulje u točki  $\mathbf{r}$ . Kritična točka u  $\rho(\mathbf{r})$  se klasificira redom  $m$  (broj vlastitih vrijednosti različitih od nule) i oznakom  $n$  (zbroj predznaka vlastitih vrijednosti) Hesseove matrice. Za red  $m = 3$ , postoje samo četiri moguća tipa kritičnih točaka sa  $(m, n)$  (tablica 1).

Tablica 1. Klasifikacija kritičnih točaka u  $\rho(\mathbf{r})$ .

$(m, n)$	Topologija u $\rho(\mathbf{r})$	$\lambda_i$	Interpretacija	Tip
(3,-3)	Lokalni maksimum	svi $\lambda_i < 0$	Atom	Položaj jezgre (NP)
(3,-1)	Maksimum u dva, minimum u jednom smjeru	dva $\lambda_i < 0$ jedan $\lambda_i > 0$	Kemijska veza	Kritična točka veze (BCP)
(3,+1)	Maksimum u jednom, minimum u dva smjera	jedan $\lambda_i < 0$ dva $\lambda_i > 0$	Središte prstena	Kritična točka prstena (RCP)
(3,+3)	Lokalni minimum	svi $\lambda_i > 0$	Središte kaveza	Kritična točka kaveza (CCP)

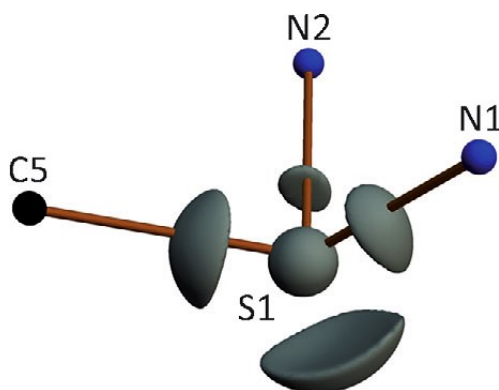
Lokalni maksimum je kritična točka (3,-3). Polazeći od te točke, gustoća se smanjuje u svakom smjeru, pa je tako krivulja negativna u tri smjera u prostoru. Te točke, koje su krajnje točke svih susjednih gradijentnih putova, su nazvane *atraktori* i predstavljaju položaj jezgre. Postoje dvije vrste sedlastih točaka unutar raspodjele elektronske gustoće. Prva vrsta sedlaste točke ima dvije negativne i jednu pozitivnu vlastitu vrijednost. Ove točke se zovu kritične točke (3,-1). To podrazumijeva maksimum elektronske gustoće u dva i minimum u jednom smjeru, što se može naći duž veza između dva atoma. Gustoća se povećava iz kritične točke prema svakom položaju jezgre, ali opada u dva druga smjera. Gradijentni putovi koji prate maksimum gustoće iz kritične točke (3,-1) do položaja jezgre zovu se putovi veze (eng. *bond path*, BP). Svi BP-ovi molekule zajedno s kritičnim točkama predstavljaju molekulski graf (slika 22).<sup>118,150</sup>



Slika 22. Molekulski graf 4-metil-1,12-difluor[4]helicena, koji prikazuje putove veza (linije) i kritične točke: veze (crvene točke), prstena (žute točke) i kaveza (zelene točke).<sup>151</sup>

S gledišta analize QTAIM, kritične točke veze (eng. *bond critical point*, BCP) i njihovi pridruženi putovi veza su nužan uvjet za postojanje kemijske veze. Druga moguća vrsta sedlaste točke u elektronskoj gustoći je karakterizirana s dvjema pozitivnim i jednom negativnom vrijednosti. Kritične točke (3,+1) se javljaju kada je gustoća minimalna u dva smjera i opada okomito na tu ravninu. Takav slučaj je čest u prstenastim sustavima, npr. benzenu. Kritična točka (3,+1) se nalazi u centru prstena i takve kritične točke se zovu kritične točke prstena (eng. *ring critical point*, RCP). Lokalni minimum u elektronskoj gustoći, gdje su sve tri vrijednosti pozitivne, uvijek se javlja u unutrašnjosti strukture kaveza. Stoga se kritične točke (3,+3) zovu kritične točke kaveza (eng. *cage critical point*, CCP).<sup>118,150</sup>

U ukupnoj elektronskoj gustoći, doprinos jezgre je dominantan. Stoga je teško detektirati sparene elektrone iz veze ili slobodnih parova. Laplasijan,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ , je trag Hesseove matrice. Vrijednost laplasijana određuje je li naboj lokalno koncentriran ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$ ) ili lokalno smanjen ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$ ). Negativna područja u laplasijanu predstavljaju *koncentraciju naboja valentne ljuske* (eng. *valence shell charge concentration*, VSCC). Ove koncentracije proizlaze iz veznih elektronskih parova ili neveznih koncentracija naboja valentne ljuske (slobodni parovi). Prostorni raspored VSCC može se koristiti za određivanje geometrije kemijske veze. Na taj način hibridizacija može biti bolje objašnjena nego iz tradicionalnih međuatomskih vektora jer VSCC predstavlja vezne kao i nevezne doprinose (slika 23).<sup>118</sup>

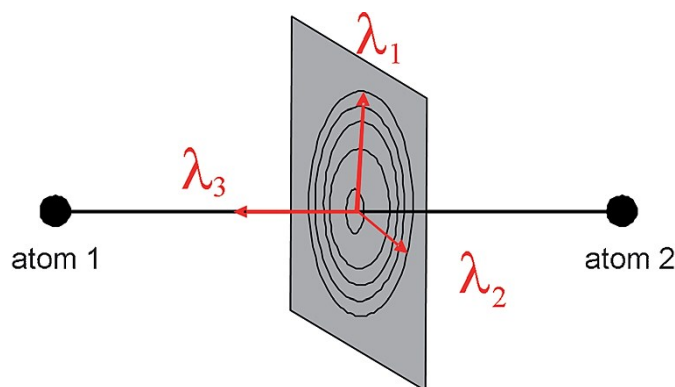


Slika 23. Prikaz izopovršine VSCC na sumporovom atomu S1 u litijevom sumpornom ilidu  $[(\text{thf})\text{Li}_2\{\text{H}_2\text{CS}(\text{N}t\text{Bu})_2\}]_2$  (thf = tetrahidrofuran). Tri VSCC-a su usmjerena prema veznim susjedima dok je nevezni par orijentiran tako da odgovara smjeru  $sp^3$ -hibridiziranog sumporovog atoma. Kutevi između VSCC-ova oko atoma sumpora su od  $102,2^\circ$  do  $107,5^\circ$ .<sup>118</sup>

Kovalentne veze su karakterizirane preklapanjem valentnih ljusaka, preciznije VSCC-ova, što se odnosi na područja valentnih ljusaka atoma u vezi. To uzrokuje nakupljanje elektronske

gustoće ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) < 0$ ) u području veze i na taj način u BCP. Zbog interakcija između valentnih ljusaka, kovalentne veze se također zovu *interakcije otvorene (zajedničke) ljuske*. Formiranje ionskih veza ne uključuje usklađivanje VSCC-ova atoma u vezi. S druge strane, elektropozitivan atom je osiromašen elektronima, a elektronegativni obogaćen te je BCP pomaknuta prema elektropozitivnom atomu ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{BCP}}) > 0$ ). Može se opaziti samo jedna VSCC, koja se pripisuje elektronegativnom atomu. Budući da se interakcije ovdje pojavljuju između atoma ili iona u stanju zatvorene ljuske (tj. s gotovo nenarušenom atomskom ili ionskom elektronskom konfiguracijom i popunjenom elektronskom ljuskom), zovu se *interakcije zatvorene ljuske*. U slučaju kovalentne, ali jako polarne veze, BCP je pomaknuta prema manje elektronegativnom atomu. Obje VSCC su vidljive, ali ovisno o jakosti polarizacije opaženo je više ili manje istaknuto spajanje VSCC-ova. Prema tome, negativna vrijednost laplasijana označava kovalentnu vezu, dok pozitivna vrijednost označava interakciju zatvorene ljuske. Međutim, polarne ili slabe veze ne pokazuju takav odnos. Razlog tomu je ravan oblik funkcije elektronske gustoće duž puta veze. Stoga, minimum, definiran kao BCP, može jedino biti određen unutar određene tolerancije i BCP pokazuje neodređenost položaja. Posebno kod jako polarnih veza, gdje BCP ne leži u sredini puta veze nego je pomaknuta prema manje elektronegativnom atomu, laplasijan može imati vrijednost blisku nuli blizu BCP. Ako je vrijednost laplasijana u BCP u polarnoj vezi bliska nuli, vezu je teško klasificirati. Za karakterizaciju, treba biti uzeta u obzir raspodjelu laplasijana duž cijelog puta veze.<sup>118</sup>

Osim zbroja vlastitih vrijednosti, laplasijan, odnosno krivulja  $\rho(\mathbf{r})$ , može dati uvid u situaciju vezanja. Zanimljiv parametar je odnos vlastitih vrijednosti, koji određuje eliptičnost veze.  $\lambda_1$  i  $\lambda_2$  su okomite na osi veze i negativne su vrijednosti Hesseove matrice (slika 24).<sup>118</sup>



Slika 24. Prostorna orijentacija vlastitih vrijednosti  $\lambda_i$ .<sup>118</sup>

Budući da je  $\lambda_1$  definiran da bude veći ili jednak  $\lambda_2$ , eliptičnost  $\varepsilon$  ( $\varepsilon = |\lambda_1/\lambda_2| - 1$ ) je uvijek pozitivna ili nula. Idealna  $\sigma$ -jednostruka veza ima rotacijsku simetriju duž linije unutar jezgre, tako da su  $\lambda_1$  i  $\lambda_2$  jednake i eliptičnost u BCP je nula. Vrijednosti za eliptičnost koje su veće od nula ukazuju na dvostruku vezu ili deformaciju. Na primjer,  $\varepsilon$  se povećava od etana (0,00), preko benzena (0,23), do etena (0,45). Tako eliptičnost sadrži informaciju o redu veze. Za trostruke veze rotacijska simetrija opet je prisutna i  $\varepsilon$  je bliska nuli. Eliptičnost veze se može računati u BCP kao i duž cijelog puta veze. Stoga je za jako polarne veze obavezno pratiti vrijednosti duž cijelog puta veze kako bi se odredila pouzdana vrijednost. Bader je pokazao da se vrijednosti za ovo svojstvo obično mijenjaju duž cijelog puta veze u heteronuklearnim vezama.<sup>118</sup>

## 2.4. Rendgenska difrakcija pri visokom tlaku

Posljednja dva desetljeća, kristalografija pri visokom tlaku razvila se u moćnu tehniku koja se sve više koristi. Napretku ove tehnike pridonijelo je poboljšanje difrakcijske opreme (detektori, goniometri i ćelije za visoki tlak) te razvoj sinkrotronskog zračenja i neutronske izvora.<sup>152,153</sup> Istraživanja pri visokom tlaku daju nam informacije o promjenama u kristalnoj strukturi koje nastaju kao funkcija tlaka, te su od velike važnosti za kemiju, geologiju, fiziku i znanosti o materijalima. Danas je moguće pratiti promjene ne samo parametara ćelije, atomskih koordinata i anizotropnih parametara pomaka, nego čak i raspodjelu elektronske gustoće.<sup>152</sup> Visoki tlak može utjecati na prirodu kemijske veze, potaknuti nove kemijske reakcije, fazne prijelaze i stvaranje novih faza, konformacijske i strukturne promjene, te polimorfiju. Stoga je promjene potaknute tlakom teško predvidjeti. Pokazano je da čak i najjednostavniji kristali pod utjecajem tlaka podliježu iznenađujućim promjenama. Smatra se da pri dovoljno visokom tlaku sve tvari postaju metalne, te u nekim tvarima, tlak može potaknuti supravodljivost.<sup>153</sup> Slijede sažeti opisi ključnih postupaka u korištenju ove eksperimentalne metode.

### 2.4.1. Dijamantna ćelija

Do najvećeg napretka u istraživanjima pri visokom tlaku došlo je otkrićem dijamantne ćelije (eng. *diamond-anvil cell*, DAC) 1958.<sup>154,155</sup> Zahvaljujući tome otkriću, danas su znanstvenicima dostupne metode za stvaranje visokog tlaka koje se mogu primijeniti u laboratorijima i sinkrotronima, kao i u neutronske postrojenjima. Prateći razvoj dijamantnih

ćelija i rendgenskih difrakcijskih tehnika, broj riješenih struktura pri visokom tlaku raste svake godine. Do 2007. godine broj riješenih struktura pri visokom tlaku bio je 350.<sup>153</sup>

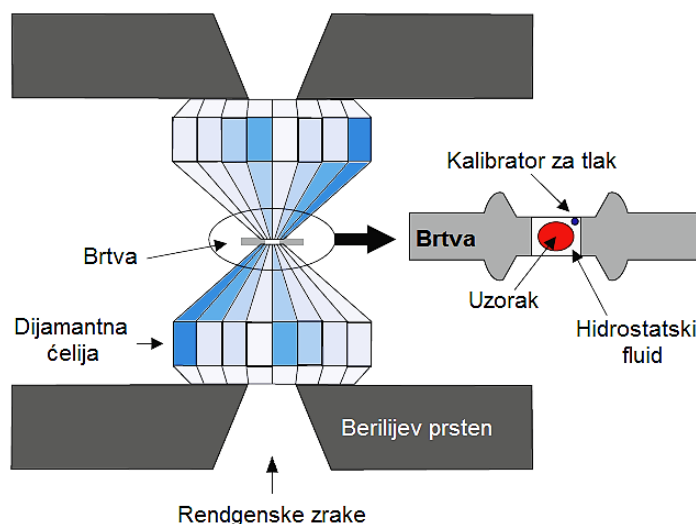
Glavni dio dijamentne ćelije su dva dijamanta između kojih se postiže visoki tlak. Zbog svoje tvrdoće, dijament je najprikladniji materijal za izradu ćelije za visoki tlak. Druge prednosti su da ima nisku apsorpciju rendgenskih zraka kratke valne duljine (linearni apsorpcijski koeficijent mu je  $\mu_{\text{dijamant}}(\text{Mo-K}\alpha) = 0,202 \text{ mm}^{-1}$ ), odličnu transparentnost za vidljivo zračenje i dobru transparentnost za UV- i IR- valne duljine. Za primjenu u rendgenskoj difrakciji, dijamentne ćelije su uglavnom montirane na berilijeve diskove, koji su centrirani u čeličnom stezniku s koničnim otvorima, kao što je prikazano na minijaturnoj Merrill-Bassettovoj ćeliji na slici 25 (Merrill i Bassett, 1974.).<sup>153</sup>



Slika 25. Dijamentne ćelije montirane na goniometarsku glavu: Merrill-Bassettova dijamentna ćelija s čeličnim pločama (Merrill i Bassett, 1974.) (lijevo) i DAC s plinskom membranom i berilijevim pločama (desno).<sup>153</sup>

Princip rada ćelije DAC prikazan je na slici 26. Ćeliju zatvara metalna brtva (tanka pločica s rupom promjera 50–200  $\mu\text{m}$  koja se nalazi između dijamanata te zatvara mali prostor ispunjen uzorkom i hidrostatskim fluidom koji prenosi tlak na uzorak. Fluid može biti smjesa alkohola i vode (ovisno o topljivosti uzorka) ili kristalizirani plin u čvrstom stanju kao Ar, Ne ili He. Zajedno s uzorkom, važno je da ćelija sadrži i kalibrator za tlak. On može biti mali komad (promjera 5  $\mu\text{m}$ ) rubina ili drugog fluorescirajućeg materijala, ili neki drugi materijal (Au, Cu, Ta). Zatvaranjem ćelije i opterećenjem brtve stvara se tlak, kao što je prikazano na slici 26. Tlak koji nastaje unutar ćelije ovisi o primijenjenim dimenzijama vrha dijamanta i brtve. Dijamentna ćelija može se koristiti i za mjerenje električne vodljivosti, magnetizma, optičkih svojstava i u NMR-spektroskopiji.<sup>153,156</sup>





Slika 26. Shematski prikaz dijamentne ćelije (DAC). Uzorak, kalibrator za tlak i hidrostatski fluid dodaju se u šupljinu brtve, te se stlače između dva dijamanta.<sup>156</sup>

#### 2.4.2. Kalibracija tlaka

Određivanje tlaka u dijamentnoj ćeliji dugo je vremena predstavljalo problem jer je volumen ćelije jako malen, a područje ostvarljivog tlaka je prelazilo vrijednosti tlakova koje su se mogle odrediti dotadašnjim statičkim metodama. Tlak u ćeliji ne može biti određen iz primijenjenog opterećenja zato što je teško predvidjeti raspodjelu sila, te plastične i elastične deformacije u dijelovima dijamentne ćelije (naročito brtve). Vrijednost tlaka utvrđena na ovaj način uglavnom je bila netočna. Danas postoji nekoliko metoda za kalibraciju tlaka u dijamentnim ćelijama. *Mjerilo fiksne točke* (eng. *fixed-point scale*) temelji se na standardima za koje su poznati tlakovi smrzavanja i fazni prijelazi, kao *n*-dekana (m.p. = 0,30 GPa pri 300 K), kloroform (0,54 GPa), *n*-heksan (1,04 GPa), etanol (2,22 GPa), Si ( $T_c = 12,5$  GPa pri 300 K), ZnSe, ZnS, GaP i NaCl (30,0 GPa). *Unutarnji difrakcijski standard* (eng. *internal diffraction standard*) omogućava određivanje tlaka iz poznate jednadžbe stanja. Difrakcijski uzorak jediničnog kristala ili praha standarda mjeri se istovremeno s uzorkom. Ovo je prikladna metoda za difrakciju u prahu i difrakciju u monokristalu koje koriste dvodimenzijske detektore. U slučaju točkastih detektora, potrebno je razdvajanje i indiciranje refleksa standarda i uzorka te ponovno mjerenje da bi se dobili točni podaci volumena jedinične ćelije, što zahtjeva dva ili tri dana za jednu vrijednost tlaka. Kod CCD-detektora, automatski se određuju parametri ćelije rubina (čija je ovisnost o tlaku poznata) umjesto uzorka. Mogu se koristiti kristali visoke simetrije koji jako difraktiraju bez faznog prijelaza u

određenom području tlaka, kao npr. NaCl (ispod 29,5 GPa), CsCl (do 30,0 GPa), CaF<sub>2</sub> (do 9,5 GPa), kvarc (SiO<sub>2</sub>) ili MgO. *Tehnike fluorescencije* (eng. *fluorescence techniques*) su značajno olakšale kalibraciju tlaka za kristalografske eksperimente. Kod ove metode, mali komad kalibratora se postavlja unutar dijamantne ćelije, i spektroskopski se mjeri promjena njegove karakteristične vrpce potaknuta tlakom. Uglavnom se koristi mjerenje batokromnog  $R_{1,2}$ -dubletnog pomaka,  $\Delta\lambda$ , u rubinovoj fluorescenciji (pri 6942 i 6927 Å). Mjerenje pomaka  $R_{1,2}$  je brzo i može se izvesti Ramanovim spektrometrom ili malim spektrometrima posebno dizajniranim za kalibraciju tlaka, ili se može koristiti mali zeleni laser. *Infracrveni mjerači tlaka* (eng. *infrared pressure gauges*) su razvijeni u svrhu pojednostavljenja IR-spektroskopije pri visokom tlaku. Mjerači tlaka razvijeni za IR-istraživanja u dijamantnim ćelijama su razrijeđene 3%-tne otopine nitrita ili nitrata u natrijevom bromidu (Klug i Whalley, 1983.).<sup>153</sup>

#### 2.4.3. Korekcija podataka i rješavanje strukture

Intenzitete refleksa kristala unutar dijamantne ćelije potrebno je korigirati za Lorentzove-polarizacijske efekte, apsorpciju otvora dijamantne ćelije, apsorpciju kristala i zasjenjenje uzorka kristala od brtve. Danas postoje programi koji rade korekcije za navedene efekte.<sup>153,157–160</sup>

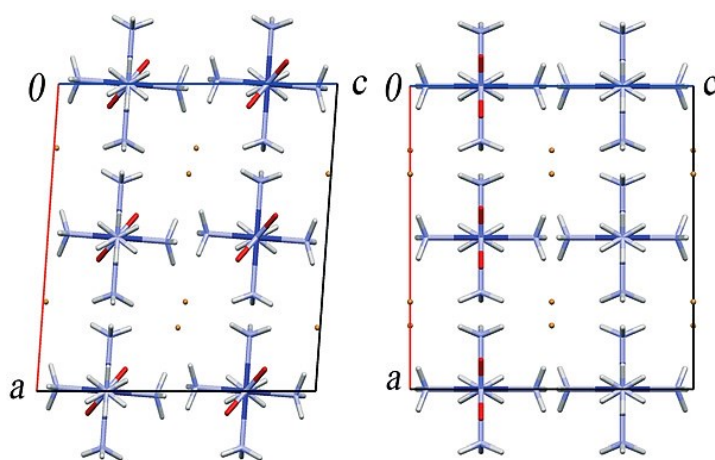
Skupovi podataka intenziteta refleksa kod snimanja pri visokom tlaku za kristale niske simetrije uglavnom su nepotpuni.<sup>161</sup> Općenito, potpunost podataka ovisi o Laueovoj simetrijskoj grupi kristala, njegovoj orijentaciji i širini otvora dijamantne ćelije. Za kubične kristale, i heksagonske ili tetragonske kristale orijentirane u smjeru [001] okomitom na os dijamantne ćelije, potpunost podataka može doseći 100%. Potpunost podataka koji se mogu postići jednim eksperimentom smanjuje se sa smanjenjem klase Laueove simetrije uzorka, i za triklinske uzorke može biti niža za 30%. Ipak, mogu se primijeniti standardne metode za rješavanje strukture, kao Pattersonova metoda ili direktne metode. Direktne metode mogu dati točna rješenja za sve organske kristale, bez obzira na nepotpunost podataka kod rompskih, monoklinskih i triklinskih uzoraka.<sup>153</sup>

#### 2.4.4. Strukturne promjene u krutom stanju

Ovisno o cilju istraživanja mjerenja se mogu vršiti pri različitim tlakovima. Što je tlak viši, veći su dosezi u strukturnim promjenama. Tlakovi od nekoliko GPa, utječe na razmještaj

molekula i iona, pa time i na međumolekulske kontakte, te može uzrokovati smanjenje volumena (za ~ 20 %).

Viši tlak može promijeniti molekulsku konformaciju, a još viši tlak (više desetaka GPa) vodi do kemijskih reakcija, kao što je polimerizacija, uslijed promjene strukture molekula, što se odražava na prirodu kemijske veze. Poznato je da utjecaj visokog tlaka može uzrokovati stvaranje novih polimorfa i binarnih sustava. Na slici 27 prikazan je strukturni fazni prijelaz  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Br}_2$  pri vrijednosti tlaka 6–7 GPa, gdje dolazi do prelaska iz monoklinskog u rompski sustav.<sup>152</sup>



Slika 27. Dijelovi kristalne strukture  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Br}_2$  pri atmosferskom tlaku (lijevo) i nakon faznog prijelaza pri visokom tlaku iznad 6 GPa (desno).<sup>152</sup>

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

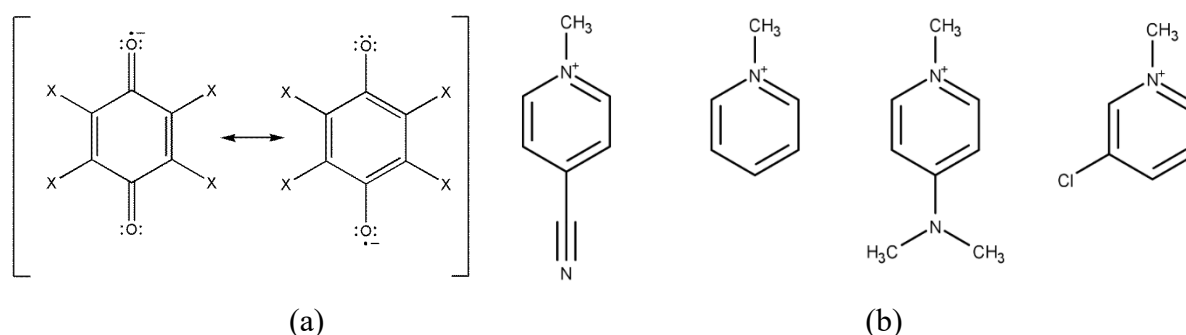
### 3.1. Materijali

Sve korištene kemikalije su čistoće p.a., nabavljene od proizvođača (Merck, Sigma, Kemika) i upotrijebljene bez dodatnog pročišćavanja.

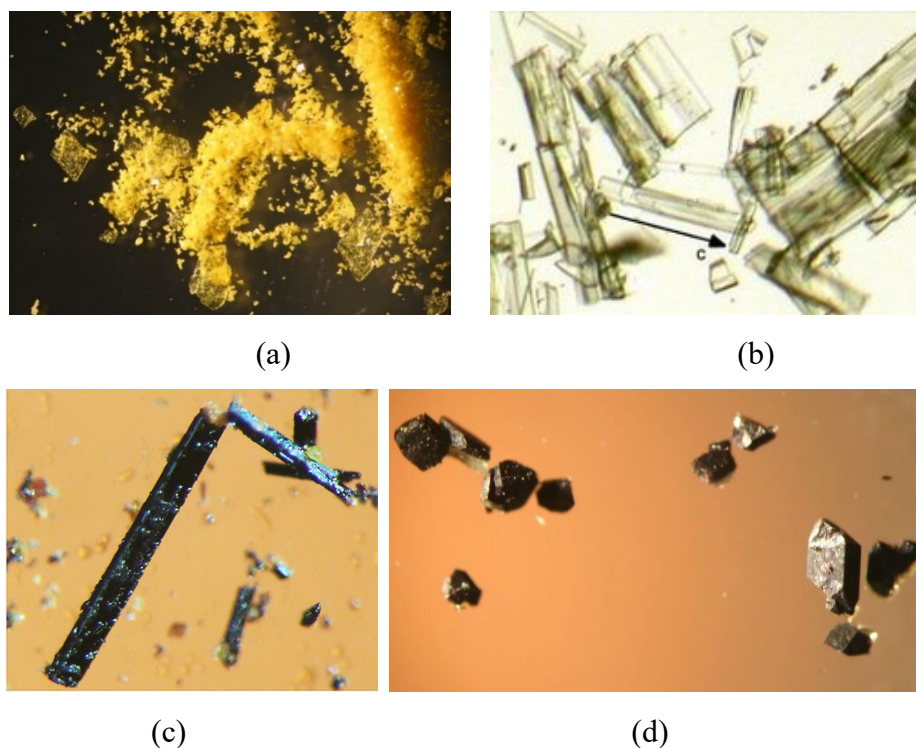
Korišteni su sljedeći kinonski spojevi (prikazani na slikama 28a i 29a): 5,6-diklor-2,3-dicijanosemikinon (**DDQ**), tetraklor-1,4-benzokinon (**Cl<sub>4</sub>Q**) i tetrabrom-1,4-benzokinon (**Br<sub>4</sub>Q**); te jodidi (prikazani na slikama 28b i 29b): 4-cijano-*N*-metil-piridinijev jodid (***N*-Me-4-CNpy**), 4-dimetilamino-*N*-metilpiridinijev jodid (**4-damp**), *N*-metilpiridinijev jodid (***N*-Mepy**) i 3-klor-*N*-metilpiridinijev jodid (***N*-Me-3-Clpy**).

### 3.2. Priprava istraživanih spojeva

Soli radikala i organskih kationa priređene su modificiranjem literaturno opisanog Torrey i Hunterovog postupka,<sup>162</sup> tako da se suvišak jodida dodaje u zasićenu acetonsku otopinu kinonskog spoja. Priređena otopina se pokrije parafilmom te ostavi nekoliko sati, nakon čega se otopina dekantira, a kristali posuše na zraku. Budući da su ionski spojevi jako slabo topljivi u acetonu, soli radikal-aniona počnu kristalizirati vrlo brzo, te obično za nekoliko sati narastu kristali dovoljno veliki za difrakcijska mjerenja.



Slika 28. (a) Shematski prikaz semikinonskog radikala, X<sub>4</sub>Q, gdje je X = Cl (Cl<sub>4</sub>Q), Br (Br<sub>4</sub>Q), Cl/CN (DDQ) i (b) kationa *N*-Me-4-CNpy (*N*-Me-4-CNpy = 4-cijano-*N*-metil-piridinijev jodid), 4-damp (4-damp = 4-dimetilamino-*N*-metilpiridinijev jodid), *N*-Mepy (*N*-Mepy = *N*-metilpiridinijev jodid), *N*-Me-3-Clpy (*N*-Me-3-Clpy = 3-klor-*N*-metilpiridinijev jodid).



Slika 29. Prikaz fotografija početnih spojeva kinona i jodida, te sintetiziranih kristala radikala: (a) slika neutralnog kinona Br<sub>4</sub>Q; (b) slika jodidne soli *N*-metilpiridinijevog jodida; (c) soli *N*-metilpiridinija i tetrabromkinona; (d) kokristala tetrabromkinona i *N*-metil-3-klor-piridinijeva jodida.

### 3.2.1. Priprava *N*-Me-4-CNpy · DDQ (1)

*N*-metil-4-cijanopiridinijev jodid, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>I (*N*-Me-4-CNpy), pripremljen je dodavanjem acetonske otopine metil-jodida (20 mmol u 10 mL) u acetonsku otopinu 4-cijanopiridina (20 mmol u 10 mL), uz miješanje. Nakon miješanja reaktanata, otopina je ostavljena da se hladi pri 0 °C nekoliko sati, nakon čega su nastali kristali odfiltrirani i isprani hladnim acetonom.

5,6-Diklor-2,3-dicijanokinon, C<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (DDQ), otopljen je u 10 mL acetona uz miješanje. U pripremljenu otopinu dodan je suvišak *N*-Me-4-CNpy, bez miješanja, te je otopina prekrivena parafilmom. Proces kristalizacije provjeravan je laboratorijskom stereolupom Leica Wild M3C. Nakon 24 sata iskristalizirali su monokristali željene veličine, otopina je dekantirana, a crni neprozirni kristali soli *N*-metil-4-cijanopiridinija i 5,6-diklor-2,3-dicijanosemikinona, C<sub>15</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (spoj **1**), posušeni na zraku.

### 3.2.2. Priprava **4-damp·Cl<sub>4</sub>Q** (2)

4-Dimetilamino-*N*-metilpiridinijev jodid, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>NI (**4-damp**), pripremljen je dodavanjem acetonske otopine metil-jodida (20 mmol u 10 mL) u acetonsku otopinu 4-dimetilaminopiridina (20 mmol u 10 mL), uz miješanje. Nakon miješanja reaktanata, otopina je ostavljena da se hladi pri 0 °C nekoliko sati, nakon čega su nastali kristali odfiltrirani i isprani hladnim acetonom.

Tetraklor-1,4-benzokinon, C<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (**Cl<sub>4</sub>Q**), otopljen je u 15 mL acetona uz miješanje. U pripremljenu otopinu dodan je suvišak **4-damp**, bez miješanja, te je otopina prekrivena parafilmom. Proces kristalizacije provjeravan je laboratorijskom stereolupom Leica Wild M3C. Nakon 3 sata iskristalizirali su monokristali željene veličine, otopina je dekantirana, a crni pločasti kristali soli 4-dimetilamino-*N*-metilpiridinja i tetraklor-1,4-benzokinona, C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (spoj **2**), posušeni na zraku.

### 3.2.3. Priprava **N-Mepy·Br<sub>4</sub>Q** (3)

*N*-metilpiridinijev jodid, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>I (**N-Mepy**), pripremljen je dodavanjem acetonske otopine metil-jodida (20 mmol u 10 mL) u acetonsku otopinu piridina (20 mmol u 10 mL), uz miješanje. Nakon miješanja reaktanata, otopina je ostavljena da se hladi pri 0 °C nekoliko sati, nakon čega su formirani kristali odfiltrirani i isprani hladnim acetonom.

Tetrabrom-1,4-benzokinon, C<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (**Br<sub>4</sub>Q**), otopljen je u 10 mL acetona uz miješanje. U pripremljenu otopinu dodan je suvišak **N-Mepy**, bez miješanja, te je otopina prekrivena parafilmom. Proces kristalizacije provjeravan je laboratorijskom stereolupom Leica Wild M3C. Nakon 4 sata iskristalizirali su monokristali željene veličine, otopina je dekantirana, a crni igličasti kristali soli *N*-metilpiridinja i tetrabrom-1,4-benzokinona, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> (spoj **3**, slika 29c), posušeni na zraku.

### 3.2.4. Priprava **(N-Me-3-Clpy·I)<sub>2</sub>·Br<sub>4</sub>Q** (4)

*N*-metil-3-klor-piridinijev jodid, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>ClNI (**N-Me-3-Clpy**), pripremljen je dodavanjem acetonske otopine metil-jodida (20 mmol u 10 mL) u acetonsku otopinu 3-klor-piridina (20 mmol u 10 mL), uz miješanje. Nakon miješanja reaktanata, otopina je ostavljena da se hladi pri 0 °C nekoliko sati, nakon čega su kristali odfiltrirani i isprani hladnim acetonom.

Tetrabrom-1,4-benzokinon, **Br<sub>4</sub>Q**, otopljen je u 10 mL acetona uz miješanje. U pripremljenu otopinu dodan je suvišak **N-Me-3-Clpy**, bez miješanja, te je otopina prekrivena

parafilmom. Proces kristalizacije provjeravan je laboratorijskom stereolupom Leica Wild M3C. Nakon 2-3 sata iskristalizirali su monokristali željene veličine, otopina je dekantirana, a crni igličasti kristali kokristala tetrabrom-1,4-benzokinona i *N*-metil-3-klor-piridinijeva jodida, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (spoj **4**, slika 29d), posušeni na zraku.

### 3.3. Instrumentne metode

#### 3.3.1. Strukturna karakterizacija

Jedinični kristali pripremljenih sustava radikala snimljeni su i strukturno karakterizirani na difraktometrima na Institutu Ruđer Bošković metodom difrakcije rendgenskih zraka u monokristalu. Za mjerenja malih kristala koji slabo difraktiraju (uglavnom semikinonski radikali) korišten je difraktometar Oxford Diffraction Xcalibur Nova R s kriostatom Oxford Instruments CryoJet, te s mikrofokusnom CuK<sub>α</sub> ( $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ) cijevi i CCD-detektorom. Na navedenom difraktometru mjerenja su moguća u temperaturnom području 90–293 K. Za prikupljanje i redukciju eksperimentalnih podataka, te utočnjavanje jedinične ćelije korišten je programski paket Oxford CrysAlis PRO (verzija 1.171.39.13a).<sup>163</sup>

Za kristale koji jače apsorbiraju rendgensko zračenje korišten je difraktometar Enraf-Nonius CAD-4 s kriostatom Oxford Cryosystems CryoStream series 700, s klasičnom MoK<sub>α</sub> ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) cijevi i vrlo preciznim točkastim detektorom. Navedeni difraktometar pogodan je za mjerenje difrakcijskih intenziteta kristala malih molekula (u temperaturnom području 90–400 K) i istraživanje elektronske gustoće. Za prikupljanje i utočnjavanje jedinične ćelije korišten je program ARGUS.<sup>164</sup> Redukcija podataka i, prema potrebi, analitička apsorpcijska korekcija načinjene su programom XCAD-4.<sup>165</sup>

Molekulske i kristalne strukture riješene su i utočnjene direktnim metodama uporabom kristalografskih programa SHELXS<sup>166</sup> u programskom sučelju WinGX 2020.1<sup>167</sup> i SHELXT<sup>168</sup> u programskom sučelju Olex2,<sup>169</sup> a njihovi strukturni modeli utočnjavani su metodom najmanjih kvadrata pomoću kristalografskog programa SHELXL.<sup>166</sup>

Molekulske geometrije i geometrije međumolekulskih kontakata računale su se programom PLATON,<sup>170,171</sup> a programi ORTEP-3<sup>172,173</sup> i Mercury 2020.2.0<sup>174</sup> korišteni su za vizualizaciju te analizu kristalne i molekulske strukture.

### 3.3.2. Temperaturno ovisna rendgenska difrakcija u monokristalu

Temperaturno ovisna rendgenska difrakcija uključivala je prikupljanje potpunih skupova podataka pri raznim temperaturama u rasponu 90–400 K. Eksperimenti su izvođeni na difraktometrima Instituta Ruđer Bošković (Xcalibur Nova i CAD-4).

Za spoj **1** prikupljeni su podaci pri 13 temperaturnih vrijednosti rendgenskom difrakcijom u monokristalu. Snimanje pri temperaturama 120 K, 150 K, 180 K, 210 K, 240 K, 270 K i 293 K izvedeno je na difraktometru Xcalibur Nova. Željena temperatura postignuta je strujanjem plina dušika. Snimanje pri temperaturama 90 K, 100 K, 310 K, 340 K, 370 K i 400 K izvedeno je na difraktometru CAD-4. Pri temperaturi od 400 K kristal se raspao tijekom prikupljanja podataka, ali prikupljeno je dovoljno podataka da se odrede parametri jedinične ćelije. Kristalografski podaci te podaci o mjerenju i utočnjavanju prikazani su u tablici D1. Elipsoidi pomaka prikazani su na slici D1.

Za spoj **2** prikupljeni su podaci pri 11 temperaturnih vrijednosti rendgenskom difrakcijom u monokristalu. Snimanje pri temperaturama 120 K, 150 K, 180 K, 210 K, 240 K, 270 K i 293 K izvedeno je na difraktometru Xcalibur Nova. Željena temperatura postignuta je strujanjem plina dušika. Snimanje pri temperaturama 310 K, 340 K, 370 K i 400 K izvedeno je na difraktometru CAD-4. Kristalografski podaci te podaci o mjerenju i utočnjavanju prikazani su u tablici D2. Elipsoidi pomaka prikazani su na slici D2.

Za spoj **3** prikupljeni su podaci pri 11 temperaturnih vrijednosti rendgenskom difrakcijom u monokristalu: 100 K, 120 K, 150 K, 180 K, 210 K, 240 K, 270 K i 293 K. Mjerenja su izvedena na difraktometru Xcalibur Nova. Željena temperatura postignuta je strujanjem plina dušika. Snimanje na temperaturama 310 K, 340 K i 370 K izvedeno je na difraktometru CAD-4. Kristalografski podaci te podaci o mjerenju i utočnjavanju prikazani su u tablici D3. Elipsoidi pomaka prikazani su na slici D3.

Za spoj **4** prikupljeni su podaci pri 8 temperaturnih vrijednosti rendgenskom difrakcijom u monokristalu: 120 K, 150 K, 180 K, 210 K, 240 K i 270 K. Mjerenja su izvedena na difraktometru Xcalibur Nova. Željena temperatura postignuta je strujanjem plina dušika. Snimanje pri temperaturama 90 K i 293 K izvedeno je na difraktometru CAD-4. Kristalografski podaci te podaci o mjerenju i utočnjavanju prikazani su u tablici D4. Elipsoidi pomaka prikazani su na slici D4.



### 3.3.3. Rendgenska difrakcija u monokristalu pri visokom tlaku

Rendgenska difrakcija pri visokom tlaku uključivala je prikupljanje podataka pri različitim vrijednostima tlaka od 0,1 MPa (atmosferski tlak) do 6 GPa, korištenjem dijamantne ćelije. Zbog eksperimentalnih ograničenja, mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi. Mjerenja su izvedena na Boreskovom Institutu za katalizu (Novosibirsk, Rusija).

Jedinični kristali uzoraka su se montirali u dijamantnu ćeliju Almax Boehler.<sup>175</sup> Korištena je brtva od nehrđajućeg čelika debljine 100  $\mu\text{m}$ . Tlak je kalibriran tehnikom fluorescencije s rubinom. Smjesa pentan-izopentan (1:1) korištena je kao hidrostatski fluid za prijenos tlaka na uzorak.

Podaci su prikupljeni na difraktometru Oxford Diffraction Gemini R Ultra s  $\text{MoK}_\alpha$ -zračenjem i CCD-detektorom. Obrada podataka, utočnjavanje i redukcija podataka napravljena je programom CrysAlis PRO.<sup>176</sup> Refleksi koji najviše odstupaju, a preklapaju se s refleksima dijamanta i brtve, ručno su izuzeti iz *hkl*-dokumenta. Za apsorpcijsku korekciju korišten je program ABSORB-7.<sup>177</sup> Početni model za utočnjavanje strukture pri visokom tlaku bila je struktura snimljena pri sobnoj temperaturi (i atmosferskom tlaku). Za vrijednosti tlaka od 2,55 do 6 GPa, strukture spoja **1** su riješene koristeći program SHELXT.<sup>168</sup> Utočnjavanja su izvedena programom SHELXL2018/1<sup>178</sup> koristeći SHELXL.<sup>135</sup> Mercury<sup>179</sup> i checkCIF/PLATON<sup>180</sup> su korišteni za vizualizaciju, analizu i pripremu CIF dokumenata.

Za spoj **1** prikupljeni su podaci pri 12 vrijednosti tlaka u rasponu od 0,10 MPa (atmosferski tlak) do 6,00 GPa rendgenskom difrakcijom pri visokom tlaku: 0,10 MPa, 0,25 GPa, 0,49 GPa, 0,86 GPa, 1,42 GPa, 1,85 GPa, 2,55 GPa, 3,09 GPa, 3,95 GPa, 4,80 GPa, 5,48 GPa i 6,00 GPa. Kristalografski podaci te podaci o mjerenju i utočnjavanju prikazani su u tablici D5. Elipsoidi pomaka prikazani su na slici D5.

Za spoj **2** prikupljeni su podaci pri 7 vrijednosti tlaka u rasponu od 0,10 MPa (atmosferski tlak) do 5,19 GPa rendgenskom difrakcijom pri visokom tlaku: 0,10 MPa, 0,14 GPa, 0,95 GPa, 1,68 GPa, 2,57 GPa, 3,74 GPa, 4,40 GPa i 5,19 GPa. Kristalografski podaci te podaci o mjerenju i utočnjavanju prikazani su u tablici D6. Elipsoidi pomaka prikazani su na slici D6.

### 3.3.4. Određivanje elektronske gustoće rendgenskom difrakcijom

Za određivanje elektronske gustoće spoja **1** rendgenskom difrakcijom korišten je difraktometar Oxford Rigaku Xcalibur 3 s  $\text{MoK}_\alpha$ -cijevi ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) i detektorom Sapphire2. Uređaj se nalazi na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu. Snimanje je

provedeno pri 100(2) K do maksimalne rezolucije od 0,50 Å, tj. do maksimalnog kuta  $\theta$  od 45°. Za redukciju podataka i apsorpcijsku korekciju korišten je programski paket Oxford CrysAlis PRO (verzija 1.171.39.13a).<sup>163</sup>

Sferni model atoma utočnjen je koristeći SHELXL-2017;<sup>168</sup> atomske koordinate su uzete iz strukture mjerene pri sobnoj temperaturi.<sup>96</sup> Za multipolarno utočnjavanje korišten je programski paket MoPro.<sup>181</sup> Atomi klora su modelirani kao heksadekapoli, kisik, dušik i ugljik kao oktupoli i atomi vodika kao dipoli; multipoli i kapa parametri kemijski ekvivalentnih atoma su ograničeni na slične vrijednosti.

Vibracije atoma klora su utočnjene kao anharmonijske koristeći Gram–Charlierove koeficijente trećeg reda. Anizotropni parametri za vodikove atome računati su u serveru SHADE3<sup>182</sup> i fiksirani su tijekom multipolarnog utočnjavanja. Računi geometrije i elektronske gustoće izvedeni su u programu VMoPro.<sup>181</sup> Za vizualizaciju i grafički prikaz elektronske gustoće korišteni su programi MoProViewer,<sup>183</sup> ORTEP-3<sup>172</sup> i CCDC Mercury.<sup>174</sup> Kristalografski podaci i podaci utočnjavanja prikazani su u tablici D13.

Topološki redovi veze računati su koristeći formulu<sup>184</sup>

$$n_{\text{topo}} = a + b \lambda_3 + c (\lambda_1 + \lambda_2) + d \rho_{\text{cp}} \quad (7)$$

Koeficijenti  $a$ ,  $b$ ,  $c$  i  $d$  su uzeti iz literature: za veze C–C  $a = -0,522$ ,  $b = -1,695$ ,  $c = 0,000$ ,  $d = 8,473$ ;<sup>185</sup> za veze C–O  $a = -0,427$ ,  $b = -0,240$ ,  $c = 0,280$ ,  $d = 6,464$ ;<sup>186</sup> za C–N veze  $a = -0,284$ ,  $b = 0,331$ ,  $c = 0,559$ ,  $d = 6,569$ ;<sup>185</sup> za C–H veze  $a = -0,153$ ,  $b = 0,481$ ,  $c = 0,983$ ,  $d = 8,087$ .<sup>187</sup>

Za određivanje elektronske gustoće spoja **4** rendgenskom difrakcijom korišten je difraktometar Rigaku Oxford Diffraction Synergy S s mikrofokusnom  $\text{MoK}_\alpha$  ( $\lambda = 0,71073$  Å) i piksel detektorom HyPix. Instrument se nalazi na Sveučilištu u Regensburgu. Snimanje je provedeno pri 100(2) K do maksimalne rezolucije od 0,50 Å, tj. do maksimalnog kuta  $\theta$  od 45°. Za redukciju podataka i apsorpcijsku korekciju korišten je programski paket Oxford CrysAlis PRO (verzija 1.171.39.46).<sup>188</sup>

Struktura je riješena koristeći SHELXS, a sferni model atoma utočnjen je koristeći SHELXL-2017.<sup>168</sup> Za multipolarno utočnjavanje korišten je programski paket MoPro.<sup>183</sup> Halogeni atomi (Cl, Br i I) su modelirani kao heksadekapoli, O, N i C kao oktupoli i vodikovi atomi kao dipoli; ograničenja su korištena za kape i multipole na kemijski ekvivalentnim atomima, simetrija multipola je također ograničena tako da poštuje lokalnu simetriju (molekule su približno planarne). Vodici su fiksirani na idealne položaje (constraints) i

izotropno utočnjeni. Vibracije jodidnog iona i bromovih atoma su utočnjene kao anharmonične koristeći Gram–Charlierove koeficijente četvrtog reda.

Računi geometrije i elektronske gustoće izvedeni su u programu VMoPro.<sup>181</sup> Za vizualizaciju i grafički prikaz elektronske gustoće korišteni su programi MoProViewer,<sup>183</sup> ORTEP-3<sup>172</sup> i CCDC Mercury.<sup>174</sup> Kristalografski podaci i podaci utočnjavanja prikazani su u tablici D13.

Topološki redovi veze računati su koristeći formulu<sup>184</sup>

$$n_{\text{topo}} = a + b \lambda_3 + c (\lambda_1 + \lambda_2) + d \rho_{\text{cp}} \quad (8)$$

Koeficijenti  $a$ ,  $b$ ,  $c$  i  $d$  su uzeti iz literature: za veze C–C  $a = -0,522$ ,  $b = -1,695$ ,  $c = 0,000$ ,  $d = 8,473$ ;<sup>185</sup> za veze C–O  $a = -0,427$ ,  $b = -0,240$ ,  $c = 0,280$ ,  $d = 6,464$ ;<sup>186</sup> za C–N veze  $a = -0,284$ ,  $b = 0,331$ ,  $c = 0,559$ ,  $d = 6,569$ ;<sup>185</sup> za C–H veze  $a = -0,153$ ,  $b = 0,481$ ,  $c = 0,983$ ,  $d = 8,087$ .<sup>187</sup>

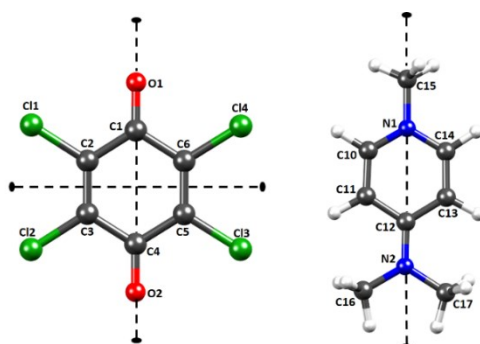
### 3.3.5. Određivanje elektronske gustoće metodom prenošenja multipola

Elektronska struktura semikinonskih radikal-aniona se značajno razlikuje od strukturno sličnih molekula sa sparenim elektronima, kao što su neutralni kinoni i hidrokinoni.<sup>89</sup> Prema tome, u ovome radu za određivanje elektronske gustoće metodom prenošenja multipola ne mogu se koristiti postojeće baze podataka s prenosivim multipolima ELMAM2<sup>138</sup> (temelje se na molekulama sa sparenim elektronima). Stoga su se za spojeve **2** i **3** koristili multipoli iz ranije objavljenih istraživanja.<sup>104,189</sup> Originalni multipolarni model, utočnjen s minimalnim blagim ograničenjima, je pojednostavljen smanjenjem broja prenosivih parametara. Elektronska gustoća za spojeve **2** i **3** utočnjena je koristeći nove setove ograničenja uzimajući u obzir molekulsku (lokalnu) simetriju i kemijsku ekvivalentnost. Tako su generirani ekvivalentni atomi prema lokalnoj simetriji, čiji multipoli i kapa parametri su ograničeni da budu jednaki. Također, lokalno okruženje većine atoma je planarno, te su njihovi multipoli ograničeni na planarnost. Molekulske i lokalne simetrije za spoj **2** su grafički prikazane na slici 30, te za spoj **3** na slici 31. Dobiveni multipolarni parametri su pretvoreni u format ELMAM2<sup>138</sup> prenosivih parametara, i korišteni su u utočnjavanju.

