

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Krešimir Molčanov

**STRUKTURA I DINAMIKA VODIKOVIH VEZA U
KRISTALIMA SUPSTITUIRANIH KINONÂ**

Doktorska disertacija
predložena Kemijskom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
doktora prirodnih znanosti (kemija)

Zagreb, 2008.

Ova je disertacija izrađena u Laboratoriju za kemijsku i biološku kristalografiju Instituta „Ruđer Bošković“ u Zagrebu, pod vodstvom dr. sc. Biserke Kojić-Prodić, u sklopu Sveučilišnog poslijediplomskog studija pri Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Najveću zahvalnost dugujem dr. sc. Biserki Kojić-Prodić na izboru teme, stručnom vodstvu, praćenju eksperimentalnog rada, korisnim savjetima i pomoći tijekom pisanja ove disertacije.

Zahvaljujem dr. sc. Kati Mlinarić-Majerski, dr. sc. Jeleni Veljković, te kolegicama Jasminki, Katarini, Danijeli, Mariji i Marijani na vrijednim savjetima i plodonosnim raspravama te posuđivanju kemikalija.

Suradnju sa slovenskim znanstvenicima omogućio je bilateralni znanstveni projekt 06MB032.

Hvala dr. sc. Jerneju Stareu, dr. sc. Janezu Mavriju i dr. sc. Dušanu Hadžiju s Kemijskog Inštituta u Ljubljani te dr. sc. Snježani Kazazić na računalnim simulacijama i interpretaciji IR spektara te plodonosnim raspravama vezanim uz dinamiku protonâ.

Hvala dr. sc. Gregoru Malom s Kemijskog Inštituta u Ljubljani na snimanju i pomoći pri interpretaciji NMR-spektara čvrstog stanja.

Hvala prof. dr. sc. Antonu Medenu s Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Ljubljani te prof. dr. sc. Dubravki Matković-Čalogović i Daliboru sa Zavoda za opću i anorgansku kemiju PMF-a na snimanju monokristalnih uzoraka.

Hvala dr. sc. Vesni