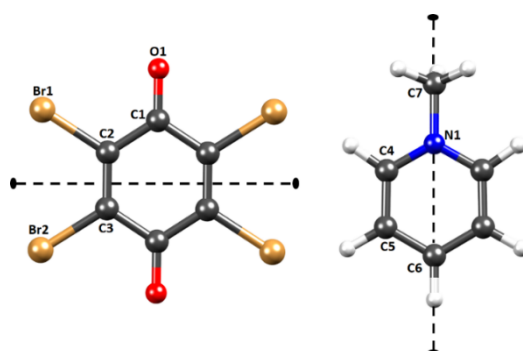
Koordinate atoma i atomski parametri pomaka određeni pri sobnoj temperaturi za spoj **2** i pri 120 K za spoj **3** korišteni su kao početni korak za utočnjavanje metodom prenošenja multipola, a izvedeno je koristeći programski paket MoPro.<sup>181</sup> Početno sferno utočnjavanje

modelom neovisnog atoma (faktor skaliranja, koordinate atoma i parametri pomaka atoma) provedeno je do konvergencije, a podaci su kasnije korišteni kao referentni podaci za usporedbu. Zatim su multipoli preneseni u sferni model i utočnjavanje (faktor skaliranja, koordinate atoma i parametri pomaka atoma) je ponavljano do ujednačenja. Anizotropni parametri za vodikove atome u spoju **2** su izračunati u serveru SHADE3,<sup>182</sup> te uneseni u multipolarni model, nakon čega je proveden novi ciklus utočnjavanja (faktor skaliranja, koordinate atoma i parametri pomaka atoma), uz fiksirane parametre pomaka vodikovih atoma. Korištena je ista težinska shema i za utočnjavanje modelom neovisnog atoma i metodom prenošenja multipola,  $W_{hkl}=1/\sigma(I_{hkl})$ .

Program VMoPro<sup>181</sup> korišten je za računanje geometrije i elektronske gustoće, a za vizualizaciju i grafički prikaz elektronske gustoće korišteni su programi MoProViewer<sup>190</sup> i CCDC Mercury.<sup>179</sup> Kristalografski podaci i podaci utočnjavanja za spoj **2** i **3** prikazani su u tablici D14.



Slika 30. Molekulska i lokalna simetrija za  $\text{Cl}_4\text{Q}^-$  i kation  $4\text{-damp}^+$  u spoju **2** korištene za ograničenja u utočnjavanju metodom prenošenja multipola.



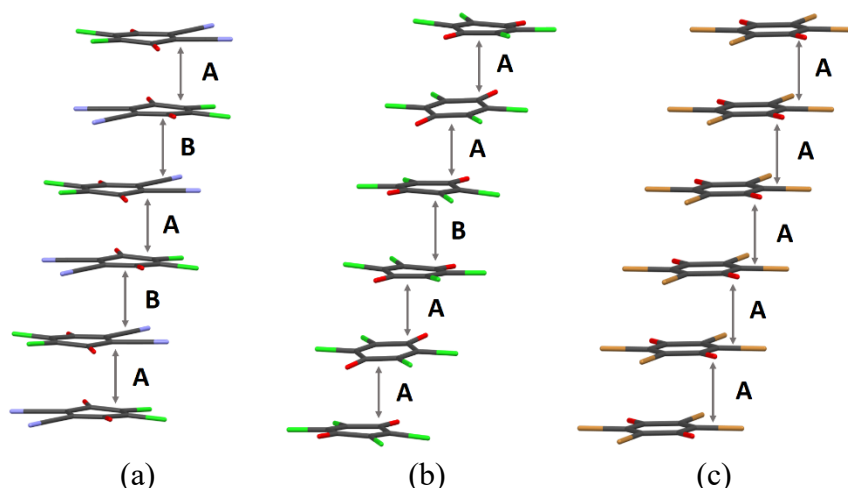
Slika 31. Molekulska i lokalna simetrija za  $\text{Br}_4\text{Q}^-$  i kation  $N\text{-Mepy}^+$  u spoju **3** korištene za ograničenja u utočnjavanju metodom prenošenja multipola.

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

Priroda  $\pi$ -interakcija nearomatskih spojeva u ovome radu proučavana je trima metodama: određivanjem elektronske gustoće iz rendgenske difrakcije te kombinacijom temperaturno ovisne rendgenske difrakcije i rendgenske difrakcije pri visokom tlaku. Elektronska gustoća korištena je s ciljem otkrivanja detalja elektronske strukture radikala i interakcija među njima, koji su još uvijek neistraženi, a imaju ključnu ulogu u oblikovanju svojstava tih spojeva. Temperaturno ovisna kristalografija i kristalografija pri visokom tlaku upotrijebljene su radi dobivanja više podataka o stabilnosti, jačini i dinamici ovih interakcija, te uvida u svojstva ovih sustava pri ekstremnim uvjetima. Na temelju rezultata ovih istraživanja uočene su četiri dominantne interakcije (detaljno opisane u poglavljima 4.2, 4.3, 4.4 i 4.5) koje određuju odlike pakiranja u kristalima izučavanih molekula.

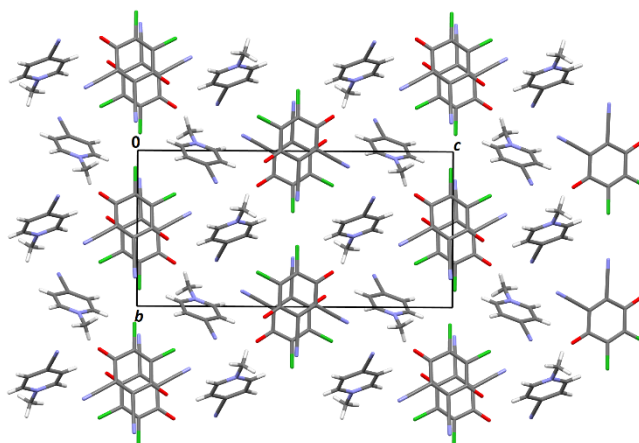
### 4.1. Odlike pakiranja soli semikinonskih radikala

Za ovo istraživanje izabrana su tri sustava planarnih radikala koja obuhvaćaju sva tri poznata načina slaganja semikinonskih radikala: (a) stupci s dimerima radikala, *N*-metil-4-cijanopiridinijeva sol 5,6-diklor-2,3-dicijanosemikinonskog radikal-aniona (*N*-Me-4-CNpy·DDQ, **1**) (slika 32a), (b) stupci s trimerima radikala, 4-dimetilamino-*N*-metilpiridinijeva sol tetraklor-1,4-benzokinonskog radikal-aniona (**4-damp**·Cl<sub>4</sub>Q, **2**) (slika 32b) te (c) stupci ekvidistantnih radikala, *N*-metilpiridinijeva sol tetrabrom-1,4-benzokinonskog radikal-aniona (*N*-Mepy·Br<sub>4</sub>Q, **3**) (slika 32c).



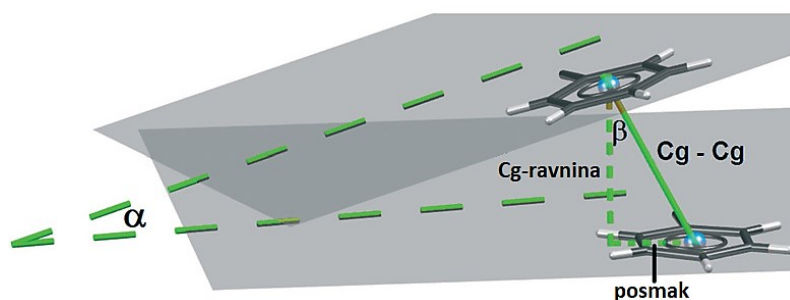
Slika 32. Tri načina slaganja semikinonskih radikala u stupce: (a) stupci s dimerima radikal-aniona  $\text{DDQ}^{\bullet-}$  u spoju **1**, s kratkim udaljenostima unutar dimera (**A**, 2,92 Å) i dugim udaljenostima između dimera (**B**, 3,49 Å); (b) stupci s trimerima radikal-aniona  $\text{Cl}_4\text{Q}^{\bullet-}$  u spoju **2**, s kratkim udaljenostima unutar trimera (**A**, 2,88 Å) i dugim udaljenostima između trimera (**B**, 3,64 Å); i (c) stupci ekvidistantnih radikal-aniona  $\text{Br}_4\text{Q}^{\bullet-}$  u spoju **3**, s jednakim udaljenostima između radikala (**A**, 3,37 Å). Vrijednosti udaljenosti između ravnina prstenova odnose se na sobnu temperaturu.

U kristalnoj strukturi spoja **1** radikal-anioni  $\text{DDQ}^{\bullet-}$  se slažu paralelno posmaknuto, te čine *palačinka-vezane* dimere s udaljenosti između ravnina prstenova unutar dimera **A** od 2,29 Å (pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku), i udaljenosti između dimera **B** od 3,49 Å (slika 32a i 33). Kationi  $N\text{-Me-4-CNpy}^+$  u strukturi spoja **1** su izolirani i ne tvore  $\pi$ -interakcije (slika 33).<sup>96</sup> Prstenovi radikal-aniona u dimeru su posmaknuti za 2,04 Å duž osi  $\text{O}=\text{C}\cdots\text{C}=\text{O}$  ("longitudinalni posmak"<sup>36,191</sup>) da bi omogućili najbliži kontakt između elektrona bogatih područja (O atoma) i elektrona siromašnih područja (karbonilni C atomi).<sup>104</sup>



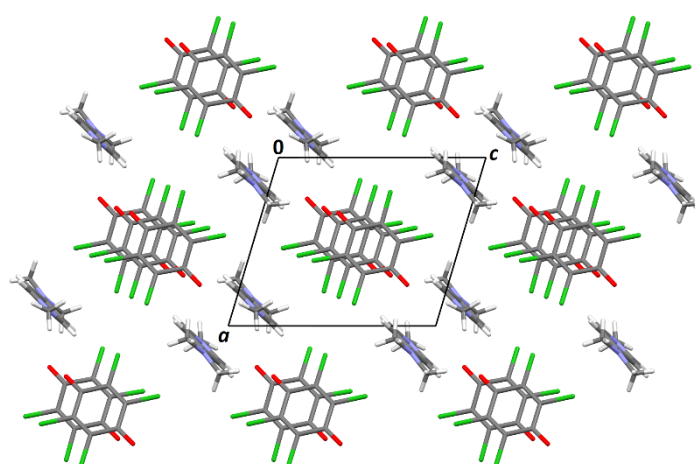
Slika 33. Prikaz kristalnog pakiranja spoja **1** u smjeru [100].

U kristalnoj strukturi spoja **2** radikal-anioni tetraklorsemikinoni nisu međusobno paralelni, te se za udaljenost između prstenova koristi vrijednost udaljenosti okomice središta jednog prstena (eng. *centroid*, Cg) na ravninu drugog prstena (udaljenost okomice Cg-ravnina), slika 34.



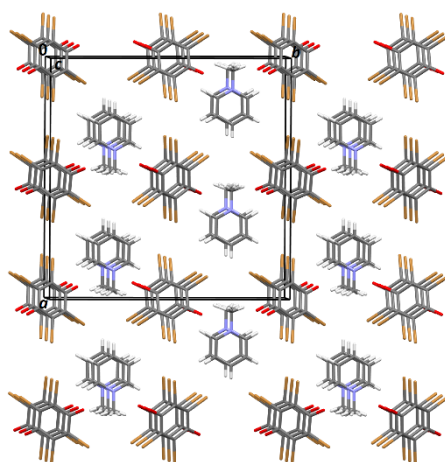
Slika 34. Objašnjenje geometrijskih parametara za udaljenosti između radikal-aniona, koji su izračunati programom PLATON.<sup>171</sup> Cg–Cg je udaljenost središta jednog prstena do središta drugog prstena, Cg-ravnina je udaljenost okomice središta jednog prstena na ravninu drugog prstena,  $\alpha$  je kut između ravnina prstenova, i  $\beta$  kut između smjera udaljenosti Cg–Cg i okomice na ravninu prstena.<sup>40,192</sup>

Radikal-anioni tetraklorsemikinona čine *palačinka-vezane* trimere s udaljenosti okomice Cg-ravnina unutar trimera **A** od 2,88 Å (pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku), i udaljenosti između trimera **B** od 3,64 Å (slike 32b i 35). Jedan trimer radikala posjeduje dva nesparena elektrona koja su podijeljena između tri radikala, tako da je prema kvantnim modelima interakcija djelomično kovalentnog karaktera ( $mc/2e$ ) i proteže se između tri prstena.<sup>22,189</sup> Interakcija je slična *palačinka-vezi* kod dimera radikala, ali je slabija.<sup>4</sup>



Slika 35. Prikaz kristalnog pakiranja spoja **2** u smjeru [010].

U kristalnoj strukturi spoja **3** radikal-anioni tetrabromsemikinona se slažu paralelno posmaknuto (2,09 Å) duž osi O=C⋯C=O, s ekvidistantnim udaljenostima između ravnina prstenova od 3,37 Å (pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku, slike 32c i 36). Udaljenost od 3,37 Å je duža od udaljenosti unutar dimera **A** u spoju **1** (2,92 Å), ali je ipak kraća od duge udaljenosti između dimera **B** u spoju **1** (3,49 Å). Pretpostavlja se da je prisutan mali kovalentni doprinos interakciji između prstenova **Br<sub>4</sub>Q<sup>-</sup>**, koji je ranije dokazan u izostrukturalnom spoju *N*-metilpiridinijeve soli tetraklorsemikinona (rompski polimorf).<sup>104</sup>



Slika 36. Prikaz kristalnog pakiranja spoja **3**, gdje se uočavaju odvojeni stupci tetrabromsemikinonskog radikala i *N*-metilpiridinijevog kationa; stupci se protežu u smjeru [001].

## 4.2. Multicentrična dvoelektronska veza u dimeru 5,6-diklor-2,3-dicijanosemikinonskih radikala

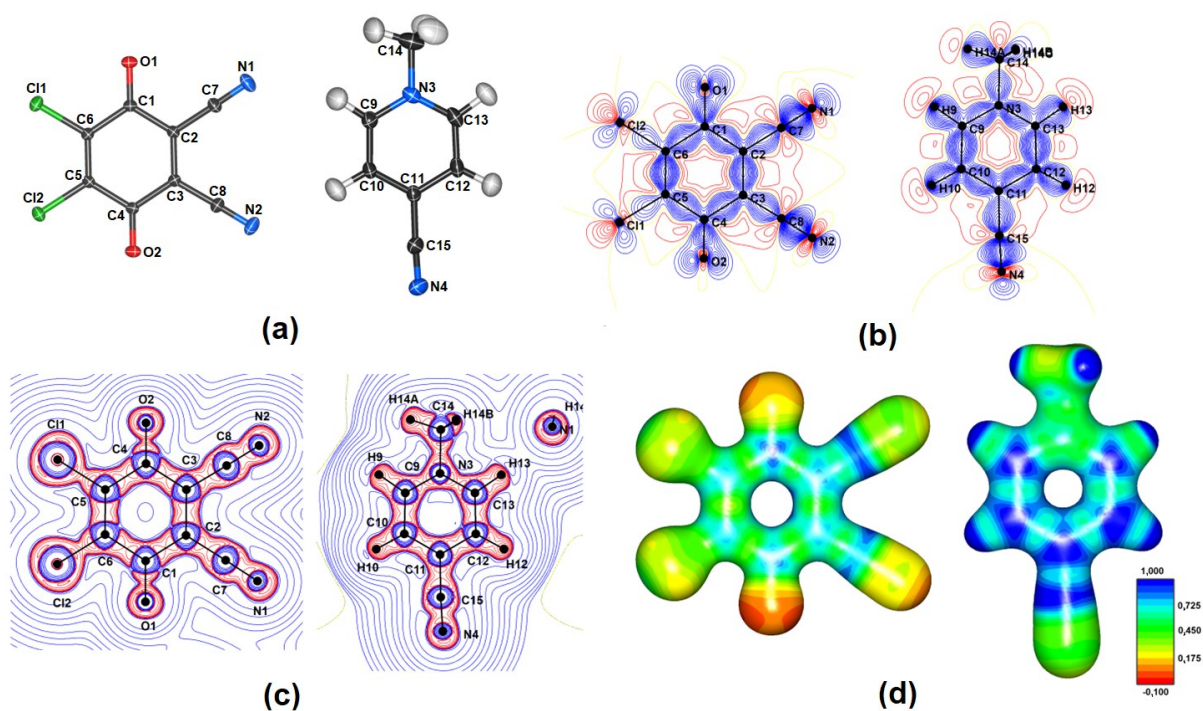
### 4.2.1. Elektronska gustoća u dimeru radikala

Parametri topologije elektronske gustoće (slike 37 i D7, tablica 2) pokazuju da su  $\pi$ -elektroni u semikinonskom prstenu djelomično delokalizirani, s vrijednostima dviju veza C=O približno između vrijednosti očekivanih za jednostruku i dvostruku vezu. Središnje veze C–C (C2–C3 i C5–C6) su slabije, a ostale četiri su značajno jače u odnosu na središnje veze C–C; međutim, sve veze su jače i kraće u odnosu na uobičajene jednostruke veze C–C. Veze C2–C7 i C3–C8 su po duljini gotovo jednake jednostrukim vezama. Semikinonski prsten je blago asimetričan, što je odsutno u srodnim tetraklorsemikinonima (Cl<sub>4</sub>Q<sup>-</sup>)<sup>104</sup>:  $\pi$ -elektroni su jače



delokalizirani u dijelu prstena s cijano-supstuentima. Prema tome, veza C2–C3 je duža i slabija od C5–C6, a veze C1–C2 i C3–C4 su kraće i jače od odgovarajućih veza C4–C5 i C6–C1. Navedena asimetrija se može uočiti i u mapi elektrostatskog potencijala (slika 37d), gdje cijano-strana ima manje negativan elektrostatski potencijal. Razlog tome je induktivni efekt jakih elektron-odvlačećih cijano-supstituenata, te zbog toga  $\text{DDQ}^-$  ima veću stabilnost u odnosu na  $\text{Cl}_4\text{Q}^-$ . Prijašnja su istraživanja<sup>96,193</sup> pokazala da radikal-anion  $\text{DDQ}^-$  nije potpuno planaran, nego lagano svinut, s Cremer-Popleovim parametrom svijanja  $\tau^{194}$  od  $3,9^\circ$ .

Elektronska gustoća u kationu  $N\text{-Me-4-CNpy}^+$  (slike 37 i D8, tablica 3) slaže se sa sličnim ranije proučavanim kationom  $N\text{-Mepy}^+$ ,<sup>104</sup> a mogući induktivni efekt 4-cijano supstituenta nije uočen.



Slika 37. Molekulska struktura radikal-aniona  $\text{DDQ}^-$  (lijevo) i kationa  $N\text{-Me-4-CNpy}^+$  (desno): (a) prikaz elipsoida pomaka (vjerojatnost nalaženja 70 %), (b) mape deformacijske gustoće (konture 0,05 e  $\text{\AA}^{-3}$ ), (c) mape laplasijana (konture 2, 4,  $8 \cdot 10^n$  e  $\text{\AA}^{-5}$ ,  $n=3 \cdots 2$ ) i d) elektrostatski potencijal mapiran na izopovršinu elektronske gustoće 0,5 e  $\text{\AA}^{-3}$ .

Tablica 2. Topologija elektronske gustoće radikal-aniona 5,6-diklor-2,3-dicijanosemikinona, dobivena iz eksperimentalne elektronske gustoće nakon multipolarnog utočnjavanja.

Veza	Duljina (Å)	Elektronska gustoća (e Å <sup>-3</sup> )	Laplasijan (e Å <sup>-5</sup> )	Eliptičnost	Red veze $n_{\text{topo}}$
C1–O1	1,2459(5)	2,710	–29,15	0,12	1,47
C4–O2	1,2399(5)	2,761	–29,46	0,10	1,47
C1–C2	1,4500(5)	1,912	–15,71	0,23	1,16
C2–C3	1,3888(5)	2,133	–20,06	0,30	1,48
C3–C4	1,4581(4)	1,906	–15,73	0,22	1,12
C4–C5	1,4682(5)	1,855	–14,43	0,21	1,08
C5–C6	1,3629(5)	2,273	–22,78	0,31	1,66
C6–C1	1,4694(4)	1,876	–14,88	0,20	1,06
C5–C11	1,7110(4)	1,441	–3,97	0,11	
C6–C12	1,7121(4)	1,441	–4,21	0,12	
C2–C7	1,4244(5)	1,900	–14,19	0,11	1,07
C7–N1	1,1579(6)	3,381	–16,42	0,00	2,26
C3–C8	1,4253(5)	1,877	–13,72	0,13	1,04
C8–N2	1,1602(5)	3,369	–19,30	0,01	2,21

Tablica 3. Topologija elektronske gustoće 4-cijano-*N*-metilpiridinijevog kationa, dobivena iz eksperimentalne elektronske gustoće nakon multipolarnog utočnjavanja.

Veza	Duljina (Å)	Elektronska gustoća (e Å <sup>-3</sup> )	Laplasijan (e Å <sup>-5</sup> )	Eliptičnost	Red veze $n_{\text{topo}}$
N3–C9	1,3469(6)	2,254	–22,90	0,10	1,29
N3–C13	1,3484(6)	2,275	–22,44	0,10	1,32
N3–C14	1,4754(7)	1,721	–10,63	0,04	1,02
C9–C10	1,3810(6)	2,218	–21,33	0,16	1,57
C10–C11	1,3928(6)	2,120	–18,64	0,18	1,38
C11–C12	1,3937(6)	2,144	–19,32	0,18	1,41
C12–C13	1,3800(6)	2,235	–21,31	0,20	1,57
C11–C15	1,4366(6)	1,872	–13,39	0,06	1,01
C15–N4	1,1559(7)	3,303	–14,67	0,01	2,23
C9–H9	1,081(7)	1,870	–18,87	0,06	1,00
C10–H10	1,081(5)	1,828	–17,20	0,04	0,94
C12–H12	1,081(7)	1,807	–17,99	0,03	0,89
C13–H13	1,081(5)	1,854	–19,32	0,05	0,98
C14–H14A	1,077(7)	1,761	–15,98	0,08	0,97
C14–H14B	1,076(7)	1,699	–15,39	0,10	0,95
C14–H14C	1,075(6)	1,776	–16,49	0,08	0,97

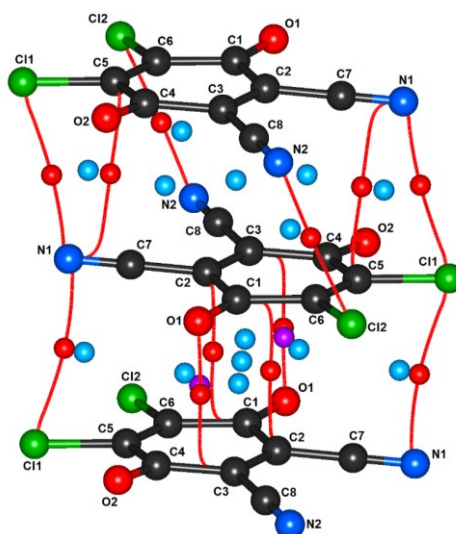
Elektronska gustoća između prstenova **DDQ**<sup>–</sup> otkriva značajne razlike između kratkog (unutar dimera, **A**) i dugog (između dimera, **B**) kontakta: maksimum elektronske gustoće u kratkom kontaktu prelazi 0,085 e Å<sup>-3</sup>, a u dugom kontaktu je niži od 0,040 e Å<sup>-3</sup> (tablica 4). Pronađene

su brojne međumolekulske kritične točke (slika 38); u kratkom kontaktu unutar dimera postoji 6 kritičnih točaka (3,-1) (kritične točke veze; tri su simetrijski neovisne), 9 kritičnih točaka (3,+1) i 2 kritične točke (3,+3) (lokalni minimum elektronske gustoće). U dugom kontaktu između dimera postoji 6 kritičnih točaka (3,-1) i 7 kritičnih točaka (3,+1), ali nema lokalnog minimuma elektronske gustoće.

Tablica 4. Ukupna elektronska gustoća  $\rho_{\text{tot}}$  i laplasijan  $\nabla^2\rho$  pri kritičnim točkama između radikal-aniona **DDQ**<sup>-</sup>.

A···B	<i>d</i>	$\rho_{\text{tot}} / e \text{ \AA}^{-3}$	Laplasijan / $e \text{ \AA}^{-5}$	$G_{\text{cp}} / e \text{ \AA}^{-3}$	$V_{\text{cp}} / e \text{ \AA}^{-3}$	$ V_{\text{cp}} /G_{\text{cp}}$	Tip kritične točke	Simetrijski operator
kratki kontakt <b>A</b> (unutar dimera)								
C2···C1	2,983	0,085	0,91	0,056	-0,048	0,860	(3,-1)	(i)
O1···C3	2,925	0,084	1,07	0,063	-0,051	0,806	(3,-1)	(i)
N1···C11	3,521	0,035	0,43	0,022	-0,016	0,712	(3,-1)	(i)
dugi kontakt <b>B</b> (između dimera)								
C11···N1	3,411	0,039	0,52	0,028	-0,019	0,691	(3,-1)	(ii)
C5···N1	3,434	0,037	0,44	0,023	-0,016	0,702	(3,-1)	(ii)
C12···N2	3,442	0,037	0,48	0,027	-0,018	0,744	(3,-1)	(ii)

Simetrijski operator na B: (i)  $-x, -y+1, -z$ ; (ii)  $-x+1, -y+1, -z$

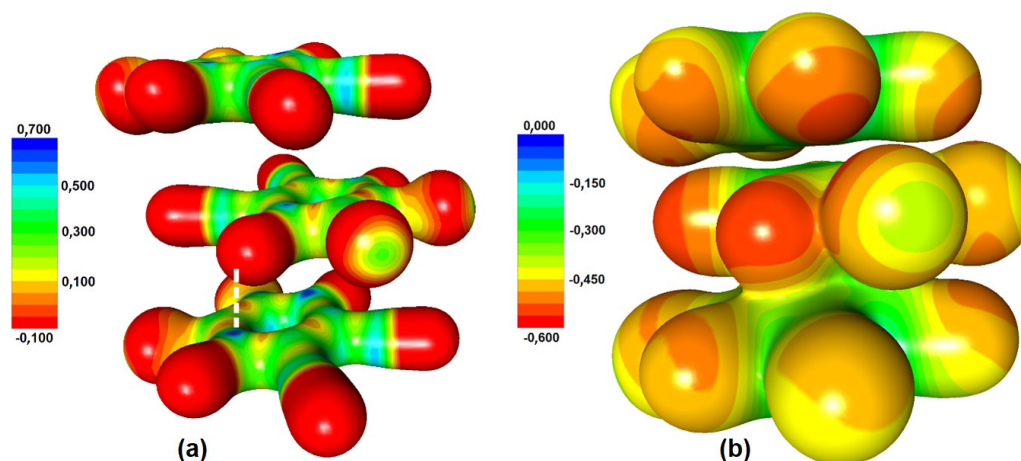


Slika 38. Kritične točke u dimerima radikal-aniona **DDQ**<sup>-</sup>. Slabiji, duži kontakt je iznad, a kraći kontakt (veza  $mc/2e$ ) je ispod (orijentacija približno ista kao i na slici 39). Putevi veze su prikazani kao crvene linije, kritične točke (3,-1) veze su prikazane kao crvene sfere, kritične točke (3,+1) prstena kao plave, a kritične točke (3,+3) kaveza (lokalni minimum elektronske gustoće) kao ljubičaste.

Maksimum elektronske gustoće od samo 0,085 e Å<sup>-3</sup> može se činiti nizak za interakciju za koju se pretpostavlja da je jaka i djelomično kovalentna; u srednje jakim vodikovim vezama koje imaju neznatan kovalentni karakter, često je preko 0,20 e Å<sup>-3</sup>.<sup>127,195</sup> Međutim, vodikova veza je lokalizirana interakcija,<sup>196</sup> a veza mc/2e je nelokalizirana. Prema tome, elektronska gustoća koja odgovara jednom elektronskom paru je raspršena preko velike površine – u ovom slučaju između 28 atoma dviju planarnih molekula, od kojih svaka ima 14 atoma. Veza mc/2e se proteže ne samo između ugljikovog kostura, nego uključuje i supstituente, kao što je vidljivo iz kritičnih točaka (slika 38). Prijašnja istraživanja radikala **Cl<sub>4</sub>Q<sup>-</sup>** govore da se samo 1/3 ukupne međumolekulske elektronske gustoće nalazi između prstenova C<sub>6</sub>, a da se ostalih 2/3 nalazi među supstituentima.<sup>4,89,104</sup> Prema tome, niska elektronska gustoća u višestrukim kritičnim točkama (3,-1) je u skladu s dvo-elektronskom 28-centričnom vezom.

Elektronsku gustoću u dimerima radikala **DDQ<sup>-</sup>** možemo usporediti s elektronskom gustoćom u dimeru radikala **Cl<sub>4</sub>Q<sup>-</sup>** iz literature.<sup>104</sup> Iako se udaljenosti između ravnina prstenova razlikuju za oko 0,01 Å [2,8755(1) u **DDQ<sup>-</sup>** i 2,8642(4) Å u **Cl<sub>4</sub>Q<sup>-</sup>**], maksimum elektronske gustoće između radikala **Cl<sub>4</sub>Q<sup>-</sup>** je 0,095 e Å<sup>-3</sup>, što je za oko 10 % više nego kod radikala **DDQ<sup>-</sup>**. Razlog tome je vjerojatno induktivni utjecaj cijano-skupina i mala razlika u broju uključenih atoma (24 atoma iz 2 **Cl<sub>4</sub>Q<sup>-</sup>** prema 28 atoma iz 2 **DDQ<sup>-</sup>**). Istraživanja soli radikal-aniona **Cl<sub>4</sub>Q<sup>-</sup>**, **Br<sub>4</sub>Q<sup>-</sup>** i **DDQ<sup>-</sup>** govore da jača elektron-odvlačeća sposobnost supstituenata stabilizira radikal, ali također snižava energiju njihovih orbitala SOMO,<sup>89,96</sup> što smanjuje njihovu sposobnost za stvaranje veza mc/2e.

Raspodjela elektrostatskog potencijala (slika 39) u radikalima pokazuje da je najkraći međumolekulski kontakt (na slici 39a označeno isprekidanom linijom) između elektronima bogatog atoma O1 i elektronima osiromašenog karbonilnog atoma C4 (2,81 Å). Radikali u dimeru su orijentirani antiparalelno,<sup>191</sup> s posmakom od 2,04 Å duž osi karbonil...karbonil; slična geometrija je prisutna u svim *palačinka-vezanim* dimerima semikinonskih radikala<sup>4,41,96,191,192</sup> i *palačinka-vezanim* trimerima.<sup>4,189</sup> Prema tome, osim značajnog kovalentnog doprinosa ukupnoj interakciji slaganja,<sup>4,89</sup> elektrostatske interakcije ipak imaju važnu ulogu u stabilizaciji *palačinka-veza*. U dugom kontaktu između dimera dolazi do bočnog posmaka,<sup>191</sup> a stabilizirajuće elektrostatske interakcije ne mogu se identificirati.



Slika 39. Elektrostatski potencijal u dimerima radikal-aniona  $\text{DDQ}^{\cdot-}$  mapiran na elektronsku gustoću izopovršine (a)  $0,5 \text{ e } \text{Å}^{-3}$  i (b)  $0,05 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ .

Između kationa nema  $\pi$ -interakcija, za razliku od sličnih soli semikinona koji sadrže  $\pi$ -interakcije između kationa.<sup>192</sup> Međutim, slabe vodikove veze  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  i  $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$  između kationa i aniona povezuju dimere aniona u trodimenzijsku (3D) strukturu. Prema geometrijskim kriterijima<sup>195</sup> može se pronaći šest simetrijski neovisnih vodikovih veza (tablica 5), i sve imaju odgovarajuću kritičnu točku (3,-1) (tablica 6).

Tablica 5. Geometrijski parametri vodikovih veza određeni prema geometrijskim kriterijima (gornji dio tablice) i iz topologije elektronske gustoće (donji dio tablice).

$D\text{-H}\cdots A$	$D\text{-H} / \text{Å}$	$H\cdots A / \text{Å}$	$D\cdots A / \text{Å}$	$D\text{-H}\cdots A / ^\circ$	Simetrijski operator na $A$
C9-H9 $\cdots$ N2	1,081(7)	2,618(7)	3,6775(6)	166,5(5)	$-1/2+x, 3/2-y, 1/2+z$
C10-H10 $\cdots$ O1	1,081(5)	2,358(6)	3,1702(6)	130,7(6)	$1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$
C10-H10 $\cdots$ O2	1,081(5)	2,381(7)	3,2784(6)	139,5(6)	$1/2+x, 3/2-y, 1/2+z$
C12-H12 $\cdots$ N1	1,081(7)	2,589(7)	3,4180(6)	133,0(5)	$1-x, 2-y, -z$
C13-H13 $\cdots$ N1	1,081(5)	2,370(6)	3,4396(6)	170,3(6)	$x, y, z$
C14-H14C $\cdots$ O1	1,075(6)	2,416(6)	3,4108(7)	153,3(7)	$x, y, z$
C14-H14A $\cdots$ N2	1,077(7)	2,821(7)	3,866(7)	163,7(6)	$-1/2+x, 3/2-y, 1/2+z$
C12-H12 $\cdots$ Cl1	1,081(7)	2,902(7)	3,654(7)	126,9(6)	$1+x, y, z$
C13-H13 $\cdots$ Cl1	1,081(5)	2,947(7)	3,547(7)	115,3(5)	$x, 1+y, z$
C14-H14B $\cdots$ Cl1	1,076(7)	2,884(7)	3,798(7)	143,0(6)	$-x, 1-y, -z$
C9-H9 $\cdots$ Cl2	1,081(7)	3,034(7)	3,572(7)	111,3(4)	$1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$

Međutim, topologija međumolekulske elektronske gustoće (tablica 6) pokazuje prisutnost dodatnih šest kritičnih točaka (3,-1) koje odgovaraju kontaktima H $\cdots$ O, H $\cdots$ Cl i H $\cdots$ N, ukazujući na prisutnost drugih šest slabih vodikovih veza s dužim udaljenostima donor $\cdots$ akceptor. Prema tome, geometrijski kriterij<sup>195</sup> bi mogao biti preoštar za analize slabih vodikovih veza.

Tablica 6. Ukupna elektronska gustoća  $\rho_{\text{tot}}$  i laplasijan  $\nabla^2\rho$  međumolekulskih kontakata u kojima ne sudjeluju radikal-anioni **DDQ**<sup>-</sup>.

A $\cdots$ B	$d$	$\rho_{\text{tot}} /$ e Å <sup>-3</sup>	Laplasijan / e Å <sup>-5</sup>	$G_{\text{cp}} /$ e Å <sup>-3</sup>	$V_{\text{cp}} /$ e Å <sup>-3</sup>	$ V_{\text{cp}} $ / $G_{\text{cp}}$	Tip kritične točke	Simetrijski operator
H10 $\cdots$ O1	2,358	0,059	1,06	0,059	-0,039	0,691	(3,-1)	(iv)
H10 $\cdots$ O2	2,381	0,053	1,00	0,052	-0,037	0,695	(3,-1)	(vi)
H9 $\cdots$ O1	2,845	0,029	0,50	0,025	-0,016	0,628	(3,-1)	(iv)
H9 $\cdots$ N2	2,618	0,021	0,58	0,028	-0,016	0,568	(3,-1)	(v)
H14A $\cdots$ N2	2,821	0,020	0,38	0,019	-0,011	0,590	(3,-1)	(vi)
H12 $\cdots$ N1	2,588	0,041	0,64	0,034	-0,023	0,673	(3,-1)	(iii)
H13 $\cdots$ N1		0,038	1,02				(3,-1)	(vii)
H14C $\cdots$ O1		0,050	0,91				(3,-1)	(vii)
H12 $\cdots$ Cl1	2,901	0,037	0,53	0,029	-0,020	0,696	(3,-1)	(ii)
H13 $\cdots$ Cl1	3,207	0,027	0,36	0,019	-0,013	0,695	(3,-1)	(ii)
H14b $\cdots$ Cl1	2,884	0,041	0,54	0,030	-0,022	0,743	(3,-1)	(i)
H9 $\cdots$ Cl2	3,034	0,045	0,51	0,028	-0,021	0,741	(3,-1)	(iv)
C10 $\cdots$ N2		0,042	0,52	0,028	-0,020	0,715	(3,-1)	(vi)
C15 $\cdots$ N2		0,034	0,46	0,024	-0,016	0,674	(3,-1)	(iii)
O2 $\cdots$ C14		0,029	0,41	0,021	-0,014	0,656	(3,-1)	(i)
O2 $\cdots$ C13		0,043	0,61	0,032	-0,022	0,696	(3,-1)	(ii)
N4 $\cdots$ O2		0,047	0,69	0,037	-0,026	0,699	(3,-1)	(vi)

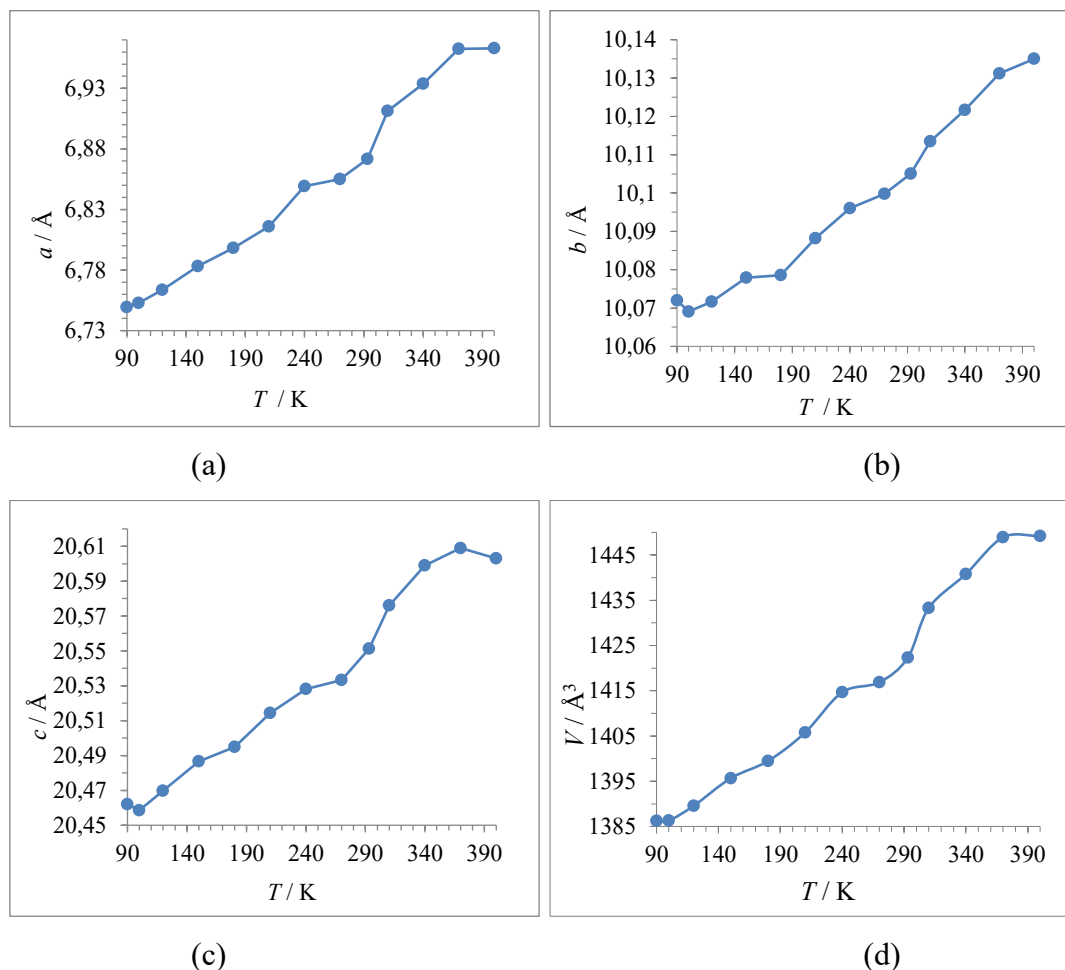
Simetrijski operator na B: (i)  $-x, -y+1, -z$ ; (ii)  $-x+1, -y+1, -z$ ; (iii),  $-x+1, -y+2, -z$ ; (iv)  $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$ ; (v)  $x-1/2, -y+3/2, z+1/2$ ; (vi)  $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$ ; (vii)  $x, y, z$ .

#### 4.2.2. Ponašanje veze mc/2e u dimeru radikala u ovisnosti o temperaturi

Temperaturna ovisnost multicentričnih dvoelektronskih veza za sustav dimera radikala, proučavana je u rasponu 90–400 K (tablica D7); pri temperaturi od 400 K određena je jedinična ćelija prije nego se kristal raspao (degradirao). Navedeno istraživanje je prvo sustavno istraživanje multicentričnih veza pri različitim temperaturama. Pretpostavka istraživanja je da će utjecaj povišene temperature uzrokovati rast parametara jedinične ćelije, te povećati udaljenosti ravnina prstenova unutar i između dimera.

Promjene parametara jedinične ćelije i volumena kao funkcije temperature za spoj **1** grafički su prikazane na slici 40. Vrijednosti parametara jedinične ćelije ( $a$ ,  $b$  i  $c$ ) i volumena

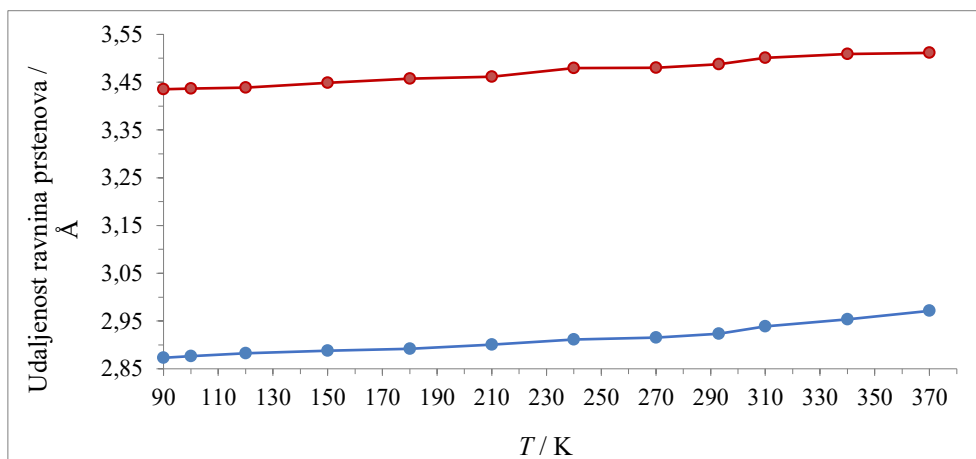
(*V*) u spoju **1**, rastle su kontinuirano s porastom temperature. Opažen je mali diskontinuitet u rasponu 240–310 K, koji ukazuje na moguću faznu transformaciju, međutim ona se u kristalnoj strukturi ne može uočiti. Monoklinska prostorna grupa ( $P2_1/n$ ) u spoju **1** nije se promijenila tijekom svih temperaturnih mjerenja.



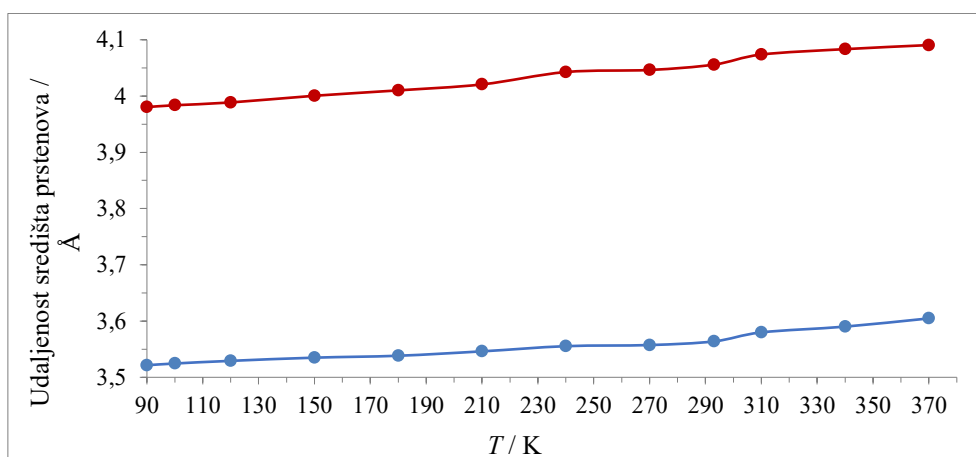
Slika 40. (a)–(c) Promjene parametara jedinične ćelije ( $a$ ,  $b$  i  $c$ ) i (d) volumena ( $V$ ) u spoju **1** u ovisnosti o temperaturi.

Glavna karakteristika veza  $mc/2e$  su kratke udaljenosti između ravnina prstenova koje ukazuju na interakciju znatno jaču od disperzijske, a o kojima ovise svojstva radikala.<sup>46,49,104</sup> Prema tome, najvažniji rezultati istraživanja se temelje na promjenama kratke **A** i duge **B** udaljenosti između ravnina prstenova radikal-aniona. Ovisnost udaljenosti između ravnina prstenova radikal-aniona  $DDQ^{\cdot-}$  u spoju **1** o temperaturi prikazana je na slici 41a, a udaljenosti između središta prstenova na slici 41b. Iz grafičkog prikaza je vidljivo da je ovisnost udaljenosti ravnina prstenova o temperaturi, za kratke i duge kontakte u dimeru,

prilično linearna. Dobiveni rezultati potvrdili su hipotezu istraživanja; zagrijavanjem se povećavaju udaljenosti unutar dimera (**A**), kao i između dimera (**B**) radikala. Slično kao i kod ovisnosti udaljenosti ravnina prstenova, i kod ovisnosti udaljenosti središta prstenova vidljiv je linearan rast s porastom temperature.



(a)



(b)

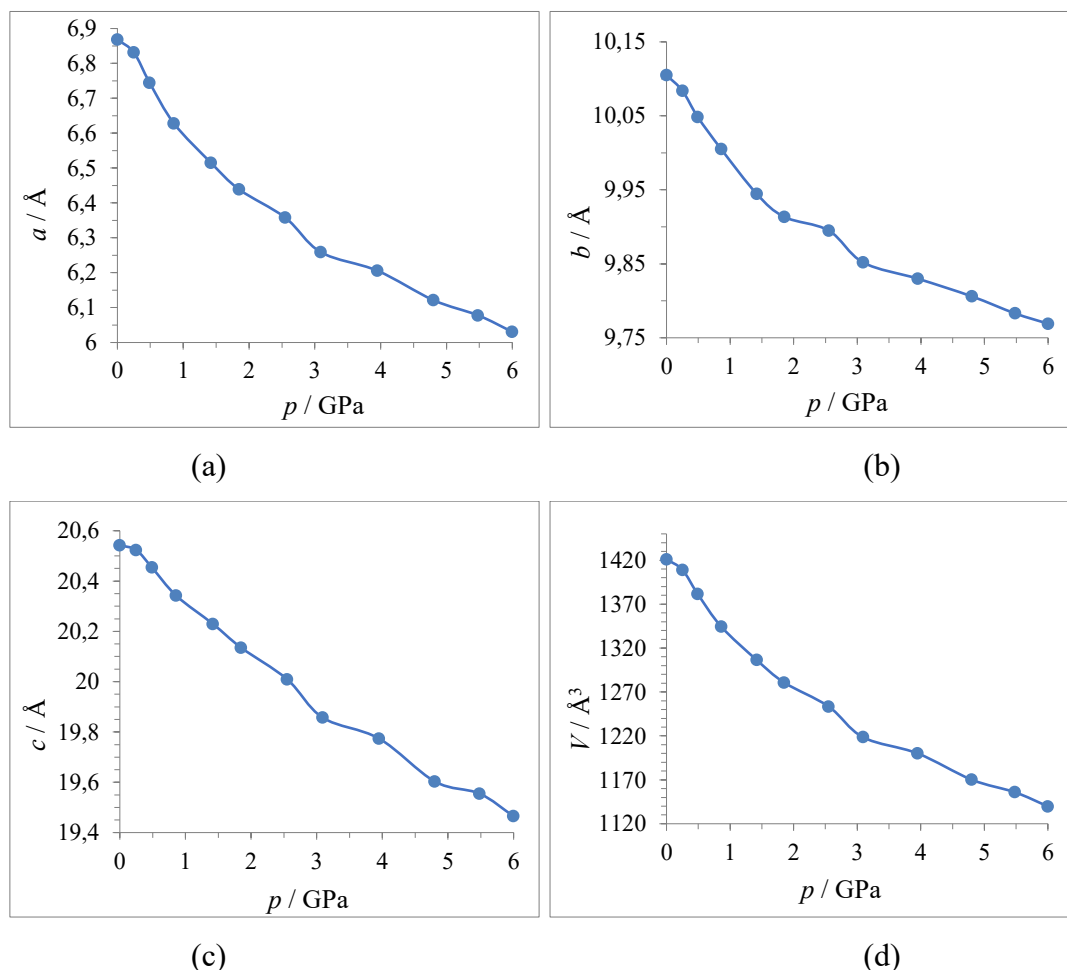
Slika 41. (a) Promjene udaljenosti između ravnina prstenova i (b) udaljenosti između središta prstenova radikal-aniona  $\text{DDQ}^-$  u spoju **1** kao funkcija temperature. Udaljenosti unutar dimera prikazane su plavom bojom (**A**), a duge udaljenosti između dimera prikazane su crvenom bojom (**B**).

#### 4.2.3. Ponašanje veze $mc/2e$ u dimeru radikala u ovisnosti o visokom tlaku

Svojstva multicentričnih dvoelektronskih veza pri visokom tlaku proučavana su u rasponu od 0,10 MPa do 6 GPa (tablica D11). Promjene parametara jedinične ćelije ( $a$ ,  $b$  i  $c$ ) i volumena



(*V*) za spoj **1** kao funkcije tlaka prikazane su grafički na slici 42. Iz ovog je prikaza vidljivo da su se vrijednosti parametara jedinične ćelije i volumena kontinuirano smanjivale s povećanjem tlaka, uz odstupanje pri vrijednosti tlaka od oko 2,5 GPa.

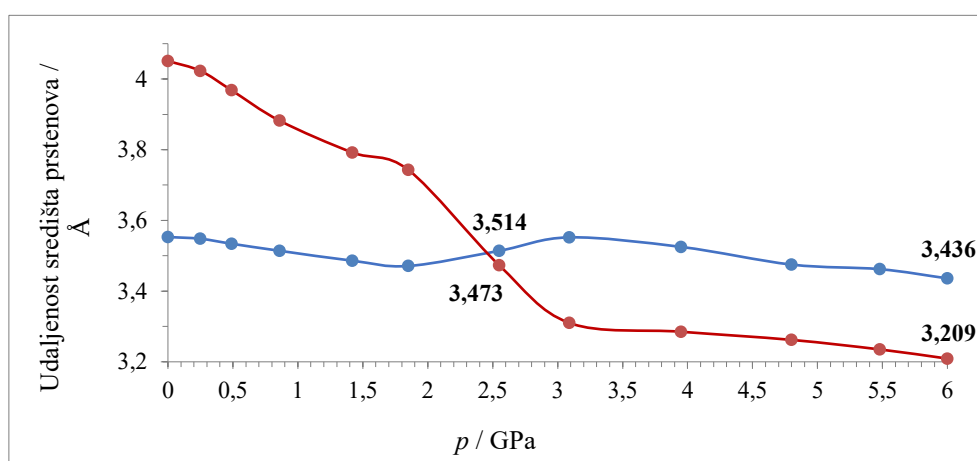


Slika 42. (a)–(c) Promjene parametara jedinične ćelije ( $a$ ,  $b$  i  $c$ ) i (d) volumena ( $V$ ) u spoju **1** u ovisnosti o tlaku.

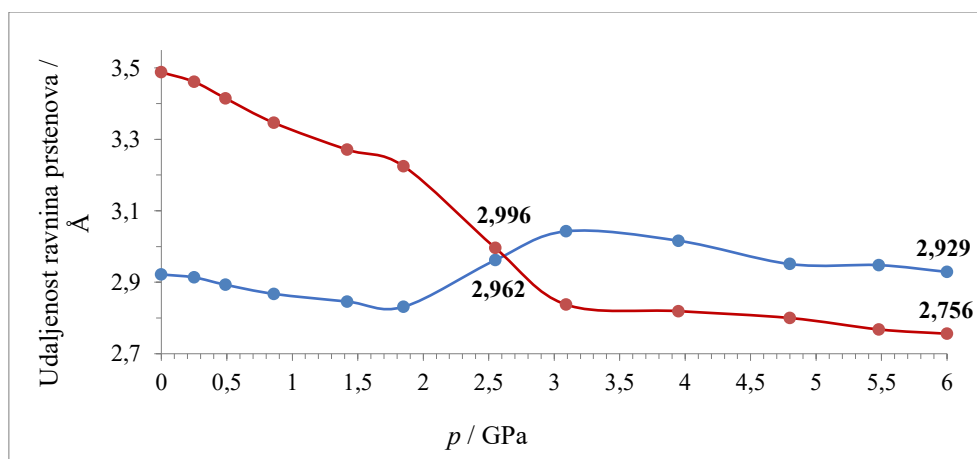
Navedeni rezultati slažu se s nedavno objavljenim podacima za ditia- i diselenadiazolilne radikale, 1,4-[(S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>C)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CN<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)] i 1,4-[(Se<sub>2</sub>N<sub>2</sub>C)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CN<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>)], sa sličnim međumolekulskim interakcijama.<sup>105</sup> Monoklinska prostorna grupa ( $P2_1/n$ ) u spoju **1** nije se promijenila pri svim vrijednostima tlaka, kao i kod mjerenja pri različitim temperaturama.

Promjene geometrijskih parametara koji karakteriziraju *palačinka-veze* u ovisnosti o tlaku radikal-aniona **DDQ**<sup>−</sup> u spoju **1** prikazane su na slici 43 i tablici 7. Do 1,85 GPa duga udaljenost između dimera (**B**) se smanjila za gotovo 0,494 (2) Å, a kratka udaljenost unutar dimera (**A**) se puno manje promijenila, za oko 0,091 (2) Å. Ovo govori da je *palačinka-veza*

A unutar dimera puno jača od kontakta B između dimera. Vrijednosti udaljenosti A i B su se "zamijenile" u rasponu tlaka od 1,85 i 3,09 GPa, ukazujući da dolazi do fazne promjene (slika 44). Pri 2,55 GPa vrijednosti udaljenosti A i B su se gotovo izjednačile, a pri višim tlakovima, dva kontakta su ponovno različita. Pri 6,00 GPa duža udaljenost iznosila je 2,929 (5) Å, te je po vrijednosti bliska kratkoj udaljenosti A pri atmosferskom tlaku i sobnoj temperaturi, 2,924 (5) Å. Kraća udaljenost pri 6,00 GPa iznosila je 2,756 (5) Å, što je gotovo jednako teorijski predviđenoj najkraćoj udaljenosti za *palačinka-veze* (2,74 (1) Å<sup>45,197</sup>).



(a)

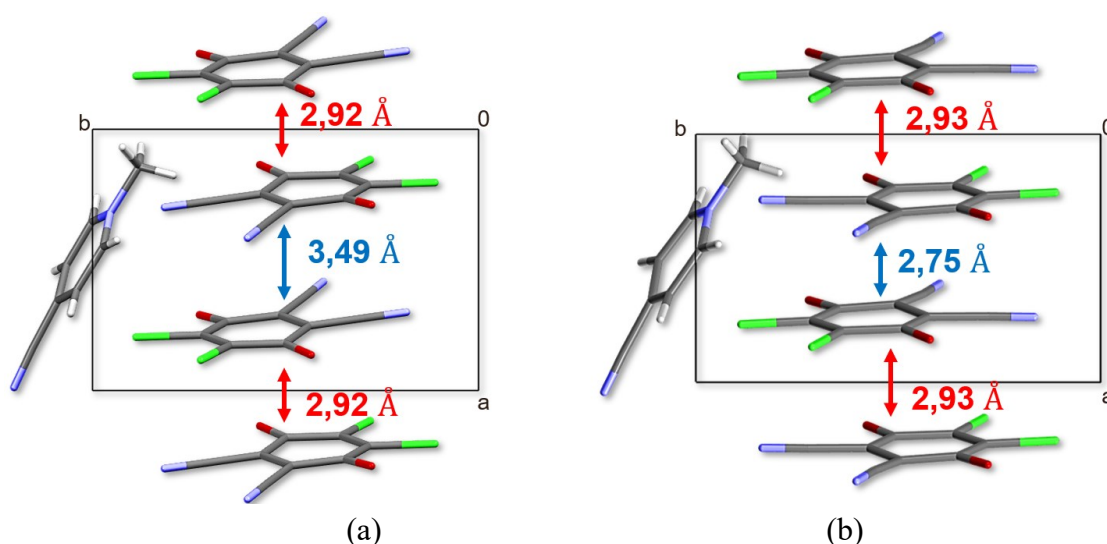


(b)

Slika 43. (a) Promjene udaljenosti između središta prstenova i (b) udaljenosti između ravni prstenova kao funkcija tlaka u spoju 1. Udaljenosti unutar dimera (A) prikazane su plavom bojom, a duge udaljenosti između dimera (B) prikazane su crvenom bojom.

Tablica 7. Vrijednosti geometrijskih parametara, udaljenosti između središta prstenova i udaljenosti između ravnina prstenova, za kontakt **A** i kontakt **B** u spoju **1** u ovisnosti o tlaku.

GPa	Udaljenost središta prstenova / Å		Udaljenost ravnina prstenova / Å	
	A	B	A	B
0	3,553(3)	4,051(3)	2,9219(16)	3,4877(16)
0,25	3,548(3)	4,023(3)	2,9136(17)	3,4611(17)
0,49	3,534(3)	3,968(3)	2,8931(16)	3,4149(16)
0,86	3,514(3)	3,882(3)	2,8675(18)	3,3463(18)
1,42	3,486(3)	3,792(3)	2,8460(16)	3,2711(16)
1,85	3,471(3)	3,743(2)	2,8313(15)	3,2249(15)
2,55	3,514(5)	3,473(5)	2,962(3)	2,996(3)
3,09	3,552(3)	3,310(3)	3,0426(17)	2,8376(17)
3,95	3,525(3)	3,285(3)	3,0162(16)	2,8192(16)
4,80	3,475(8)	3,262(8)	2,951(4)	2,800(4)
5,48	3,462(8)	3,235(8)	2,948(5)	2,768(5)
6,00	3,436(9)	3,209(9)	2,929(5)	2,756(5)



Slika 44. Prikaz fazne promjene u spoju **1**. (a) Kontakt **A** pri atmosferskom tlaku iznosi 2,92 Å, a kontakt **B** 3,49 Å; (b) pri 6 GPa duži kontakt iznosi 2,93 Å, a kraći kontakt 2,75 Å.

Nedavno objavljeno istraživanje elektronske gustoće potvrdilo je postojanje slabe *palačinka-veze* (red veze 0,26) u strukturi radikal-aniona tetraklorsemikinona s ekvidistantnim udaljenostima između ravnina prstenova od 3,17(1) Å, dok je *palačinka-veza* u dimerima radikala s udaljenostima između ravnina prstenova od 2,86(1) Å puno jača (red veze 0,80).<sup>4,104</sup> Teorijski modeli ukazuju da je i u stupcima ekvidistantnih radikala prisutan nešto manji doprinos kovalentne veze (koji se proteže kroz čitavi stupac) i jedno je od svojstava koje određuje poluvodljivost.<sup>4,104</sup>

Kratke udaljenosti između ravnina prstenova pri tlakovima od 2,55 GPa i više ukazuju na formiranje produženog *palačinka-vezanog* "polimera", koji je po geometriji sličan stupcima ekvidistantnih radikala. Smatra se da se sparivanje spinova (tj. formiranje *palačinka-veza*) javlja kod udaljenosti između ravnina prstenova kraćih od 3,35(2) Å,<sup>59</sup> a antiferomagnetsko uređenje dugog dosega u ekvidistantnim radikalima je moguće čak pri većim udaljenostima [najduža izmjerena do sada je 3,467(4) Å].<sup>59</sup> Prema tome, pri tlakovima do 1,85 GPa postoje *palačinka-vezani* dimeri radikala odvojeni neveznim kontaktom (geometrije slične interakcijama aromatskih prstenova), a pri 2,55 GPa i višim tlakovima bliski kontakti između prstenova radikala ukazuju da se *palačinka-vezanje* proteže duž cijelog stupca radikala. Kratke udaljenosti između ravnina prstenova (**A** i **B**) pokazuju da se interakcije pri višim tlakovima mogu interpretirati kao *palačinka-vezani* polimeri. Međutim, navedenu pretpostavku treba još potvrditi. Jasan dokaz postojanja  $\pi$ -vezanog polimera bio bi antiferomagnetizam iznad 2,5 GPa (suprotno dijamagnetizmu pri atmosferskom tlaku) i poluvodljivost iznad 2,5 GPa (suprotno izolatorskim svojstvima pri atmosferskom tlaku).

Navedeni rezultati pokazuju da visoki tlak može utjecati na svojstva multicentričnih veza. Izlaganje takvog uzorka visokom tlaku može dovesti do promjene električnih svojstava uzorka.

### 4.3. Multicentrična dvoelektronska veza u trimeru tetraklorsemikinonskih radikala

#### 4.3.1. Elektronska gustoća u trimeru radikala

Eksperimentalna elektronska gustoća za spoj **2**, **4-damp**·**Cl<sub>4</sub>Q**, je ranije određena i dostupna je u literaturi,<sup>189</sup> te je za ovo istraživanje radi usporedbe određena metodom prenošenja multipola. Korišteni su podaci dobiveni eksperimentalno određenom rendgenskom difrakcijom pri sobnoj temperaturi.

Upotreba metode prenošenja multipola rezultirala je poboljšanjem podataka u odnosu na sferno utočnjavanje. Vrijednost  $R(F)$  se smanjila za 0,006 i  $wR(F^2)$  za 0,003 (tablica D14). Rezidualna elektronska gustoća nije se puno promijenila nakon multipolarnog utočnjavanja (tablica D14). Mape rezidualne elektronske gustoće u ravnini radikal-aniona **Cl<sub>4</sub>Q<sup>-</sup>** i kationa **4-damp<sup>+</sup>** prikazane su na slikama D11 i D12 u dodatku.

Asimetrična jedinica spoja **2** sastoji se od jedne molekule kationa 4-dimetilamino-*N*-metilpiridinija, jedne molekule tetraklorsemikinona i pola centrosimetrične molekule tetraklorsemikinona. Prema tome, u ovome radu prstenove **Cl<sub>4</sub>Q** smo označili kao semikinon 1 (vanjski prstenovi trimera, simetrija  $C_1$ ) i semikinon 2 (središnji prsten trimera, simetrija  $C_i$ ). Zbog takve neuobičajene stehiometrije (2 kationa i 3 semikinona), dva negativna naboja su raspoređena na tri semikinonska prstena.

Topološki redovi veze u tetraklorsemikinonskim prstenovima izračunati su iz parametara topologije elektronske gustoće, te se slažu s eksperimentalnim podacima ranije određene elektronske gustoće za spoj **2**.<sup>189</sup> U tablici 8 i 9, usporedbe radi, prikazani su podaci reda veze u spoju **2** određeni metodom prenošenja multipola (gornji podaci) i eksperimentalno određeni podaci iz literature (podaci označeni koso).<sup>189</sup> Središnje veze C–C koje odgovaraju dvostrukoj vezi u kinonu 1 imaju red veze 1,48 i 1,45, te u kinonu 2 imaju red veze 1,37. Veze koje odgovaraju jednostrukim vezama u kinonu 1 reda su veze 0,95–0,97, a u kinonu 2 1,03 i 1,04. Karbonilne veze C=O u kinonu 1 su reda veze 1,47, a u kinonu 2 1,50. Navedeni podaci potvrđuju veću delokalizaciju  $\pi$ -elektrona kinona 1 u odnosu na neutralni kinon. S druge strane, kinon 2 ima veću delokalizaciju u odnosu na kinon 1, te negativniji naboj (kinon 2 ima naboj –0,76, a kinon 1 –0,59<sup>189</sup>).

Tablica 8. Topologija elektronske gustoće 2 simetrijski neovisna **Cl<sub>4</sub>Q<sup>-</sup>**, dobivena iz elektronske gustoće nakon multipolarnog utočnjavanja metodom prenošenja multipola (iznad) i podaci iz literature eksperimentalno određene elektronske gustoće za spoj **2** (koso, ispod).<sup>189</sup>

Veza	Duljina (Å)	Elektronska gustoća ( $e \text{ \AA}^{-3}$ )	Laplasijan ( $e \text{ \AA}^{-5}$ )	Elipičnost	Red veze $n_{\text{topo}}$
C1–O1	1,2313(2)	2,859	–26,95	0,09	1,47
	<i>1,2339(3)</i>	<i>2,78</i>	<i>–26,4</i>	<i>0,03</i>	<i>1,41</i>
C4–O2	1,2300(2)	2,862	–26,70	0,10	1,47
	<i>1,2323(3)</i>	<i>2,920</i>	<i>–33,8</i>	<i>0,10</i>	<i>1,60</i>
C1–C2	1,4683(2)	1,902	–14,28	0,22	0,96
	<i>1,4760(4)</i>	<i>1,870</i>	<i>–13,3</i>	<i>0,23</i>	<i>0,97</i>
C1–C6	1,4726(2)	1,889	–14,01	0,22	0,95
	<i>1,4746(4)</i>	<i>1,802</i>	<i>–12,1</i>	<i>0,23</i>	<i>0,87</i>
C2–C3	1,3577(2)	2,307	–21,92	0,38	1,48
	<i>1,3622(3)</i>	<i>2,231</i>	<i>–21,3</i>	<i>0,35</i>	<i>1,57</i>
C3–C4	1,4667(2)	1,907	–14,38	0,22	0,97
	<i>1,4738(4)</i>	<i>1,866</i>	<i>–13,4</i>	<i>0,25</i>	<i>0,94</i>
C4–C5	1,4701(2)	1,897	–14,17	0,22	0,96
	<i>1,4752(3)</i>	<i>1,883</i>	<i>–13,8</i>	<i>0,15</i>	<i>0,96</i>

Simetrijski operator: (*i*)  $-x+1, -y+1, -z+1$

Tablica 8. Nastavak

Veza	Duljina (Å)	Elektronska gustoća (e Å <sup>-3</sup> )	Laplasijan (e Å <sup>-5</sup> )	Eliptičnost	Red veze $n_{\text{topo}}$
C5–C6	1,3616(2)	2,293	-21,54	0,38	1,45
	<i>1,3604(3)</i>	<i>2,236</i>	<i>-20,9</i>	<i>0,31</i>	<i>1,53</i>
C2–C11	1,7133(2)	1,366	-0,85	0,13	
	<i>1,7145(3)</i>	<i>1,422</i>	<i>-3,6</i>	<i>0,07</i>	
C3–C12	1,7125(2)	1,368	-0,87	0,13	
	<i>1,7146(2)</i>	<i>1,428</i>	<i>-4,0</i>	<i>0,06</i>	
C5–C13	1,7080(2)	1,379	-1,01	0,14	
	<i>1,7127(3)</i>	<i>1,344</i>	<i>-1,5</i>	<i>0,18</i>	
C6–C14	1,7138(2)	1,365	-0,84	0,14	
	<i>1,7151(3)</i>	<i>1,486</i>	<i>-4,0</i>	<i>0,07</i>	
C7–O3	1,2500(2)	2,795	-30,34	0,10	1,50
	<i>1,2524(1)</i>	<i>2,676</i>	<i>-26,7</i>	<i>0,03</i>	<i>1,45</i>
C7–C8	1,4530(2)	1,947	-15,28	0,22	1,03
	<i>1,5441(1)</i>	<i>1,941</i>	<i>-14,1</i>	<i>0,16</i>	<i>1,05</i>
C8–C9	1,3749(2)	2,247	-20,28	0,38	1,37
	<i>1,4545(1)</i>	<i>1,932</i>	<i>-14,5</i>	<i>0,22</i>	<i>1,45</i>
C7–C9 <sup>i</sup>	1,4503(2)	1,955	-15,47	0,22	1,04
	<i>1,3725(1)</i>	<i>2,165</i>	<i>-19,4</i>	<i>0,30</i>	<i>1,06</i>
C8–C15	1,7130(2)	1,367	-0,86	0,14	
	<i>1,7175(1)</i>	<i>1,384</i>	<i>-2,5</i>	<i>0,19</i>	
C9–C16	1,7214(2)	1,347	-0,63	0,14	
	<i>1,7221(1)</i>	<i>1,405</i>	<i>-3,2</i>	<i>0,07</i>	

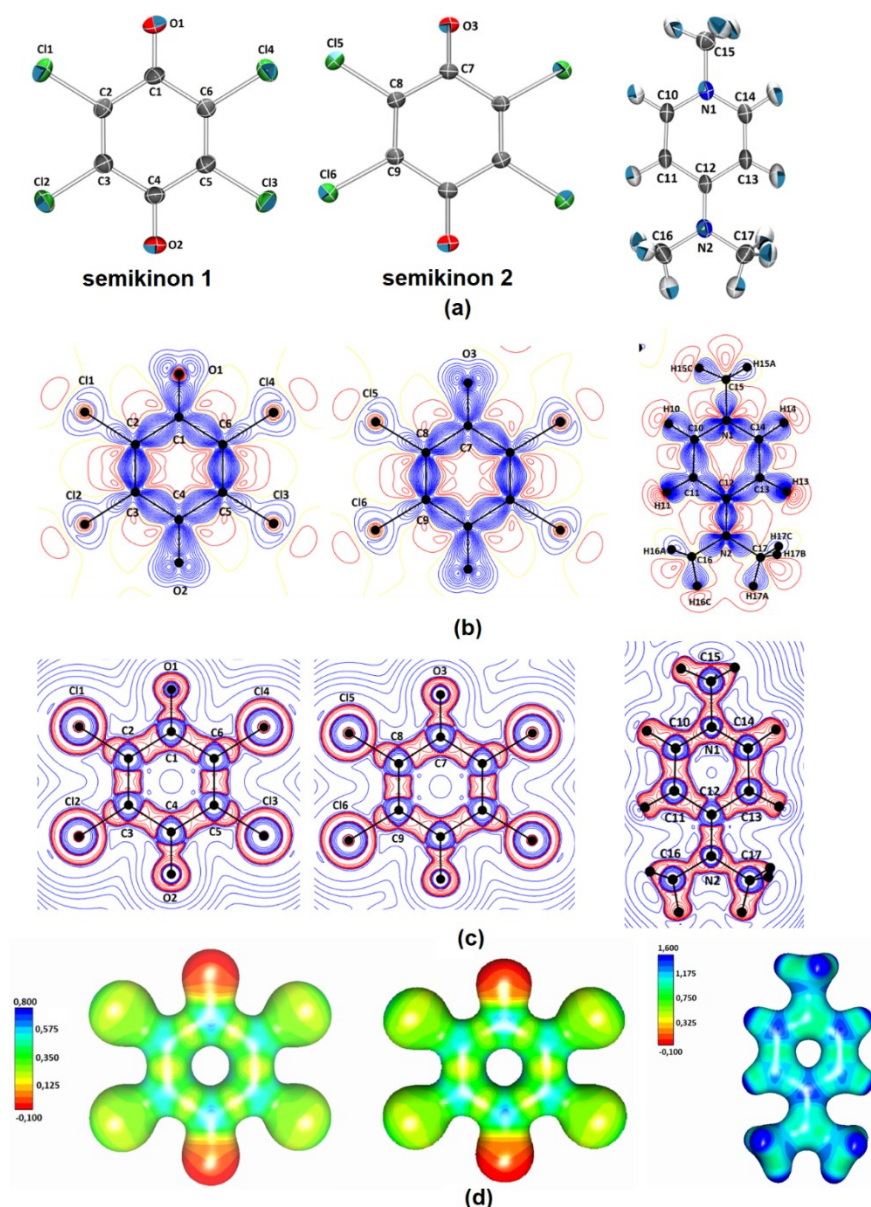
Tablica 9. Topologija elektronske gustoće kationa **4-damp**<sup>+</sup>, dobivena iz elektronske gustoće nakon multipolarnog utočnjavanja metodom prenošenja multipola i podaci iz literature eksperimentalno određene elektronske gustoće za spoj **2** (koso, ispod).<sup>189</sup>

Veza	Duljina (Å)	Elektronska gustoća (e Å <sup>-3</sup> )	Laplasijan / (e Å <sup>-5</sup> )	Eliptičnost	Red veze $n_{\text{topo}}$
N1–C10	1,3450(2)	2,158	-20,90	0,11	1,24
	<i>1,3526(1)</i>	<i>2,157</i>	<i>-22,5</i>	<i>0,10</i>	<i>1,20</i>
N1–C14	1,3523(2)	2,139	-20,94	0,12	1,22
	<i>1,3581(1)</i>	<i>2,161</i>	<i>-22,5</i>	<i>0,11</i>	<i>1,20</i>
N1–C15	1,4692(2)	1,651	-6,92	0,08	1,03
	<i>1,4689(1)</i>	<i>1,696</i>	<i>-10,7</i>	<i>0,05</i>	<i>1,02</i>
N2–C12	1,3336(2)	2,423	-25,77	0,22	1,33
	<i>1,3417(1)</i>	<i>2,431</i>	<i>-21,5</i>	<i>0,32</i>	<i>1,42</i>
N2–C16	1,4546(2)	1,722	-8,13	0,075	1,08
	<i>1,4626(1)</i>	<i>1,687</i>	<i>-7,8</i>	<i>0,09</i>	<i>1,05</i>
N2–C17	1,4575(2)	1,717	-7,924	0,07	1,08
	<i>1,4633(1)</i>	<i>1,697</i>	<i>-8,5</i>	<i>0,09</i>	<i>1,05</i>
C10–C11	1,3660(2)	2,134	-18,44	0,21	1,48
	<i>1,3692(1)</i>	<i>2,149</i>	<i>-18,5</i>	<i>0,25</i>	<i>1,40</i>

Tablica 9. Nastavak

Veza	Duljina (Å)	Elektronska gustoća (e Å <sup>-3</sup> )	Laplasijan / (e Å <sup>-5</sup> )	Eliptičnost	Red veze $n_{\text{topo}}$
C11–C12	1,4196(2)	1,976	-14,43	0,15	1,02
	<i>1,4226(1)</i>	<i>2,002</i>	<i>-16,0</i>	<i>0,17</i>	<i>1,16</i>
C12–C13	1,4195(2)	1,976	-14,46	0,15	1,02
	<i>1,4250(1)</i>	<i>1,983</i>	<i>-16,0</i>	<i>0,17</i>	<i>1,14</i>
C13–C14	1,3714(2)	2,116	-18,00	0,21	1,45
	<i>1,3681(1)</i>	<i>2,153</i>	<i>-18,6</i>	<i>0,24</i>	<i>1,42</i>
C10–H10	1,0830(2)	1,797	-18,36	0,06	0,94
	<i>1,0830</i>	<i>1,746</i>	<i>-19,6</i>	<i>0,06</i>	<i>0,85</i>
C11–H11	1,0830(2)	1,853	-14,60	0,06	1,10
	<i>1,0830</i>	<i>1,737</i>	<i>-16,8</i>	<i>0,06</i>	<i>0,92</i>
C13–H13	1,0830(2)	1,855	-14,71	0,06	1,10
	<i>1,0830</i>	<i>1,719</i>	<i>-16,6</i>	<i>0,06</i>	<i>0,91</i>
C14–H14	1,0830(2)	1,802	-18,55	0,06	0,94
	<i>1,0830</i>	<i>1,748</i>	<i>-19,4</i>	<i>0,06</i>	<i>0,85</i>
C15–H15A	1,0770(2)	1,605	-12,05	0,17	1,00
	<i>1,0770</i>	<i>1,668</i>	<i>-15,9</i>	<i>0,10</i>	<i>0,94</i>
C15–H15B	1,0770(2)	1,606	-12,12	0,17	1,00
	<i>1,0770</i>	<i>1,626</i>	<i>-17,3</i>	<i>0,11</i>	<i>1,01</i>
C15–H15C	1,0770(2)	1,600	-12,13	0,16	1,00
	<i>1,0770</i>	<i>1,649</i>	<i>-15,4</i>	<i>0,10</i>	<i>0,94</i>
C16–H16A	1,0770(2)	1,607	-12,12	0,17	1,00
	<i>1,0770</i>	<i>1,525</i>	<i>-9,9</i>	<i>0,21</i>	<i>0,96</i>
C16–H16B	1,0770(2)	1,604	-12,13	0,16	1,00
	<i>1,0770</i>	<i>1,681</i>	<i>-13,6</i>	<i>0,21</i>	<i>1,03</i>
C16–H16C	1,0770(2)	1,602	-12,08	0,15	1,00
	<i>1,0770</i>	<i>1,625</i>	<i>-12,8</i>	<i>0,20</i>	<i>0,99</i>
C17–H17A	1,0770(2)	1,599	-12,04	0,14	1,00
	<i>1,0770</i>	<i>1,651</i>	<i>-15,9</i>	<i>0,10</i>	<i>0,91</i>
C17–H17B	1,0770(2)	1,602	-12,09	0,18	0,99
	<i>1,0770</i>	<i>1,690</i>	<i>-14,3</i>	<i>0,11</i>	<i>1,00</i>
C17–H17C	1,0770(2)	1,605	-12,05	0,15	1,00
	<i>1,0770</i>	<i>1,672</i>	<i>-16,0</i>	<i>0,10</i>	<i>0,93</i>

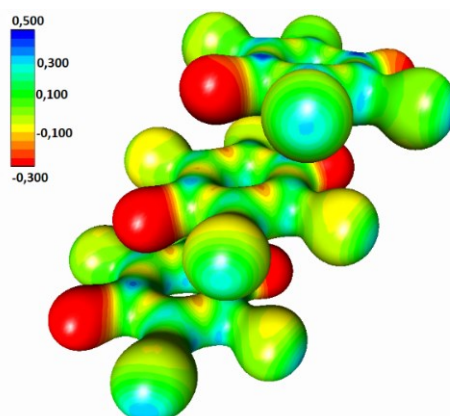
Mape elektrostatskog potencijala, mape laplasijana i statičke deformacijske gustoće (slika 45b, c i d) dobivene metodom prenošenja multipola u spoju **2**, slažu se s mapama koje su određene iz eksperimentalne elektronske gustoće.<sup>189</sup> Najnegativnija područja mape elektrostatskog potencijala su karbonilni atomi O s viškom negativnog naboja (slika 45d), a najpozitivnije vrijednosti su na područjima karbonilnih atoma C u oba kinonska prstena.



Slika 45. Molekulska struktura dvaju simetrijski neovisnih  $\text{Cl}_4\text{Q}^-$  (semikinon 1 lijevo, semikinon 2 sredina) i kationa  $4\text{-damp}^+$  (desno): (a) prikaz elipsoida pomaka (vjerojatnost nalaženja 30 %), (b) mape deformacijske gustoće (konture 0,05 e  $\text{\AA}^{-3}$ ), (c) mape laplasijana (konture 2, 4,  $8 \cdot 10^n$  e  $\text{\AA}^{-5}$ ,  $n=-3 \cdots 2$ ) i (d) elektrostatski potencijal mapiran na izopovršinu elektronske gustoće 0,5 e  $\text{\AA}^{-3}$ .

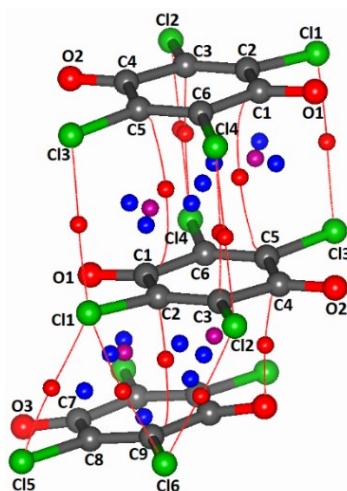
Raspodjela elektrostatskog potencijala u trimeru radikala prikazana je na slici 46, gdje je vidljivo da su tri kinonska prstena posmaknuta (za 1,76  $\text{\AA}$ ) kako bi se postigao bliski kontakt elektronima bogatog atoma kisika i elektronima siromašnog karbonilnog atoma ugljika. Sličan raspored prisutan je i u dimerima radikala u spoju **1** (longitudinalni posmak od 2,04  $\text{\AA}$ ).





Slika 46. Elektrostatski potencijal u trimeru radikala  $(\text{Cl}_4\text{Q})_3^{2-}$  mapiran na elektronsku gustoću izopovršine 0,5 e  $\text{\AA}^{-3}$ .

Analizom elektronske gustoće između semikinonskih prstenova pronađeno je 5 kritičnih točaka veze (3,-1) (slika 47 i tablica 10) između svaka dva prstena unutar trimera i 4 kritične točke (3,-1) između trimera, te je elektronska gustoća između prstenova unutar trimera puno viša (0,093 e  $\text{\AA}^{-3}$ , tablica 10, kratki kontakt) u odnosu na elektronsku gustoću između trimera (0,057 e  $\text{\AA}^{-3}$ , tablica 10, dugi kontakt). Također, prisutan je i lokalni minimum (3,+3) u svakom simetrijski ekvivalentnom bliskom kontaktu između prstenova u trimeru, koji ukazuje na elektronsku strukturu kaveza. Vrijednost elektronske gustoće u trimeru radikala slična je *palačinka-vezanim* dimerima u spoju **1** (0,085 e  $\text{\AA}^{-3}$ ), te eksperimentalno određenoj elektronskoj gustoći u trimeru radikala (0,077 e  $\text{\AA}^{-3}$ ).<sup>189</sup>



Slika 47. Kritične točke u dugom kontaktu između trimera (iznad) i u kratkom kontaktu unutar trimera (ispod) u spoju **2**. Putevi veze su prikazani kao crvene linije, kritične točke veze (3,-1) su prikazane kao crvene sfere, kritične točke prstena (3,+1) kao plave, a kritične točke kaveza (3,+3) (lokalni minimum elektronske gustoće) kao ljubičaste.

Tablica 10. Ukupna elektronska gustoća  $\rho_{\text{tot}}$  i laplasijan  $\nabla^2\rho$  pri kritičnim točkama između radikal-aniona  $\text{Cl}_4\text{Q}^{\cdot-}$ .

A...B	$d$	$\rho_{\text{tot}} / e \text{ \AA}^{-3}$	Laplasijan / $e \text{ \AA}^{-5}$	$G_{\text{cp}} / e \text{ \AA}^{-3}$	$V_{\text{cp}} / e \text{ \AA}^{-3}$	$ V_{\text{cp}} /G_{\text{cp}}$	Tip kritične točke	Sim.
kratki kontakt (unutar trimera)								
C4...O3	2,728	0,093	1,29	0,011	-0,009	0,818	(3,-1)	(i)
C2...C9	3,080	0,068	0,76	0,007	-0,005	0,714	(3,-1)	(i)
C11...C16	3,452	0,066	0,62	0,006	-0,005	0,833	(3,-1)	(i)
C12...C16	3,572	0,052	0,53	0,005	-0,004	0,800	(3,-1)	(i)
C11...C15	3,751	0,039	0,36	0,003	-0,002	0,667	(3,-1)	(i)
C15...C8	4,522	0,148	2,57				(3,+1)	(i)
C9...C1	3,274	0,061	0,70				(3,+1)	(i)
C4...C9	4,131	0,058	0,71				(3,+1)	(i)
C12...C9	4,350	0,044	0,60				(3,+1)	(i)
C16...C3	3,480	0,044	0,60				(3,+1)	(i)
C6...C7	4,367	0,041	0,52				(3,+1)	(i)
O1...C8	3,325	0,040	0,50				(3,+1)	(i)
C7...C2	4,343	0,040	0,50				(3,+1)	(i)
C16...O3	2,932	0,032	0,42				(3,+1)	(i)
C5...C9	4,334	0,051	0,60				(3,+3)	(i)
C6...C8	4,435	0,039	0,47				(3,+3)	(i)
dugi kontakt (između trimera)								
C11...C13	3,619	0,057	0,40	0,004	-0,003	0,750	(3,-1)	(ii)
C12...C14	3,652	0,046	0,48	0,004	-0,003	0,750	(3,-1)	(ii)
C3...C14	3,519	0,044	0,46	0,004	-0,003	0,750	(3,-1)	(ii)
C5...C1	3,665	0,020	0,25	0,002	-0,001	0,500	(3,-1)	(ii)
C1...C1	4,546	0,019	0,23				(3,+1)	(ii)
C14...C1	4,583	0,017	0,26				(3,+1)	(ii)
C11...C5	4,345	0,016	0,29				(3,+1)	(ii)
C13...C1	3,955	0,016	0,29				(3,+1)	(ii)
C11...C14	4,399	0,011	0,18				(3,+1)	(ii)
C11...C6	4,654	0,009	0,25				(3,+3)	(ii)
C13...C3	4,535	0,009	0,25				(3,+3)	(ii)

Simetrijski operator na B: (i)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (ii)  $-x+1, -y+2, -z+1$

Između prstenova kationa **4-damp**<sup>+</sup> (tablica 11) postoje  $\pi$ -interakcije s udaljenostima između ravnina prstenova od 3,48 Å, a slabe vodikove veze C–H...O i C–H...Cl povezuju katione i stupce trimera radikala u 3D strukturu. Prema geometrijskim kriterijima<sup>195</sup> može se pronaći osam simetrijski neovisnih vodikovih veza (tablica 12), a za jednu od njih (C11–H11...C16) pronađena je i odgovarajuća kritična točka (3,-1) (tablica D15). Također, topologija međumolekulske elektronske gustoće (tablica D15) pokazuje prisutnost druge tri kritične točke (3,-1) koje odgovaraju vodikovim vezama H...O i H...Cl.

Tablica 11. Geometrijski parametri  $\pi$ -interakcija radikal-aniona tetraklorsemikinona i kationa 4-dimetilamino-*N*-metilpiridinija.

$\pi \cdots \pi$	Udaljenost središta prstenova / Å	Udaljenost ravnina prstenova / Å	Posmak / Å	Simetrijski operator
C1→C6⋯C1→C6	3,864(2)	3,6388(2)	1,300	1-x, 2-y, 1-z
C1→C6⋯C7→C9 <sup>i</sup>	3,576(2)	2,8835(2)	1,765	x, y, z
N1→C14⋯N1→C14	3,775(2)	3,4802(2)	1,463	-x, -y, -z

Simetrijski operator: (i) 1-x, 1-y, 1-z

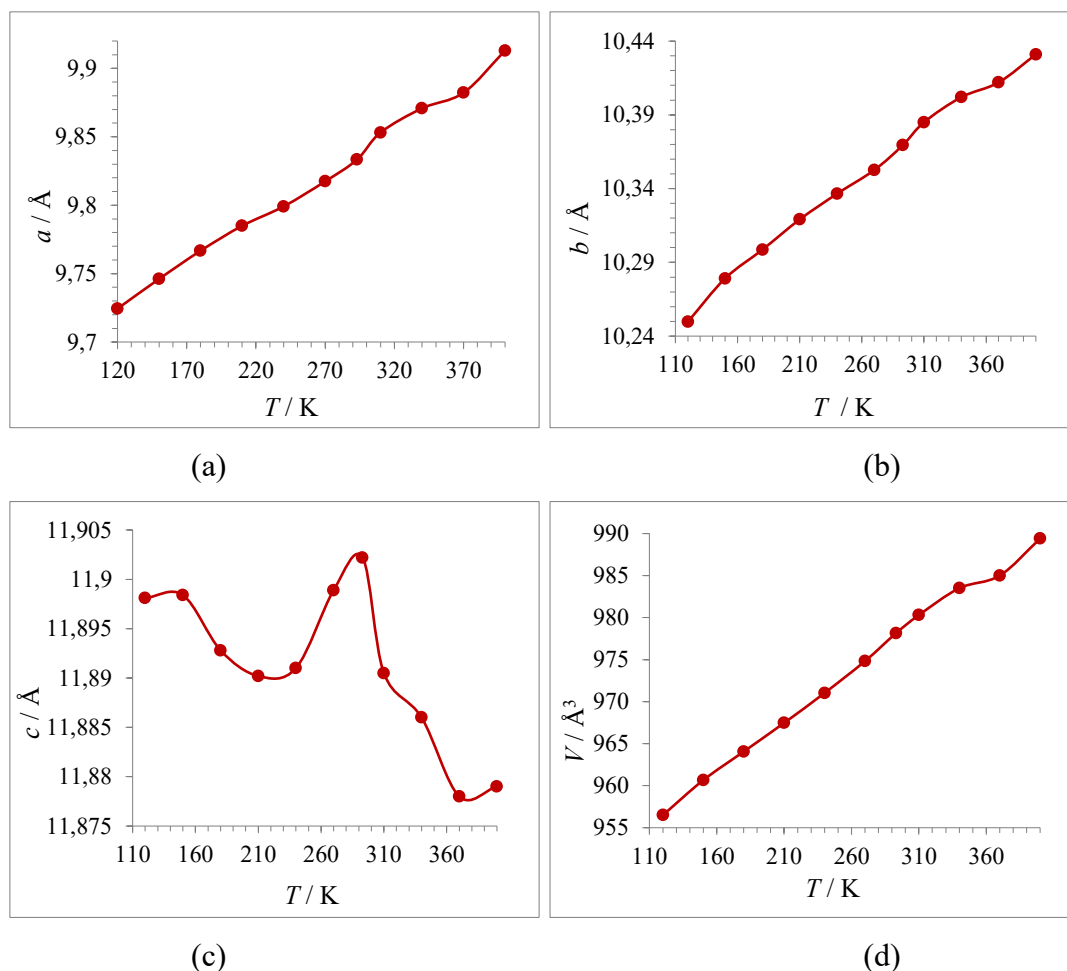
Tablica 12. Geometrijski parametri vodikovih veza određeni prema geometrijskim kriterijima.

$D-H \cdots A$	$D-H$ / Å	$H \cdots A$ / Å	$D \cdots A$ / Å	$D-H \cdots A$ / °	Simetrijski operator na $A$
C10-H10⋯O3	1,08	2,26	3,0047(2)	124	x, y, z
C11-H11⋯Cl6	1,08	2,82	3,5538(2)	125	1-x, 1-y, 1-z
C13-H13⋯Cl5	1,08	2,75	3,8078(2)	165	-x, -y, -z
C14-H14⋯O1	1,08	2,37	3,2242(2)	135	-1+x, -1+y, -1+z
C15-H15A⋯O2	1,08	2,34	3,3684(2)	160	-x, 1-y, -z
C15-H15C⋯O2	1,08	2,44	3,5122(2)	174	x, y, z
C17-H17B⋯Cl5	1,08	2,81	3,8033(2)	154	x, -1+y, -1+z
C17-H17C⋯O3	1,08	2,34	3,4040(2)	171	-x, -y, -z

Uspoređujući podatke dobivene metodom prenošenja multipola s rezultatima eksperimentalne elektronske gustoće za trimer radikala u spoju **2**, uočeno je dobro slaganje rezultata. Prema tome, može se zaključiti da je metoda prikladna za upotrebu na spojevima čiji podaci nisu dovoljno dobri za multipolarno utočnjavanje.

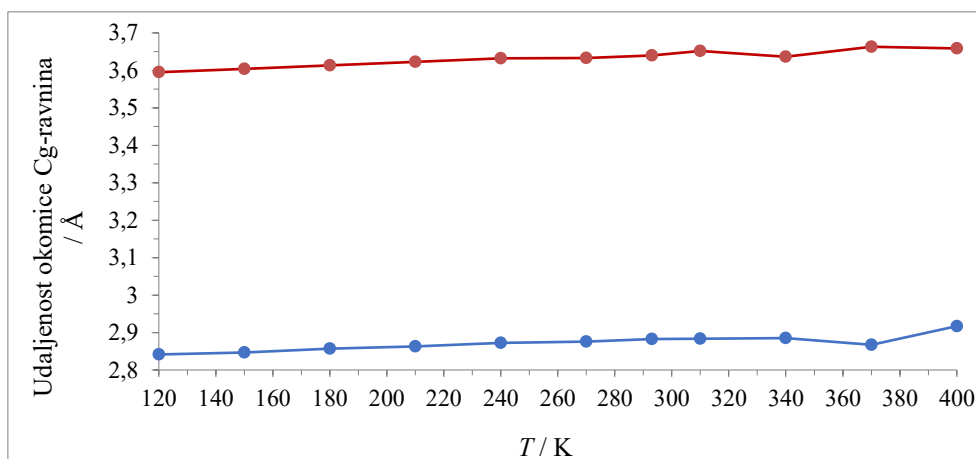
#### 4.3.2. Ponašanje veze $mc/2e$ u trimeru radikala u ovisnosti o temperaturi

Temperaturna ovisnost multicentričnih dvoelektronskih veza, za sustav trimera radikala, proučavana je u rasponu 120–400 K (tablica D8). Promjene parametara jedinične ćelije i volumena kao funkcije temperature za spoj **2** grafički su prikazane na slici 48. Vrijednosti parametara jedinične ćelije ( $a$  i  $b$ ) i volumena ( $V$ ) rasle su kontinuirano s porastom temperature, uz odstupanje pri temperaturi od 340 K. Vrijednosti parametara  $c$  su se smanjivale uz velika odstupanja u rasponu od 240 do 340 K. Triklnska prostorna grupa  $P\bar{1}$  nije se promijenila tijekom mjerenja pri različitim temperaturama.

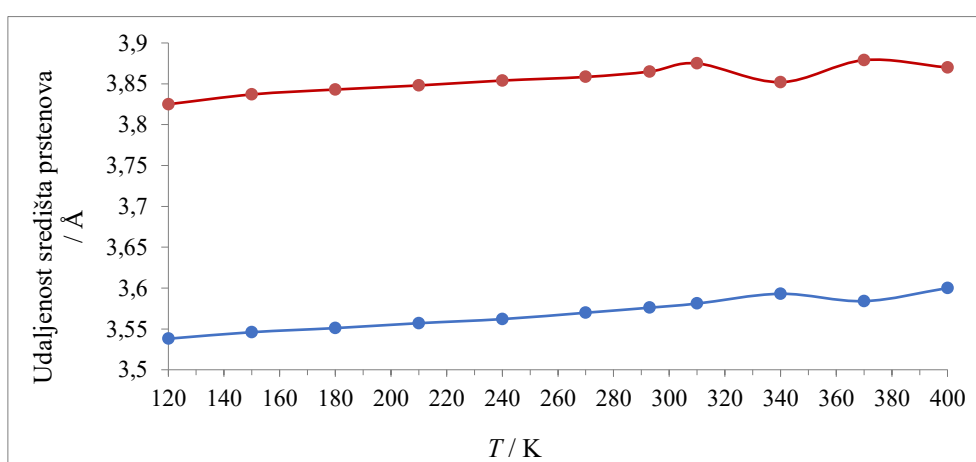


Slika 48. (a)–(c) Promjene parametara jedinične ćelije ( $a$ ,  $b$  i  $c$ ) i (d) volumena ( $V$ ) u spoju **2** u ovisnosti o temperaturi.

Sustav trimera radikala u spoju **2** čini niz radikal-aniona  $\text{Cl}_4\text{Q}^-$  s dvije kratke **A** (2,88 Å pri 293 K) i jednom dugom **B** udaljenosti (3,64 Å pri 293 K) (slika 32b). Ovisnost udaljenosti okomice središta jednog prstena na ravninu drugog prstena i udaljenosti između središta prstenova radikal-aniona  $\text{Cl}_4\text{Q}^-$  o temperaturi prikazana je na slici 49. Iz grafičkog prikaza vidljivo je da su ovisnosti udaljenosti okomica na ravnine prstenova o temperaturi, za **A** i **B** kontakte u trimeru, prilično linearne. Pri temperaturama od 340 i 370 K dolazi do odstupanja, što se može objasniti nestabilnošću kristala pri visokim temperaturama. Zagrijavanjem se povećavaju udaljenosti **A** unutar trimera, kao i **B** između trimera radikala. Slično kao i kod ovisnosti udaljenosti okomica na ravnine prstenova, i kod udaljenosti središta prstenova vidljiv je linearan rast s porastom temperature za oba spoja, uz odstupanje pri 340 i 370 K.



(a)

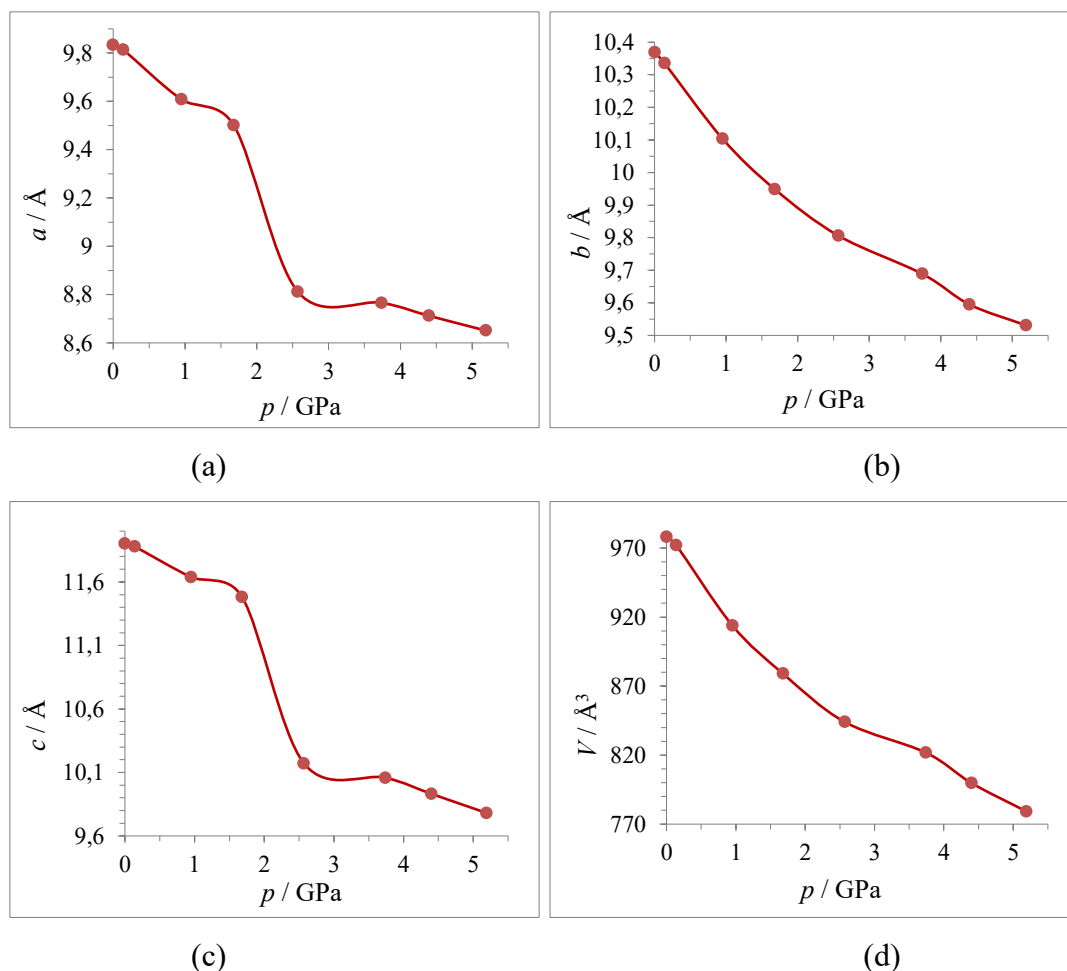


(b)

Slika 49. (a) Promjene udaljenosti okomica središta prstenova na ravninu drugog prstena i (b) udaljenosti između središta prstenova, za udaljenosti unutar trimera **A** (plavo) i između trimera **B** (crveno), radikal-aniona  $\text{Cl}_4\text{Q}^{\cdot-}$  kao funkcija temperature u spoju **2**.

#### 4.3.3. Ponašanje veze $mc/2e$ u trimeru radikala u ovisnosti o visokom tlaku

Svojstva multicentričnih dvoelektronskih veza pri visokom tlaku u spoju **2** proučavana su u rasponu tlaka od 0,10 MPa do 5,19 GPa (tablica D12). Promjene parametara jedinične ćelije i volumena za spoj **2** kao funkcije tlaka prikazane su grafički na slici 50. Iz grafičkog prikaza vidljivo je da su se vrijednosti parametara jedinične ćelije i volumena smanjivale s povećanjem tlaka. Međutim, ovisnost o tlaku osi  $a$  i  $c$  pokazala je diskontinuitet pri 2,57 GPa. Triklinska prostorna grupa ( $P\bar{1}$ ) u spoju **2** nije se promjenila pri svim vrijednostima tlaka, kao i kod mjerenja pri različitim temperaturama.

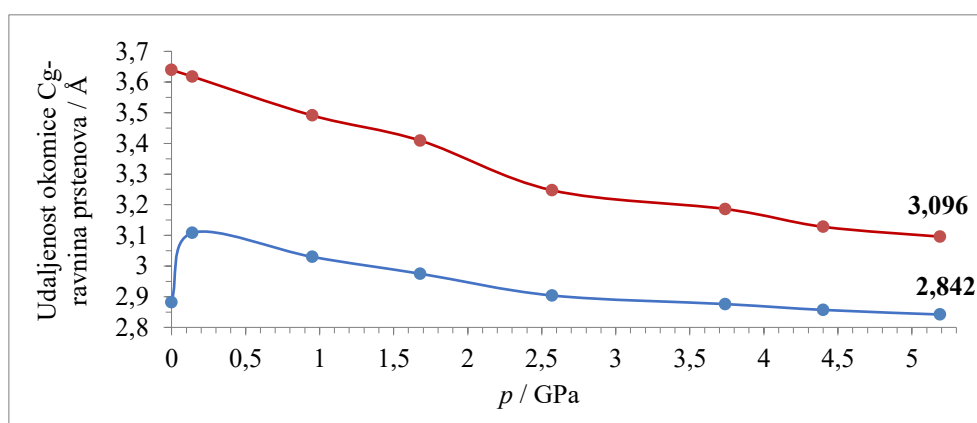


Slika 50. (a)–(c) Promjene parametara jedinične ćelije ( $a$ ,  $b$  i  $c$ ) i (d) volumena ( $V$ ) u spoju **2** u ovisnosti o tlaku.

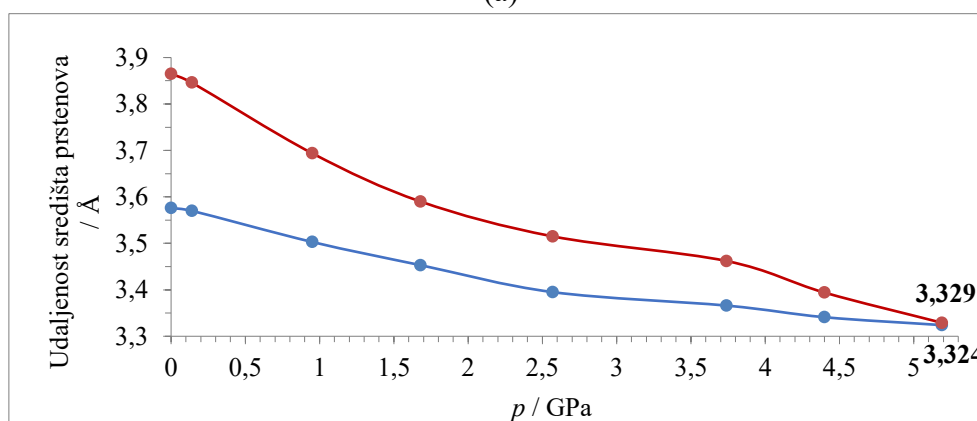
Promjene geometrijskih parametara koji karakteriziraju *palačinka-interakcije* u ovisnosti o tlaku radikal-aniona  $\text{Cl}_4\text{Q}^-$  u spoju **2** prikazane su u tablici 13 i na slici 51. Proučavajući udaljenosti između središta prstenova i udaljenosti okomica Cg-ravnina prstenova radikal-aniona  $\text{Cl}_4\text{Q}^-$ , uočava se kontinuirano smanjivanje udaljenosti s porastom tlaka, uz blago odstupanje pri 2,57 i 3,74 GPa. Promatrajući udaljenosti okomica Cg-ravnina prstenova pri tlaku 5,19 GPa za dugu i kratku udaljenost, vrijednosti su se približile, ali se nisu izjednačile [3,096 (4) Å i 2,842 (5) Å]. Pri tlaku od 5,19 GPa vrijednosti udaljenosti središta prstenova unutar trimera i između trimera su se izjednačile [3,329 (6) Å i 3,324 (6) Å].

Tablica 13. Vrijednosti geometrijskih parametara udaljenosti između središta prstenova i udaljenosti okomice Cg-ravnina, za udaljenosti unutar trimera (A) i između trimera (B) u spoju **2** u ovisnosti o tlaku.

GPa	Udaljenost središta prstenova / Å		Udaljenost okomice Cg-ravnina / Å	
	A	B	A	B
0	3,576(2)	3,865(2)	2,8825(15)	3,6394(15)
0,14	3,570(6)	3,846(6)	3,108(3)	3,618(4)
0,95	3,503(4)	3,694(4)	3,030(3)	3,491(3)
1,68	3,453(7)	3,590(7)	2,975(4)	3,409(4)
2,57	3,395(8)	3,515(9)	2,904(6)	3,247(7)
3,74	3,366(8)	3,462(10)	2,876(7)	3,186(7)
4,40	3,341(6)	3,394(7)	2,857(5)	3,128(5)
5,19	3,324(6)	3,329(6)	2,842(5)	3,096(4)



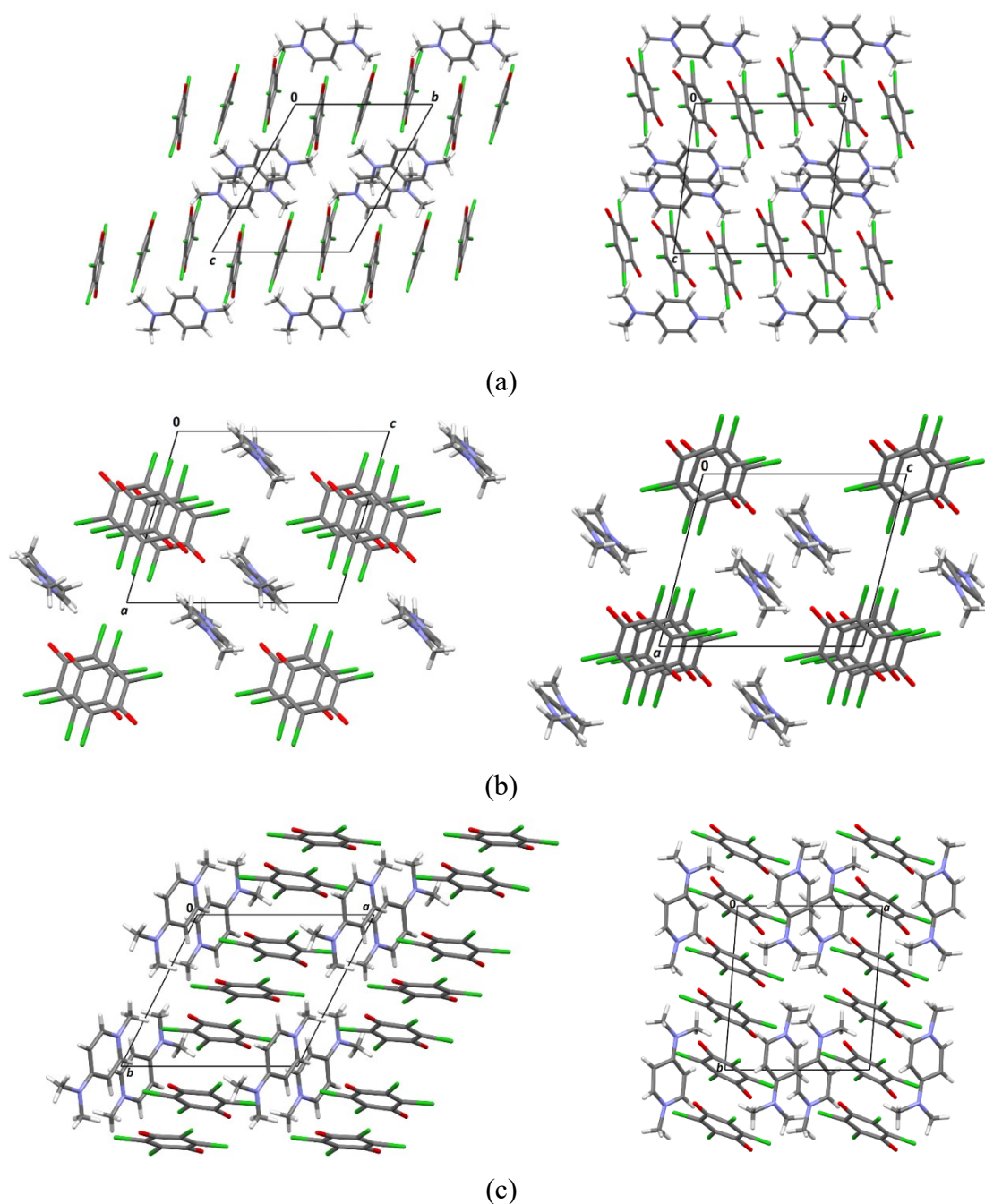
(a)



(b)

Slika 51. (a) Promjene udaljenosti okomica središta prstenova na ravninu drugog prstena i (b) udaljenosti između središta prstenova, za udaljenosti unutar trimera A (plavo) i između trimera B (crveno), radikal-aniona  $\text{Cl}_4\text{Q}^-$  kao funkcija tlaka u spoju **2**.

Uspoređujući kristalne strukture u spoju **2** pri atmosferskom tlaku i rasponu tlaka od 0,14 do 5,19 GPa uočava se promjena u rasporedu molekula u kristalnim strukturama nakon 2,57 GPa (slika 52), odnosno dolazi do strukturne fazne promjene. Strukturna fazna promjena vidljiva je u svim smjerovima kristalografskih osi. Smjer slaganja radikal-aniona  $\text{Cl}_4\text{Q}^-$  u smjeru kristalografske osi  $b$  nije se promijenio.



Slika 52. Prikaz kristalnog pakiranja spoja **2** pri atmosferskom tlaku (slike s lijeve strane) i pri 2,57 GPa (slike s desne strane), prikazane u smjeru: (a) [100], (b) [010] i (c) [001].



#### 4.4. Multicentrična dvoelektronska veza u stupcima ekvidistantnih tetrabromsemikinonskih radikala

##### 4.4.1. Elektronska gustoća u stupcima ekvidistantnih radikala

Elektronska gustoća za spoj **3**, *N*-Mepy·Br<sub>4</sub>Q, određena je metodom prenošenja multipola. Korišteni su podaci dobiveni eksperimentalno određenom rendgenskom difrakcijom pri temperaturi od 120 K.

Upotreba metode prenošenja multipola rezultirala je poboljšanjem podataka u odnosu na sferno utočnjavanje. Vrijednost  $R(F)$  se smanjila za 0,003 i  $wR(F^2)$  za 0,003 (tablica D14). Rezidualna elektronska gustoća se također smanjila nakon multipolarnog utočnjavanja; vrijednosti  $\Delta\rho_{\max}$ ,  $\Delta\rho_{\min}$  i  $\Delta\rho_{\text{rms}}$  su se smanjile za 0,078, 0,053 i 0,001 e Å<sup>-3</sup> (tablica D14). Mape rezidualne elektronske gustoće u ravnini radikal-aniona Br<sub>4</sub>Q<sup>-</sup> i kationa *N*-Mepy<sup>+</sup> prikazane su na slikama D13 i D14 u dodatku.

Parametri topologije elektronske gustoće (tablica 14) u tetrabromsemikinonskom prstenu pokazuju da su vrijednosti reda veze približno između vrijednosti očekivanih za jednostruku i dvostruku vezu. Središnja veza C2–C3 koja odgovara dvostrukoj vezi u kinonu ima red veze 1,71, a veze koje odgovaraju jednostrukim vezama u kinonu su slabije i reda veze 1,21 i 1,34. Karbonilna veza C=O ima red veze 1,23. Uspoređujući podatke za kinon i hidrokinon iz literature<sup>89</sup> s podacima za spoj **3**, potvrđuje se djelomična delokalizacija  $\pi$ -elektrona u radikal-anionu Br<sub>4</sub>Q<sup>-</sup>, koja je veća u odnosu na neutralni kinon, ali ipak puno manja u odnosu na potpunu delokalizaciju kod hidrokinona.

Tablica 14. Topologija elektronske gustoće radikal-aniona Br<sub>4</sub>Q<sup>-</sup>, dobivena iz elektronske gustoće nakon multipolarnog utočnjavanja metodom prenošenja multipola.

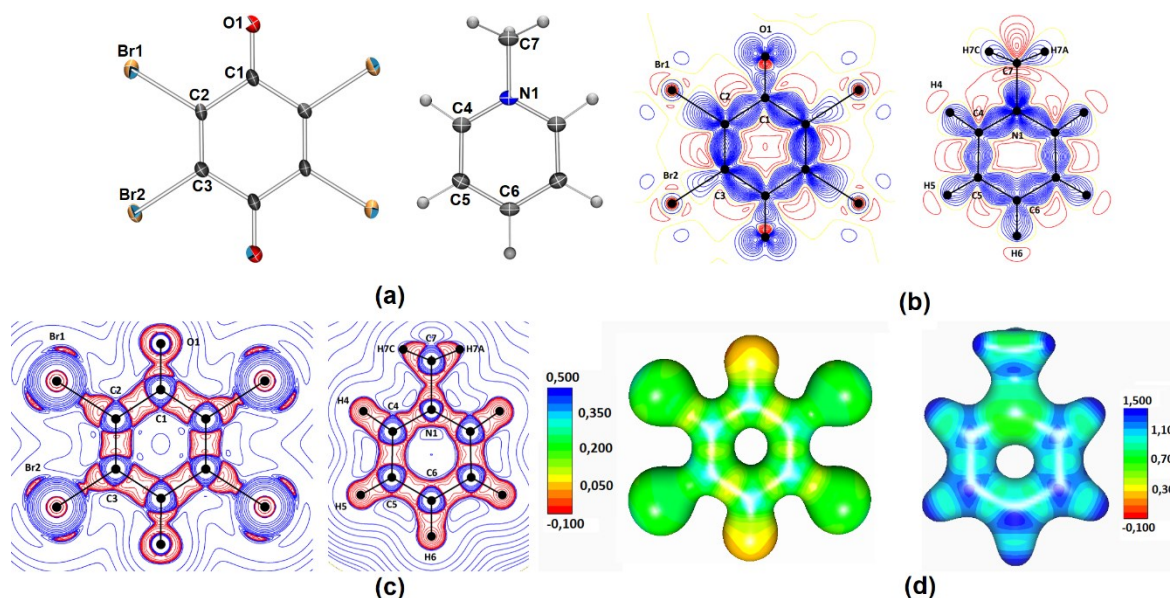
Veza	Duljina (Å)	Elektronska gustoća (e Å <sup>-3</sup> )	Laplasijan (e Å <sup>-5</sup> )	Eliptičnost	Red veze $n_{\text{topo}}$
C1–O1	1,2460(2)	2,454	-19,98	0,08	1,23
C1–C2	1,4460(2)	2,003	-17,82	0,23	1,21
C1–C3 <sup><i>i</i></sup>	1,4527(2)	2,199	-19,24	0,21	1,34
C2–C3	1,3589(2)	2,406	-26,49	0,25	1,71
C2–Br1	1,8955(2)	1,280	-0,92	0,13	
C3–Br2	1,8987(2)	1,091	-0,59	0,16	

Simetrijski operator: (*i*) -*x*+1, -*y*+1, -*z*+2

Najnegativnija područja mape elektrostatskog potencijala su karbonilni atomi O s viškom negativnog naboja (slika 53d). U mapi laplasijana tetrabromsemikinonskog prstena

koncentracije naboja valentne ljuske ukazuju na postojanje po tri slobodna elektronska para na atomima broma (crvena područja na slici 53c).

Elektronska gustoća u kationu *N-Mepy*<sup>+</sup> (tablica 15, slika 53 i D14) slaže se sa ranije proučavanim kationom *N-Mepy*<sup>+</sup> iz literature.<sup>104</sup>



Slika 53. Molekulska struktura tetrabromsemikinona (lijevo) i *N*-metilpiridinijevog kationa (desno): (a) prikaz elipsoida pomaka (vjerojatnost nalaženja 50 %), (b) mape deformacijske gustoće (konture 0,05 e Å<sup>-3</sup>), (c) mape laplasijana (konture 2, 4, 8 · 10<sup>n</sup> e Å<sup>-5</sup>, n = -3 ··· 2) i (d) elektrostatski potencijal mapiran na izopovršinu elektronske gustoće 0,5 e Å<sup>-3</sup>.

Tablica 15. Topologija elektronske gustoće *N*-metilpiridinijevog kationa, dobivena iz elektronske gustoće nakon multipolarnog utočnjavanja metodom prenošenja multipola.

Veza	Duljina (Å)	Elektronska gustoća (e Å <sup>-3</sup> )	Laplasijan (e Å <sup>-5</sup> )	Eliptičnost	Red veze $n_{\text{topo}}$
N1–C4	1,3428(2)	2,405	-25,47	0,16	1,35
N1–C4 <sup>i</sup>	1,3574(2)	2,405	-25,47	0,16	1,35
N1–C7	1,4850(2)	1,538	-7,85	0,00	0,92
C4–C5	1,3886(2)	2,034	-19,96	0,23	1,43
C5–C6	1,4377(2)	2,201	-21,96	0,17	1,60
C4–H4	1,0805(2)	1,597	-13,80	0,10	0,85
C5–H5	1,0830(2)	1,563	-13,31	0,09	0,85
C6–H6	1,0822(2)	1,597	-14,09	0,03	0,83
C7–H7A	0,9324(2)	1,257	-17,50	0,09	0,35
C7–H7C	1,0769(2)	1,175	-13,57	0,17	0,42
C7–H7C <sup>i</sup>	0,9914(2)	1,175	-13,57	0,17	0,42

Simetrijski operator: (i)  $x, -y+3/2, z$

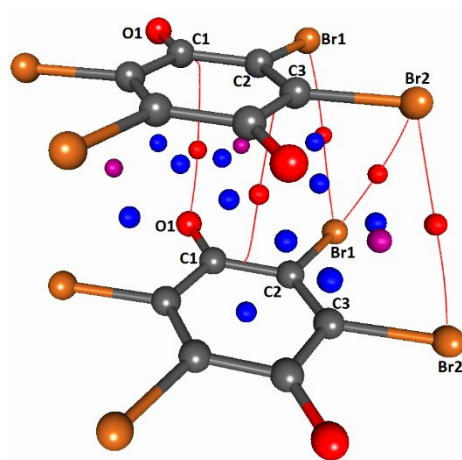
Geometriju  $\pi$ -interakcije u stupcima ekvidistantnih radikal-aniona  $\text{Br}_4\text{Q}^-$  u spoju **3** karakteriziraju udaljenosti između prstenova od 3,29 Å i maksimum elektronske gustoće od 0,058 e Å<sup>-3</sup> (tablica 16 i tablica 17). Pronađeno je pet simetrijski neovisnih kritičnih točaka (3,-1) i deset kritičnih točaka (3,+1) između dva prstena  $\text{Br}_4\text{Q}$  (slika 54 i tablica 16). Također, prisutan je i jedan lokalni minimum (3,+3). Usporedbom dobivenih podataka s podacima za dimer radikala u spoju **1**, stupci ekvidistantnih radikala pokazuju veće udaljenosti između prstenova u odnosu na udaljenosti unutar dimera radikala u spoju **1** (2,88 Å), ali ipak kraće od udaljenosti između dimera (3,44 Å) (uspoređeno pri temperaturi od 120 K). Također, elektronska gustoća u kritičnim točkama u stupcima ekvidistantnih radikala (tablica 16 i slika 54) je puno manja u odnosu na elektronsku gustoću unutar dimera radikala u spoju **1** (0,085 e Å<sup>-3</sup>). Međutim, interakcija u stupcu ekvidistantnih radikala je jača od interakcije između dva dimera, te ima veću elektronsku gustoću (elektronska gustoća između dva dimera u spoju **1** je 0,039 e Å<sup>-3</sup>), što objašnjava poluvodljiva svojstva spojeva sa stupcima ekvidistantnih radikala.<sup>41</sup> Da bi radikal imao vodljiva svojstva, tj. da bi došlo do prijenosa elektrona, potrebno je značajno nakupljanje elektronske gustoće u nizu susjednih prstenova radikala. Prethodno istraživanje dva polimorfa *N*-Mepy·Cl<sub>4</sub>Q jasno to objašnjava.<sup>41</sup> U slučaju stupaca ekvidistantnih radikala u rompskom *N*-Mepy·Cl<sub>4</sub>Q oblaci elektronske gustoće se preklapaju kroz cijeli stupac radikala, te su kristali dobri poluvodiči ( $\sigma \approx 1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ )<sup>41</sup>. S druge strane, u triklinskom polimorfu *N*-Mepy·Cl<sub>4</sub>Q, postoji zanemarivo preklapanje između dimera, što vodi do jako slabe vodljivosti (tj., izolatori su sa  $\sigma < 1 \times 10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$ ).<sup>41</sup> Navedeni podaci potvrđuju ranija istraživanja<sup>4,89,104</sup> koja dokazuju da je interakcija u stupcima ekvidistantnih radikala značajno slabija nego u dimerima radikala, tj. ima manji kovalentni karakter. Prema tome, interakcija u stupcima ekvidistantnih radikala može se smatrati slabom *palačinka-vezom* s malim doprinosom kovalentne veze.

Elektronska gustoća u stupcima ekvidistantnih radikal-aniona  $\text{Br}_4\text{Q}^-$  može se usporediti s elektronskom gustoćom u stupcima ekvidistantnih radikal-aniona  $\text{Cl}_4\text{Q}^-$  iz literature.<sup>104</sup> Udaljenosti između ravnina prstenova razlikuju za oko 0,1 Å (3,29 i 3,17 Å). Maksimum elektronske gustoće između radikala  $\text{Br}_4\text{Q}^-$  je 0,058 e Å<sup>-3</sup>, što je za oko 20 % više nego kod radikala  $\text{Cl}_4\text{Q}^-$  (0,048 e Å<sup>-3</sup>), zbog induktivnog utjecaja atoma klora. Jača elektron-odvlačeća sposobnost klorovih supstituenata stabilizira radikal, ali također snižava energiju njihovih orbitala SOMO,<sup>89,96</sup> što smanjuje njihovu sposobnost za stvaranje veza  $mc/2e$ .

Tablica 16. Ukupna elektronska gustoća  $\rho_{\text{tot}}$  i laplasijan  $\nabla^2\rho$  pri kritičnim točkama između radikal-aniona  $\text{Br}_4\text{Q}^-$ .

A...B	$d$	$\rho_{\text{tot}} / e \text{ \AA}^{-3}$	Laplasijan / $e \text{ \AA}^{-5}$	$G_{\text{cp}} / e \text{ \AA}^{-3}$	$V_{\text{cp}} / e \text{ \AA}^{-3}$	$ V_{\text{cp}}  / G_{\text{cp}}$	Tip kritične točke	Simetrijski operator
Br1...Br2	3,686	0,058	0,57	0,005	-0,004	0,800	(3,-1)	(i)
Br1...Br1	3,900	0,044	0,41	0,020	-0,003	0,150	(3,-1)	(i)
Br2...Br2	3,900	0,043	0,41	0,004	-0,003	0,750	(3,-1)	(i)
C1...C3	3,497	0,043	0,45	0,004	-0,003	0,750	(3,-1)	(i)
O1...C1	3,388	0,030	0,39	0,003	-0,002	0,667	(3,-1)	(i)
C2...C2	4,180	0,042	0,44				(3,+1)	(ii)
O1...O1	4,666	0,042	0,44				(3,+1)	(ii)
Br1...C2	3,881	0,032	0,35				(3,+1)	(i)
Br2...C3	4,762	0,032	0,35				(3,+1)	(i)
C2...C2	3,900	0,036	0,42				(3,+1)	(i)
Br1...O1	4,965	0,036	0,42				(3,+1)	(ii)
O1...C2	3,480	0,029	0,35				(3,+1)	(i)
O1...C1	3,883	0,028	0,34				(3,+1)	(ii)
C2...C3	4,611	0,028	0,34				(3,+1)	(ii)
O1...O1	3,900	0,019	0,36				(3,+1)	(i)
O1...Br1	4,379	0,010	0,12				(3,+3)	(i)

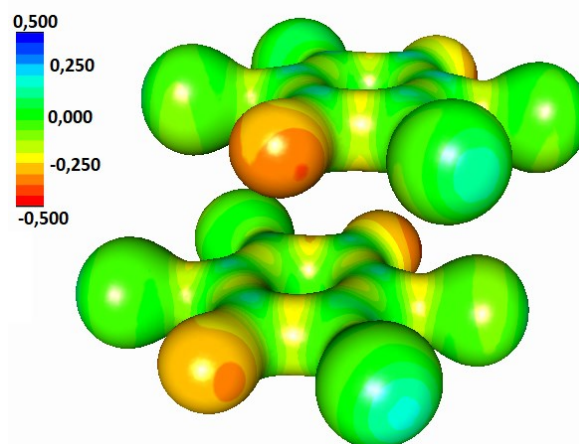
Simetrijski operator na B: (i)  $x, y, z-1$ ; (ii)  $-x+1, -y+1, -z+1$



Slika 54. Kritične točke u spoju **3**. Putevi veze su prikazani kao crvene linije, kritične točke veze (3,-1) su prikazane kao crvene sfere, kritične točke prstena (3,+1) kao plave, a kritične točke kaveza (3,+3) (lokalni minimum elektronske gustoće) kao ljubičaste.

Elektrostatski potencijal (slika 55) prikazuje slaganje elektronima bogatih i elektronima siromašnih područja između dva prstena u stupcu ekvidistantnih radikala: najkraći kontakti (3,39 Å) su između elektronima bogatih atoma kisika i elektronima siromašnih karbonilnih atoma ugljika. U mapi elektrostatskog potencijala također se uočava i longitudinalni posmak duž osi  $\text{O}=\text{C}\cdots\text{C}=\text{O}$  od 2,09 Å, do kojeg dolazi radi smanjenja elektrostatskih odbijanja dva

aniona, a uočava se kod većine semikinona.<sup>37–39,59,100,101</sup> Gotovo identičan longitudinalni posmak od 2,04 Å uočava se i kod dimera radikala u spoju **1**.



Slika 55. Elektrostatski potencijal u stupcima ekvidistantnih radikal-aniona **Br<sub>4</sub>Q<sup>•-</sup>** mapiran na elektronsku gustoću izopovršine 0,5 e Å<sup>-3</sup>.

Između kationa **N-Mepy<sup>+</sup>** postoje  $\pi$ -interakcije s udaljenostima između prstenova od 3,90 Å (tablica 17), kao i kod sličnih soli semikinona koji uključuju  $\pi$ -interakcije kationa.<sup>192</sup> Prema geometrijskim kriterijima<sup>195</sup> pronađene su dvije simetrijski-neovisne vodikove veze C–H $\cdots$ O (C4–H4 $\cdots$ O1 i C7–H7A $\cdots$ O1, tablica 18). Za vodikovu vezu C4–H4 $\cdots$ O1 pronađena je i odgovarajuća kritična točka (3,–1) u elektronskoj gustoći (tablica D16), s maksimumom elektronske gustoće od 0,048 e Å<sup>-3</sup>.

Tablica 17. Geometrijski parametri  $\pi$ -interakcija radikal-aniona **Br<sub>4</sub>Q<sup>•-</sup>** i kationa **N-Mepy<sup>+</sup>**.

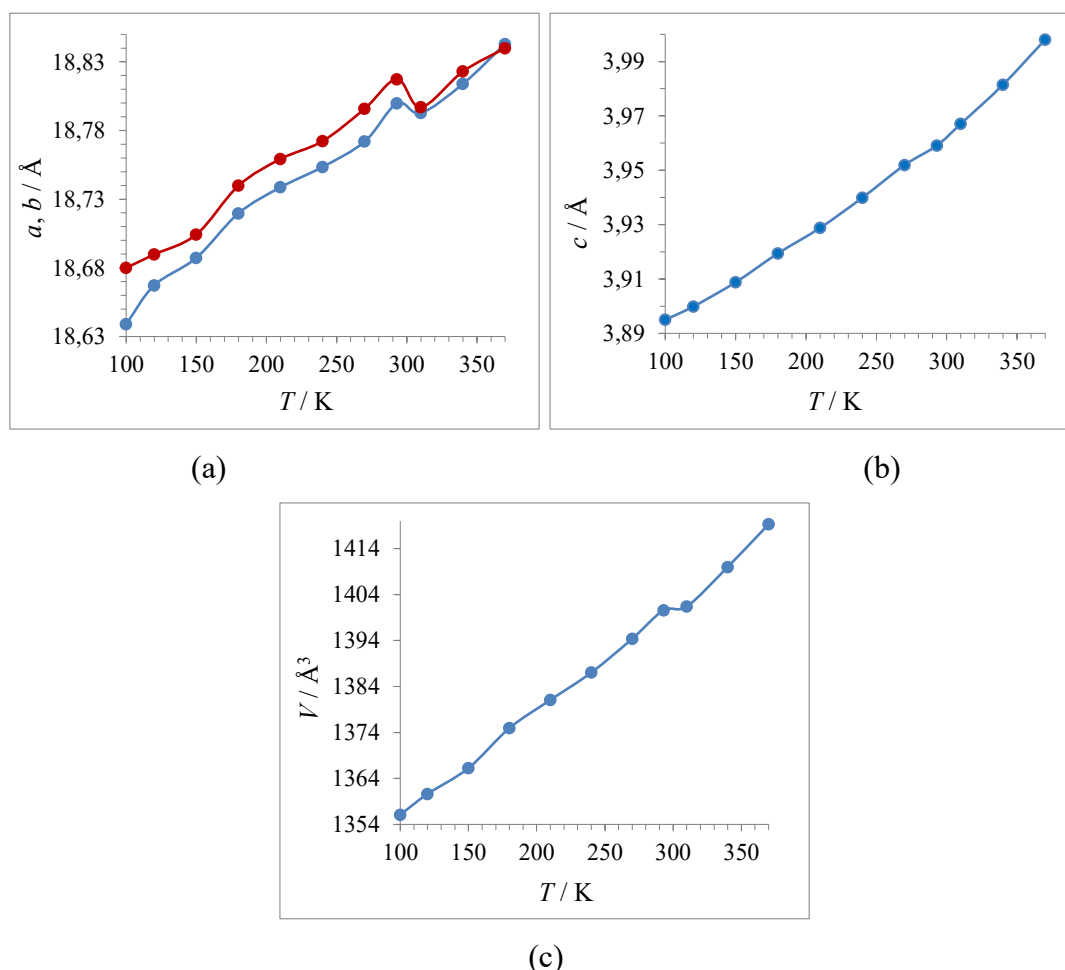
$\pi \cdots \pi$	Udaljenost središta prstenova / Å	Udaljenost ravnina prstenova / Å	Posmak / Å	Simetrijski operator
C1→C3 <sup>i</sup> $\cdots$ C1→C3 <sup>i</sup>	3,900(1)	3,2902(2)	2,094	$x, y, -1+z$
N1→C4 <sup>ii</sup> $\cdots$ N1→C4 <sup>ii</sup>	3,900(1)	3,8972(2)	0,146	$x, y, -1+z$

Tablica 18. Geometrijski parametri vodikovih veza u spoju **3** određeni prema geometrijskim kriterijama.

$D-H \cdots A$	$D-H / \text{Å}$	$H \cdots A / \text{Å}$	$D \cdots A / \text{Å}$	$D-H \cdots A / ^\circ$	Simetrijski operator na $A$
C4–H4 $\cdots$ O1	1,08	2,28	2,9944	122	$-x, y, z$
C7–H7A $\cdots$ O1	1,07	2,22	3,1826	147	$-x, 3/2-y, z$

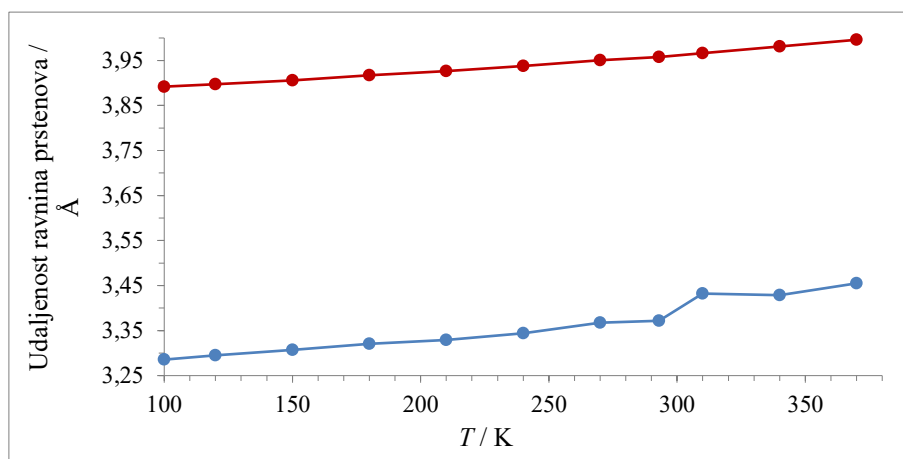
4.4.2. Ponašanje veze  $mc/2e$  u stupcima ekvidistantnih radikala u ovisnosti o temperaturi

Temperaturna ovisnost multicentričnih dvoelektronskih veza za sustav ekvidistantnih radikala proučavana je u rasponu 100–370 K (tablica D9). Promjene vrijednosti jedinične ćelije i volumena kao funkcije temperature za spoj **3** grafički su prikazane na slici 56. Vrijednosti jedinične ćelije,  $a(T)$ ,  $b(T)$ ,  $c(T)$  i volumena  $V(T)$  rastu s porastom temperature, uz odstupanje pri 310 K. Rompska prostorna grupa  $Pnma$  nije se promijenila tijekom mjerenja pri različitim temperaturama, jednako kao i monoklinska prostorna grupa ( $P2_1/n$ ) za sustav dimera i triklinska ( $P\bar{1}$ ) za sustav trimera radikala. Eksperimentalna pogreška je vjerojatan razlog odstupanja vrijednosti parametara jedinične ćelije i volumena. Do 293 K sniman je jedan kristal na difraktometru s Cu-cijevi, a od 310 K sniman je drugi kristal iste pripreve na drugom difraktometru s Mo-cijevi.

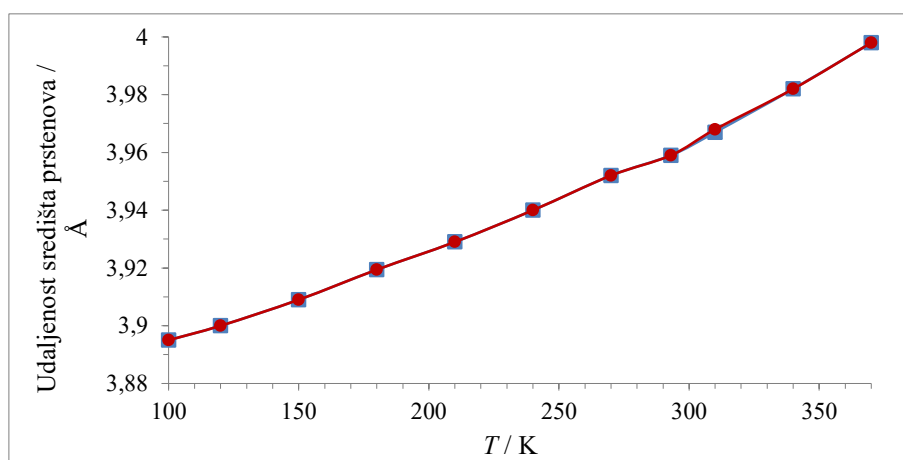


Slika 56. (a)–(b) Promjene parametara jedinične ćelije ( $a$ ,  $b$  i  $c$ ) i (c) volumena ( $V$ ) u spoju **3** u ovisnosti o temperaturi. Parametri  $a$ ,  $c$  i  $V$  su označeni plavom bojom, a  $b$  crvenom.

Ovisnost udaljenosti između ravnina prstenova i udaljenosti između središta prstenova u radikal-anionu  $\text{Br}_4\text{Q}^{\bullet-}$  (plavo) i kationu *N*-metilpiridinijevom (crveno) u spoju **3** o temperaturi prikazana je na slici 57. Udaljenost ravnina prstenova između radikal-aniona  $\text{Br}_4\text{Q}^{\bullet-}$ , kao i *N*-metilpiridinijeva kationa, linearno se povećavala s temperaturom. Vrijednosti udaljenosti između središta prstenova radikal-aniona jednake su udaljenostima između središta prstenova kationa, te se povećavaju s porastom temperature.



(a)



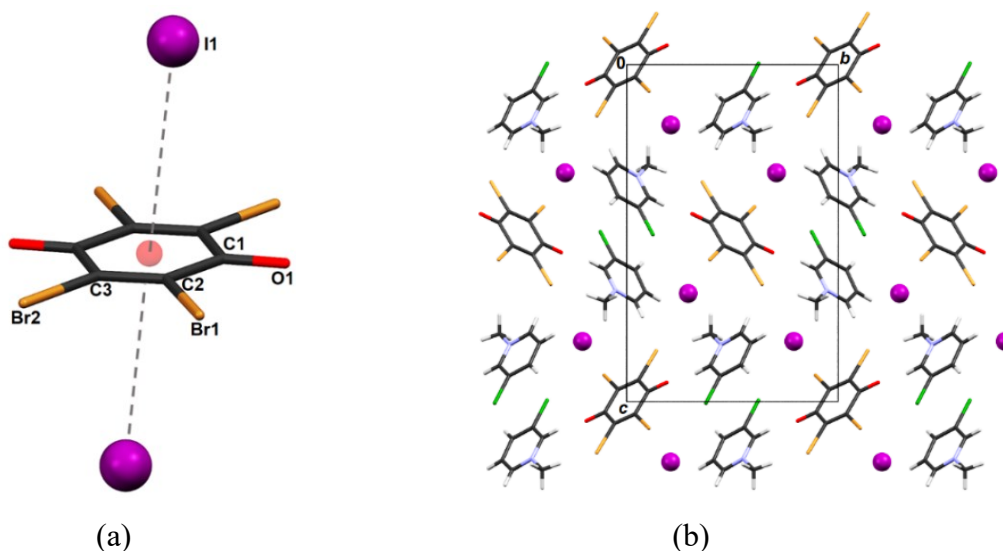
(b)

Slika 57. (a) Promjene udaljenosti između ravnina prstenova i (b) udaljenosti između središta prstenova radikal-aniona  $\text{Br}_4\text{Q}^{\bullet-}$  (plavi krug i kvadrat) i kationa *N*-metilpiridinija (crveni krug) u spoju **3** kao funkcija temperature.

## 4.5. Kratki kontakt $\text{I}^- \cdots \text{kinon}$

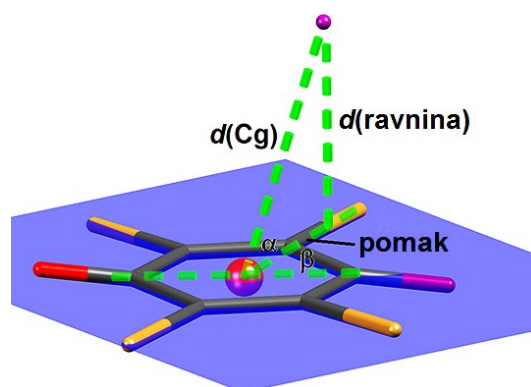
### 4.5.1. Odlike pakiranja kokristala tetrabromkinona i jodidne soli s 3-klor-*N*-metilpiridinijevim kationom s kratkim udaljenostima $\text{I}^- \cdots \text{kinon}$

U proučavanom ionskom kokristalu (**4**) tetrabromkinona i jodidne soli s 3-klor-*N*-metilpiridinijevim kationom ( $\text{N-Me-3-Clpy}^+\text{I}^-$ ) $\cdot\text{Br}_4\text{Q}$ , dva jodidna aniona čine bliske kontakte s elektronima osiromašenim kinonskim prstenom, te tvore strukturnu jedinicu  $\text{I}^- \cdots \text{kinon} \cdots \text{I}^-$  (slika 58). Kontakti uključuju udaljenosti jod–ugljik od 3,71 Å (pri 90 K), koje su kraće od sume van der Waalsovih radijusa za jod i ugljik (3,76 Å). Opisani kontakt je novi tip interakcije anion $\cdots\pi$ , između jodidnog aniona i kinoidnog prstena s udaljenostima u rasponu 3,42–3,73 Å, koja je nedavno istražena na tetrabrom- i tetraklorkinonu.<sup>89,112</sup> Navedeno istraživanje je prvi primjer nearomatskog prstena koji tvori interakcije anion $\cdots\pi$ , a također i prvi koji uključuje prijenos naboja.<sup>112</sup> Smatra se da dolazi do prijenosa naboja između jodidnog aniona i kinonskog prstena, na što ukazuje crna boja nastalog kokristala (polazni kinon je kristal žute boje, jodid kristal bijele boje). Međutim, analiza međumolekulskih interakcija te mjerenja NMR-a u krutom stanju i IR-spektroskopije pokazala su da je interakcija rezultat elektrostatskog privlačenja između elektronima bogatog jodidnog aniona i elektronima osiromašenog prstena, s malim udjelom prijenosa naboja.<sup>89,112</sup>





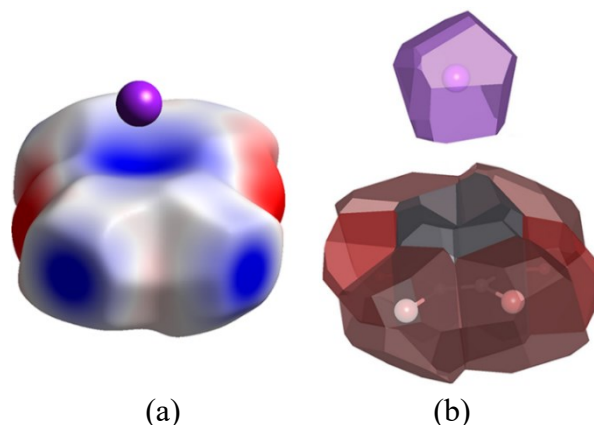
Kinon i odgovarajuća strukturna jedinica  $\text{I}^- \cdots \text{kinon} \cdots \text{I}^-$  su centrosimetrične, s jednim simetrijski neovisnim bliskim kontaktom. Za opis geometrije bliskog kontakta koriste se sljedeći geometrijski parametri: udaljenost između središta prstena i jodidnog aniona,  $d(\text{Cg})$ ; udaljenost između ravnine prstena i jodidnog aniona,  $d(\text{ravnina})$ ; kut između ravnine prstena i  $d(\text{Cg})$ ,  $\alpha$ ; i smjer pomaka u odnosu na molekulsku os  $\text{O}=\text{C} \cdots \text{C}=\text{O}$ ,  $\beta$  (slika 59). Pomak se može računati kao  $d(\text{Cg}) \cos \alpha$ .<sup>112</sup>



Slika 59. Prikaz geometrijskih parametara koji opisuju kontakt između kinonskog prstena i jodidnog aniona. Cg je središte prstena (crvena sfera),  $d(\text{Cg})$  je udaljenost između jodidnog aniona i centra prstena,  $d(\text{ravnina})$  je udaljenost jodidnog aniona i ravnine prstena,  $\alpha$  je kut između pravca  $\text{Cg} \cdots \text{I}^-$  i ravnine prstena, a  $\beta$  je kut koji definira smjer pomaka.<sup>112</sup>

Analize Hirshfeldovih površina<sup>ii</sup> i elektrostatskog potencijala govore da kinonski prsten ima značajan pozitivan potencijal (slika 60a), što ukazuje na privlačnu intrakciju između prstena i jodidnih aniona. Središnji dio kinonskog prstena je blago udubljen, te je i veća kontaktna površina između prstena i jodidnog aniona (ukupna kontaktna površina predstavlja 7,4 %). Ovo udubljenje se jasnije vidi u prikazu s Voronoi-Dirichletovim poliedrima (VDP) (slika 60b). Udubljeni dio se sastoji od šest malih površina, a ukupna površina predstavlja 5,4 % od ukupne molekulske VDP površine. Veličina VDP površine približno je proporcionalna energiji interakcije, što govori da je interakcija  $\text{kinon} \cdots \text{I}^-$  značajna i zanimljiva za daljnja istraživanja.<sup>112</sup>

<sup>ii</sup> Hirshfeldova površina predstavlja prostor koji molekula zauzima u kristalu, a omogućava mapiranje raznih svojstava plohe i okoline ( $d_e$ ,  $d_{norm}$ , zakrivljenost, srednje zakrivljenje, indeks oblika, itd.).

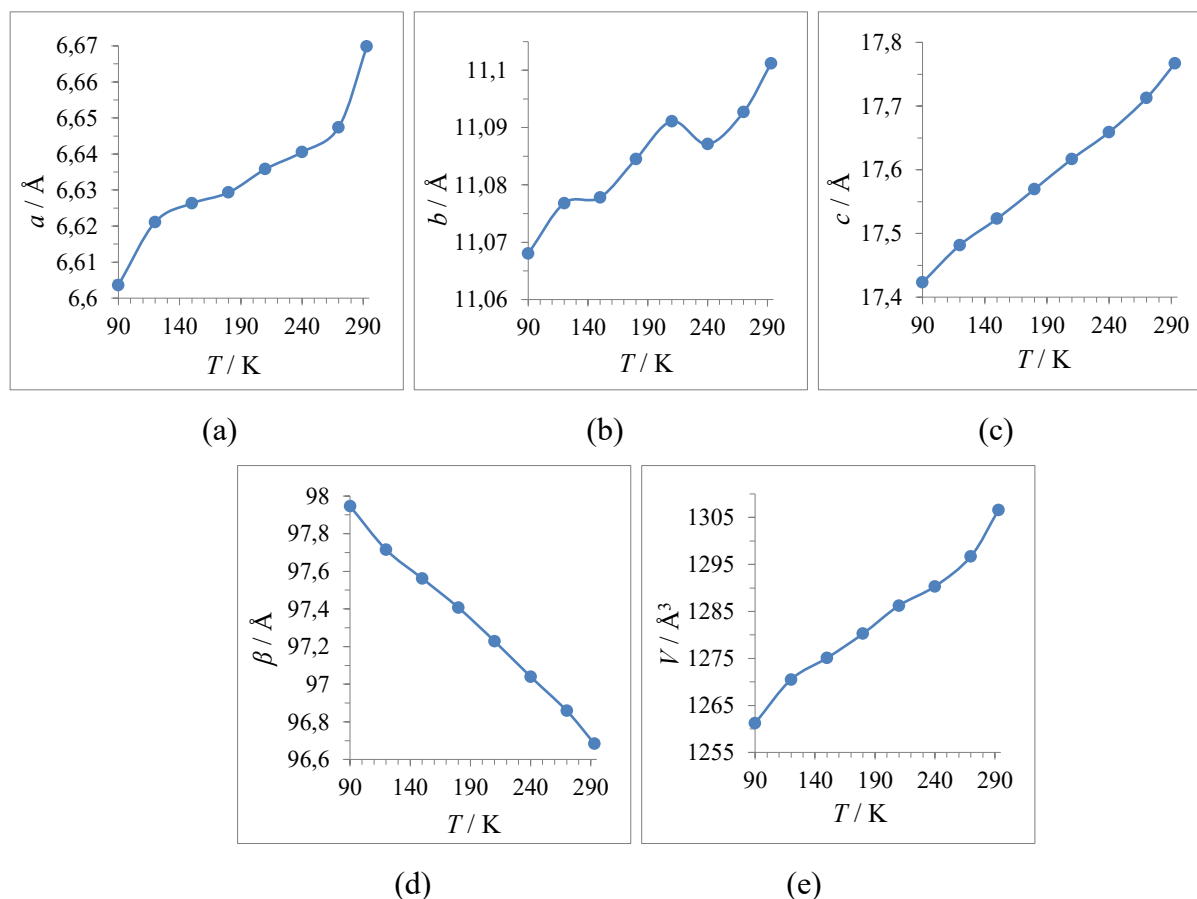


Slika 60. (a) Izračunati elektrostatski potencijal molekule tetrabromkinona mapiran na Hirshfeldovu površinu (crveno,  $-0,04$  au; plavo,  $+0,25$  au), koji prikazuje elektronima osiromašen kinonski prsten i  $\sigma$ -rupe na atomima broma; (b) VDP poliedar jodida (iznad) i **Br<sub>4</sub>Q** (ispod) u kokristalu **(*N*-Me-3-Clpy·I)<sub>2</sub>·Br<sub>4</sub>Q**.<sup>112</sup>

#### 4.5.2. Ponašanje kratkog kontakta $I^- \cdots \text{kinon}$ u ovisnosti o temperaturi

Temperaturna ovisnost kratkog kontakta  $\text{kinon} \cdots I^-$  u spoju **4**, proučavana je od 90 do 293 K (tablica D10). Promjene vrijednosti jedinične ćelije i volumena kao funkcije temperature za spoj **4** grafički su prikazane na slici 61. Vrijednosti parametara jedinične ćelije ( $a$ ,  $b$  i  $c$ ) i volumena  $V$  rasle su s porastom temperature, uz odstupanja vrijednosti za os  $b$ . Vrijednosti kuta  $\beta$  linearno se smanjuju s porastom temperature. Monoklinska prostorna grupa  $P2_1/c$  ne mijenja se s promjenom temperature.

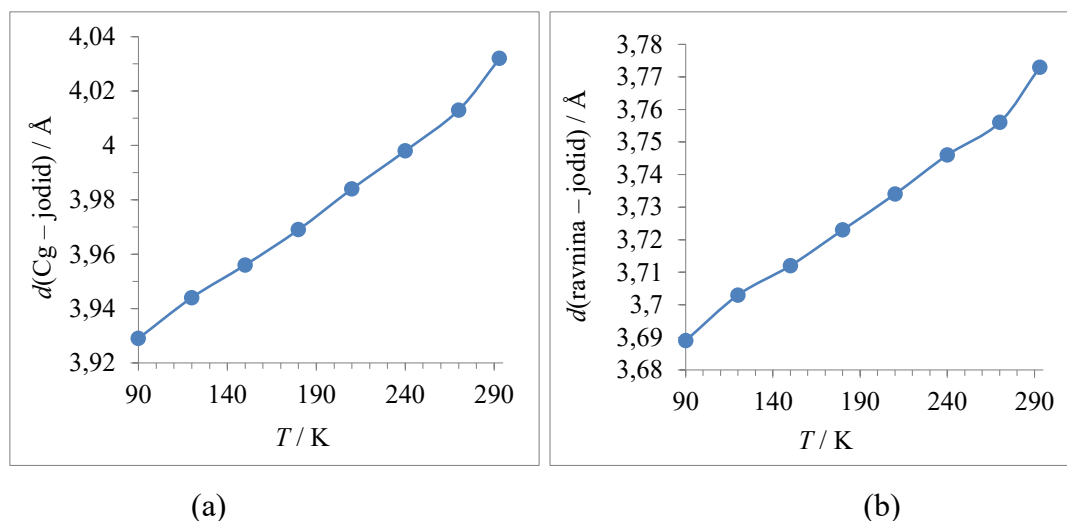
Geometrijski parametri bliskog kontakta između tetrabromkinoskog prstena i jodidnog aniona su prikazani u tablici 19. Udaljenost između središta tetrabromkinoskog prstena (Cg) i jodidnog aniona linearno se povećavala s porastom temperature; te se od 90 K do sobne temperature povećala za  $0,10$  Å. Također, udaljenost između ravnine tetrabromkinoskih prstenova i jodidnog aniona linearno se povećavala s porastom temperature; te se od 90 K do sobne temperature povećala za  $0,08$  Å (slika 62). U strukturnoj jedinici  $I^- \cdots \text{kinon} \cdots I^-$  uočava se pomak aniona u smjeru  $O=C \cdots C=O$  u rasponu od  $0,62 - 0,95$  Å, rezultirajući kratkim kontaktom između jodidnih iona i C atoma.



Slika 61. (a)–(d) Promjene parametara jedinične ćelije ( $a$ ,  $b$ ,  $c$  i  $\beta$ ) i (e) volumena ( $V$ ) u spoju **4** u ovisnosti o temperaturi.

Tablica 19. Geometrijski parametri bliskog kontakta  $\Gamma^- \cdots$ kinon u spoju **4** između jodidnih aniona i kinonskih prstenova u ovisnosti o temperaturi (duljine veza su izražene u Å, a kutevi u stupnjevima).  $d(\text{Cg} - \text{jodid})$  predstavlja udaljenost između središta tetrabromkinonskog prstena i jodidnih aniona, a  $d(\text{ravnina} - \text{jodid})$  udaljenost između ravnina tetrabromkinonskog prstena i jodidnog aniona.

	90 K	120 K	150 K	180 K	210 K	240 K	270 K	293 K
$d(\text{Cg} - \text{jodid}) / \text{Å}$	3,929	3,944	3,956	3,969	3,984	3,998	4,013	4,032
$d(\text{ravnina} - \text{jodid}) / \text{Å}$	3,689	3,703	3,712	3,723	3,734	3,746	3,756	3,773
$\alpha / ^\circ$	70,78	70,89	70,87	70,84	70,81	70,82	70,80	70,86
$\beta / ^\circ$	25,00	25,50	25,90	26,00	24,00	25,30	26,10	24,20
pomak / Å	0,90	0,95	0,65	0,62	0,70	0,80	0,90	0,82



Slika 62. (a) Promjene udaljenosti između središta tetrabromkinonskih prstenova (Cg) i jodidnih aniona, te (b) udaljenosti između ravnina tetrabromkinonskih prstenova i jodidnih aniona spoju **4** kao funkcija temperature.

#### 4.5.3. Elektronska gustoća kratkog kontakta $I^- \cdots \text{kinon}$

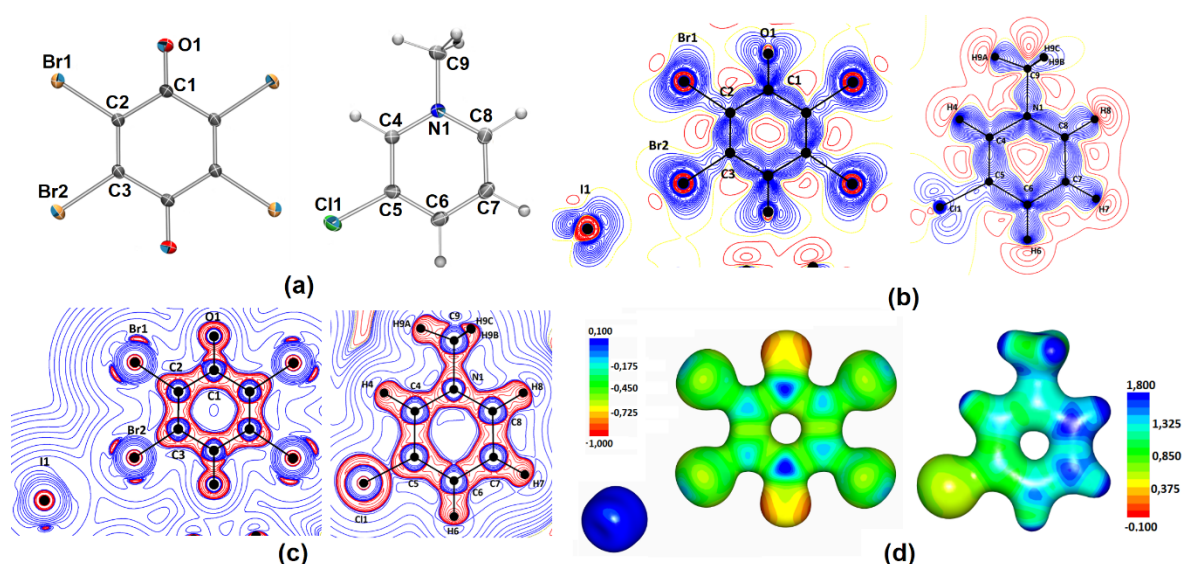
Tetrabromkinon ima karakterističnu strukturu neutralnog kinona (tablica 20) s jako malom delokalizacijom: jednostruke veze C–C (C1–C2 i C1–C3<sup>i</sup>) imaju red veze 0,93 i 0,98, a dvostruka veza C2–C3 ima red veze 1,94. Karbonilna C1=O1 ima red veze 1,58 s maksimumom elektronske gustoće u kritičnoj točki od 2,995 e Å<sup>-3</sup>. Nedavna istraživanja elektronske gustoće tetraklorokinona<sup>104</sup> pokazala su slične vrijednosti. Red veze jednostrukih veza C–C u tetraklorokinonu je 0,94 i 1,00, dvostrukih 1,78, a karbonilnih veza C=O 1,35 (s maksimumom elektronske gustoće u kritičnoj točki od 2,862 e Å<sup>-3</sup>). Jače dvostruke veze i veća elektronska gustoća u vezi C=O kod tetrabromkinona ukazuje na slabiji induktivni efekt atoma broma u usporedbi s atomima klora, što se uočava i po slabijim jednostrukim vezama C–C. Također, istraživanja elektronske gustoće semikinona s djelomičnim prijenosom naboja<sup>85</sup> i 2,5-dihidroksikinona<sup>40,198</sup> pokazuju slične vrijednosti redova veze.

Tablica 20. Topologija elektronske gustoće **Br<sub>4</sub>Q**, dobivena iz eksperimentalne elektronske gustoće nakon multipolarnog utočnjavanja.

Veza	Duljina (Å)	Elektronska gustoća ( $e \text{ Å}^{-3}$ )	Laplasijan ( $e \text{ Å}^{-5}$ )	Eliptičnost	Red veze $n_{\text{topo}}$
C1–O1	1,2167(1)	2,995	–31,46	0,02	1,58
C1–C2	1,4884(1)	1,812	–12,50	0,11	0,93
C1–C3 <sup>i</sup>	1,4880(1)	1,847	–12,71	0,08	0,98
C2–C3	1,3465(1)	2,363	–23,62	0,16	1,94
C2–Br1	1,8766(1)	1,104	1,08	0,02	
C3–Br2	1,8751(1)	1,128	0,51	0,08	

Simetrijski operator: (i) –x, 1–y, 1–z

Mapa elektrostatskog potencijala tetrabromkinona ima najpozitivnije vrijednosti na područjima karbonilnih atoma ugljika, tj. karbonilni atomi su osiromašeni elektronima od drugih atoma ugljika u prstenu (slika 63d). Najnegativnija područja mape elektrostatskog potencijala su karbonilni atomi kisika s viškom negativnog naboja. Također, uočava se negativniji elektrostatski potencijal dvostrukih veza u prstenu, u odnosu na jednostruke veze gdje je potencijal pozitivniji. U mapi laplasijana tetrabromkinonskog prstena koncentracije naboja valentne ljuske ukazuju na postojanje po tri slobodna elektronska para na atomima broma (crvena područja na slici 63c), unatoč prisutnosti velikih  $\sigma$ -rupa.



Slika 63. Molekulska struktura **Br<sub>4</sub>Q** i atoma joda (lijevo) i kationa **N-Me-3-Clpy<sup>+</sup>** (desno): (a) prikaz elipsoida pomaka (vjerojatnost nalaženja 50 %), (b) mape deformacijske gustoće (konture 0,05  $e \text{ Å}^{-3}$ ), (c) mape laplasijana (konture 2, 4,  $8 \cdot 10^n e \text{ Å}^{-5}$ ,  $n = -3 \dots 2$ ) i (d) elektrostatski potencijal mapiran na izopovršinu elektronske gustoće 0,5  $e \text{ Å}^{-3}$ .

Elektronska gustoća u kationu *N*-Me-3-Clpy<sup>+</sup> (slika 63 i D10, tablica 21) slaže se sa sličnim ranije proučavanim kationom *N*-Mepy<sup>+</sup>.<sup>104</sup> Iz mape elektrostatskog potencijala kationa *N*-Me-3-Clpy<sup>+</sup> vidljivo je da je dio prstena negativnijeg potencijala, a razlog tome je u induktivnom efektu atoma klora (slika 63d).

Tablica 21. Topologija elektronske gustoće kationa *N*-metil-3-klor-piridinja, dobivena iz eksperimentalne elektronske gustoće nakon multipolarnog utočnjavanja.

Veza	Duljina (Å)	Elektronska gustoća (e Å <sup>-3</sup> )	Laplasijan (e Å <sup>-5</sup> )	Eliptičnost	Red veze $n_{\text{topo}}$
C11–C5	1,7248(1)	1,343	0,01	0,09	
N1–C4	1,3472(1)	2,295	–22,03	0,13	1,33
N1–C8	1,3465(1)	2,328	–24,49	0,02	1,32
N1–C9	1,4753(1)	1,724	–10,17	0,05	1,03
C4–C5	1,3822(1)	2,167	–18,96	0,12	1,54
C5–C6	1,3913(1)	2,186	–18,84	0,11	1,53
C6–C7	1,3884(1)	2,158	–18,88	0,04	1,48
C7–C8	1,3837(1)	2,145	–18,34	0,12	1,52
C4–H4	1,0830(1)	1,927	–18,86	0,06	1,05
C6–H6	1,0830(1)	1,762	–17,03	0,08	0,96
C7–H7	1,0830(1)	1,694	–13,85	0,03	1,01
C8–H8	1,0830(1)	1,738	–19,09	0,06	0,87
C9–H9A	1,0770(1)	1,737	–15,51	0,21	1,00
C9–H9B	1,0770(1)	1,733	–15,14	0,22	1,01
C9–H9C	1,0770(1)	1,751	–15,63	0,21	1,01

Prema geometrijskim kriterijima<sup>195</sup> može se pronaći pet simetrijski-neovisnih vodikovih veza (tablica 22). Za dvije vodikove veze C–H⋯O s karbonilnim kisikom (C4–H4⋯O1 i C9–H9A⋯O1) pronađene su i odgovarajuće kritične točke (3,–1) u elektronskoj gustoći (tablica 23), s maksimumima elektronske gustoće od 0,053 i 0,023 e Å<sup>-3</sup>.

Tablica 22. Geometrijski parametri vodikovih veza određeni prema geometrijskim kriterijima u spoju 4.

$D-H\cdots A$	$D-H / \text{Å}$	$H\cdots A / \text{Å}$	$D\cdots A / \text{Å}$	$D-H\cdots A / ^\circ$	Simetrijski operator na $A$
C4–H4⋯O1	1,08	2,11	3,1385(1)	158	$-x, 1-y, 1-z$
C6–H6⋯C11	1,08	2,78	3,8392(1)	166	$2-x, 2-y, 1-z$
C7–H7⋯I1	1,08	3,03	3,8401(1)	132	$2-x, 2-y, 1-z$
C9–H9A⋯O1	1,08	2,40	3,3990(1)	153	$-x, 1-y, 1-z$
C9–H9C⋯Br2	1,08	2,83	3,8461(1)	156	$x, 3/2-y, 1/2+z$

Tablica 23. Ukupna elektronska gustoća  $\rho_{\text{tot}}$  i laplasijan  $\nabla^2\rho$  pri kritičnim točkama u međumolekulskim kontaktima.

A...B	$d$	$\rho_{\text{tot}} / e \text{ \AA}^{-3}$	Laplasijan / $e \text{ \AA}^{-5}$	$G_{\text{cp}} / e \text{ \AA}^{-3}$	$V_{\text{cp}} / e \text{ \AA}^{-3}$	$ V_{\text{cp}}  / G_{\text{cp}}$	Tip kritične točke	Simetrijski operator
I1...Br2	3,573	0,064	0,73	0,006	-0,005	0,833	(3,-1)	(i)
I1...C3	3,737	0,035	0,43	0,003	-0,002	0,667	(3,-1)	(i)
O1...H4	2,110	0,053	2,12				(3,-1)	(i)
O1...C11	3,613	0,028	0,34	0,003	-0,002	0,667	(3,-1)	(ii)
Br1...C11	3,732	0,041	0,44	0,004	-0,003	0,750	(3,-1)	(ii)
Br1...C4	3,654	0,029	0,38	0,003	-0,002	0,667	(3,-1)	(ii)
Br2...Br2	3,708	0,047	0,57	0,005	-0,003	0,600	(3,-1)	(ii)
C11...N1	3,571	0,049	0,48				(3,-1)	(ii)
I1...Br1	3,492	0,068	0,73	0,006	-0,005	0,833	(3,-1)	(iii)
I1...N1	3,697	0,034	0,44	0,003	-0,002	0,667	(3,-1)	(iv)
I1...C8	3,618	0,048	0,50	0,004	-0,003	0,750	(3,-1)	(v)
C11...C4	3,434	0,049	0,48	0,004	-0,003	0,750	(3,-1)	(v)
I1...C2	3,844	0,035	0,43				(3,-1)	(vi)
I1...C7	4,128	0,032	0,54				(3,-1)	(vii)
Br1...C5	3,713	0,027	0,42				(3,+1)	(ii)
C1...C11	3,793	0,026	0,32				(3,+1)	(ii)
Br2...C1	4,846	0,006	0,08				(3,+3)	(ii)

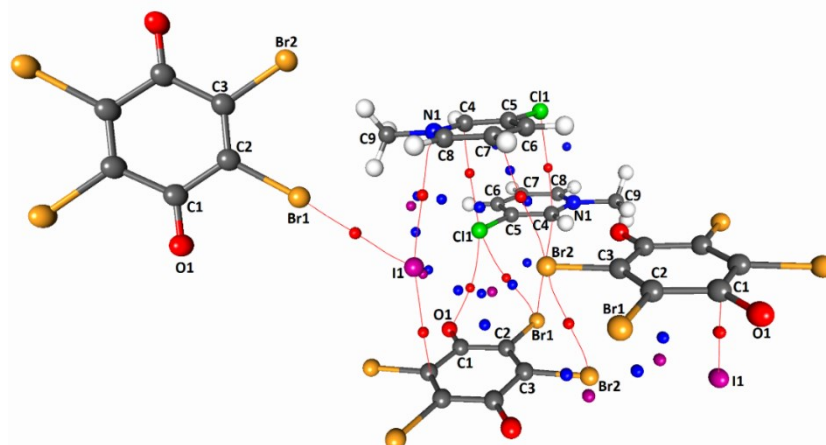
Simetrijski operator na B: (i)  $-x, -y+1, -z+1$ ; (ii)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (iii)  $-x+1, y+1/2, -z+1/2$ ; (iv)  $x, -y+3/2, z-1/2$ ; (v)  $-x+1, -y+2, -z+1$ ; (vi)  $x+1, y, z$ ; (vii)  $-x+2, -y+2, -z+1$

Jodidni atomi sudjeluju u halogenskim vezama sa susjednim molekulama **Br<sub>4</sub>Q**. Neutralni tetrabromkinon je dobar donor halogenske veze, što potvrđuje mapa elektrostatskog potencijala s pozitivnim područjima na atomima broma ( $\sigma$ -rupe, slika 63d). S druge strane, svaki jodid se ponaša kao akceptor dviju halogenskih veza. Prema tome, u mapi elektronske gustoće pronađene su dvije slabe kritične točke (3,-1), koje odgovaraju halogenskim vezama C2-Br1...I1 i C3-Br2...I1, s maksimumima elektronske gustoće od 0,068 i 0,064  $e \text{ \AA}^{-3}$  (tablica 23, slika 64).

Između kationa **N-Me-3-Clpy<sup>+</sup>** postoje  $\pi$ -interakcije s udaljenostima između prstenova od 3,39 Å (tablica 21 i 24), kao i kod sličnih soli semikinona koji uključuju  $\pi$ -interakcije kationa.<sup>192</sup>

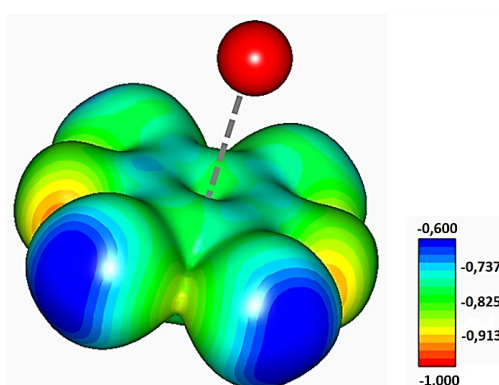
Tablica 24. Geometrijski parametri  $\pi$ -interakcija između kationa *N*-metil-3-klor-piridinija.

$\pi \cdots \pi$	Udaljenost središta prstenova / Å	Udaljenost ravnina prstenova / Å	Posmak / Å	Simetrijski operator
N1→C8...N1→C8	4,9410(1)	3,3861	3,598	$1-x, 2-y, 1-z$



Slika 64. Kritične točke u spoju **4**. Putevi veze su prikazani kao crvene linije, kritične točke veze (3,-1) su prikazane kao crvene sfere, kritične točke prstena (3,+1) kao plave, a kritične točke kaveza (3,+3) (lokalni minimum elektronske gustoće) kao ljubičaste.

Raspodjela elektrostatskog potencijala pokazuje kinonski prsten koji je osiromašen elektronima i  $\sigma$ -rupe na atomima broma. Kinonski prsten ima značajan pozitivan elektrostatski potencijal, što ukazuje na privlačnu interakciju između tetrabromkinonskog prstena i jodidnih aniona (slika 65). Analizom topologije elektronske gustoće pronađena je samo jedna slabija kritična točka (3,-1) za interakciju jodid $\cdots$ kinon (I1 $\cdots$ C3), slika 64. Maksimum elektronske gustoće od 0,035 e  $\text{\AA}^{-3}$  (tablica 23) govori da je kovalentna komponenta interakcije zanemariva, te se kontakt jodid $\cdots$ kinon može objasniti kao elektrostatska interakcija.



Slika 65. Shematski prikaz kontakta jodid $\cdots$ kinon, gdje je jodid označen crvenom bojom, a tetrabromkinonski prsten prikazan mapom elektrostatskog potencijala mapiranog na izopovršinu elektronske gustoće 0,05 e  $\text{\AA}^{-3}$ .



#### 4.6. Usporedba elektronske gustoće u nearomatskim prstenovima

Eksperimentalna istraživanja elektronske gustoće omogućavaju određivanje vrijednosti elektronske gustoće u kritičnim točkama veze, iz kojih se može odrediti red veze (tj. stupanj elektronske delokalizacije). Prema tome, topološki redovi veze određeni su za sva četiri (semi)kinonska prstena (spojevi 1–4) i uspoređeni s vrijednostima za neutralni kinon, Cl<sub>4</sub>Q (jako mala delokalizacija) i potpuno delokalizirani tetraklorhidrokinon, H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Q (tablica 25). Dobivene vrijednosti potvrđuju da su  $\pi$ -elektroni u semikinonskim prstenovima (spojevi 1–3) djelomično delokalizirani, te je delokalizacija veća u odnosu na neutralni kinon, ali ipak puno manja u odnosu na potpunu delokalizaciju kod hidrokinona. Tetrabromkinon u spoju 4 ima karakterističnu strukturu neutralnog kinona (tablica 25) s jako malom delokalizacijom.

Ovim radom smo potvrdili i objasnili tri moguća, i do sada poznata, tipa interakcije planarnih radikala. Prva vrsta uključuje jaku *palačinka-vezu*, koja je uglavnom kovalentna i sa značajnim doprinosom elektrostatske komponente, a prisutna je unutar dimera radikala (spoj 1). Druga vrsta bi bila slabija *palačinka-veza* s jakim elektrostatskim doprinosom i malim udjelom kovalentne komponente, a utvrđena je u ekvidistantnim radikalima (spoj 3). Treća vrsta uključuje *palačinka-veze* djelomično nabijenih radikala u trimeru (spoj 2). Između dimera radikala, odnosno trimera radikala prisutna je disperzijska interakcija. Prva vrsta je najzanimljivija s gledišta teorije kemijske veze, budući da predstavlja granicu između međumolekulskih i intramolekulskih interakcija (slične jakim vodikovim vezama). S druge strane, druga vrsta je najzanimljivija u svrhu primjene, budući da spojevi s takvom interakcijom pokazuju električna i magnetska svojstva.

Uspoređujući s rezultatima iz literature,<sup>4,89,104,189,199</sup> potvrdili smo prisutnost *palačinka-veze* u sve tri vrste planarnih radikala, stupci dimera radikala, stupci trimera radikala i stupci ekvidistantnih radikala. Kriteriji za identificiranje *palačinka-veza* između semikinonskih radikala su: (i) elektronska gustoća u kritičnim točkama (3,-1) veća od 0,05 e Å<sup>-3</sup>, (ii) prisutnost brojnih kritičnih točaka (3,-1), i (iii) prisutnost lokalnog minimuma elektronske gustoće [kritična točka (3,+3)]. U sva tri spoja prisutan je lokalni minimum elektronske gustoće između semikinonskih radikala, te je elektronska gustoća veća od 0,05 e Å<sup>-3</sup> (tablica 26).

Tablica 25. Redovi veze za spojeve 1–4 dobiveni iz elektronske gustoće. Usporedbe radi navedeni su redovi veze za neutralni kinon Cl<sub>4</sub>Q i tetraklorhidrokinon H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>Q iz literature.<sup>104</sup>

	Neutralni Cl <sub>4</sub> Q kinon <sup>104</sup>	Neutralni kinon (spoj 4)	Ekvidistantni (spoj 3)	Kinon 1 trimer (spoj 2)	Kinon 2 trimer (spoj 2)	Dimer (spoj 1)	H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> Q <sup>104</sup>
C1–O1	1,35	1,58	1,23	1,47	1,50	1,47	1,06
C4–O2	1,35	1,58	1,23	1,47	1,50	1,47	1,06
C1–C2	1,00	0,93	1,21	0,96	1,03	1,16	1,43
C1–C6 / C7–C9 <sup>i</sup> / C1–C3 <sup>ii</sup>	0,94	0,98	1,34	0,95	1,04	1,06	1,31
C2–C3	1,78	1,94	1,71	1,48	1,37	1,48	1,31
C3–C4 / C9–C7 <sup>i</sup> / C3–C1 <sup>ii</sup>	1,08	0,98	1,34	0,97	1,04	1,12	1,34
C4–C5	1,00	0,93	1,21	0,96	1,03	1,08	1,43
C5–C6	1,78	1,94	1,71	1,45	1,37	1,66	1,42

Simetrijski operatori: (i)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (ii)  $x, -y+3/2, z$

Tablica 26. Usporedni prikaz maksimuma elektronske gustoće u kritičnim točkama (3,–1) i laplasijana između semikinonskih radikala u spojevima 1, 2 i 3.

	Udaljenost ravnina prstenova (Å)	$\rho_{max} / e \text{ \AA}^{-3}$	Laplasijan / $e \text{ \AA}^{-5}$
unutar dimera (spoj 1)	2,98	0,085	0,91
između dimera (spoj 1)	3,41	0,039	0,52
unutar trimera (spoj 2)	2,73	0,093	1,29
između trimera (spoj 2)	3,62	0,057	0,40
ekvidistantni (spoj 3)	3,69	0,058	0,57

## § 5. ZAKLJUČAK

Cilj ove disertacije bio je detaljno istražiti prirodu  $\pi$ -interakcija nearomatskih prstenova kombinacijom naprednih difrakcijskih metoda. Vrste  $\pi$ -interakcija objašnjene i opisane u ovome radu su multicentrične veze s djelomičnim kovalentnim karakterom između semikinonskih radikala (*palačinka-veze*), te interakcija anion- $\pi$  između kinoidnih prstenova i jodidnih aniona, kod koje se javlja djelomičan prijenos naboja. Za izučavanje multicentričnih veza odabrana su i priređena tri semikinonska spoja: sol *N*-metil-4-cijanopiridinija i 5,6-diklor-2,3-dicijanosemikinona, ***N*-Me-4-CNpy·DDQ** (spoj **1**); sol 4-dimetilamino-*N*-metilpiridinija i tetraklor-1,4-benzokinona, **4-damp·Cl<sub>4</sub>Q** (spoj **2**); sol *N*-metilpiridinija i tetrabrom-1,4-benzokinona, ***N*-Mepy·Br<sub>4</sub>Q** (spoj **3**); te za izučavanje interakcija anion- $\pi$  jedan kinonski spoj: kokristal tetrabrom-1,4-benzokinona i *N*-metil-3-klor-piridinijeva jodida, **(*N*-Me-3-Clpy·I)<sub>2</sub>·Br<sub>4</sub>Q** (spoj **4**).

Eksperimentalna elektronska gustoća određena je za spojeve **1** i **4**, a za spojeve **2** i **3** elektronska gustoća određena je metodom prenošenja multipola. Do sada je određeno tek nekoliko elektronskih gustoća multicentričnih veza semikinonskih radikala, a podaci elektronske gustoće za spoj **4** predstavljaju prvu eksperimentalno određenu elektronsku gustoću za interakciju jodid···kinon.

Topološki redovi veze za sva tri radikal-aniona (spojevi **1**, **2** i **3**) potvrđuju da su  $\pi$ -elektroni u semikinonskim prstenovima djelomično delokalizirani, te da je delokalizacija veća u odnosu na neutralni kinon, ali ipak puno manja u odnosu na potpunu delokalizaciju kod hidrokinona. Tetrabromkinon u spoju **4** ima karakterističnu strukturu neutralnog kinona s jako malom delokalizacijom. U sva tri proučavana planarna radikala (spojevi **1**, **2** i **3**) prisutan je gotovo identičan longitudinalni posmak u smjeru osi O=C···C=O, koji smanjuje elektrostatska odbijanja između prstenova radikal-aniona. U sva tri spoja (spojevi **1**, **2** i **3**) između radikal-aniona pronađene su brojne kritične točke (3,-1), prisutan je lokalni minimum elektronske gustoće, te je elektronska gustoća veća od 0,050 e Å<sup>-3</sup>, što dokazuje prisutnost multicentrične veze s djelomičnim kovalentnim karakterom.

Topološka analiza elektronske gustoće između **DDQ** prstenova u spoju **1** pokazala je značajne razlike između kratkog (unutar dimera) i dugog (između dimera) kontakta: maksimum elektronske gustoće u kratkom kontaktu je 0,085 e Å<sup>-3</sup>, a u dugom kontaktu je

0,039 e Å<sup>-3</sup>. Pronađene su brojne međumolekulske kritične točke; u kratkom kontaktu unutar dimera postoji 6 kritičnih točaka (3,-1), 9 kritičnih točaka (3,+1) i 2 kritične točke (3,+3) (lokalni minimum elektronske gustoće). U dugom kontaktu između dimera postoji 6 kritičnih točaka (3,-1) i 7 kritičnih točaka (3,+1), ali nema lokalnog minimuma elektronske gustoće.

Analizom elektronske gustoće (dobivene metodom prenošenja multipola) između prstenova radikal-aniona **Cl<sub>4</sub>Q<sup>-</sup>** u spoju **2** pronađeno je pet kritičnih točaka veze (3,-1) u kratkom kontaktu (unutar trimera) i četiri kritične točke (3,-1) u dugom kontaktu (između trimera), a elektronska gustoća unutar trimera je puno veća (0,093 e Å<sup>-3</sup>) u odnosu na elektronsku gustoću između trimera (0,057 e Å<sup>-3</sup>). Također, između prstenova u trimeru prisutan je i lokalni minimum (3,+3). Vrijednost elektronske gustoće u trimeru radikala slična je *palačinka-vezanim* dimerima u spoju **1** (0,085 e Å<sup>-3</sup>), te eksperimentalno određenoj elektronskoj gustoći u trimeru radikala (0,077 e Å<sup>-3</sup>).<sup>189</sup>

Geometriju  $\pi$ -interakcije u stupcima ekvidistantnih radikal-aniona **Br<sub>4</sub>Q<sup>-</sup>** u spoju **3** karakteriziraju udaljenosti između prstenova od 3,29 Å i maksimum elektronske gustoće od 0,058 e Å<sup>-3</sup>. Pronađeno je pet kritičnih točaka (3,-1) i deset kritičnih točaka (3,+1) između dva prstena **Br<sub>4</sub>Q**, te jedan lokalni minimum (3,+3). Elektronska gustoća u kritičnim točkama u stupcima ekvidistantnih radikala je puno manja u odnosu na elektronsku gustoću unutar dimera radikala u spoju **1** (0,085 e Å<sup>-3</sup>), ali je ipak jača od interakcije između dva dimera, te ima veću elektronsku gustoću (elektronska gustoća između dva dimera u spoju **1** je 0,039 e Å<sup>-3</sup>), što objašnjava poluvodljiva svojstva spojeva sa stupcima ekvidistantnih radikala.

Analizom topologije elektronske gustoće kontakta jod $\cdots$ kinon u spoju **4** pronađena je samo jedna slabija kritična točka (3,-1). Maksimum elektronske gustoće od 0,035 e Å<sup>-3</sup> ukazuje da je kovalentna komponenta interakcije zanemariva, te se kontakt jodid $\cdots$ kinon može interpretirati kao elektrostatska interakcija.

Istraživanje multicentričnih veza planarnih radikala, po prvi puta je provedeno kombinacijom metoda temperaturno ovisne rendgenske difrakcije i rendgenske difrakcije pri visokom tlaku, te je na taj način istraženo njihovo ponašanje u širokom rasponu uvjeta.

Metoda temperaturno ovisne rendgenske difrakcije provedena je na sva četiri spoja u od 90 do 400 K, kako bi se utvrdila stabilnost i dinamika multicentričnih veza te anion- $\pi$  interakcije. Potvrđena je početna pretpostavka istraživanja da će visoke temperature utjecati na rast parametra jedinične ćelije i volumena te povećati udaljenosti među ravninama prstenova, odnosno udaljenosti jodid $\cdots$ kinon. Kristali spojeva **1**, **2** i **3** su stabilni u

temperaturnom rasponu od 120 do 370 K; pri temperaturi od 90 K prikupljeni su podaci za spoj **1** i **4**, a pri temperaturi od 400 K podaci za spoj **1** i **2**.

Metoda rendgenske difrakcije pri visokom tlaku provedena je za spojeve **1** i **2** u rasponu od 0,10 MPa do 6 GPa. Potvrđena je početna hipoteza istraživanja o utjecaju visokog tlaka na smanjenje parametara jedinične ćelije i volumena, te o smanjenju udaljenosti među ravninama prstenova. Utjecaj visokog tlaka uzrokovao je fazne promjene u spojevima **1** i **2**.

S porastom tlaka došlo je do značajnog smanjenja udaljenosti ravnina prstenova u spoju **1**. Duga udaljenost između dimera radikala smanjivala se brže u odnosu na kratku udaljenost unutar dimera, što potvrđuje da je kontakt unutar dimera (multicentrična veza) jači od dugog kontakta između dimera radikal-aniona. Također, utjecaj visokog tlaka uzrokovao je i faznu promjenu u spoju **1**. Pri vrijednosti tlaka od 2,55 GPa udaljenosti između ravnina prstenova su se izjednačile, ukazujući na moguće stvaranje " $\pi$ -vezanog (*palačinka-vezanog*) polimera" radikala, što treba potvrditi dodatnim eksperimentalnim istraživanjima. Poznato je da stupci ekvidistantnih radikala<sup>4,89,104</sup> tvore *palačinka-vezane* polimere radikala, a geometrija tlakom induciranog  $\pi$ -vezanog polimera radikala u spoju **1** slična je tim sustavima. Pri višim tlakovima, kratka udaljenost unutar dimera se smanjila na 2,756(5) Å, ukazujući na značajno povećanje kovalentnog doprinosa u odnosu na multicentričnu vezu pri atmosferskom tlaku. Budući da su udaljenosti među ravninama prstenova radikala povezane s njihovim magnetskim i električnim svojstvima,<sup>4,41,59,89,104</sup> mogu se očekivati nova i zanimljiva svojstva.

Visoki tlak na spoj **2** također je uzrokovao značajno smanjenje udaljenosti između prstenova s porastom tlaka. Vrijednosti udaljenosti okomica Cg-ravnina prstenova **Cl<sub>4</sub>Q** pri tlaku od 5,19 GPa za dugu i kratku udaljenost su se približile, ali se nisu izjednačile [3,096(4) Å i 2,842(5) Å]. Pri tlaku od 5,19 GPa vrijednosti udaljenosti središta prstenova **Cl<sub>4</sub>Q** unutar trimera i između trimera su se izjednačile [3,329(6) Å i 3,324(6) Å]. Nakon 2,57 GPa dolazi do strukturne fazne promjene, koja je vidljiva u promjeni rasporeda molekula u kristalnim strukturama.

Ovim radom smo potvrdili i objasnili tri moguća, i do sada poznata, tipa interakcije planarnih radikala (nearomatskih prstenova). Prva vrsta uključuje jaku *palačinka-vezu*, koja je uglavnom kovalentna i sa značajnim doprinosom elektrostatske komponente, a prisutna je unutar dimera radikala (spoj **1**). Druga vrsta bi bila slabija *palačinka-veza* s jakim elektrostatskim doprinosom i malim udjelom kovalentne komponente, a utvrđena je u ekvidistantnim radikalima (spoj **3**). Treća vrsta uključuje *palačinka-veze* djelomično nabijenih

radikala u trimeru (spoj 2). Između dimera radikala, odnosno trimera radikala, prisutna je disperzijska interakcija. Prva vrsta je najzanimljivija s gledišta teorije kemijske veze, budući da predstavlja granicu između međumolekulskih i intramolekulskih interakcija (slične jakim vodikovim vezama). S druge strane, druga vrsta je najzanimljivija u svrhu primjene, budući da spojevi s takvom interakcijom pokazuju električna i magnetska svojstva.

Rezultati ove disertacije objasnili su i pridonijeli boljem razumijevanju prirode i ponašanja multicentričnih veza, koje su do sada proučavane samo pri atmosferskom tlaku. Vrsta interakcije između semikinonskih radikala definira njihova fizička svojstva, te svaka nova spoznaja o tim interakcijama može pridonijeti u određivanju strategije kristalnog inženjerstva za razvoj novih funkcionalnih materijala. Nadalje, rezultati pokazuju da je potrebno razviti novi model  $\pi$ -interakcija, koji se ne temelji samo na aromatskim sustavima. Metoda određivanja elektronske gustoće prenošenjem multipola pokazala je dobro slaganje s eksperimentalnim podacima, te je trenutno u postupku objave rad u kojemu je metoda primijenjena na podatke snimljene pri visokom tlaku i različitim temperaturama.<sup>133</sup> Prema tome, određivanje elektronske gustoće metodom prenošenja multipola može se primjenjivati na istraživanja prirode različitih tipova kemijske veze i međumolekulskih interakcija, na sustavima za koje je teško prikupiti dobre podatke za određivanje eksperimentalne elektronske gustoće. Također, trenutno su u postupku istraživanja povezanosti tlakom inducirane strukturne promjene s električnim i magnetskim svojstvima.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

4-damp	4-dimetilamino- <i>N</i> -metilpiridinijev jodid
4-damp·Cl <sub>4</sub> Q	sol 4-dimetilamino- <i>N</i> -metilpiridinija i tetraklor-1,4-benzokinona
B	Buckingham
BCP	kritične točke veze
BP	putovi veze
Br <sub>4</sub> Q	tetrabrom-1,4-benzokinon
CA	kloranilatni anion
CCP	kritične točke kaveza
Cg	središte prstena
Cg–Cg	udaljenost središta jednog prstena do središta drugog prstena
Cl <sub>4</sub> Q	tetraklor-1,4-benzokinon
CSD	kristalografska baza podataka
DAC	dijamantna ćelija
damp	4-dimetilamino- <i>N</i> -metilpiridinijev jodid
DAN	1,5-dialkoksinaftalen
DDQ	5,6-diklor-2,3-dicijanosemikinon
ESP	elektrostatski potencijal
$F_{\text{calcd}}$	računati strukturni faktor
$F_{\text{obs}}$	opaženi strukturni faktor
HOMO	najviša zaposjednuta molekulska orbitala
IAM	model neovisnog atoma
LUMO	najniža nezaposjednuta molekulska orbitala
mc/2e	multicentrične dvoelektronske veze
MM	multipolarni model
NDI	1,4,5,8-naftalen tetrakarboksilna kiselina diimid
<i>N</i> -Me-3-Clpy	3-klor- <i>N</i> -metilpiridinijev jodid
( <i>N</i> -Me-3-Clpy·I) <sub>2</sub> ·Br <sub>4</sub> Q	kokristal tetrabrom-1,4-benzokinona i <i>N</i> -metil-3-klor-piridinijeva jodida

$N\text{-Me-4-CNpy}$	4-cijano- $N$ -metil-piridinijev jodid
$N\text{-Me-4-CNpy} \cdot \text{DDQ}$	sol $N$ -metil-4-cijanopiridinija i 5,6-diklor-2,3-dicijanosemikinona
$N\text{-Mepy}$	$N$ -metilpiridinijev jodid
$N\text{-Mepy} \cdot \text{Br}_4\text{Q}$	sol $N$ -metilpiridinija i tetrabrom-1,4-benzokinona
PB	"palačinka-veze"
PDB	proteinska baza podataka
$P_{lm}$	populacije multipola
PLY	fenalenil
$P_v$	populacija valentne ljuske
Q	kinon
$Q_{zz}$	kvadrupolni moment
QTAIM	kvantna teorija atoma u molekulama
RCP	kritična točka prstena
$R_l(\kappa' \mathbf{r})$	radijalne funkcije gustoće (po Slateru)
SOMO	pojedinačno zauzete molekulske orbitale
TAAM	model prenošenja multipola
TCNE	tetracijanoetilen
thf	tetrahidrofuran
TTF	tetratiafulvalen
VSCC	koncentracija naboja valentne ljuske
$U_{ij}$	elipsoid pomaka
$y_{lm\pm}(\theta, \varphi)$	sferni harmonici
$\kappa$ i $\kappa'$	kapa parametri
$\rho$	elektronska gustoća
$\rho_c(\mathbf{r})$	sferna gustoća unutrašnjih elektrona
$\rho_d(\kappa' \mathbf{r})$	nesferna gustoća valentnih elektrona
$\rho_v(\kappa \mathbf{r})$	sferna gustoća valentnih elektrona
$\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$	laplasijan



## § 7. LITERATURNI IZVORI

1. J. W. Steed, and J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry: Second Edition* (2009).
2. G. R. Desiraju, J. J. Vittal, and A. Ramanan, *Cryst. Eng. A Textb.* (2011).
3. E. R. T. Tiekink, and J. Zukerman-Schpector, *The Importance of Pi-Interactions in Crystal Engineering: Frontiers in Crystal Engineering* (2012).
4. K. Molčanov, and B. Kojić-Prodić, *IUCrJ* **6** (2019) 156–166.
5. C. H. Mak, *J. Phys. Chem. B* **120** (2016) 6010–6020.
6. L. M. Salonen, M. Ellermann, and F. Diederich, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50** (2011) 4808–4842.
7. K. E. Riley, and P. Hobza, *Acc. Chem. Res.* **46** (2013) 927–936.
8. K. M. Makwana, and R. Mahalakshmi, *Protein Sci.* (2015).
9. A. J. Neel, M. J. Hilton, M. S. Sigman, and F. D. Toste, *Nature* (2017).
10. R. K. Raju, J. W. G. Bloom, Y. An, and S. E. Wheeler, *ChemPhysChem* (2011).
11. S. E. Wheeler, *Acc. Chem. Res.* **46** (2013) 1029–1038.
12. N. Toshio, *Functional Materials: Advances and Applications in Energy Storage And* (2018).
13. Y. Beldjoudi, M. A. Nascimento, Y. J. Cho, H. Yu, H. Aziz, D. Tonouchi, K. Eguchi, M. M. Matsushita, K. Awaga, I. Osorio-Roman, C. P. Constantinides, and J. M. Rawson, *J. Am. Chem. Soc.* **140** (2018) 6260–6270.
14. X. Yu, A. Mailman, K. Lekin, A. Assoud, C. M. Robertson, B. C. Noll, C. F. Campana, J. A. K. Howard, P. A. Dube, and R. T. Oakley, *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 2264–2275.
15. Y. Morita, T. Murata, and K. Nakasuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **86** (2013) 183–197.
16. V. Podzorov, *Nat. Mater.* **9** (2010) 616–617.
17. Y. Beldjoudi, A. Arauzo, J. Campo, E. L. Gavey, M. Pilkington, M. A. Nascimento, and J. M. Rawson, *J. Am. Chem. Soc.* **141** (2019) 6875–6889.
18. R. G. Hicks, *Nat. Chem.* **3** (2011) 189–191.
19. S. Sanvito, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 3336–3355.
20. C. P. Constantinides, A. A. Berezin, G. A. Zissimou, M. Manoli, G. M. Leitus, M. Bendikov, M. R. Probert, J. M. Rawson, and P. A. Koutentis, *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014) 11906–11909.
21. M. B. Mills, T. Wohlhauser, B. Stein, W. R. Verduyn, E. Song, P. Dechambenoit, M. Rouzières, R. Clérac, and K. E. Preuss, *J. Am. Chem. Soc.* **140** (2018) 16904–16908.
22. S. Takamuku, M. Nakano, and M. Kertesz, *Chem. - A Eur. J.* **23** (2017) 7474–7482.
23. X. Chen, F. Gao, and W. Yang, *Sci. Rep.* **6** (2016) 1–9.
24. X. Yu, A. Mailman, P. A. Dube, A. Assoud, and R. T. Oakley, *Chem. Commun.* **47** (2011) 4655–

- 4657.
25. S. V. Rosokha, and J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 828–838.
  26. M. Bendikov, F. Wudl, and D. F. Perepichka, *Chem. Rev.* **104** (2004) 4891–4945.
  27. P. Deplano, L. Pilia, D. Espa, M. L. Mercuri, and A. Serpe, *Coord. Chem. Rev.* **254** (2010) 1434–1447.
  28. T. Murata, Y. Yamamoto, Y. Yakiyama, K. Nakasuji, and Y. Morita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **86** (2013) 927–939.
  29. S. V. Rosokha, J. Zhang, J. Lu, and J. K. Kochi, *J. Phys. Org. Chem.* **23** (2010) n/a-n/a.
  30. R. C. Haddon, A. Sarkar, S. K. Pal, X. Chi, M. E. Itkis, and F. S. Tham, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 13683–13690.
  31. J. Huang, and M. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 1634–1643.
  32. L. Beer, R. W. Reed, J. L. Brusso, A. W. Cordes, R. C. Haddon, M. E. Itkis, K. Kirschbaum, D. S. MacGregor, R. T. Oakley, and A. A. Pinkerton, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 9498–9509.
  33. D. A. Haynes, and J. M. Rawson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018** (2018) 3554–3564.
  34. A. A. Leitch, J. L. Brusso, K. Cvrkalj, R. W. Reed, C. M. Robertson, P. A. Dube, and R. T. Oakley, *Chem. Commun.* (2007) 3368–3370.
  35. M. A. Nascimento, E. Heyer, J. J. Clarke, H. J. Cowley, A. Alberola, N. Stephaniuk, and J. M. Rawson, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **58** (2019) 1371–1375.
  36. S. V. Rosokha, J. Lu, B. Han, and J. K. Kochi, *New J. Chem.* **33** (2009) 545–553.
  37. J. M. Lü, S. V. Rosokha, and J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 12161–12171.
  38. T. Devic, M. Yuan, J. Adams, D. C. Fredrickson, S. Lee, and D. Venkataraman, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 14616–14627.
  39. S. V. Rosokha, J. Lu, T. Y. Rosokha, and J. K. Kochi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (2009) 324–332.
  40. K. Molčanov, and B. Kojić-Prodić, *CrystEngComm* **19** (2017) 1801–1808.
  41. K. Molčanov, V. Stilinović, A. Šantić, N. Maltar-Strmečki, D. Pajić, and B. Kojić-Prodić, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 4777–4782.
  42. J. Huang, S. Kingsbury, and M. Kertesz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** (2008) 2625–2635.
  43. Z. Mou, and M. Kertesz, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **56** (2017) 10188–10191.
  44. Z. H. Cui, H. Lischka, H. Z. Beneberu, and M. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014) 5539–5542.
  45. Z. H. Cui, H. Lischka, T. Mueller, F. Plasser, and M. Kertesz, *ChemPhysChem* **15** (2014) 165–176.
  46. K. E. Preuss, *Polyhedron* **79** (2014) 1–15.
  47. Y. H. Tian, and M. Kertesz, *J. Phys. Chem. A* **115** (2011) 13942–13949.

48. J. J. Novoa, P. W. Stephens, M. Weerasekare, W. W. Shum, and J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 9070–9075.
49. M. Kertesz, *Chem. - A Eur. J.* **25** (2019) 400–416.
50. S. M. Winter, K. Cvrkalj, P. A. Dube, C. M. Robertson, M. R. Probert, J. A. K. Howard, and R. T. Oakley, *Chem. Commun.* (2009) 7306–7308.
51. K. Legin, S. M. Winter, L. E. Downie, X. Bao, J. S. Tse, S. Desgreniers, R. A. Secco, P. A. Dube, and R. T. Oakley, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 16212–16224.
52. T. D. Roberts, F. Tuna, T. L. Malkin, C. A. Kilner, and M. A. Halcrow, *Chem. Sci.* **3** (2012) 349–354.
53. J. W. L. Wong, A. Mailman, K. Legin, S. M. Winter, W. Yong, J. Zhao, S. V. Garimella, J. S. Tse, R. A. Secco, S. Desgreniers, Y. Ohishi, F. Borondics, and R. T. Oakley, *J. Am. Chem. Soc.* (2014).
54. W. Fujita, K. Awaga, H. Matsuzaki, and H. Okamoto, *Science (80-. )*. **286** (1999) 261–262.
55. M. E. Itkis, X. Chi, A. W. Cordes, and R. C. Haddon, *Science (80-. )*. **296** (2002) 1443–1445.
56. S. Suzuki, Y. Morita, K. Fukui, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, and K. Nakasuji, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 2530–2531.
57. W. Fujita, K. Awaga, H. Matsuzaki, and H. Okamoto, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **65** (2002) 1–9.
58. S. Shil, and A. Misra, *J. Phys. Chem. A* **114** (2010) 2022–2027.
59. K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, D. Babić, D. Pajić, N. Novosel, and K. Zadro, *CrystEngComm* **14** (2012) 7958–7964.
60. M. Carini, M. P. Ruiz, I. Usabiaga, J. A. Fernández, E. J. Cocinero, M. Melle-Franco, I. Diez-Perez, and A. Mateo-Alonso, *Nat. Commun.* **8** (2017) 1–10.
61. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, and S. C. Ward, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **72** (2016) 171–179.
62. J. L. Bredas, S. R. Marder, and E. Reichmanis, *Chem. Mater.* **23** (2011) 309.
63. K. A. Wilson, J. L. Kellie, and S. D. Wetmore, *Nucleic Acids Res.* **42** (2014) 6726–6741.
64. M. Stornaiuolo, G. E. De Kloe, P. Rucktooa, A. Fish, R. Van Elk, E. S. Edink, D. Bertrand, A. B. Smit, I. J. P. De Esch, and T. K. Sixma, *Nat. Commun.* **4** (2013) 1–11.
65. C. Bissantz, B. Kuhn, and M. Stahl, *J. Med. Chem.* **53** (2010) 6241.
66. E. M. Pérez, and N. Martín, *Chem. Soc. Rev.* **44** (2015) 6425–6433.
67. S. E. Wheeler, and J. W. G. Bloom, *J. Phys. Chem. A* **118** (2014) 6133–6147.
68. C. R. Martinez, and B. L. Iverson, *Chem. Sci.* **3** (2012) 2191–2201.
69. S. Grimme, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **47** (2008) 3430–3434.
70. C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins, and C. J. Urch, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (2001)

- 651–669.
71. C. A. Hunter, and J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 5525–5534.
  72. S. E. Wheeler, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 10262–10274.
  73. S. E. Wheeler, and K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 10854–10855.
  74. M. J. Rashkin, and M. L. Waters, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 1860–1861.
  75. E. A. Meyer, R. K. Castellano, and F. Diederich, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **42** (2003) 1210–1250.
  76. M. S. Cubberley, and B. L. Iverson, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 7560–7563.
  77. J. W. G. Bloom, R. K. Raju, and S. E. Wheeler, *J. Chem. Theory Comput.* **8** (2012) 3167–3174.
  78. C. Garau, A. Frontera, D. Quinonero, P. Ballester, A. Costa, and P. M. Deya, *ChemInform* **37** (2006).
  79. R. W. Newberry, and R. T. Raines, *Acc. Chem. Res.* **50** (2017) 1838–1846.
  80. R. Nozawa, H. Tanaka, W. Y. Cha, Y. Hong, I. Hisaki, S. Shimizu, J. Y. Shin, T. Kowalczyk, S. Irle, D. Kim, and H. Shinokubo, *Nat. Commun.* **7** (2016) 1–7.
  81. J. W. G. Bloom, and S. E. Wheeler, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50** (2011) 7847–7849.
  82. K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, and A. Meden, *Croat. Chem. Acta* **82** (2009) 387–396.
  83. K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, and A. Meden, *CrystEngComm* **11** (2009) 1407–1415.
  84. B. Kojić-Prodić, and K. Molčanov, *Kem. u Ind. Chem. Chem. Eng.* **62** (2013) 247–260.
  85. K. Molčanov, Z. Mou, M. Kertesz, B. Kojić-Prodić, D. Stalke, S. Demeshko, A. Šantić, and V. Stilinović, *Chem. - A Eur. J.* **24** (2018) 8292–8297.
  86. Z. Mou, Doktorska Disertacija, Pancake Bonding in Organic Radicals (Georgetown University, 2017).
  87. R. S. Mulliken, and W. B. Person, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 3409–3413.
  88. Z. H. Cui, A. Gupta, H. Lischka, and M. Kertesz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** (2015) 23963–23969.
  89. K. Molčanov, V. Milašinović, and B. Kojić-Prodić, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 5967–5980.
  90. X. Zhang, Z. X. Wang, H. Xie, M. X. Li, T. J. Woods, and K. R. Dunbar, *Chem. Sci.* **7** (2016) 1569–1574.
  91. Y. N. Shvachko, D. V. Starichenko, A. V. Korolyov, E. B. Yagubskii, A. I. Kotov, L. I. Buravov, K. A. Lyssenko, V. N. Zverev, S. V. Simonov, L. V. Zorina, O. G. Shakirova, and L. G. Lavrenova, *Inorg. Chem.* **55** (2016) 9121–9130.
  92. T. Akutagawa, S. Takeda, T. Hasegawa, and T. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 291–294.
  93. J. Nishijo, A. Miyazaki, and T. Enoki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77** (2004) 715–727.
  94. H. Endres, H. J. Keller, W. Moroni, D. Nöthe, and V. Dong, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **34** (1978) 1823–1827.

95. G. J. Ashwell, D. D. Eley, S. C. Wallwork, M. R. Willis, G. D. Welch, and J. Woodward, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **33** (1977) 2252–2257.
96. K. Molčanov, D. Stalke, A. Šantić, S. Demeshko, V. Stilinović, Z. Mou, M. Kertesz, and B. Kojić-Prodić, *CrystEngComm* **20** (2018) 1862–1873.
97. S. Hünig, *Pure Appl. Chem.* **62** (1990) 395–406.
98. V. Ganesan, S. V. Rosokha, and J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 2559–2571.
99. K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, and M. Roboz, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **62** (2006) 1051–1060.
100. K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, D. Babić, D. Žilić, and B. Rakvin, *CrystEngComm* **13** (2011) 5170–5178.
101. K. Molčanov, D. Babić, B. Kojić-Prodić, J. Stare, N. Maltar-Strmečki, and L. Androš, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **70** (2014) 181–190.
102. P. García, S. Dahaoui, P. Fertey, E. Wenger, and C. Lecomte, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **72** (2005).
103. P. García, S. Dahaoui, C. Katan, M. Souhassou, and C. Lecomte, *Faraday Discuss.* **135** (2007) 217–235.
104. K. Molčanov, C. Jelsch, B. Landeros, J. Hernández-Trujillo, E. Wenger, V. Stilinović, B. Kojić-Prodić, and E. C. Escudero-Adán, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 391–402.
105. W. Yong, K. Lakin, R. P. C. Bauer, J. S. Tse, S. Desgreniers, R. A. Secco, N. Hirao, and R. T. Oakley, *Inorg. Chem.* **58** (2019) 3550–3557.
106. A. Frontera, P. Gamez, M. Mascal, T. J. Mooibroek, and J. Reedijk, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50** (2011) 9564–9583.
107. B. L. Schottel, H. T. Chifotides, and K. R. Dunbar, *Chem. Soc. Rev.* **37** (2008) 68–83.
108. X. Kan, H. Liu, Q. Pan, Z. Li, and Y. Zhao, *Chinese Chem. Lett.* **29** (2018) 261–266.
109. C. Estarellas, A. Bauzá, A. Frontera, D. Quiñonero, and P. M. Deyà, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 5696–5702.
110. I. A. Gural'skiy, D. Escudero, A. Frontera, P. V. Solntsev, E. B. Rusanov, A. N. Chernega, H. Krautscheid, and K. V. Domasevitch, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* (2009) 2856–2864.
111. C. Garau, D. Quiñonero, A. Frontera, P. Ballester, A. Costa, and P. M. Deyà, *New J. Chem.* **27** (2003) 211–214.
112. K. Molčanov, G. Mali, J. Grdadolnik, J. Stare, V. Stilinović, and B. Kojić-Prodić, *Cryst. Growth Des.* **18** (2018) 5182–5193.
113. A. A. Korlyukov, and Y. V. Nelyubina, *Russ. Chem. Rev.* **88** (2019) 677–716.
114. H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, and E. Shefter, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **30** (1974) 1517–1527.

115. H. B. Bürgi, J. M. Lehn, and G. Wipff, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 1956–1957.
116. H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, and E. Shefter, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 5065–5067.
117. S. K. Singh, and A. Das, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** (2015) 9596–9612.
118. D. Stalke, *Chem. - A Eur. J.* **17** (2011) 9264–9278.
119. P. Coppens, *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding / (International Union of Crystallography ;, [Chester, England] ;, 1997).*
120. *International Tables for X-Ray Crystallography (Vol. IV) (Eds.: J. A. Ibers, W. C. Hamilton) (1974).*
121. D. Stalke, in: *Struct. Bond.: (Springer Verlag, 2016), pp. 57–88.*
122. P. Macchi, *Crystallogr. Rev.* **19** (2013) 58–101.
123. C. Lecomte, M. Souhassou, and S. Pillet, *J. Mol. Struct.* **647** (2003) 53–64.
124. (n.d.).
125. P. Macchi, J.-M. M. Gillet, F. Taulelle, J. Campo, N. Claiser, and C. Lecomte, *IUCrJ* **2** (2015) 441–451.
126. T. S. Koritsanszky, and P. Coppens, *Chem. Rev.* **101** (2001) 1583–1627.
127. P. Munshi, and T. N. Guru Row, *Crystallogr. Rev.* **11** (2005) 199–241.
128. *Quantum Crystallography: Fundamentals and Applications (De Gruyter Textbook) (9783110607109): Macchi, Piero: Books (2022).*
129. N. Casati, A. Kleppe, A. P. Jephcoat, and P. Macchi, *Nat. Commun.* **7** (2016) 10901.
130. N. Casati, A. Genoni, B. Meyer, A. Krawczuk, and P. Macchi, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **73** (2017) 584–597.
131. M. Ernst, A. Genoni, and P. Macchi, *J. Mol. Struct.* **1209** (2020).
132. R. Gajda, M. Stachowicz, A. Makal, S. Sutula, J. Parafiniuk, P. Fertey, and K. Wozniak, *IUCrJ* **7** (2020) 383–392.
133. V. Milašinović, K. Molčanov, A. Krawczuk, N. E. Bogdanov, B. A. Zakharov, E. V. Boldyreva, C. Jelsch, and B. Kojić-Prodić, *IUCrJ* **8** (2021), DOI:10.1107/S2052252521005273.
134. C. P. Brock, J. D. Dunitz, and F. L. Hirshfeld, *Acta Crystallogr. Sect. B* **47** (1991) 789–797.
135. J. M. Bąk, S. Domagała, C. Hübschle, C. Jelsch, B. Dittrich, and P. M. Dominiak, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **67** (2011) 141–153.
136. V. Pichon-Pesme, C. Lecomte, and H. Lachezar, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 6242–6250.
137. B. Zarychta, V. Pichon-Pesme, B. Guillot, C. Lecomte, and C. Jelsch, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **63** (2007) 108–125.
138. S. Domagała, B. Fournier, D. Liebschner, B. Guillot, and C. Jelsch, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **68** (2012) 337–351.
139. K. Gajda, Z. Daszkiewicz, E. Kozubek, K. Ejsmont, and B. Zarychta, *Cryst. Growth Des.* **14**

- (2014) 5737–5748.
140. A. Nassour, S. Domagala, B. Guillot, T. Leduc, C. Lecomte, and C. Jelsch, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **73** (2017) 610–625.
141. T. Koritsanszky, A. Volkov, and P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **58** (2002) 464–472.
142. B. Dittrich, T. Koritsánszky, and P. Luger, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **43** (2004) 2718–2721.
143. K. N. Jarzemska, and P. M. Dominiak, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **68** (2012) 139–147.
144. B. Dittrich, C. B. Hübschle, K. Pröpper, F. Dietrich, T. Stolper, and J. J. Holstein, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **69** (2013) 91–104.
145. K. Molčanov, J. Stare, B. Kojić-Prodić, C. Lecomte, S. Dahaoui, C. Jelsch, E. Wenger, A. Šantić, and B. Zarychta, *CrystEngComm* **17** (2015) 8645–8656.
146. P. Macchi, and P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **57** (2001) 656–662.
147. Z. Su, and P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **54** (1998) 357.
148. (n.d.).
149. R. F. W. Bader, and H. Essén, *J. Chem. Phys.* **80** (1983) 1943–1960.
150. D. Stalke (ed.), *Electron Density and Chemical Bonding I* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012).
151. C. F. Matta, and R. J. Boyd, *The Quantum Theory of Atoms in Molecules* (Wiley, 2007).
152. B. A. Zakharov, and E. V. Boldyreva, *CrystEngComm* **21** (2019) 10–22.
153. A. Katrusiak, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **64** (2008) 135–148.
154. C. E. Weir, E. R. Lippincott, A. Van Valkenburg, and E. N. Bunting, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.* **63A** (1959) 55.
155. J. C. Jamieson, A. W. Lawson, and N. D. Nachtrieb, *Rev. Sci. Instrum.* **30** (1959) 1016–1019.
156. M. I. McMahon, *Top. Curr. Chem.* **315** (2012) 69–110.
157. W. F. Kuhs, F. C. Bauer, R. Hausmann, H. Ahsbabs, R. Dorwarth, and K. Hölzer, *High Press. Res.* **14** (1996) 341–352.
158. A. Katrusiak, *Zeitschrift Fur Krist.* **216** (2001) 646–647.
159. A. Katrusiak, *Zeitschrift Fur Krist.* **219** (2004) 461–467.
160. R. J. Angel, *J. Appl. Crystallogr.* **37** (2004) 486–492.
161. L. Merrill, and W. A. Bassett, *Rev. Sci. Instrum.* **45** (1974) 290–294.
162. H. A. Torrey, and W. H. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **34** (1912) 702–716.
163. version: 1. 171. 39. 13. CrysAlisPro, Rigaku Oxford Diffraction, in: (Rigaku Corporation, Oxford, UK, 2017).
164. N. BV, CAD-4 Argus Software. Linux Version (Delft, Nizozemska, 1996).

165. S. W. K. Harms, XCAD-4, Program for Processing CAD4 Diffractometer Data (University of Marburg, Njemačka, 1995).
166. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **64** (2008) 112–122.
167. L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **32** (1999) 837–838.
168. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **71** (2015) 3–8.
169. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. K. Howard, and H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **42** (2009) 339–341.
170. A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **36** (2003) 7–13.
171. A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* **65** (2009) 148–155.
172. L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **45** (2012) 849–854.
173. L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **30** (1997) 565.
174. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, and J. Van De Streek, *J. Appl. Crystallogr.* **39** (2006) 453–457.
175. R. Boehler, *Rev. Sci. Instrum.* **77** (2006) 115103.
176. (n.d.).
177. R. Angel, and J. Gonzalez-Platas, *J. Appl. Crystallogr.* **46** (2013) 252–254.
178. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **71** (2015) 3–8.
179. C. F. MacRae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, and P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.* **53** (2020) 226–235.
180. A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **76** (2020) 1–11.
181. C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte, and C. Lecomte, *J. Appl. Crystallogr.* **38** (2005) 38–54.
182. A. Ø. Madsen, *J. Appl. Crystallogr.* **39** (2006) 757–758.
183. C. Jelsch, B. Guillot, and K. Ejsmont, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* **70** (2014) C962–C962.
184. B. Zarychta, J. Zaleski, Z. Z. Daszkiewicz, C. Jelsch, and J. Kyzioł, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **67** (2014) 250–262.
185. S. T. Howard, and O. Lamarche, *J. Phys. Org. Chem.* **16** (2003) 133–141.
186. V. G. Tsirelson, E. V. Bartashevich, A. I. Stash, and V. A. Potemkin, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **63** (2007) 142–150.
187. E. A. Zhurova, V. V. Zhurov, and A. A. Pinkerton, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 13887–13893.
188. CrysAlis Pro | Rigaku Global Website (n.d.).
189. K. Molčanov, Z. Mou, M. Kertesz, B. Kojić-Prodić, D. Stalke, S. Demeshko, A. Šantić, and V. Stilinović, *Chem. - A Eur. J.* **24** (2018) 8292–8297.
190. B. Guillot, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **68** (2012) s204–s204.
191. K. Molčanov, and B. Kojić-Prodić, *CrystEngComm* **19** (2017) 1801–1808.



192. K. Molčanov, V. Milašinović, N. Ivić, V. Stilinović, D. Kolarić, and B. Kojić-Prodić, *CrystEngComm* **21** (2019) 6920–6928.
193. N. E. Bogdanov, V. Milašinović, B. A. Zakharov, E. V Boldyreva, and K. Molčanov, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **76** (2020) 285–291.
194. D. Cremer, and J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 1354–1358.
195. K. Molčanov, C. Jelsch, E. Wenger, J. Stare, A. Madsen, and B. Kojić-Prodić, *CrystEngComm* **19** (2017) 3898–3901.
196. T. Steiner, *The Hydrogen Bond in the Solid State* (John Wiley & Sons, Ltd, 2002), pp. 48–76.
197. Y. H. Tian, and M. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 10648–10649.
198. V. Vuković, K. Molčanov, C. Jelsch, E. Wenger, A. Krawczuk, M. Jurić, L. Androš Dubraja, and B. Kojić-Prodić, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 2802–2810.
199. V. Milašinović, A. Krawczuk, K. Molčanov, and B. Kojić-Prodić, *Cryst. Growth Des.* **20** (2020) 5435–5443.

## § 8. DODATAK

Tablica D1. Kristalografski podaci za spoj **1** pri temperaturi od 90 K do 400 K.

<b>1</b>	<b>90K</b>	<b>100 K</b>	<b>120K</b>	<b>150K</b>
Formula	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
<i>Mr</i> / g mol <sup>-1</sup>	346,15	346,15	346,15	346,15
Boja kristala	crna	crna	crna	crna
Dimenzija kristala / mm	0,30 x 0,08 x 0,07	0,30 x 0,08 x 0,07	0,30 x 0,08 x 0,07	0,30 x 0,08 x 0,07
Prostorna grupa	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	6,7493(11)	6,7529(8)	6,7637(1)	6,7832(1)
<i>b</i> / Å	10,072(14)	10,0691(9)	10,0716(1)	10,0779(1)
<i>c</i> / Å	20,462(6)	20,45854(19)	20,4697(2)	20,4867(2)
$\alpha$ / °	90	90	90	90
$\beta$ / °	94,781(19)	94,7610(9)	94,790(1)	94,754(1)
$\gamma$ / °	90	90	90	90
<i>Z</i>	4	4	4	4
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1386,2(5)	1386,29(2)	1389,55(3)	1395,66(3)
<i>D</i> <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1,659	1,659	1,655	1,647
$\lambda$ / Å	0,71073 (MoK $\alpha$ )	0,71073 (MoK $\alpha$ )	1,54179 (CuK $\alpha$ )	1,54179 (CuK $\alpha$ )
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0,484	0,054	4,356	4,337
Raspon kuteva $\Theta$ / °	2,00 – 24,97	4,27 – 45,02	4,39 – 76,34	4,33 – 76,32
<i>T</i> / K	90(2)	100(5)	120(2)	150(2)
Difraktometar	Enraf Nonius CAD4	Xcalibur 3	Xcalibur Nova	Xcalibur Nova
Raspon <i>h, k, l</i>	0 < <i>h</i> < 8; 0 < <i>k</i> < 11; -24 < <i>l</i> < 24	-13 < <i>h</i> < 13; -19 < <i>k</i> < 19; -39 < <i>l</i> < 40	-8 < <i>h</i> < 6; -12 < <i>k</i> < 10; -25 < <i>l</i> < 23	-7 < <i>h</i> < 8; -10 < <i>k</i> < 12; -25 < <i>l</i> < 25
Broj izmjerenih refleksa	2642	59567	12369	12481
Broj neovisnih refleksa	2420	11255	2889	2917
Broj opaženih refleksa, <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$	2051	11255	2670	2805
Apsorpcijska korekcija	–	Analitička	Multi-scan	Multi-scan
<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	–	0,9820; 0,9950	0,4854; 1,0000	0,7532; 1,0000
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0576	0,0189	0,0685	0,0213
<i>R</i> ( <i>F</i> )	0,041	0,0311	0,0394	0,0323
<i>R</i> <sub>w</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,1143	0,1059	0,1111	0,0927
Goodness of fit, <i>S</i>	1,048	0,861	0,906	1,034
Tretiranje atoma H	fiksirani	fiksirani	miješano	fiksirani
Broj parametara	209	208	220	208
$\Delta\rho_{\max}$ , $\Delta\rho_{\min}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0,618; -0,393	0,915; -0,304	0,367; -0,429	0,554; -0,530

Tablica D1. Nastavak

<b>1</b>	<b>180K</b>	<b>210K</b>	<b>240K</b>
Formula	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
<i>Mr</i> / g mol <sup>-1</sup>	346,15	346,15	346,15
Boja kristala	crna	crna	crna
Dimenzija kristala / mm	0,30 x 0,08 x 0,07	0,30 x 0,08 x 0,07	0,30 x 0,08 x 0,07
Prostorna grupa	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	6,7983(1)	6,8159(1)	10,0960(2)
<i>b</i> / Å	10,0786(1)	10,0882(1)	10,0960(2)
<i>c</i> / Å	20,4949(2)	20,5143(2)	20,5281(3)
$\alpha$ / °	90	90	90
$\beta$ / °	94,744(1)	94,740(1)	94,735(1)
$\gamma$ / °	90	90	90
<i>Z</i>	4	4	4
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1399,45(3)	1405,74(3)	1414,64(4)
<i>D</i> <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1,643	1,636	1,625
$\lambda$ / Å	1,54179 (CuK $\alpha$ )	1,54179 (CuK $\alpha$ )	1,54179 (CuK $\alpha$ )
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	4,325	4,306	4,279
Raspon kuteva $\Theta$ / °	4,33 – 76,41	4,89 – 76,15	4,89 – 76,30
<i>T</i> / K	181(2)	210(2)	240(2)
Difraktometar	Xcalibur Nova	Xcalibur Nova	Xcalibur Nova
Raspon <i>h, k, l</i>	-8 < <i>h</i> < 5; -12 < <i>k</i> < 8; -25 < <i>l</i> < 25	-5 < <i>h</i> < 8; -12 < <i>k</i> < 12; -25 < <i>l</i> < 25	-8 < <i>h</i> < 7; -12 < <i>k</i> < 12; -23 < <i>l</i> < 25
Broj izmjerenih refleksa	6514	12507	6802
Broj neovisnih refleksa	2887	2931	2927
Broj opaženih refleksa, <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$	2606	2757	2663
Apsorpcijska korekcija	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	0,5039; 1,0000	0,3188; 1,0000	0,4949; 1,0000
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0344	0,0212	0,0268
<i>R</i> ( <i>F</i> )	0,0336	0,031	0,0323
<i>R</i> <sub>w</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,0982	0,0908	0,0949
<i>Goodness of fit, S</i>	0,949	1,061	0,958
Tretiranje atoma H	fiksirani	fiksirani	fiksirani
Broj parametara	208	208	208
$\Delta\rho_{\max}$ , $\Delta\rho_{\min}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0,336; -0,307	0,442; -0,392	0,265; -0,282

Tablica D1. Nastavak

<b>1</b>	<b>270K</b>	<b>293K</b>	<b>310K</b>
Formula	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
<i>Mr</i> / g mol <sup>-1</sup>	346,15	346,15	346,15
Boja kristala	crna	crna	crna
Dimenzija kristala / mm	0,30 x 0,08 x 0,07	0,30 x 0,08 x 0,06	0,30 x 0,08 x 0,07
Prostorna grupa	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	6,8550(1)	6,87171(7)	6,9114(7)
<i>b</i> / Å	6,8550(1)	10,10504(9)	6,9114(7)
<i>c</i> / Å	20,5333(2)	20,5512(2)	20,5760(17)
$\alpha$ / °	90	90	90
$\beta$ / °	94,690(1)	94,6882(9)	94,732(7)
$\gamma$ / °	90	90	90
<i>Z</i>	4	4	4
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1416,85(3)	1422,28(2)	1433,3(2)
<i>D</i> <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1,623	1,617	1,604
$\lambda$ / Å	1,54179 (CuK $\alpha$ )	1,54179 (CuK $\alpha$ )	0,71073 (MoK $\alpha$ )
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	4,272	4,256	0,468
Raspon kuteva $\theta$ / °	4,32 – 76,35	4,32 – 75,94	1,99 – 24,97
<i>T</i> / K	270(2)	293(2)	310(2)
Difraktometar	Xcalibur Nova	Xcalibur Nova	Enraf Nonius CAD4
Raspon <i>h, k, l</i>	-8 < <i>h</i> < 6; -12 < <i>k</i> < 11; -25 < <i>l</i> < 25	-8 < <i>h</i> < 6; -12 < <i>k</i> < 12; -25 < <i>l</i> < 25	0 < <i>h</i> < 8; -12 < <i>k</i> < 0; -24 < <i>l</i> < 24
Broj izmjerenih refleksa	12665	13063	3064
Broj neovisnih refleksa	2958	2956	2516
Broj opaženih refleksa, <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$	2775	2810	2065
Apsorpcijska korekcija	Multi-scan	Multi-scan	–
<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	0,3807; 1,0000	0,6062; 1,0000	–
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,024	0,0228	0,1028
<i>R</i> ( <i>F</i> )	0,0277	0,0292	0,0283
<i>R</i> <sub>w</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,0832	0,0815	0,0809
<i>Goodness of fit, S</i>	0,93	1,069	1,057
Tretiranje atoma H	fiksirani	fiksirani	fiksirani
Broj parametara	208	208	209
$\Delta\rho_{\max}$ , $\Delta\rho_{\min}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0,288; -0,221	0,285; -0,250	0,19; -0,159

Tablica D1. Nastavak

<b>1</b>	<b>340K</b>	<b>370K</b>	<b>400K</b>
Formula	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
<i>Mr</i> / g mol <sup>-1</sup>	346,15	346,15	346,15
Boja kristala	crna	crna	crna
Dimenzija kristala / mm	0,30 x 0,08 x 0,07	0,30 x 0,08 x 0,07	0,30 x 0,08 x 0,07
Prostorna grupa	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	6,9337(8)	6,9626(13)	6,963(2)
<i>b</i> / Å	6,9337(8)	10,1312(9)	10,135(1)
<i>c</i> / Å	20,599(2)	20,609(2)	20,603(2)
$\alpha$ / °	90	90	90
$\beta$ / °	94,713(9)	94,7000	94,61(12)
$\gamma$ / °	90	90	90
<i>Z</i>	4	4	4
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1440,8(2)	1448,9(3)	1449,2(5)
<i>D</i> <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1,596	1,587	
$\lambda$ / Å	0,71073 (MoK $\alpha$ )	0,71073 (MoK $\alpha$ )	0,71073 (MoK $\alpha$ )
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0,465	0,463	
Raspon kuteva $\Theta$ / °	1,98 – 24,98	1,98 – 26,44	
<i>T</i> / K	340(2)	370(2)	400(2)
Difraktometar	Enraf Nonius CAD4	Enraf Nonius CAD4	Enraf Nonius CAD4
Raspon <i>h, k, l</i>	0 < <i>h</i> < 8; -12 < <i>k</i> < 0; -24 < <i>l</i> < 24	-8 < <i>h</i> < 0; -12 < <i>k</i> < 0; -24 < <i>l</i> < 24	
Broj izmjerenih refleksa	3078	3031	
Broj neovisnih refleksa	2530	2790	
Broj opaženih refleksa, $I \geq 2\sigma$	2034	1866	
Apsorpcijska korekcija	–	–	
<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	–	–	
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,1407	0,0264	
<i>R</i> ( <i>F</i> )	0,0326	0,0393	
<i>R</i> <sub>w</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,0869	0,0989	
Goodness of fit, <i>S</i>	1,064	1,035	
Tretiranje atoma H	fiksirani	fiksirani	
Broj parametara	209	209	
$\Delta\rho_{\max}$ , $\Delta\rho_{\min}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0,309; -0,172	0,252; -0,198	

Tablica D2. Kristalografski podaci za spoj **2** pri temperaturi od 120 K do 400 K.

<b>2</b>	<b>120K</b>	<b>150K</b>	<b>180K</b>	<b>210K</b>
Formula	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>
<i>Mr</i> / g mol <sup>-1</sup>	1011,99	1011,99	1011,99	1011,99
Boja kristala	crna	crna	crna	crna
Dimenzija kristala / mm	0,18 x 0,07 x 0,06	0,18 x 0,07 x 0,06	0,18 x 0,07 x 0,06	0,18 x 0,07 x 0,06
Prostorna grupa	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	9,7244(6)	9,7461(5)	9,7667(6)	9,7849(6)
<i>b</i> / Å	10,2497(7)	10,2791(5)	10,2986(6)	10,3191(6)
<i>c</i> / Å	11,8981(7)	11,8984(7)	11,8928(8)	11,8902(7)
$\alpha$ / °	115,262(6)	115,122(5)	115,101(6)	115,075(6)
$\beta$ / °	94,663(5)	94,682(5)	94,646(5)	94,694(5)
$\gamma$ / °	111,575(6)	111,794(5)	111,840(6)	111,848(5)
<i>Z</i>	1	1	1	1
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	956,50(2)	960,66(2)	964,06(2)	967,47(2)
<i>D</i> <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1,757	1,749	1,743	1,749
$\lambda$ / Å	1,54179	1,54179	1,54179	1,54179
	(CuK $\alpha$ )	(CuK $\alpha$ )	(CuK $\alpha$ )	(CuK $\alpha$ )
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	8,413	8,376	8,347	8,376
Raspon kuteva $\Theta$ / °	4,28 – 76,23	4,28 – 76,38	4,28 – 76,30	4,28 – 76,36
<i>T</i> / K	120(2)	150(2)	180(2)	210(2)
Difraktometar	Xcalibur Nova	Xcalibur Nova	Xcalibur Nova	Xcalibur Nova
Raspon <i>h, k, l</i>	-9 < <i>h</i> < 12; -12 < <i>k</i> < 8; -14 < <i>l</i> < 14	-12 < <i>h</i> < 9; -12 < <i>k</i> < 12; -14 < <i>l</i> < 14	-12 < <i>h</i> < 10; -11 < <i>k</i> < 12; -14 < <i>l</i> < 14	-12 < <i>h</i> < 9; -11 < <i>k</i> < 12; -14 < <i>l</i> < 14
Broj izmjerenih refleksa	8014	7977	8232	8058
Broj neovisnih refleksa	3909	3946	3950	3959
Broj opaženih refleksa, <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$	3405	3509	3343	3547
Apsorpcijska korekcija	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	0,4537; 1,0000	0,4861; 1,0000	0,3154; 1,0000	0,4186; 1,0000
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0302	0,0348	0,0317	0,0274
<i>R</i> ( <i>F</i> )	0,0494	0,049	0,0478	0,0496
<i>R</i> <sub>w</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,1416	0,152	0,1562	0,1715
<i>Goodness of fit, S</i>	1,006	1,004	0,989	0,983
Tretiranje atoma H	fiksirani	fiksirani	fiksirani	fiksirani
Broj parametara	256	256	256	256
$\Delta\rho_{\max}$ , $\Delta\rho_{\min}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0,560; -0,620	0,517; -0,575	0,545; -0,418	0,447; -0,495

Tablica D2. Nastavak

2	240K	270K	293K	310K
Formula	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>
<i>Mr</i> / g mol <sup>-1</sup>	1011,99	1011,99	1011,99	1011,99
Boja kristala	crna	crna	crna	crna
Dimenzija kristala / mm	0,18 x 0,07 x 0,06	0,18 x 0,07 x 0,06	0,18 x 0,07 x 0,06	0,18 x 0,07 x 0,06
Prostorna grupa	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	9,7991(6)	9,8174(4)	9,8333(5)	9,8531(14)
<i>b</i> / Å	10,3365(6)	10,3526(5)	10,3695(4)	10,385(2)
<i>c</i> / Å	11,8910(8)	11,8989(6)	11,9022(6)	11,8905(14)
$\alpha$ / °	115,076(6)	115,039(5)	115,034(5)	115,047(14)
$\beta$ / °	94,728(5)	94,745(4)	94,777(4)	94,779(10)
$\gamma$ / °	111,779(5)	111,828(4)	111,825(5)	111,844(14)
<i>Z</i>	1	1	1	1
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	971,03(12)	974,82(11)	978,14(9)	980,3(3)
<i>D</i> <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1,731	1,724	1,718	1,714
$\lambda$ / Å	1,54179 (CuK $\alpha$ )	1,54179 (CuK $\alpha$ )	1,54179 (CuK $\alpha$ )	0,71073 (MoK $\alpha$ )
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	8,287	8,255	8,227	0,899
Raspon kuteva $\theta$ / °	4,28 – 76,34	4,280 – 76,23	4,28 – 76,33	1,97 – 26,98
<i>T</i> / K	240(2)	270(2)	293(2)	310(2)
Difraktometar	Xcalibur Nova	Xcalibur Nova	Xcalibur Nova	Enraf Nonius CAD4
Raspon <i>h, k, l</i>	-12 < <i>h</i> < 11; -13 < <i>k</i> < 12; -14 < <i>l</i> < 14	-11 < <i>h</i> < 12; -12 < <i>k</i> < 12; -14 < <i>l</i> < 14	-12 < <i>h</i> < 11; -9 < <i>k</i> < 12; -14 < <i>l</i> < 14	0 < <i>h</i> < 12; -13 < <i>k</i> < 12; -15 < <i>l</i> < 15
Broj izmjerenih refleksa	8217	8497	8505	4856
Broj neovisnih refleksa	3954	3995	3995	4276
Broj opaženih refleksa, <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$	3477	3589	3632	2045
Apsorpcijska korekcija	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan	–
<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	0,3168; 1,0000	0,4264; 1,0000	0,1690; 1,0000	–
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,040	0,024	0,023	0,231
<i>R</i> ( <i>F</i> )	0,0619	0,0411	0,0439	0,0845
<i>R</i> <sub>w</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,21	0,1306	0,1271	0,2744
<i>Goodness of fit, S</i>	0,819	0,97	0,851	1,052
Tretiranje atoma H	fiksirani	fiksirani	fiksirani	fiksirani
Broj parametara	256	256	256	256
$\Delta\rho_{\max}$ , $\Delta\rho_{\min}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0,918; -0,510	0,375; -0,278	0,347; -0,299	0,806; -0,791

Tablica D2. Nastavak

<b>2</b>	<b>340K</b>	<b>370K</b>	<b>400K</b>
Formula	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>
<i>Mr</i> / g mol <sup>-1</sup>	1011,99	1011,99	1011,99
Boja kristala	crna	crna	crna
Dimenzija kristala / mm	0,18 x 0,07 x 0,06	0,18 x 0,07 x 0,06	0,18 x 0,07 x 0,06
Prostorna grupa	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	9,8708(17)	9,8822(14)	9,913(4)
<i>b</i> / Å	10,402(3)	10,412(3)	10,431(4)
<i>c</i> / Å	11,886(2)	11,878(3)	11,879(4)
$\alpha$ / °	115,039(18)	115,03(2)	115,08(3)
$\beta$ / °	94,780(14)	94,812(15)	94,75(3)
$\gamma$ / °	111,827(18)	111,803(17)	111,84(3)
<i>Z</i>	1	1	1
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	983,5(4)	985,0(4)	989,4(6)
<i>D</i> <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1,709	1,706	1,698
$\lambda$ / Å	0,71073 (MoK $\alpha$ )	0,71073 (MoK $\alpha$ )	0,71073 (MoK $\alpha$ )
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0,896	0,895	0,891
Raspon kuteva $\Theta$ / °	1,97 – 27,00	1,98 – 26,98	1,98 – 21,40
<i>T</i> / K	340(2)	370(2)	400(2)
Difraktometar	Enraf Nonius CAD4	Enraf Nonius CAD4	Enraf Nonius CAD4
Raspon <i>h, k, l</i>	0 < <i>h</i> < 12; -13 < <i>k</i> < 12; -15 < <i>l</i> < 15	0 < <i>h</i> < 12; -13 < <i>k</i> < 12; -15 < <i>l</i> < 15	0 < <i>h</i> < 9; -9 < <i>k</i> < 9; -12 < <i>l</i> < 11
Broj izmjerenih refleksa	4914	4561	2118
Broj neovisnih refleksa	4298	4300	1974
Broj opaženih refleksa, <i>I</i> ≥ <i>2</i> $\sigma$	1612	1479	584
Apsorpcijska korekcija	–	–	–
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,1814	0,0571	0,1412
<i>R</i> ( <i>F</i> )	0,1014	0,1254	0,1164
<i>R</i> <sub>w</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,3464	0,3562	0,2956
Goodness of fit, <i>S</i>	1,137	1,135	1,016
Tretiranje atoma H	fiksirani	fiksirani	fiksirani
Broj parametara	256	256	201
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0,512; -0,527	0,981; -0,789	0,417; -0,537



Tablica D3. Kristalografski podaci za spoj **3** pri temperaturi od 100 K do 370 K.

<b>3</b>	<b>100K</b>	<b>120K</b>	<b>150K</b>	<b>180K</b>
Formula	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>
<i>Mr</i> / g mol <sup>-1</sup>	517,79	517,79	517,79	517,79
Boja kristala	crna	crna	crna	crna
Dimenzija kristala / mm	0,20 x 0,10 x 0,07	0,15 x 0,08 x 0,08	0,15 x 0,08 x 0,08	0,15 x 0,08 x 0,08
Prostorna grupa	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
<i>a</i> / Å	18,639(5)	18,6673(3)	18,6873(5)	18,7197(3)
<i>b</i> / Å	18,680(5)	18,6898(3)	18,7043(4)	18,7398(3)
<i>c</i> / Å	3,895(5)	3,89990(10)	3,90880(10)	3,91940(10)
$\alpha$ / °	90	90	90	90
$\beta$ / °	90	90	90	90
$\gamma$ / °	90	90	90	90
<i>Z</i>	4	4	4	4
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1356,1(18)	1360,63(5)	1366,25(6)	1374,94(5)
<i>D</i> <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	2,536	2,528	2,517	2,501
$\lambda$ / Å	1,54179 (CuK $\alpha$ )	1,54179 (CuK $\alpha$ )	1,54179 (CuK $\alpha$ )	1,54179 (CuK $\alpha$ )
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	14,472	14,424	14,365	14,274
Raspon kuteva $\theta$ / °	3,35 – 75,86	6,70 – 76,10	4,73 – 76,31	4,72 – 76,25
<i>T</i> / K	100(2)	120(2)	150(2)	180(2)
Difraktometar	Xcalibur Nova	Xcalibur Nova	Xcalibur Nova	Xcalibur Nova
Raspon <i>h, k, l</i>	-22 < <i>h</i> < 23; -20 < <i>k</i> < 23; -4 < <i>l</i> < 4	-22 < <i>h</i> < 22; -23 < <i>k</i> < 21; -2 < <i>l</i> < 4	-23 < <i>h</i> < 22; -23 < <i>k</i> < 22; -4 < <i>l</i> < 4	-23 < <i>h</i> < 16; -23 < <i>k</i> < 23; -4 < <i>l</i> < 3
Broj izmjerenih refleksa	45802	3030	3454	5957
Broj neovisnih refleksa	1436	1317	1450	1455
Broj opaženih refleksa, <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$	1328	1220	1342	1387
Apsorpcijska korekcija	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	0,5939; 1,0000	0,2274; 1,0000	0,2963; 1,0000	0,7532; 1,0000
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0357	0,0255	0,0253	0,0223
<i>R</i> ( <i>F</i> )	0,0368	0,0296	0,0309	0,0238
<i>R</i> <sub>w</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,098	0,0811	0,0861	0,0663
<i>Goodness of fit, S</i>	1,083	1,087	1,067	1,074
Tretiranje atoma H	fiksirani	fiksirani	fiksirani	fiksirani
Broj parametara	91	92	92	92
$\Delta\rho_{\max}$ , $\Delta\rho_{\min}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0,553; -0,423	0,695; -0,574	0,705; -0,740	0,417; -0,635

Tablica D3. Nastavak

<b>3</b>	<b>210K</b>	<b>240K</b>	<b>270K</b>	<b>293K</b>
Formula	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>
<i>Mr</i> / g mol <sup>-1</sup>	517,79	517,79	517,79	517,79
Boja kristala	crna	crna	crna	crna
Dimenzija kristala / mm	0,15 x 0,08 x 0,08	0,15 x 0,08 x 0,08	0,15 x 0,08 x 0,08	0,15 x 0,08 x 0,08
Prostorna grupa	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
<i>a</i> / Å	18,7387(3)	18,7535(5)	18,7720(3)	18,7998(4)
<i>b</i> / Å	18,7593(2)	18,7723(4)	18,7959(4)	18,8174(5)
<i>c</i> / Å	3,92880(10)	3,93990(10)	3,95190(10)	3,95910(10)
$\alpha$ / °	90	90	90	90
$\beta$ / °	90	90	90	90
$\gamma$ / °	90	90	90	90
<i>Z</i>	4	4	4	4
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1381,07(4)	1387,03(6)	1394,38(5)	1400,58(6)
<i>D</i> <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	2,490	2,480	2,467	2,456
$\lambda$ / Å	1,54179	1,54179	1,54179	1,54179
	(CuK $\alpha$ )	(CuK $\alpha$ )	(CuK $\alpha$ )	(CuK $\alpha$ )
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	14,211	14,150	14,075	14,013
Raspon kuteva $\theta$ / °	4,72 – 76,09	4,72 – 75,89	4,71 – 76,21	4,70 – 75,77
<i>T</i> / K	210(2)	240(2)	270(2)	293(2)
Difraktometar	Xcalibur Nova	Xcalibur Nova	Xcalibur Nova	Xcalibur Nova
Raspon <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-23 < <i>h</i> < 21; -23 < <i>k</i> < 11; -4 < <i>l</i> < 3	-23 < <i>h</i> < 20; -23 < <i>k</i> < 19; -4 < <i>l</i> < 3	-23 < <i>h</i> < 23; -23 < <i>k</i> < 22; -2 < <i>l</i> < 4	-20 < <i>h</i> < 23; -18 < <i>k</i> < 23; -2 < <i>l</i> < 4
Broj izmjerenih refleksa	3410	3412	3540	3941
Broj neovisnih refleksa	1444	1460	1469	1463
Broj opaženih refleksa, <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$	1336	1312	1348	1339
Apsorpcijska korekcija	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	0,3152; 1,0000	0,4068; 1,0000	0,3337; 1,0000	0,3510; 1,0000
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0230	0,0268	0,0189	0,0232
<i>R</i> ( <i>F</i> )	0,0270	0,0286	0,0261	0,0289
<i>R</i> <sub>w</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,0785	0,0774	0,0756	0,0804
<i>Goodness of fit</i> , <i>S</i>	0,961	1,005	1,056	1,051
Tretiranje atoma H	fiksirani	fiksirani	fiksirani	fiksirani
Broj parametara	92	92	92	92
$\Delta\rho_{\max}$ , $\Delta\rho_{\min}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0,493; -0,742	0,443; -0,587	0,395; -0,722	0,553; -0,423

Tablica D3. Nastavak

<b>3</b>	<b>310K</b>	<b>340K</b>	<b>370K</b>
Formula	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>
<i>Mr</i> / g mol <sup>-1</sup>	517,79	517,79	517,79
Boja kristala	crna	crna	crna
Dimenzija kristala / mm	0,15 x 0,08 x 0,08	0,15 x 0,08 x 0,08	0,15 x 0,08 x 0,08
Prostorna grupa	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
<i>a</i> / Å	18,7928(18)	18,814(2)	18,843(3)
<i>b</i> / Å	18,797(3)	18,823(4)	18,840(4)
<i>c</i> / Å	3,9671(7)	3,9815(7)	3,9981(10)
$\alpha$ / °	90	90	90
$\beta$ / °	90	90	90
$\gamma$ / °	90	90	90
<i>Z</i>	4	4	4
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1401,4(4)	1410,0(4)	1419,3(5)
<i>D</i> <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1,647	2,439	2,423
$\lambda$ / Å	0,71073 (MoK $\alpha$ )	0,71073 (MoK $\alpha$ )	0,71073 (MoK $\alpha$ )
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	4,337	11,412	11,337
Raspon kuteva $\theta$ / °	1,08 – 26,48	2,16 – 26,96	2,16 – 26,46
<i>T</i> / K	310(2)	340(2)	370(2)
Difraktometar	Enraf Nonius CAD4	Enraf Nonius CAD4	Enraf Nonius CAD4
Raspon <i>h, k, l</i>	0 < <i>h</i> < 22; 0 < <i>k</i> < 22; -4 < <i>l</i> < 0	-23 < <i>h</i> < 0; 0 < <i>k</i> < 24; -5 < <i>l</i> < 0	0 < <i>h</i> < 23; -23 < <i>k</i> < 23; -5 < <i>l</i> < 0
Broj izmjerenih refleksa	1379	1785	2899
Broj neovisnih refleksa	1379	1569	1495
Broj opaženih refleksa, <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$	695	704	560
Apsorpcijska korekcija	–	–	–
<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	–	–	–
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0223	0,1836	0,1751
<i>R</i> ( <i>F</i> )	0,0668	0,0808	0,0718
<i>R</i> <sub>w</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,1766	0,2253	0,2043
Goodness of fit, <i>S</i>	1,024	0,983	0,959
Tretiranje atoma H	fiksirani	fiksirani	fiksirani
Broj parametara	92	92	92
$\Delta\rho_{\max}$ , $\Delta\rho_{\min}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0,969; -1,291	1,255; -1,279	0,706; -2,286

Tablica D4. Kristalografski podaci za spoj 4 pri temperaturi od 90 K do 293 K.

4	90 K	120 K	150 K
Formula	$C_{18}H_{14}Br_4Cl_2I_2N_2O_2$	$C_{18}H_{14}Br_4Cl_2I_2N_2O_2$	$C_{18}H_{14}Br_4Cl_2I_2N_2O_2$
$M_r / g \text{ mol}^{-1}$	934,61	934,61	934,61
Boja kristala	crna	crna	crna
Dimenzija kristala / mm	0,60 x 0,26 x 0,21	0,10 x 0,05 x 0,04	0,10 x 0,05 x 0,04
Prostorna grupa	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a / \text{Å}$	6,6036(13)	6,62110(10)	6,62630(10)
$b / \text{Å}$	11,068(2)	11,0768(2)	11,07780(10)
$c / \text{Å}$	17,423(2)	17,4816(2)	17,5231(2)
$\alpha / ^\circ$	90	90	90
$\beta / ^\circ$	97,947(13)	97,715(10)	97,562(10)
$\gamma / ^\circ$	90	90	90
$Z$	2	2	2
$V / \text{Å}^3$	1261,2(4)	1270,51(3)	1275,09(3)
$D_{\text{calc}} / g \text{ cm}^{-3}$	2,461	2,443	2,434
$\lambda / \text{Å}$	0,71073 (MoK $\alpha$ )	1,54184 (CuK $\alpha$ )	1,54184 (CuK $\alpha$ )
$\mu / \text{mm}^{-1}$	9,061	28,911	28,808
Raspon kuteva $\Theta / ^\circ$	2,19 – 26,97	4,74 – 76,40	4,73 – 76,42
$T / K$	90(2)	120(2)	150(2)
Difraktometar	Enraf Nonius CAD4	Xcalibur Nova	Xcalibur Nova
Raspon $h, k, l$	$0 < h < 8;$ $-14 < k < 0;$ $-22 < l < 22$	$-7 < h < 8;$ $-13 < k < 13;$ $-21 < l < 19$	$-8 < h < 8;$ $-13 < k < 9;$ $-21 < l < 18$
Broj izmjerenih refleksa	3265	6220	6025
Broj neovisnih refleksa	2746	2629	2641
Broj opaženih refleksa, $I \geq 2\sigma$	2493	2498	2521
Apsorpcijska korekcija	Analitička	Multi-scan	Multi-scan
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0,8140; 0,8590	0,3213; 1,0000	0,3727; 1,0000
$R_{\text{int}}$	0,2351	0,0399	0,0361
$R (F)$	0,0514	0,0348	0,0323
$R_w (F^2)$	0,1418	0,0938	0,0839
Goodness of fit, $S$	1,084	0,999	0,994
Tretiranje atoma H	fiksirani	fiksirani	fiksirani
Broj parametara	137	136	136
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ ( $e\text{Å}^{-3}$ )	2,716; -3,21	0,935; -1,540	0,843; -1,468

Tablica D4. Nastavak

<b>4</b>	<b>180 K</b>	<b>210 K</b>	<b>240 K</b>
Formula	$C_{18}H_{14}Br_4Cl_2I_2N_2O_2$	$C_{18}H_{14}Br_4Cl_2I_2N_2O_2$	$C_{18}H_{14}Br_4Cl_2I_2N_2O_2$
$Mr / g mol^{-1}$	934,61	934,61	934,61
Boja kristala	crna	crna	crna
Dimenzija kristala / mm	0,10 x 0,05 x 0,04	0,10 x 0,05 x 0,04	0,10 x 0,05 x 0,04
Prostorna grupa	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a / \text{Å}$	6,62930(10)	6,63580(10)	6,64050(10)
$b / \text{Å}$	11,08450(10)	11,0911(2)	11,08710(10)
$c / \text{Å}$	17,5694(2)	17,6167(3)	17,6590(2)
$\alpha / ^\circ$	90	90	90
$\beta / ^\circ$	97,407(10)	97,2290(10)	97,0400(10)
$\gamma / ^\circ$	90	90	90
$Z$	2	2	2
$V / \text{Å}^3$	1280,27(3)	1286,25(4)	1290,32(3)
$D_{\text{calc}} / g cm^{-3}$	2,424	2,413	2,406
$\lambda / \text{Å}$	1,54184 (CuK $\alpha$ )	1,54184 (CuK $\alpha$ )	1,54184 (CuK $\alpha$ )
$\mu / mm^{-1}$	28,691	28,558	28,468
Raspon kuteva $\Theta / ^\circ$	4,73 – 76,40	4,72 – 76,29	4,72 – 76,21
$T / K$	180(2)	210(2)	240(2)
Difraktometar	Xcalibur Nova	Xcalibur Nova	Xcalibur Nova
Raspon $h, k, l$	$-8 < h < 8;$ $-13 < k < 12;$ $-21 < l < 16$	$-8 < h < 7;$ $-13 < k < 13;$ $-22 < l < 19$	$-7 < h < 8;$ $-13 < k < 11;$ $-19 < l < 22$
Broj izmjerenih refleksa	6131	6316	6285
Broj neovisnih refleksa	2646	2658	2680
Broj opaženih refleksa, $I \geq 2\sigma$	2474	2537	2517
Apsorpcijska korekcija	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0,4769; 1,0000	0,3754; 1,0000	0,3750; 1,0000
$R_{\text{int}}$	0,0438	0,0366	0,0372
$R (F)$	0,0441	0,0356	0,0352
$R_w (F^2)$	0,1095	0,0956	0,0953
Goodness of fit, $S$	1,053	1,009	1,032
Tretiranje atoma H	fiksirani	fiksirani	fiksirani
Broj parametara	136	136	136
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ ( $e\text{Å}^{-3}$ )	1,573; -2,996	0,798; -1,444	0,776; -1,192

Tablica D4. Nastavak

4	270 K	293 K
Formula	$C_{18}H_{14}Br_4Cl_2I_2N_2O_2$	$C_{18}H_{14}Br_4Cl_2I_2N_2O_2$
$M_r / g \text{ mol}^{-1}$	934,61	934,61
Boja kristala	crna	crna
Dimenzija kristala / mm	0,10 x 0,05 x 0,04	0,60 x 0,26 x 0,21
Prostorna grupa	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a / \text{Å}$	6,64740(10)	6,6698(7)
$b / \text{Å}$	11,09270(10)	11,1012(11)
$c / \text{Å}$	17,71240(10)	17,767(2)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	96,8590(10)	96,684(9)
$\gamma / ^\circ$	90	90
$Z$	2	2
$V / \text{Å}^3$	1296,72(2)	1306,6(2)
$D_{\text{calc}} / g \text{ cm}^{-3}$	2,394	2,376
$\lambda / \text{Å}$	1,54184 (CuK $\alpha$ )	0,71073 (MoK $\alpha$ )
$\mu / \text{mm}^{-1}$	28,327	8,746
Raspon kuteva $\theta / ^\circ$	4,71 – 76,11	2,17 – 26,96
$T / K$	270(2)	293(2)
Difraktometar	Xcalibur Nova	Enraf Nonius CAD4
Raspon $h, k, l$	$-8 < h < 8;$ $-13 < k < 12;$ $-21 < l < 16$	$-8 < h < 0;$ $0 < k < 14;$ $-22 < l < 22$
Broj izmjerenih refleksa	6382	3090
Broj neovisnih refleksa	2689	2844
Broj opaženih refleksa, $I \geq 2\sigma$	2541	2312
Apsorpcijska korekcija	Multi-scan	Analitička
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0,3534; 1,0000	0,8322; 0,8868
$R_{\text{int}}$	0,0309	0,0397
$R (F)$	0,0373	0,0489
$R_w (F^2)$	0,0956	0,1312
Goodness of fit, $S$	1,012	1,075
Tretiranje atoma H	fiksirani	fiksirani
Broj parametara	136	137
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ ( $e\text{Å}^{-3}$ )	1,333; -1,444	2,132; -1,750

Tablica D5. Kristalografski podaci za spoj **1** pri tlaku od 0,10 MPa do 6,0 GPa.

<b>1</b>	<b>0,10 MPa</b>	<b>0,25 GPa</b>	<b>0,49 GPa</b>	<b>0,86 GPa</b>
Formula	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
<i>Mr</i> / g mol <sup>-1</sup>	346,15	346,15	346,15	346,15
Boja kristala	crna	crna	crna	crna
Dimenzija kristala / mm	0,30 x 0,08 x 0,07	0,30 x 0,08 x 0,07	0,30 x 0,08 x 0,07	0,30 x 0,08 x 0,07
Prostorna grupa	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	6,8687(6)	6,8312(4)	6,7445(3)	6,6277(4)
<i>b</i> / Å	10,105(2)	10,0839(16)	10,0486(12)	10,0050(17)
<i>c</i> / Å	20,5426(19)	20,5232(15)	20,4539(11)	20,3418(16)
$\alpha$ / °	90	90	90	90
$\beta$ / °	94,681(7)	94,635(6)	94,589(4)	94,609(5)
$\gamma$ / °	90	90	90	90
<i>Z</i>	4	4	4	4
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1421,1(4)	1409,1(3)	1381,77(19)	1344,5(3)
<i>D</i> <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1,618	1,632	1,664	1,710
$\lambda$ / Å	0,71073 (MoK $\alpha$ )	0,71073 (MoK $\alpha$ )	0,71073 (MoK $\alpha$ )	0,71073 (MoK $\alpha$ )
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0,472	0,476	0,485	0,499
Raspon kuteva $\Theta$ / °	1,99 – 28,20	1,99 – 28,29	2,00 – 28,30	2,01 – 28,06
<i>T</i> / K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Difraktometar	Gemini Ultra	Gemini Ultra	Gemini Ultra	Gemini Ultra
Raspon of <i>h, k, l</i>	-9 < <i>h</i> < 9; -8 < <i>k</i> < 8; -25 < <i>l</i> < 24	-9 < <i>h</i> < 9; -8 < <i>k</i> < 8; -25 < <i>l</i> < 24	-8 < <i>h</i> < 8; -8 < <i>k</i> < 8; -24 < <i>l</i> < 25	-8 < <i>h</i> < 8; -8 < <i>k</i> < 8; -24 < <i>l</i> < 24
Broj izmjerenih refleksa	7996	7854	7681	7505
Broj neovisnih refleksa	1822	1799	1756	1708
Broj opaženih refleksa, <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$	975	967	1067	1056
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0809	0,0875	0,0714	0,0726
<i>R</i> ( <i>F</i> )	0,0513	0,0543	0,0545	0,0610
<i>R</i> <sub>w</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,1085	0,1135	0,1256	0,1514
Goodness of fit, <i>S</i>	0,976	1,001	0,982	0,998
Tretiranje atoma H	fiksirani	fiksirani	fiksirani	fiksirani
Broj parametara	203	203	193	193
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0,280; -0,278	0,240; -0,258	0,326; -0,265	0,350; -0,395

Tablica D5. Nastavak

<b>1</b>	<b>1,42 GPa</b>	<b>1,85 GPa</b>	<b>2,55 GPa</b>	<b>3,09 GPa</b>
Formula	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
<i>Mr</i> / g mol <sup>-1</sup>	346,15	346,15	346,15	346,15
Boja kristala	crna	crna	crna	crna
Dimenzija kristala / mm	0,30 x 0,08 x 0,07	0,30 x 0,08 x 0,07	0,30 x 0,08 x 0,07	0,30 x 0,08 x 0,07
Prostorna grupa	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	6,5155(3)	6,4387(2)	6,3580(4)	6,2590(2)
<i>b</i> / Å	9,9444(12)	9,9135(11)	9,895(2)	9,8519(12)
<i>c</i> / Å	20,2293(11)	20,1349(10)	20,0093(18)	19,8571(11)
$\alpha$ / °	90	90	90	90
$\beta$ / °	94,662(4)	94,729(3)	95,314(7)	95,624(4)
$\gamma$ / °	90	90	90	90
<i>Z</i>	4	4	4	4
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1306,37(18)	1280,83(16)	1253,5(3)	1218,56(17)
<i>D</i> <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1,760	1,795	1,834	1,887
$\lambda$ / Å	0,71073 (MoK $\alpha$ )	0,71073 (MoK $\alpha$ )	0,71073 (MoK $\alpha$ )	0,71073 (MoK $\alpha$ )
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0,513	0,523	0,535	0,550
Raspon kuteva $\Theta$ / °	2,02 – 28,12	2,03 – 28,03	2,04 – 28,19	2,06 – 28,11
<i>T</i> / K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Difraktometar	Gemini Ultra	Gemini Ultra	Gemini Ultra	Gemini Ultra
Raspon of <i>h, k, l</i>	-8 < <i>h</i> < 8; -8 < <i>k</i> < 8; -24 < <i>l</i> < 24	-8 < <i>h</i> < 8; -8 < <i>k</i> < 8; -24 < <i>l</i> < 24	-8 < <i>h</i> < 8; -8 < <i>k</i> < 8; -24 < <i>l</i> < 24	-8 < <i>h</i> < 8; -8 < <i>k</i> < 8; -24 < <i>l</i> < 23
Broj izmjerenih refleksa	7234	7094	6935	6618
Broj neovisnih refleksa	1663	1630	1615	1533
Broj opaženih refleksa, <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$	1057	1062	1013	1054
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0708	0,0699	0,1086	0,0735
<i>R</i> ( <i>F</i> )	0,0538	0,0517	0,0936	0,0540
<i>R</i> <sub>w</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,1376	0,1079	0,1983	0,1652
Goodness of fit, <i>S</i>	0,979	0,970	1,226	0,824
Tretiranje atoma H	fiksirani	fiksirani	fiksirani	fiksirani
Broj parametara	203	193	193	183
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0,295; -0,294	0,287; -0,274	0,586 ; -0,447	0,327; -0,307



Tablica D5. Nastavak

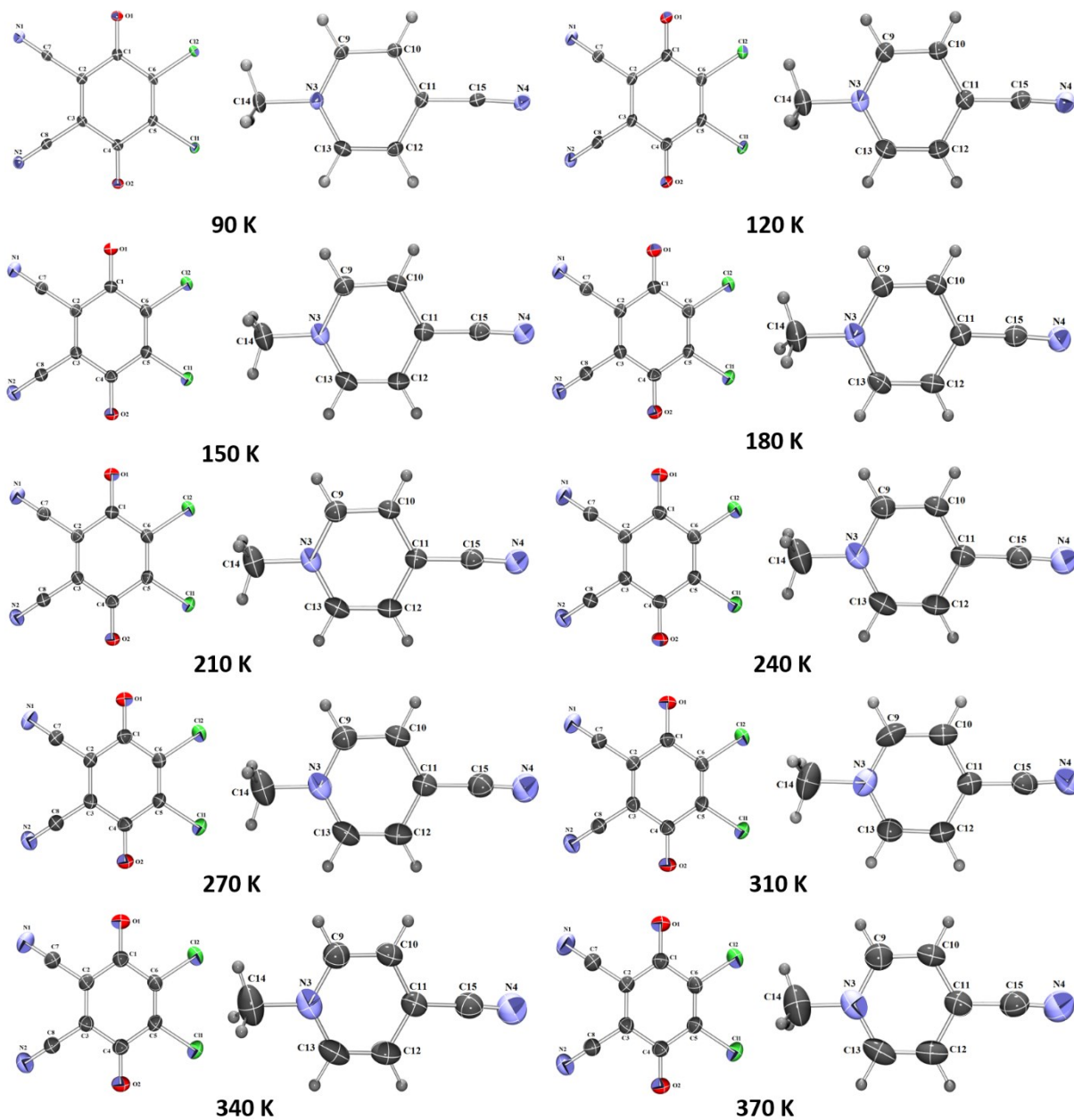
<b>1</b>	<b>3,95 GPa</b>	<b>4,80 GPa</b>	<b>5,48 GPa</b>	<b>6,00 GPa</b>
Formula	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
<i>Mr</i> / g mol <sup>-1</sup>	346,15	346,15	346,15	346,15
Boja kristala	crna	crna	crna	crna
Dimenzija kristala / mm	0,30 x 0,08 x 0,07	0,30 x 0,08 x 0,07	0,30 x 0,08 x 0,07	0,30 x 0,08 x 0,07
Prostorna grupa	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	6,2058(3)	6,1216(6)	6,0779(9)	6,0307(11)
<i>b</i> / Å	9,8299(15)	9,806(4)	9,783(6)	9,769(6)
<i>c</i> / Å	19,7739(13)	19,603(3)	19,555(4)	19,465(5)
<i>α</i> / °	90	90	90	90
<i>β</i> / °	95,781(5)	96,013(12)	96,225(16)	96,336(18)
<i>γ</i> / °	90	90	90	90
<i>Z</i>	4	4	4	4
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1200,1(2)	1170,2(5)	1155,9(7)	1139,8(8)
<i>D</i> <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1,916	1,965	1,989	2,017
<i>λ</i> / Å	0,71073 (MoKα)	0,71073 (MoKα)	0,71073 (MoKα)	0,71073 (MoKα)
<i>μ</i> / mm <sup>-1</sup>	0,559	0,573	0,580	0,588
Raspon kuteva <i>θ</i> / °	2,32 – 28,24	2,09 – 28,05	2,10 – 28,16	2,11 – 28,12
<i>T</i> / K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Difraktometar	Gemini Ultra	Gemini Ultra	Gemini Ultra	Gemini Ultra
Raspon of <i>h, k, l</i>	-8 < <i>h</i> < 8; -8 < <i>k</i> < 8; -24 < <i>l</i> < 23	-7 < <i>h</i> < 7; -8 < <i>k</i> < 8; -23 < <i>l</i> < 24	-7 < <i>h</i> < 7; -8 < <i>k</i> < 7; -23 < <i>l</i> < 24	-7 < <i>h</i> < 7; -8 < <i>k</i> < 7; -23 < <i>l</i> < 23
Broj izmjerenih refleksa	6518	6323	6131	6146
Broj neovisnih refleksa	1499	1495	1478	1453
Broj opaženih refleksa, <i>I</i> ≥ 2σ	1045	696	616	566
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0673	0,1605	0,1798	0,1775
<i>R</i> ( <i>F</i> )	0,0503	0,1126	0,1516	0,1602
<i>R</i> <sub>w</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,1001	0,3378	0,4377	0,4566
<i>Goodness of fit, S</i>	0,842	1,041	1,161	1,163
Tretiranje atoma H	fiksirani	fiksirani	fiksirani	fiksirani
Broj parametara	203	178	93	93
<i>Δρ</i> <sub>max</sub> , <i>Δρ</i> <sub>min</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	0,311; -0,316	0,655; -0,459	0,911; -0,852	1,000; -0,880

Tablica D6. Kristalografski podaci za spoj **2** pri tlaku od 0,10 MPa do 5,19 GPa.

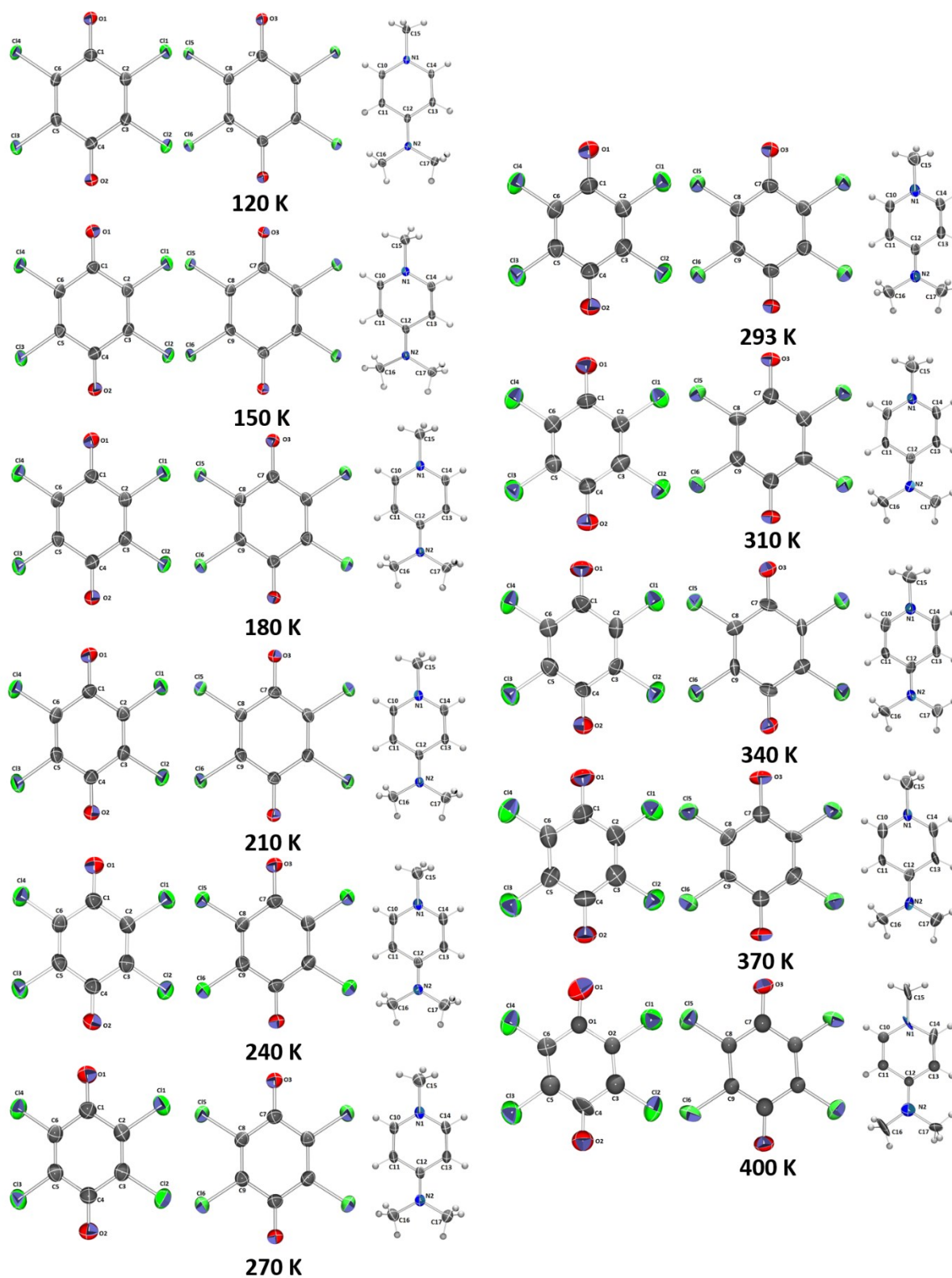
<b>2</b>	<b>0,10 MPa</b>	<b>0,14 GPa</b>	<b>0,95 GPa</b>	<b>1,68 GPa</b>
Formula	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>
<i>Mr</i> / g mol <sup>-1</sup>	1011,99	1011,99	1011,99	1011,99
Boja kristala	crna	crna	crna	crna
Dimenzija kristala / mm	0,18 x 0,07 x 0,06	0,30 x 0,08 x 0,07	0,18 x 0,07 x 0,06	0,18 x 0,07 x 0,06
Prostorna grupa	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	9,8333(5)	9,8134(9)	9,6078(6)	9,5007(9)
<i>b</i> / Å	10,3695(4)	10,3356(5)	10,1037(3)	9,9488(3)
<i>c</i> / Å	11,9022(6)	11,8781(9)	11,6378(6)	11,4823(9)
$\alpha$ / °	115,034(5)	115,098(6)	115,423(4)	115,716(5)
$\beta$ / °	94,777(4)	94,656(7)	94,006(5)	93,636(7)
$\gamma$ / °	111,825(5)	111,719(6)	111,509(4)	111,286(5)
<i>Z</i>	1	1	1	1
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	978,14(9)	972,11(14)	913,90(9)	878,99(12)
<i>D</i> <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1,718	1,729	1,839	1,912
$\lambda$ / Å	1,54179 (CuK $\alpha$ )	0,71073 (MoK $\alpha$ )	0,71073 (MoK $\alpha$ )	0,71073 (MoK $\alpha$ )
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	8,227	0,159	0,169	0,176
Raspon kuteva $\Theta$ / °	4,28 – 76,33	2,87 – 13,17	2,94 – 13,17	3,00 – 13,16
<i>T</i> / K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Difraktometar	Xcalibur Nova	Gemini Ultra	Gemini Ultra	Gemini Ultra
Raspon of <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-12 < <i>h</i> < 11; -9 < <i>k</i> < 12; -14 < <i>l</i> < 14	-7 < <i>h</i> < 10; -12 < <i>k</i> < 12; -13 < <i>l</i> < 10	-7 < <i>h</i> < 10; -12 < <i>k</i> < 12; -13 < <i>l</i> < 13	-7 < <i>h</i> < 9; -12 < <i>k</i> < 12; -12 < <i>l</i> < 9
Broj izmjerenih refleksa	8505	1924	1802	1737
Broj neovisnih refleksa	3995	1333	1250	1209
Broj opaženih refleksa, <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$	3632	1075	1035	987
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,023	0,0809	0,0520	0,0563
<i>R</i> ( <i>F</i> )	0,0439	0,0939	0,0633	0,1214
<i>R</i> <sub>w</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,1271	0,2773	0,1853	0,3760
<i>Goodness of fit</i> , <i>S</i>	0,851	1,163	0,826	1,599
Tretiranje atoma H	fiksirani	fiksirani	fiksirani	fiksirani
Broj parametara	256	254	254	113
Broj ograničenja	0	225	225	27
$\Delta\rho_{\max}$ , $\Delta\rho_{\min}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0,347; -0,299	0,339; -0,301	0,261; -0,258	0,654; -0,631

Tablica D6. Nastavak

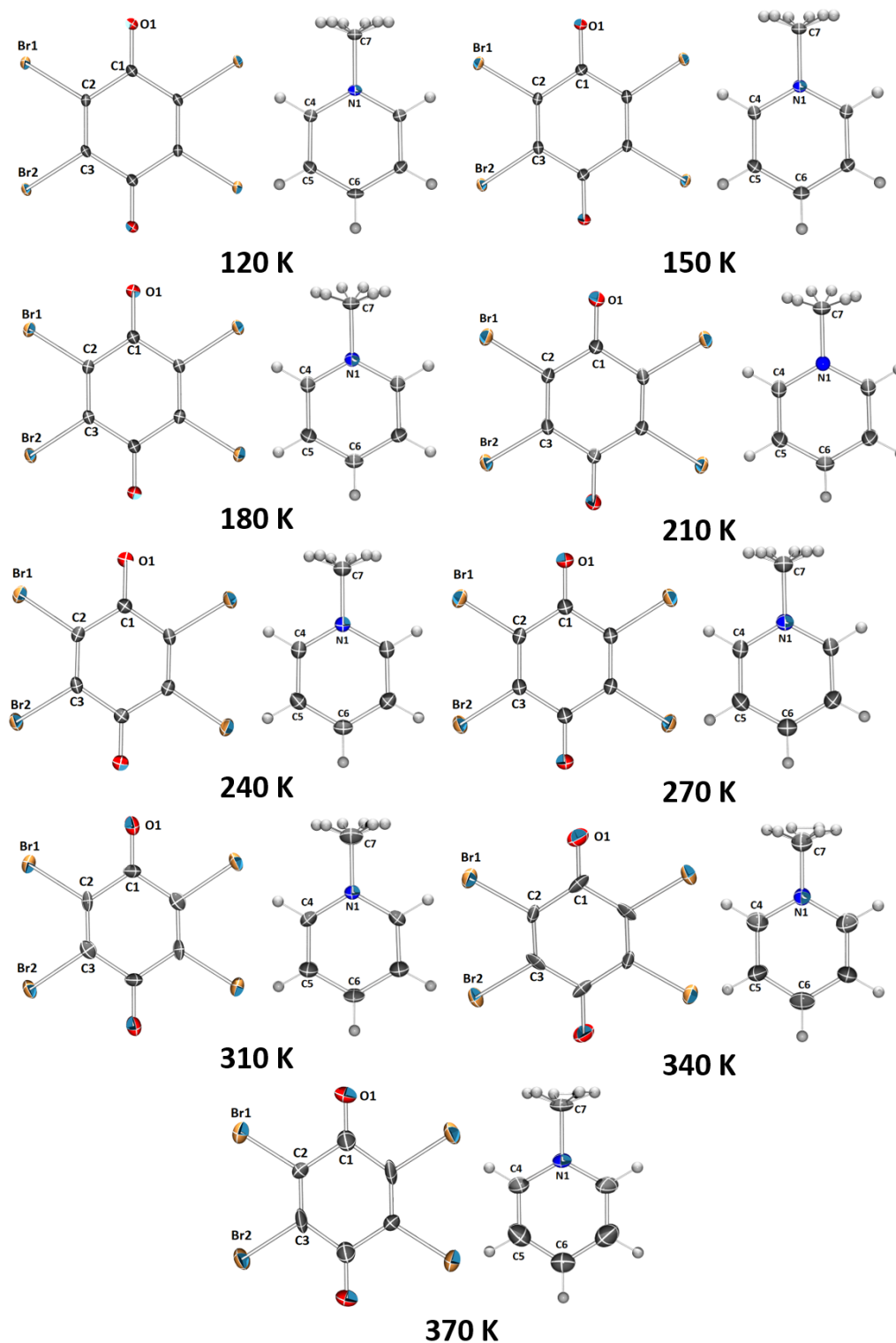
<b>2</b>	<b>2,57 GPa</b>	<b>3,74 GPa</b>	<b>4,40 GPa</b>	<b>5,19 GPa</b>
Formula	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>
<i>Mr</i> / g mol <sup>-1</sup>	1011,99	1011,99	1011,99	1011,99
Boja kristala	crna	crna	crna	crna
Dimenzija kristala / mm	0,18 x 0,07 x 0,06	0,30 x 0,08 x 0,07	0,18 x 0,07 x 0,06	0,18 x 0,07 x 0,06
Prostorna grupa	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	8,812(3)	8,766(3)	8,712(3)	8,651(2)
<i>b</i> / Å	9,806(3)	9,689(2)	9,595(2)	9,5308(15)
<i>c</i> / Å	10,171(4)	10,058(3)	9,931(4)	9,781(3)
$\alpha$ / °	97,20(3)	96,53(2)	96,03(2)	95,644(17)
$\beta$ / °	103,89(3)	103,87(3)	103,84(3)	103,32(2)
$\gamma$ / °	92,46(3)	92,47(2)	92,44(2)	92,348(17)
<i>Z</i>	1	1	1	1
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	844,0(5)	821,8(4)	799,7(5)	779,2(3)
<i>D</i> <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1,991	2,045	2,101	2,157
$\lambda$ / Å	0,71073 (MoK $\alpha$ )	0,71073 (MoK $\alpha$ )	0,71073 (MoK $\alpha$ )	0,71073 (MoK $\alpha$ )
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0,183	0,188	0,193	0,198
Raspon kuteva $\Theta$ / °	2,89 – 13,01	2,73 – 13,00	2,76 – 13,01	2,75 – 13,01
<i>T</i> / K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Difraktometar	Gemini Ultra	Gemini Ultra	Gemini Ultra	Gemini Ultra
Raspon of <i>h, k, l</i>	-9 < <i>h</i> < 7; -11 < <i>k</i> < 11; -8 < <i>l</i> < 10	-9 < <i>h</i> < 7; -11 < <i>k</i> < 11; -7 < <i>l</i> < 10	-8 < <i>h</i> < 7; -11 < <i>k</i> < 11; -7 < <i>l</i> < 10	-9 < <i>h</i> < 7; -11 < <i>k</i> < 11; -7 < <i>l</i> < 10
Broj izmjerenih refleksa	1498	1385	1376	1468
Broj neovisnih refleksa	1052	1006	986	1032
Broj opaženih refleksa, <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$	608	631	634	708
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0492	0,0526	0,0528	0,0473
<i>R</i> ( <i>F</i> )	0,1069	0,1257	0,0810	0,0871
<i>R</i> <sub>w</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,3196	0,3477	0,2382	0,2637
<i>Goodness of fit, S</i>	1,062	1,239	0,989	1,011
Tretiranje atoma H	fiksirani	fiksirani	fiksirani	fiksirani
Broj parametara	253	253	253	253
Broj ograničenja	225	225	225	225
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0,350; -0,395	0,434; -0,484	0,306; -0,344	0,443; -0,513



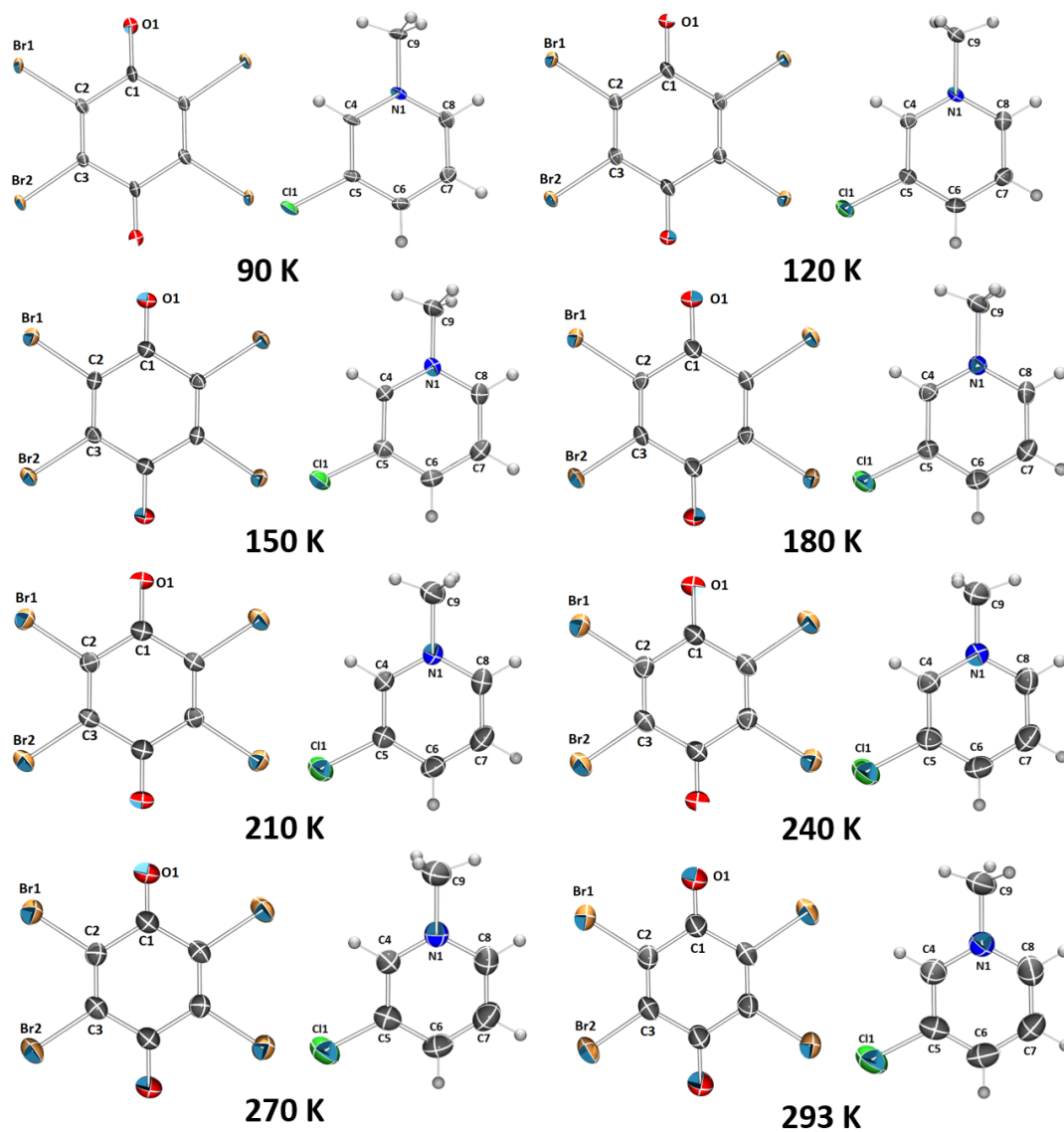
Slika D1. Prikaz elipsoida pomaka radikal-aniona  $\text{DDQ}^{\cdot-}$  (lijevo) i kationa  $\text{N-Me-4-CNpy}^+$  (desno) u spoju **1** (vjerojatnost nalaženja 30 %) pri različitim temperaturama, 90–370 K.



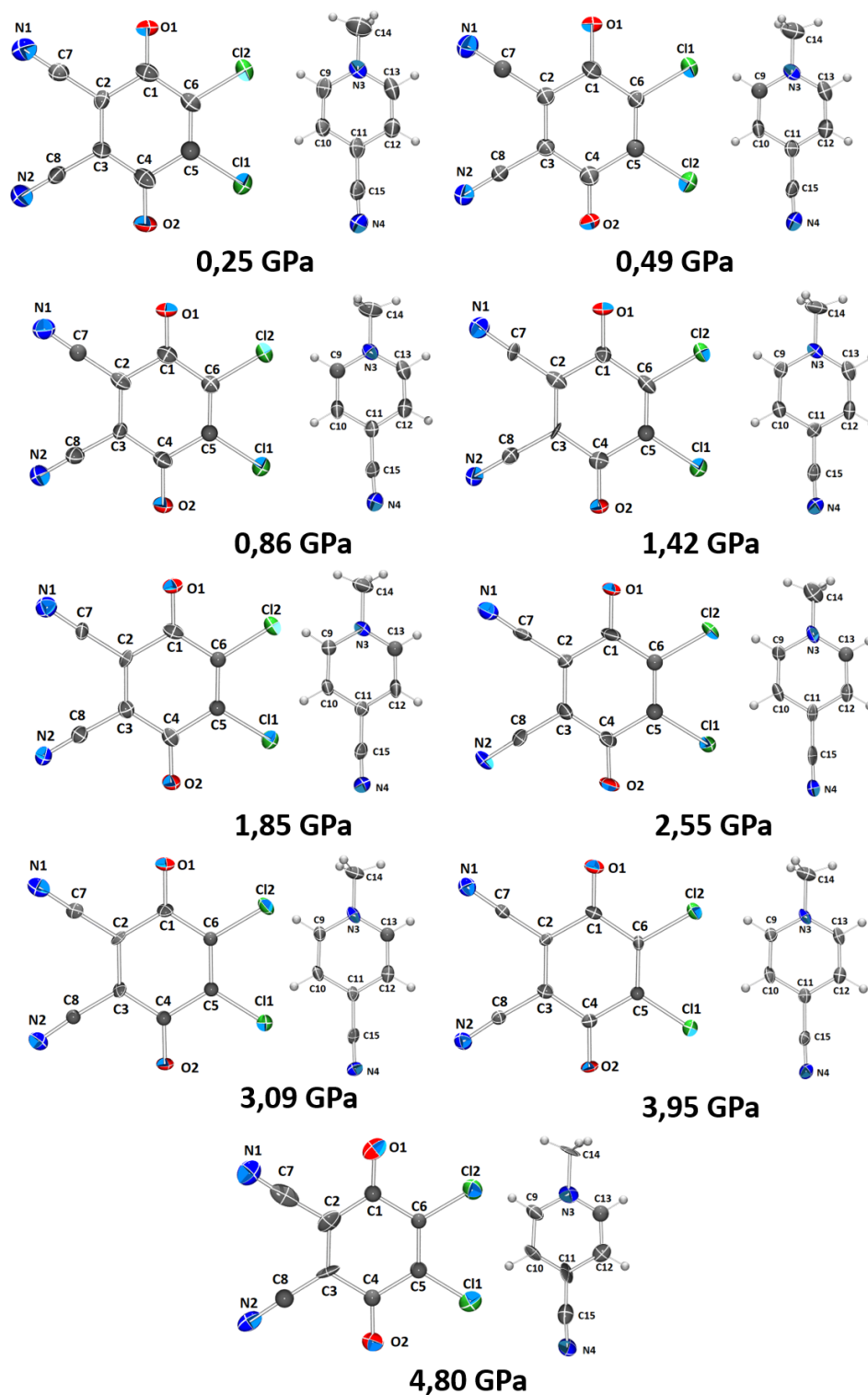
Slika D2. Prikaz elipsoida pomaka radikal-aniona  $\text{Cl}_4\text{Q}^{\bullet-}$  (lijevo) i kationa  $4\text{-damp}^+$  (desno) u spoju **2** (vjerojatnost nalaženja 30 %) pri različitim temperaturama, 120–400 K.



Slika D3. Prikaz elipsoida pomaka radikal-aniona  $\text{Br}_4\text{Q}^-$  (lijevo) i kationa  $\text{N-Mepy}^+$  (desno) u spoju **3** (vjerojatnost nalaženja 30 %) pri različitim temperaturama, 120–370 K.

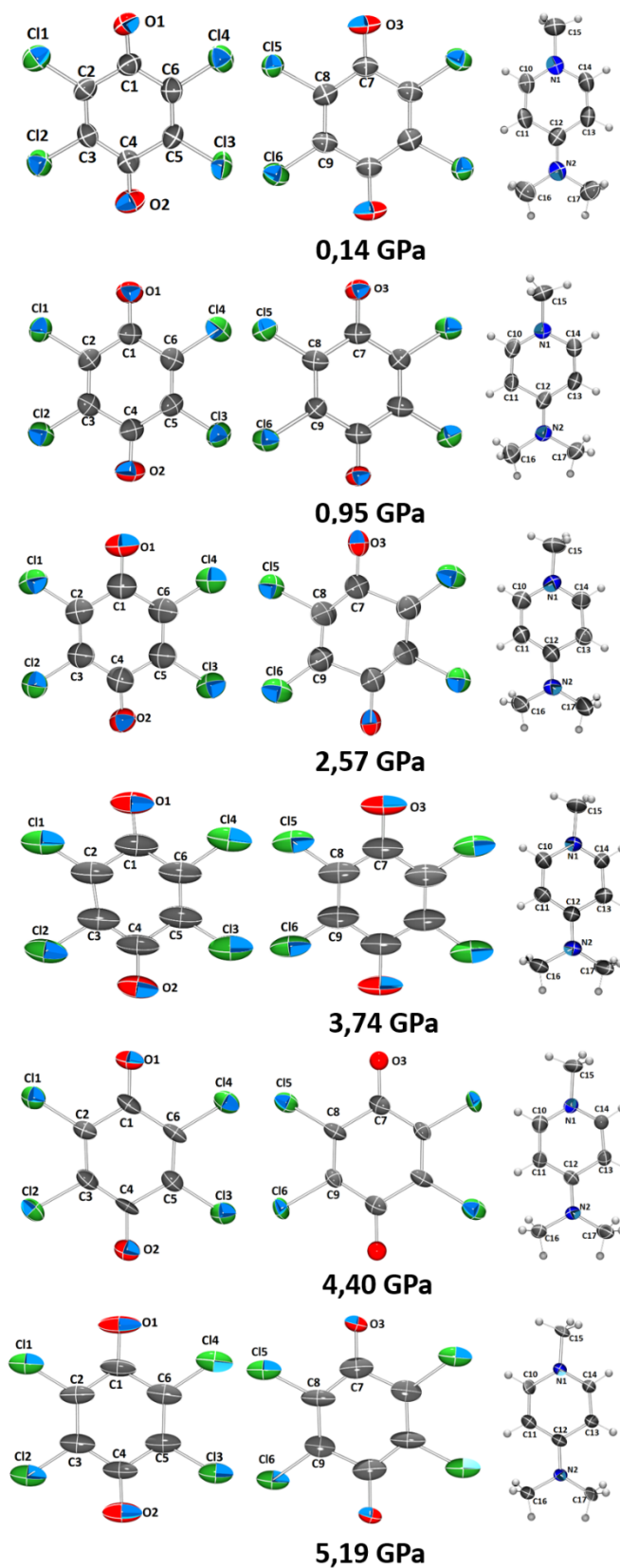


Slika D4. Prikaz elipsoida pomaka radikal-aniona  $\text{Br}_4\text{Q}^-$  (lijevo) i kationa  $\text{N-Me-3-Clpy}^+$  (desno) u spoju **4** (vjerojatnost nalaženja 50 %) pri različitim temperaturama, 90–293 K.



Slika D5. Prikaz elipsoida pomaka radikal-aniona DDQ<sup>-</sup> (lijevo) i kationa *N*-Me-4-CNpy<sup>+</sup> (desno) u spoju **1** (vjerojatnost nalaženja 50 %) pri visokom tlaku od 0,25–4,80 GPa.





Slika D6. Prikaz elipsoida pomaka radikal-aniona  $\text{Cl}_4\text{Q}^{\bullet-}$  (lijevo) i kationa  $4\text{-damp}^+$  (desno) u spoju **2** (vjerojatnost nalaženja 50 %) pri visokom tlaku od 0,14–5,19 GPa.

Tablica D7. Geometrijski parametri  $\pi$ -interakcija radikal-aniona  $\text{DDQ}^{\cdot-}$  pri različitim temperaturama od 90–370 K u spoju **1**.

$\pi \cdots \pi$	Udaljenost središta prstenova / Å	$\alpha$	$\beta$	Udaljenost ravnina prstenova / Å	Posmak / Å	Simetrijski operator
<b>90 K</b>						
C1→C6⋯C1→C6	3,5214(16)	0,00(10)	35,3	2,8731(9)	2,036	$-x, 1-y, -z$
C1→C6⋯C1→C6	3,9804(17)	0,00(10)	30,3	3,4352(9)	2,011	$1-x, 1-y, -z$
<b>100 K</b>						
C1→C6⋯C1→C6	3,5245(3)	0,04(2)	35,3	2,8764(2)	2,037	$-x, 1-y, -z$
C1→C6⋯C1→C6	3,9837(3)	0,04(2)	30,4	3,4369(2)	2,014	$1-x, 1-y, -z$
<b>120 K</b>						
C1→C6⋯C1→C6	3,5292(8)	0,03(6)	35,2	2,8826(6)	2,036	$-x, 1-y, -z$
C1→C6⋯C1→C6	3,9886(8)	0,03(6)	30,4	3,4385(6)	2,021	$1-x, 1-y, -z$
<b>150K</b>						
C1→C6⋯C1→C6	3,5349(8)	0,00(6)	35,2	2,8876(6)	2,039	$-x, 1-y, -z$
C1→C6⋯C1→C6	4,0005(8)	0,00(6)	30,5	3,4487(6)	2,027	$1-x, 1-y, -z$
<b>180K</b>						
C1→C6⋯C1→C6	3,5383(8)	0,00(6)	35,2	2,8916(6)	2,039	$-x, 1-y, -z$
C1→C6⋯C1→C6	4,0101(8)	0,00(6)	30,5	3,4571(6)	2,032	$1-x, 1-y, -z$
<b>210K</b>						
C1→C6⋯C1→C6	3,5461(8)	0,02(6)	35,1	2,9008(5)	2,040	$-x, 1-y, -z$
C1→C6⋯C1→C6	4,0207(8)	0,02(6)	30,6	3,4617(5)	2,045	$1-x, 1-y, -z$
<b>240K</b>						
C1→C6⋯C1→C6	3,5553(8)	0,00(6)	35,0	2,9113(6)	2,041	$-x, 1-y, -z$
C1→C6⋯C1→C6	4,0427(8)	0,00(6)	30,6	3,4798(6)	2,058	$1-x, 1-y, -z$
<b>270K</b>						
C1→C6⋯C1→C6	3,5573(7)	0,04(6)	35,0	2,9151(5)	2,039	$-x, 1-y, -z$
C1→C6⋯C1→C6	4,0464(7)	0,04(6)	30,7	3,4800(5)	2,065	$1-x, 1-y, -z$
<b>293K</b>						
C1→C6⋯C1→C6	3,5638(7)	0,00(5)	34,9	2,9235(5)	2,038	$-x, 1-y, -z$
C1→C6⋯C1→C6	4,0559(7)	0,00(5)	30,7	3,4873(5)	2,071	$1-x, 1-y, -z$
<b>310K</b>						
C1→C6⋯C1→C6	3,5798(12)	0,02(9)	34,8	2,9385(8)	2,045	$-x, 1-y, -z$
C1→C6⋯C1→C6	4,0738(12)	0,02(9)	30,7	3,5013(8)	2,082	$1-x, 1-y, -z$
<b>340K</b>						
C1→C6⋯C1→C6	3,5901(13)	0,00(10)	34,7	2,9533(8)	2,041	$-x, 1-y, -z$
C1→C6⋯C1→C6	4,0834(13)	0,00(10)	30,8	3,5088(8)	2,089	$1-x, 1-y, -z$
<b>370K</b>						
C1→C6⋯C1→C6	3,6047(15)	0,00(11)	34,5	2,9713(10)	2,041	$-x, 1-y, -z$
C1→C6⋯C1→C6	4,0906(16)	0,00(11)	30,9	3,5114(10)	2,098	$1-x, 1-y, -z$

Tablica D8. Geometrijski parametri  $\pi$ -interakcija radikal-aniona  $\text{Cl}_4\text{Q}^-$  i kationa  $\mathbf{4-damp}^+$  pri različitim temperaturama od 120–400 K u spoju **2**.

$\pi \cdots \pi$	Udaljenost središta prstenova / Å	$\alpha$	$\beta$	Udaljenost ravnina prstenova / Å	Posmak / Å	Simetrijski operator
<b>120 K</b>						
C1→C6···C1→C6	3,825(2)	0,00(19)	20,0	3,5951(17)	1,305	1-x, -y, -z
C1→C6···C7→C9 <sup>i</sup>	3,538(2)	6,54(19)	30,0	2,8414(17)	1,771	x, y, z
N1→C14···N1→C14	3,743(2)	0,00(19)	23,3	3,4377(16)	1,481	2-x, 2-y, 1-z
<b>150 K</b>						
C1→C6···C1→C6	3,837(3)	0,0(2)	20,1	3,6042(19)	1,316	1-x, -y, -z
C1→C6···C7→C9 <sup>i</sup>	3,546(3)	6,5(2)	30,1	2,8469(19)	1,780	x, y, z
N1→C14···N1→C14	3,750(3)	0,0(2)	23,3	3,4441(18)	1,483	2-x, 2-y, 1-z
<b>180 K</b>						
C1→C6···C1→C6	3,843(3)	0,0(2)	19,9	3,6137(18)	1,308	1-x, -y, -z
C1→C6···C7→C9 <sup>i</sup>	3,551(2)	6,5(2)	30,0	2,8569(18)	1,773	x, y, z
N1→C14···N1→C14	3,749(3)	0,0(2)	23,1	3,4487(18)	1,471	2-x, 2-y, 1-z
<b>210 K</b>						
C1→C6···C1→C6	3,848(3)	0,0(2)	19,7	3,623(2)	1,299	1-x, -y, -z
C1→C6···C7→C9 <sup>i</sup>	3,557(3)	6,5(2)	29,9	2,863(2)	1,771	x, y, z
N1→C14···N1→C14	3,756(3)	0,0(2)	23,1	3,456(2)	1,471	2-x, 2-y, 1-z
<b>240 K</b>						
C1→C6···C1→C6	3,854(4)	0,0(3)	19,6	3,632(3)	1,290	1-x, -y, -z
C1→C6···C7→C9 <sup>i</sup>	3,562(3)	6,7(3)	29,6	2,872(3)	1,762	x, y, z
N1→C14···N1→C14	3,763(4)	0,0(3)	23,0	3,466(3)	1,468	2-x, 2-y, 1-z
<b>270 K</b>						
C1→C6···C1→C6	3,8584(18)	0,00(15)	19,7	3,6327(13)	1,301	1-x, -y, -z
C1→C6···C7→C9 <sup>i</sup>	3,5698(18)	6,78(15)	29,6	2,8753(13)	1,763	x, y, z
N1→C14···N1→C14	3,7679(19)	0,00(15)	22,9	3,4707(13)	1,467	2-x, 2-y, 1-z
<b>293 K</b>						
C1→C6···C1→C6	3,865(2)	0,02(17)	19,7	3,6394(15)	1,301	1-x, -y, -z
C1→C6···C7→C9 <sup>i</sup>	3,576(2)	6,72(16)	29,6	2,8825(15)	1,766	x, y, z
N1→C14···N1→C14	3,775(2)	0,02(18)	22,7	3,4827(15)	1,457	2-x, 2-y, 1-z
<b>310 K</b>						
C1→C6···C1→C6	3,875(5)	0,0(4)	19,5	3,652(4)	1,295	1-x, -y, -z
C1→C6···C7→C9 <sup>i</sup>	3,581(5)	6,7(4)	29,7	2,883(4)	1,772	x, y, z
N1→C14···N1→C14	3,783(6)	0,0(5)	22,4	3,497(4)	1,441	2-x, 2-y, 1-z
<b>340 K</b>						
C1→C6···C1→C6	3,852(8)	0,0(7)	19,3	3,636(6)	1,274	1-x, -y, -z
C1→C6···C7→C9 <sup>i</sup>	3,593(8)	7,1(6)	29,5	2,885(6)	1,767	x, y, z
N1→C14···N1→C14	3,784(9)	0,0(7)	22,1	3,506(6)	1,424	2-x, 2-y, 1-z
<b>370 K</b>						
C1→C6···C1→C6	3,879(9)	0,0(7)	19,2	3,663(6)	1,275	1-x, -y, -z
C1→C6···C7→C9 <sup>i</sup>	3,584(8)	7,7(7)	29,2	2,867(6)	1,749	x, y, z
N1→C14···N1→C14	3,807(9)	0,0(7)	22,7	3,511(6)	1,472	2-x, 2-y, 1-z
<b>400 K</b>						
C1→C6···C1→C6	3,87(2)	0	18,8	3,659(14)	1,248	1-x, -y, -z
C1→C6···C7→C9 <sup>i</sup>	3,60(2)	6	30,2	2,917(14)	1,811	x, y, z
N1→C14···N1→C14	3,81(2)	0	22,4	3,523(13)	1,451	2-x, 2-y, 1-z

Simetrijski operator: (i) 1-x, 1-y, 1-z

Tablica D9. Geometrijski parametri  $\pi$ -interakcija radikal-aniona  $\text{Br}_4\text{Q}^{\bullet-}$  i kationa  $N$ -metilpiridinja pri različitim temperaturama od 100 – 370 K u spoju **3**.

$\pi \cdots \pi$	Udaljenost središta prstenova / Å	$\alpha$	$\beta$	Udaljenost ravnina prstenova / Å	Posmak / Å	Simetrijski operator
<b>100 K</b>						
C1→C3 <sup>i</sup> ...C1→C3 <sup>i</sup>	3,895(6)	0	32,49	3,2855(16)	2,092	$-x, 1-y, 1-z$
N1→C4 <sup>ii</sup> ...N1→C4 <sup>ii</sup>	3,895(6)	0	2,29	3,8919(17)	0,156	$x, 3/2-y, -1+z$
<b>120 K</b>						
C1→C3 <sup>i</sup> ...C1→C3 <sup>i</sup>	3,900(2)	0,00(18)	32,3	3,2951(16)	2,086	$x, y, -1+z$
N1→C4 <sup>ii</sup> ...N1→C4 <sup>ii</sup>	3,900(2)	0,00(18)	2,1	3,8972(15)	0,146	$x, y, -1+z$
<b>150K</b>						
C1→C3 <sup>i</sup> ...C1→C3 <sup>i</sup>	3,909(2)	0,03(19)	32,2	3,3073(17)	2,083	$x, y, -1+z$
N1→C4 <sup>ii</sup> ...N1→C4 <sup>ii</sup>	3,909(3)	0,0(2)	2,2	3,9058(18)	0,152	$x, y, -1+z$
<b>180K</b>						
C1→C3 <sup>i</sup> ...C1→C3 <sup>i</sup>	3,9194(17)	0,00(13)	32,1	3,3207(12)	2,082	$x, y, -1+z$
N1→C4 <sup>ii</sup> ...N1→C4 <sup>ii</sup>	3,9194(19)	0,02(16)	2,1	3,9168(13)	0,143	$x, y, -1+z$
<b>210K</b>						
C1→C3 <sup>i</sup> ...C1→C3 <sup>i</sup>	3,929(2)	0,00(16)	32,1	3,3290(14)	2,087	$x, y, -1+z$
N1→C4 <sup>ii</sup> ...N1→C4 <sup>ii</sup>	3,929(2)	0,02(19)	2,0	3,9265(16)	0,134	$x, y, -1+z$
<b>240K</b>						
C1→C3 <sup>i</sup> ...C1→C3 <sup>i</sup>	3,940(2)	0,00(17)	31,9	3,3438(15)	2,084	$x, y, -1+z$
N1→C4 <sup>ii</sup> ...N1→C4 <sup>ii</sup>	3,940(3)	0,0(2)	1,9	3,9378(18)	0,130	$x, y, -1+z$
<b>270K</b>						
C1→C3 <sup>i</sup> ...C1→C3 <sup>i</sup>	3,952(2)	0,00(16)	31,6	3,3674(14)	2,069	$x, y, -1+z$
N1→C4 <sup>ii</sup> ...N1→C4 <sup>ii</sup>	3,952(2)	0,0(2)	1,6	3,9504(17)	0,108	$x, y, -1+z$
<b>293K</b>						
C1→C3 <sup>i</sup> ...C1→C3 <sup>i</sup>	3,8411(10)	0	32,40	3,3720(15)	2,058	$x, y, -1+z$
N1→C4 <sup>ii</sup> ...N1→C4 <sup>ii</sup>	3,8411(10)	0	3,0	3,8359(9)	0,200	$x, y, -1+z$
<b>310K</b>						
C1→C3 <sup>i</sup> ...C1→C3 <sup>i</sup>	3,967(9)	0,0(7)	30,1	3,432(6)	1,991	$x, y, -1+z$
N1→C4 <sup>ii</sup> ...N1→C4 <sup>ii</sup>	3,968(12)	0	1,3	3,966(8)	0,089	$x, y, -1+z$
<b>340K</b>						
C1→C3 <sup>i</sup> ...C1→C3 <sup>i</sup>	3,982(9)	0,0(8)	30,6	3,429(7)	2,026	$x, y, -1+z$
N1→C4 <sup>ii</sup> ...N1→C4 <sup>ii</sup>	3,982(14)	0	1,2	3,981(10)	0,081	$x, y, -1+z$
<b>370K</b>						
C1→C3 <sup>i</sup> ...C1→C3 <sup>i</sup>	3,998(10)	0,0(8)	30,2	3,455(7)	2,012	$x, y, -1+z$
N1→C4 <sup>ii</sup> ...N1→C4 <sup>ii</sup>	3,997(14)	0	1,8	3,996(10)	0,123	$x, y, -1+z$

Simetrijski operatori: (i)  $-x, 1-y, -z$ ; (ii)  $x, 3/2-y, z$

Tablica D10. Geometrijski parametri  $\pi$ -interakcija između kationa *N*-metil-3-klor-piridinjia pri različitim temperaturama od 90–293 K u spoju **4**.

$\pi \cdots \pi$	Udaljenost središta prstenova / Å	$\alpha$	$\beta$	Udaljenost ravnina prstenova / Å	Posmak / Å	Simetrijski operator
<b>90 K</b>						
N1→C8⋯N1→C8	4,929(4)	0,0(3)	46,6	3,386(3)	3,582	2− <i>x</i> , 2− <i>y</i> , 1− <i>z</i>
<b>120 K</b>						
N1→C8⋯N1→C8	4,950(3)	0,0(2)	46,7	3,3915(19)	3,605	2− <i>x</i> , 2− <i>y</i> , 1− <i>z</i>
<b>150 K</b>						
N1→C8⋯N1→C8	4,961(2)	0,0(2)	46,8	3,3951(17)	3,617	2− <i>x</i> , 2− <i>y</i> , 1− <i>z</i>
<b>180 K</b>						
N1→C8⋯N1→C8	4,972(3)	0,0(2)	46,7	3,407(2)	3,621	2− <i>x</i> , 2− <i>y</i> , 1− <i>z</i>
<b>210 K</b>						
N1→C8⋯N1→C8	4,998(3)	0,0(2)	46,8	3,4214(18)	3,643	2− <i>x</i> , 2− <i>y</i> , 1− <i>z</i>
<b>240 K</b>						
N1→C8⋯N1→C8	5,012(3)	0,0(2)	46,9	3,4225(19)	3,661	2− <i>x</i> , 2− <i>y</i> , 1− <i>z</i>
<b>270 K</b>						
N1→C8⋯N1→C8	5,031(3)	0,0(2)	46,8	3,4439(19)	3,667	2− <i>x</i> , 2− <i>y</i> , 1− <i>z</i>
<b>293 K</b>						
N1→C8⋯N1→C8	5,048(4)	0,0(3)	46,7	3,463(3)	3,673	2− <i>x</i> , 2− <i>y</i> , 1− <i>z</i>

Tablica D11. Geometrijski parametri  $\pi$ -interakcija radikal-aniona **DDQ**<sup>−</sup> i kationa *N*-Me-4-**CNpy**<sup>+</sup> u rasponu visokog tlaka od 0,10 MPa do 6,00 GPa u spoju **1**.

$\pi \cdots \pi$	Udaljenost središta prstenova / Å	$\alpha$	$\beta$	Udaljenost ravnina prstenova / Å	Posmak / Å	Simetrijski operator
<b>0,10 MPa</b>						
C1→C6⋯C1→C6	3,553(3)	0,00(18)	34,7	2,9219(16)	2,022	− <i>x</i> , 1− <i>y</i> , − <i>z</i>
C1→C6⋯C1→C6	4,051(3)	0,00(18)	30,6	3,4877(16)	2,061	1− <i>x</i> , 1− <i>y</i> , − <i>z</i>
<b>0,25 GPa</b>						
C1→C6⋯C1→C6	3,548(3)	0,02(19)	34,8	2,9136(17)	2,025	− <i>x</i> , 1− <i>y</i> , − <i>z</i>
C1→C6⋯C1→C6	4,023(3)	0,02(19)	30,6	3,4611(17)	2,051	1− <i>x</i> , 1− <i>y</i> , − <i>z</i>
<b>0,49 GPa</b>						
C1→C6⋯C1→C6	3,534(3)	0,00(18)	35,0	2,8931(16)	2,030	− <i>x</i> , 1− <i>y</i> , − <i>z</i>
C1→C6⋯C1→C6	3,968(3)	0,00(18)	30,6	3,4149(16)	2,019	1− <i>x</i> , 1− <i>y</i> , − <i>z</i>
<b>0,86 GPa</b>						
C1→C6⋯C1→C6	3,514(3)	0,0(2)	35,3	2,8675(18)	2,031	− <i>x</i> , 1− <i>y</i> , − <i>z</i>
C1→C6⋯C1→C6	3,882(3)	0,0(2)	30,5	3,3463(18)	1,968	1− <i>x</i> , 1− <i>y</i> , − <i>z</i>
N3→C13⋯C1→C6	5,978(4)	56,0(3)	30,8	2,9592(19)	–	<i>x</i> , 1+ <i>y</i> , <i>z</i>
<b>1,42 GPa</b>						
C1→C6⋯C1→C6	3,486(3)	0,00(18)	35,3	2,8460(16)	2,013	− <i>x</i> , 1− <i>y</i> , − <i>z</i>
C1→C6⋯C1→C6	3,792(3)	0,00(18)	30,4	3,2711(16)	1,918	1− <i>x</i> , 1− <i>y</i> , − <i>z</i>
C1→C6⋯N3→C13	5,980(2)	63,0(2)	59,0	1,629(3)	–	−1/2+ <i>x</i> , 3/2− <i>y</i> , −1/2+ <i>z</i>
N3→C13⋯C1→C6	5,922(3)	56,2(2)	30,9	2,8889(17)	–	<i>x</i> , 1+ <i>y</i> , <i>z</i>

Tablica D11. Nastavak

$\pi \cdots \pi$	Udaljenost središta prstenova / Å	$\alpha$	$\beta$	Udaljenost ravnina prstenova / Å	Posmak / Å	Simetrijski operator
<b>1,85 GPa</b>						
C1→C6⋯C1→C6	3,471(3)	0,02(17)	35,3	2,8313(15)	2,008	$-x, 1-y, -z$
C1→C6⋯C1→C6	3,743(2)	0,02(17)	30,5	3,2249(15)	1,900	$1-x, 1-y, -z$
C1→C6⋯N3→C13	5,951(2)	62,6(2)	59,4	1,643(2)	–	$-1/2+x, 3/2-y, -1/2+z$
N3→C13⋯C1→C6	5,880(3)	56,0(2)	31,0	2,8310(15)	–	$x, 1+y, z$
<b>2,55 GPa</b>						
C1→C6⋯C1→C6	3,514(5)	0,0(4)	32,6	2,962(3)	1,891	$-x, 1-y, -z$
C1→C6⋯C1→C6	3,473(5)	0,0(4)	30,4	2,996(3)	1,757	$1-x, 1-y, -z$
C1→C6⋯N3→C13	5,953(5)	62,5(4)	58,6	1,801(5)	–	$-1/2+x, 3/2-y, -1/2+z$
N3→C13⋯C1→C6	5,833(6)	56,2(4)	30,1	2,689(3)	–	$x, 1+y, z$
<b>3,09 GPa</b>						
C1→C6⋯C1→C6	3,552(3)	0,0(2)	31,1	3,0426(17)	1,833	$-x, 1-y, -z$
C1→C6⋯C1→C6	3,310(3)	0,0(2)	31,0	2,8376(17)	1,704	$1-x, 1-y, -z$
C1→C6⋯N3→C13	5,936(3)	62,0(3)	58,9	1,882(3)	–	$-1/2+x, 3/2-y, -1/2+z$
N3→C13⋯C1→C6	5,753(4)	56,3(3)	29,9	2,5261(19)	–	$x, 1+y, z$
<b>3,95 GPa</b>						
C1→C6⋯C1→C6	3,525(3)	0,00(18)	31,2	3,0162(16)	1,824	$-x, 1-y, -z$
C1→C6⋯C1→C6	3,285(3)	0,00(18)	30,9	2,8192(16)	1,686	$1-x, 1-y, -z$
C1→C6⋯N3→C13	5,915(2)	61,6(2)	59,3	1,877(3)	–	$-1/2+x, 3/2-y, -1/2+z$
N3→C13⋯C1→C6	5,719(3)	56,5(2)	30,0	2,4725(17)	–	$x, 1+y, z$
<b>4,80 GPa</b>						
C1→C6⋯C1→C6	3,475(8)	0,0(5)	31,9	2,951(4)	1,835	$-x, 1-y, -z$
C1→C6⋯C1→C6	3,262(8)	0,0(5)	30,9	2,800(4)	1,674	$1-x, 1-y, -z$
C1→C6⋯N3→C13	5,863(7)	60,2(7)	59,6	1,979(8)	–	$-1/2+x, 3/2-y, -1/2+z$
N3→C13⋯C1→C6	5,642(10)	56,2(7)	29,3	2,416(5)	–	$x, 1+y, z$
<b>5,48 GPa</b>						
C1→C6⋯C1→C6	3,462(8)	0,0(6)	31,6	2,948(5)	1,815	$-x, 1-y, -z$
C1→C6⋯C1→C6	3,235(8)	0,0(6)	31,2	2,768(5)	1,674	$1-x, 1-y, -z$
N3→C13⋯C1→C6	5,617(11)	55,7(8)	29,8	2,387(6)	–	$x, 1+y, z$
<b>6,00 GPa</b>						
C1→C6⋯C1→C6	3,436(9)	0,0(6)	31,5	2,929(5)	1,796	$-x, 1-y, -z$
C1→C6⋯C1→C6	3,209(9)	0,0(6)	30,8	2,756(5)	1,643	$1-x, 1-y, -z$
N3→C13⋯C1→C6	5,571(12)	56,1(8)	29,0	2,315(6)	–	$x, 1+y, z$

Tablica D12. Geometrijski parametri  $\pi$ -interakcija radikal-aniona **Cl<sub>4</sub>Q<sup>-</sup>** i kationa **4-damp<sup>+</sup>** u rasponu visokog tlaka od 0,10 MPa do 5,19 GPa u spoju **2**.

$\pi \cdots \pi$	Udaljenost središta prstenova / Å	$\alpha$	$\beta$	Udaljenost ravnina prstenova / Å	Posmak / Å	Simetrijski operator
<b>0,10 MPa</b>						
C1→C6⋯C1→C6	3,865(2)	0,02(17)	19,7	3,6394(15)	1,301	1-x, -y, -z
C1→C6⋯C7→C9 <sup>i</sup>	3,576(2)	6,72(16)	29,6	2,8825(15)	1,766	x, y, z
N1→C14⋯N1→C14	3,775(2)	0,02(18)	22,7	3,4827(15)	1,457	2-x, 2-y, 1-z
<b>0,14 GPa</b>						
C1→C6⋯C1→C6	3,846(6)	0,0(4)	19,9	3,618(4)	1,307	-x, 1-y, -z
C1→C6⋯C7→C9 <sup>i</sup>	3,570(6)	6,8(4)	36,2	3,108(3)	2,108	x, y, z
N1→C14⋯N1→C14	3,701(6)	0,0(7)	23,6	3,391(6)	1,482	1-x, 1-y, 1-z
<b>0,95 GPa</b>						
C1→C6⋯C1→C6	3,694(4)	0,0(3)	19,1	3,491(3)	1,207	-x, 1-y, -z
C1→C6⋯C7→C9 <sup>i</sup>	3,503(4)	5,8(3)	35,9	3,030(3)	2,052	x, y, z
N1→C14⋯N1→C14	3,710(5)	0,0(5)	24,4	3,379(4)	1,533	1-x, 1-y, 1-z
<b>1,68 GPa</b>						
C1→C6⋯C1→C6	3,590(7)	0,0(5)	18,2	3,409(4)	1,123	-x, 1-y, -z
C1→C6⋯C7→C9 <sup>i</sup>	3,453(7)	5,6(5)	36,0	2,975(4)	2,028	x, y, z
N1→C14⋯N1→C14	3,680(8)	0,0(8)	25,3	3,327(7)	1,572	1-x, 1-y, 1-z
<b>2,57 GPa</b>						
C1→C6⋯C1→C6	3,515(9)	0,0(7)	22,5	3,247(7)	1,347	-x, -1-y, -z
C1→C6⋯C7→C9 <sup>i</sup>	3,395(8)	3,8(8)	35,0	2,904(6)	1,947	x, y, z
<b>3,74 GPa</b>						
C1→C6⋯C1→C6	3,462(10)	0,0(8)	23,1	3,186(7)	1,356	-x, -1-y, -z
C1→C6⋯C7→C9 <sup>i</sup>	3,366(8)	3,8(8)	35,0	2,876(7)	1,931	x, y, z
N1→C14⋯N1→C14	3,474(16)	0	20,9	3,246(12)	1,237	-1-x, -y, -1-z
<b>4,40 GPa</b>						
C1→C6⋯C1→C6	3,394(7)	0,0(5)	22,8	3,128(5)	1,317	-x, -1-y, -z
C1→C6⋯C7→C9 <sup>i</sup>	3,341(6)	3,9(5)	35,1	2,857(5)	1,921	x, y, z
N1→C14⋯N1→C14	3,390(9)	0,0(8)	20,5	3,176(7)	1,186	-1-x, -y, -1-z
<b>5,19 GPa</b>						
C1→C6⋯C1→C6	3,329(6)	0,0(5)	21,6	3,096(4)	1,224	-x, -1-y, -z
C1→C6⋯C7→C9 <sup>i</sup>	3,324(6)	4,4(5)	35,6	2,842(5)	1,935	x, y, z
N1→C14⋯N1→C14	3,396(9)	0,0(8)	19,6	3,200(7)	1,139	-1-x, -y, -1-z

Simetrijski operator: (i) 1-x, 1-y, 1-z

Tablica D13. Kristalografski podaci i podaci utočnjavanja elektronske gustoće za spojeve 1 i 4.

Spoj	1	4
Formula	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> Br <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> I <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
$Mr / \text{g mol}^{-1}$	346,13	934,61
Dimenzije kristala / mm	0,558 x 0,183 x 0,115	0,24 x 0,08 x 0,05
Prostorna grupa	$P 2_1/n$	$P 2_1/c$
$a / \text{Å}$	6,75290(8)	6,6217
$b / \text{Å}$	10,06907(9)	11,07500(10)
$c / \text{Å}$	20,45854(19)	17,46680(10)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	94,7610(9)	97,7670(10)
$\gamma / ^\circ$	90	90
$Z$	4	2
$V / \text{Å}^3$	1386,29(2)	1269,24(14)
$D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,659	2,445
$\mu / \text{mm}^{-1}$	0,054	9,003
Raspon kuteva $\theta / ^\circ$	4,27 – 45,02	1,00 – 45,29
$T / \text{K}$	100(5)	100(2)
Zračenje	0,71073 (MoK $\alpha$ )	0,71073 (MoK $\alpha$ )
Difraktometar	Xcalibur 3	Rigaku Oxford Diffraction Synergy S
Raspon $h, k, l$	$-13 < h < 13;$ $-19 < k < 19;$ $-39 < l < 40$	$-13 < h < 13;$ $-22 < k < 22;$ $-34 < l < 34$
Broj izmjerenih refleksa	59567	340296
Broj neovisnih refleksa	11255	10611
Broj opaženih refleksa, $I > 2\sigma(I)$	11255	10611
Apsorpcijska korekcija	analitička	analitička
$T_{\text{min}}; T_{\text{max}}$	0,9820; 0,9950	–
$R_{\text{int}}$	0,0189	0,01606
<i>Sferno utočnjavanje</i>		
Težinska shema	$w = 1 / [\sigma^2 (F_o^2) + (0,0775P)^2 + 0,4476P]$	$w = 1 / [\sigma^2 (F_o^2) + (0,0775P)^2 + 0,4476P]$
	gdje je $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	gdje je $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
$R(F)$	0,0311	0,0173
$R_w(F^2)$	0,1059	0,0448
Goodness of fit, $S$	0,861	1,036
Tretiranje atoma H	slobodno utočnjeni, izotropni	slobodno utočnjeni, izotropni
Broj parametara	208	136
Broj ograničenja	0	0
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{rms}}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0,915; -0,304; 0,073	1,433; -0,933; 0,101



Tablica D13. Nastavak

Spoj	1	4
<i>Multipolarno utočnjavanje</i>		
Težinska shema	$w = 1 / [6\sigma^2(F_o^2)]$	$w = 1 / [6\sigma^2(F_o^2)]$
$R (F)$	0,0298	0,0197
$R_w (F^2)$	0,0285	0,0274
<i>Goodness of fit, S</i>	1,518	0,920
Tretiranje atoma H	s geometrijskim ograničenjima; anizotropni	fiksirani; izotropni
Broj parametara	709	564
Broj ograničenja	477	49
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}, \Delta\rho_{\text{rms}}$ ( $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ )	0,366; -0,369; 0,064	0,660; -0,765; 0,100

Tablica D14. Kristalografski podaci i podaci utočnjavanja elektronske gustoće za spojeve **2** i **3**.

Spoj	<b>2</b>	<b>3</b>
Formula	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>
<i>Mr</i> / g mol <sup>-1</sup>	1011,99	517,79
Dimenzije kristala / mm	0,18 x 0,07 x 0,06	0,15 x 0,08 x 0,08
Prostorna grupa	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pnma</i>
<i>a</i> / Å	9,8333(5)	18,6673(3)
<i>b</i> / Å	10,3695(4)	18,6898(3)
<i>c</i> / Å	11,9022(6)	3,89990(10)
$\alpha$ / °	115,034(5)	90
$\beta$ / °	94,777(4)	90
$\gamma$ / °	111,825(5)	90
<i>Z</i>	1	4
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	978,14(9)	1360,63(5)
<i>D</i> <sub>calc</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1,718	2,528
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	8,227	14,424
Raspon kuteva $\Theta$ / °	4,28 – 76,33	6,70 – 76,10
<i>T</i> / K	293(2)	120(2)
Zračenje	1,54179 (CuK $\alpha$ )	1,54179 (CuK $\alpha$ )
Difraktometar	Xcalibur Nova	Xcalibur Nova
Raspon <i>h, k, l</i>	-12 < <i>h</i> < 11; -9 < <i>k</i> < 12; -14 < <i>l</i> < 14	-22 < <i>h</i> < 22; -23 < <i>k</i> < 21; -2 < <i>l</i> < 4
Broj izmjerenih refleksa	8505	3030
Broj neovisnih refleksa	3995	1317
Broj opaženih refleksa, <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	3632	1220
Apsorpcijska korekcija	Multi-scan	Multi-scan
<i>T</i> <sub>min</sub> ; <i>T</i> <sub>max</sub>	0,16904; 1,0000	0,2274; 1,0000
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,023	0,0255
<i>Sferno utočnjavanje</i>		
Težinska shema	$w = 1 / [\sigma^2 (F_o^2) + (0,0775P)^2 + 0,4476P]$ gdje je $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$	$w = 1 / [\sigma^2 (F_o^2) + (0,0775P)^2 + 0,4476P]$ gdje je $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
<i>R</i> ( <i>F</i> )	0,0520	0,0430
<i>R</i> <sub>w</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,0898	0,0460
<i>Goodness of fit, S</i>	5,256	2,891
Tretiranje atoma H	slobodno utočnjeni, izotropni	slobodno utočnjeni, izotropni

Tablica D14. Nastavak

Spoj	2	3
Broj parametara	292	113
Broj ograničenja	0	0
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}, \Delta\rho_{\text{rms}}$ ( $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ )	0,570; -0,421; 0,105	0,870; -0,738; 0,133
<i>Multipolarno utočnjavanje</i>		
Težinska shema	$w = 1 / [6\sigma^2(F_o^2)]$	$w = 1 / [6\sigma^2(F_o^2)]$
$R(F)$	0,0465	0,0402
$R_w(F^2)$	0,0869	0,0429
Goodness of fit, $S$	4,932	2,639
Tretiranje atoma H	s geometrijskim ograničenjima; anizotropni	fiksirani; izotropni
Broj parametara	208	254
Broj ograničenja	0	0
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}, \Delta\rho_{\text{rms}}$ ( $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ )	0,582; -0,414; 0,104	0,792; -0,791; 0,132

Tablica D15. Ukupna elektronska gustoća  $\rho_{\text{tot}}$  i laplasijan  $\nabla^2\rho$  međumolekulskih kontakata koji nisu interakcije radikal-aniona  $\text{Cl}_4\text{Q}^{\bullet-}$ .

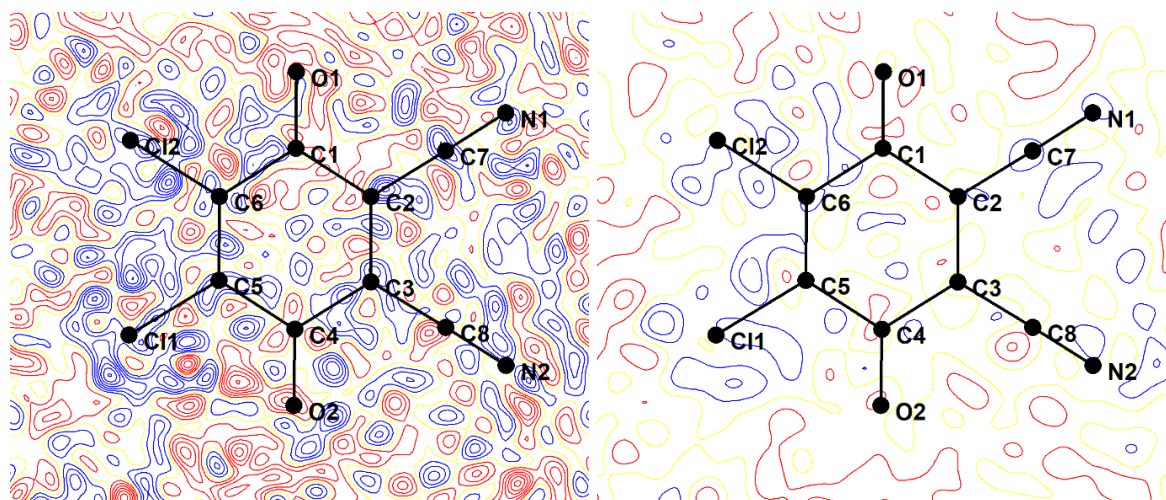
A...B	$\rho_{\text{tot}} /$ $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	Laplasijan / $\text{e}\text{\AA}^{-5}$	Tip kritične točke	Sim.
O1...H16A	0,024	0,48	(3,-1)	(i)
Cl4...C16	0,030	0,32	(3,-1)	(i)
Cl6...H10	0,035	0,38	(3,-1)	(i)
Cl6...H11	0,059	0,58	(3,-1)	(i)
C16...Cl4	0,030	0,32	(3,-1)	(i)
Cl4...H11	0,014	0,10	(3,+1)	(i)
C1...C16	0,021	0,29	(3,+1)	(i)
Cl6...N1	0,035	0,41	(3,+1)	(i)
Cl6...C1	0,021	0,29	(3,+1)	(i)

Simetrijski operator na B: (i)  $-x+1, -y+1, -z+1$

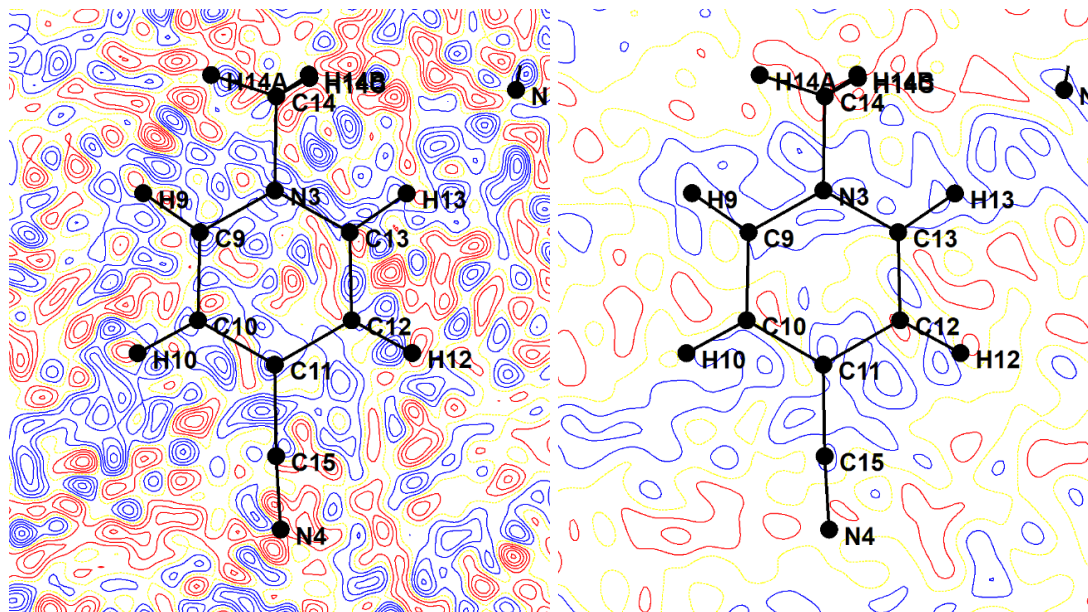
Tablica D16. Ukupna elektronska gustoća  $\rho_{\text{tot}}$  i laplasijan  $\nabla^2\rho$  međumolekulskih kontakata koji nisu interakcije radikal-aniona **Br<sub>4</sub>Q<sup>•-</sup>**.

A...B	$\rho_{\text{tot}} /$ e Å <sup>-3</sup>	Laplasijan / e Å <sup>-5</sup>	Tip kritične točke	Sim.
H4...O1	0,04825	0,692	(3,-1)	(i)
C7...Br1	0,02620	0,252	(3,-1)	(i)
C4...C5	0,01511	0,148	(3,-1)	(i)
C7...C7	0,0126	0,188	(3,-1)	(i)
N1...O1	0,02047	0,324	(3,+1)	(i)
H7A...Br1	0,0004	0,162	(3,+3)	(i)
Br2...H4	0,04613	0,524	(3,-1)	(ii)
N1...C3	0,03406	0,502	(3,+1)	(ii)
C1...H4	0,01922	0,360	(3,+1)	(ii)
C3...C7	0,0205	0,324	(3,+1)	(ii)
H4...C3	0,0168	0,214	(3,+1)	(iii)

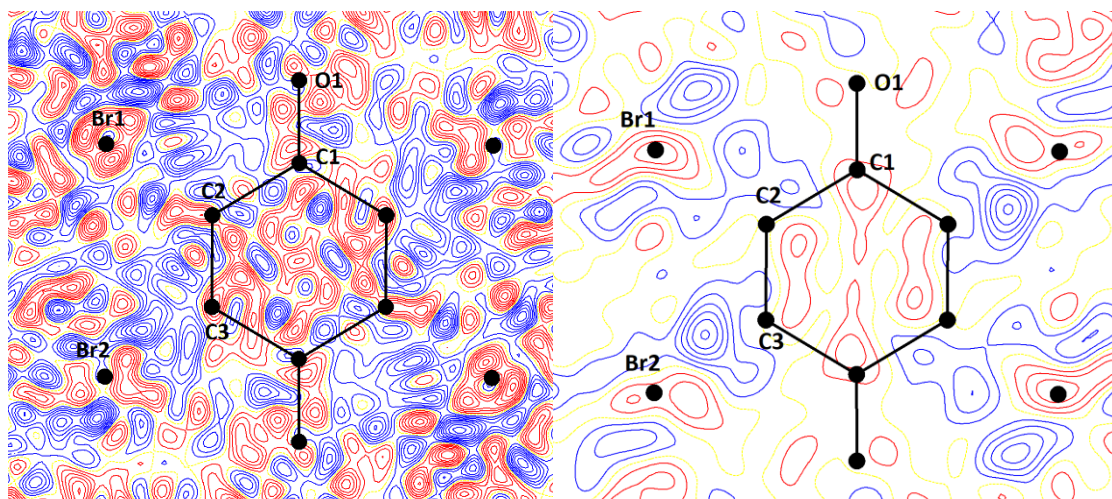
Simetrijski operator na B: (i)  $x, y, z-1$ ; (ii)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (iii)  $-x+1, -y+1, -z+2$



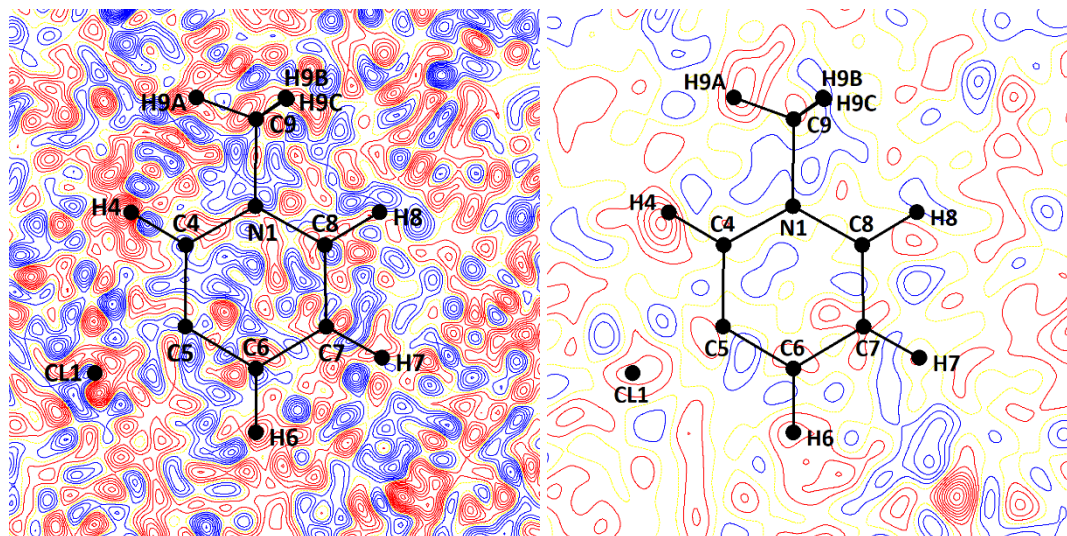
Slika D7. Mape rezidualne gustoće u ravni radikal-aniona **DDQ<sup>•-</sup>** u spoju **1** prikazane sa svim refleksima (lijevo) i s refleksima pri niskim kutevima (desno;  $s < 0,7 \text{ \AA}^{-1}$ ), nakon multipolarnog utočnjavanja. Pozitivna gustoća prikazana je plavim linijama, negativna crvenim linijama, i žute točkaste linije predstavljaju područja gdje je gustoća jednaka nuli. Konture predstavljaju elektronsku gustoću od  $0,05 \text{ e \AA}^{-3}$ .



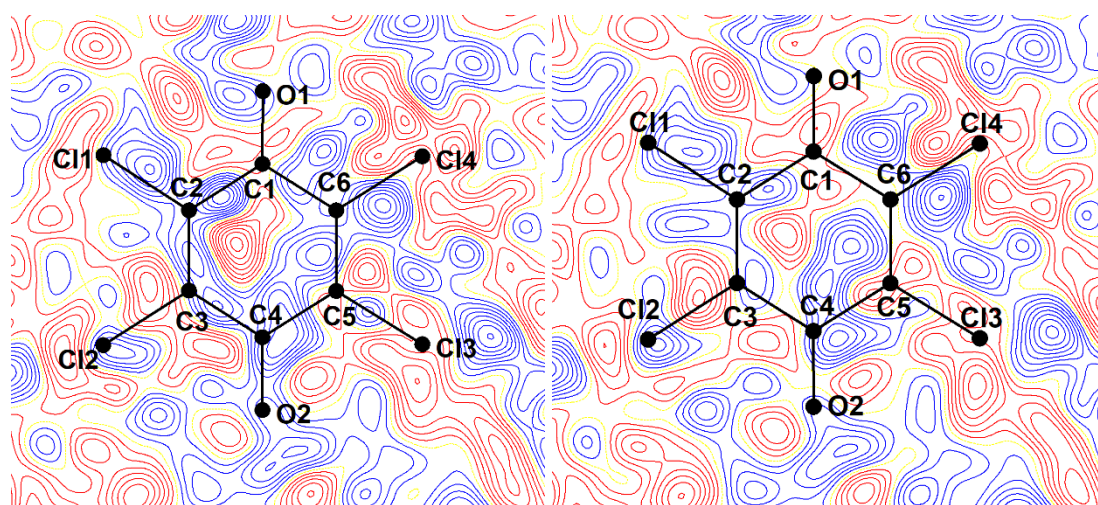
Slika D8. Mape rezidualne gustoće u ravnini kationa *N*-Me-4-CNpy<sup>+</sup> u spoju **1** prikazane sa svim refleksima (lijevo) i s refleksima pri niskim kutevima (desno;  $s < 0,7 \text{ \AA}^{-1}$ ), nakon multipolarnog utočnjavanja. Pozitivna gustoća prikazana je plavim linijama, negativna crvenim linijama, i žute točkaste linije predstavljaju područja gdje je gustoća jednaka nuli. Konture predstavljaju elektronsku gustoću od  $0,05 \text{ e \AA}^{-3}$ .



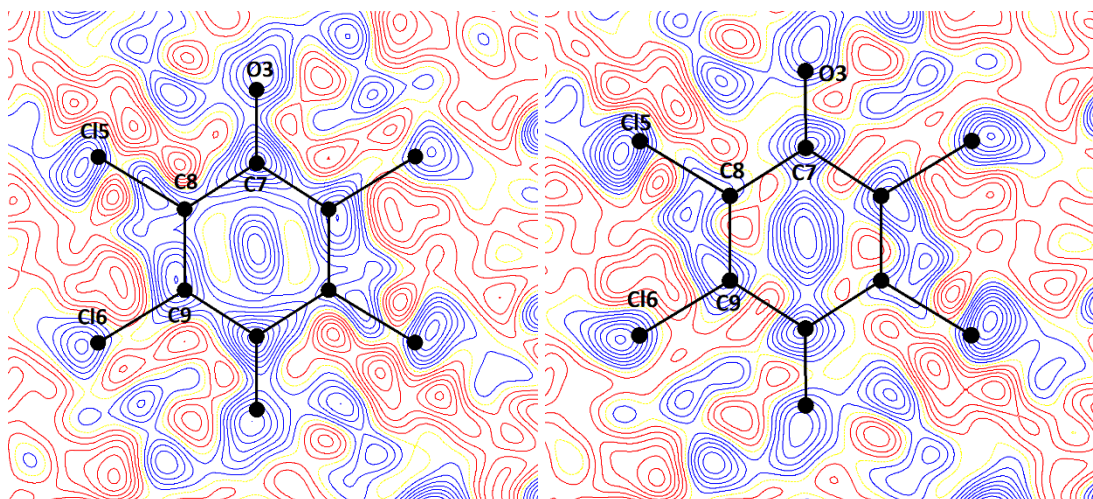
Slika D9. Mape rezidualne gustoće u ravnini **Br**<sub>4</sub>**Q** u spoju **4** prikazane sa svim refleksima (lijevo) i s refleksima pri niskim kutevima (desno;  $s < 0,7 \text{ \AA}^{-1}$ ), nakon multipolarnog utočnjavanja. Pozitivna gustoća prikazana je plavim linijama, negativna crvenim linijama, i žute točkaste linije predstavljaju područja gdje je gustoća jednaka nuli. Konture predstavljaju elektronsku gustoću od  $0,05 \text{ e \AA}^{-3}$ .



Slika D10. Mape rezidualne gustoće u ravnini *N*-Me-3-Clpy u spoju **4** prikazane sa svim refleksima (lijevo) i s refleksima pri niskim kutevima (desno;  $s < 0,7 \text{ \AA}^{-1}$ ), nakon multipolarnog utočnjavanja. Pozitivna gustoća prikazana je plavim linijama, negativna crvenim linijama, i žute točkaste linije predstavljaju područja gdje je gustoća jednaka nuli. Konture predstavljaju elektronsku gustoću od  $0,05 e \text{ \AA}^{-3}$ .

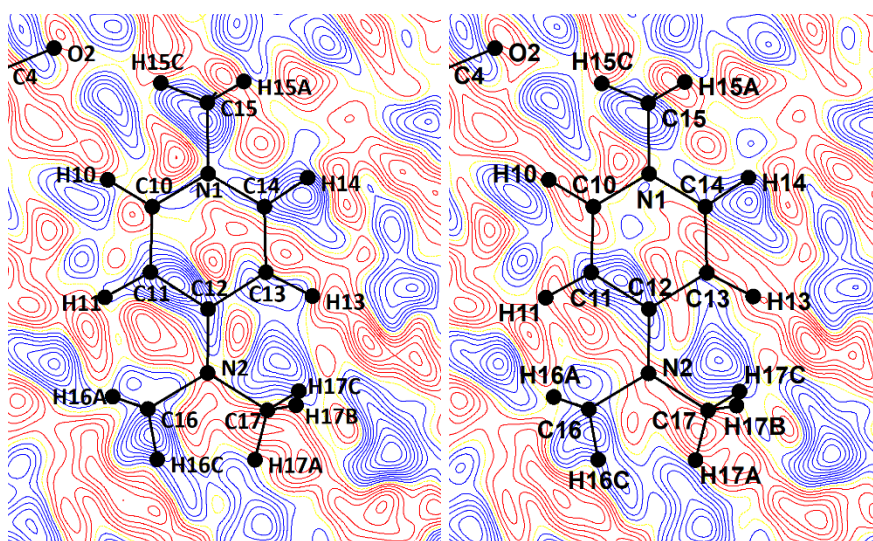


(a)

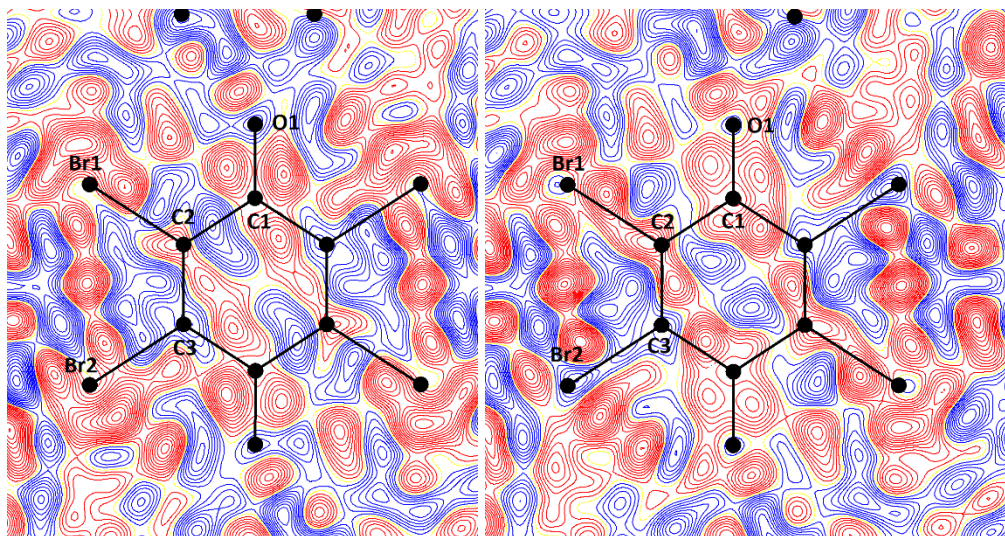


(b)

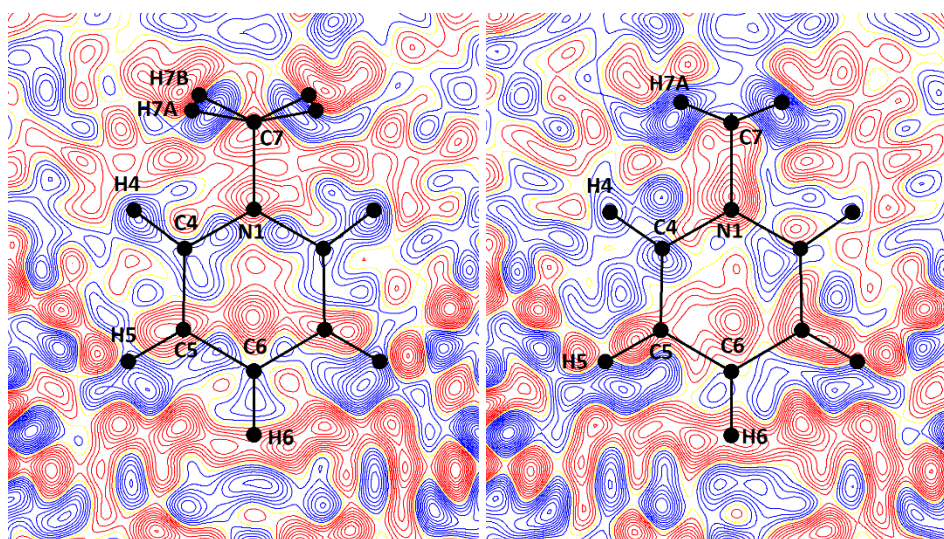
Slika D11. Mape rezidualne gustoće u ravni radikal-aniona  $\text{Cl}_4\text{Q}^{\bullet-}$  u: (a) kinonu 1 i (b) kinonu 2 u spoju 2 nakon sfernog utočnjavanja (lijevo) i nakon utočnjavanja metodom prenošenja multipola (desno). Pozitivna gustoća prikazana je plavim linijama, negativna crvenim linijama, i žute točkaste linije predstavljaju područja gdje je gustoća jednaka nuli. Konture predstavljaju elektronsku gustoću od  $0,05 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ .



Slika D12. Mape rezidualne gustoće u ravni kationa  $4\text{-damp}^+$  u spoju 2 nakon sfernog utočnjavanja (lijevo) i nakon utočnjavanja metodom prenošenja multipola (desno). Pozitivna gustoća prikazana je plavim linijama, negativna crvenim linijama, i žute točkaste linije predstavljaju područja gdje je gustoća jednaka nuli. Konture predstavljaju elektronsku gustoću od  $0,05 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ .



Slika D13. Mape rezidualne gustoće u ravnini radikal-aniona  $\text{Br}_4\text{Q}^-$  u spoju **3** nakon sfernog utočnjavanja (lijevo) i nakon utočnjavanja metodom prenošenja multipola (desno). Pozitivna gustoća prikazana je plavim linijama, negativna crvenim linijama, i žute točkaste linije predstavljaju područja gdje je gustoća jednaka nuli. Konture predstavljaju elektronsku gustoću od  $0,05 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ .



Slika D14. Mape rezidualne gustoće u ravnini kationa  $\text{N-Mepy}^+$  u spoju **3** nakon sfernog utočnjavanja (lijevo) i nakon utočnjavanja metodom prenošenja multipola (desno). Pozitivna gustoća prikazana je plavim linijama, negativna crvenim linijama, i žute točkaste linije predstavljaju područja gdje je gustoća jednaka nuli. Konture predstavljaju elektronsku gustoću od  $0,05 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ .



## § 9. ŽIVOTOPIS

### Osobne informacije

Milašinović Valentina

Institut Ruđer Bošković (IRB), Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb

valentina.milasinovic@irb.hr

Datum rođenja 26/03/1992

### Radno iskustvo

- prosinac 2016. – danas      Asistentica, doktorandica, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb Zagreb (Hrvatska), Zavod za fizičku kemiju, Laboratorij za kemijsku i biološku kristalografiju
- Suradnica na HRZZ-projektu (2014.-2019.), Novi metal-organski sustavi s oksalatnim i kinoidnim ligandima s podešenim svojstvima pogodnim za primjenu
  - Suradnica na HRZZ-projektu (2019.-2023.), Multicentrične kovalentne veze i  $\pi$ -interakcije određuju fizička svojstva kristala organskih radikala

### Obrazovanje

- listopad 2017. – danas      Poslijediplomski sveučilišni studij Kemija  
Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu  
Smjer: Anorganska i strukturna kemija
- rujan 2014. – srpanj 2016.      Magistra primijenjene kemije  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb (Hrvatska)  
Tema diplomskog rada: Određivanje kvantnih iskorištenja fotokemijskih transformacija 2-, 3- i 4-2[(2-vinilfenil)etenil] piridina  
Voditelj rada: Izv. prof. dr. sc. Irena Škorić
- listopad 2011. – srpanj 2014.      Sveučilišna prvostupnica primijenjene kemije

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19,  
10000 Zagreb (Hrvatska)

Tema završnog rada: Određivanje konstante razdjeljenja  
oktanol/voda za veterinarske farmaceutike

Voditelj rada: Izv. prof. dr. sc. Danijela Ašperger

2007. – 2011.

Opća gimnazija, Srednja škola Novska (Hrvatska)

### Sudjelovanje u nastavi

2017. – 2018.

Asistentica u praktikumu

Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu,  
Zagreb (Hrvatska); Praktikum opće kemije

### Publikacije

V. Milašinović, K. Molčanov, A. Krawczuk, N. E. Bogdanov, B. A. Zakharov, E. V. Boldyreva, C. Jelsch, B. Kojić-Prodić, Charge density studies of multicentre two-electronbonding of an anion radical at non-ambient temperature and pressure, *IUCrJ* **8** (2021), DOI:10.1107/S2052252521005273.

V. Milašinović, M. Jurić, K. Molčanov, Nitrochloranilic acid: a novel asymmetrically substituted quinoid bridging ligand for design of coordination polymers, *CrystEngComm*. **23** (2021), 2304-2315.

V. Milašinović, A. Krawczuk, K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, Two-Electron Multicenter Bonding ('Pancake Bonding') in Dimers of 5,6-Dichloro-2,3-dicyanosemiquinone (DDQ) Radical Anions, *Cryst. Growth Des.* **20** (8) (2020), 5435-5443.

D. Vuk, I. Škorić, V. Milašinović, K. Molčanov, Ž. Marinić, A simple and easy to perform synthetic route to functionalized thienyl bicyclo[3.2.1]octadienes, *Beilstein journal of organic chemistry*. **16** (2020), 1092-1099.

N. E. Bogdanov, V. Milašinović, B. A. Zakharov, E. V Boldyreva, K. Molčanov, Pancake-bonding of semiquinone radicals under variable temperature and pressure conditions, *Acta Crystallogr. Sect. B*. **76** (2020) 285–291.

K. Molčanov, V. Milašinović, B. Kojić-Prodić, Contribution of Diffearomat Crystal Packing Forces in  $\pi$ -Stacking: From Noncovalent to Covalent Multicentric Bonding, *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 5967–5980.

K. Molčanov, V. Milašinović, N. Ivić, V. Stilinović, D. Kolarić, B. Kojić-Prodić, Influence of organic cations on the stacking of semiquinone radical anions, *CrystEngComm*. **21** (45) (2019) 6920-6928.

V. Milašinović, K. Molčanov, Nitranilic acid as a basis for construction of coordination polymers: from discrete monomers to 3D networks, *CrystEngComm*. **21** (2019) 2962-2969.

I. Šagud, V. Milašinović, K. Molčanov, Ž. Marinić, I. Škorić, Synthesis, spectroscopic characterization and photophysical investigations of new di-(2/3)-pyridine-stilbenes; isomerism, nitrogen position influence and solvent effects, *Journal of molecular structure*, **1171** (2018), 117-126.

V. Milašinović, K. Molčanov, Alkali salts of nitranilic and cyanochloranilic acids, *Croatica chemica acta*, **91** (2018), 2; 177-186.

### Priopćenja na znanstvenim skupovima

1. Simpozij studenata doktorskih studija PMF-a, Zagreb, Hrvatska, 22.2.2019., s posterskim izlaganjem: *Nitrokloranilat – novi heterosubstituirani 2, 5-dihidroksikinonski ligand s velikim potencijalom za dizajn koordinacijskih polimera*, autori: V. Milašinović i K. Molčanov.
2. 26. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera (26HSKIKI), Šibenik, Hrvatska, 9-12.04.2019., s usmenim izlaganjem: *3-Nitro-6-chloro-2, 5-dihydroxyquinone (nitrochloranilic acid) – a novel quinoid compound with a great potential for design of coordination polymers*, autori: V. Milašinović i K. Molčanov.
3. 14th Chemistry Conference for Young Scientists, Blankenberge, Belgija, 21.-23.02.2018., s usmenim izlaganjem: *Nitranilic acid: a versatile ligand for design of novel coordination polymers*, autori: V. Milašinović i K. Molčanov.
4. Solid-State Science & Research, Zagreb, Croatia, 28.-30.06.2017., s posterskim izlaganjem: *Nitranilic acid as a bridging ligand for construction of novel coordination polymer*, autori: V. Milašinović i K. Molčanov.
5. 25th Slovenian-Croatian Crystallographic Meeting, Ljubljana, Slovenija, 14.-18.06.2017., s usmenim izlaganjem: *Nitranilic acid - a novel ligand for construction of coordination polymer*, autori: V. Milašinović i K. Molčanov.
6. 25th Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers, Poreč, Hrvatska, 19.-22.04.2017., s posterskim izlaganjem: *Interactions between iodide ions and quinoid rings*, autori: V. Milašinović, K. Molčanov, V. Stilinović, G. Mali i J. Grdadolnik.

### Sudjelovanja na radionicama i školama

1. Hot Topics in Contemporary Crystallography, Bol (Brač), Hrvatska, 23.-27.09.2018., s posterskim izlaganjem: *Nitrochloranilate – a novel asymmetrically substituted 2, 5-dihydroxyquinoid ligand*, autori: V. Milašinović i K. Molčanov.
2. Hot Topics in Contemporary Crystallography, Poreč, Hrvatska, 22.-26.04.2017., s posterskim izlaganjem: *A partial charge transfer between iodide ions and quinoid rings*, autori: V. Milašinović, K. Molčanov, V. Stilinović, G. Mali i J. Grdadolnik.

### Članstva

- Hrvatska kristalografska zajednica
- Europska kristalografska udruga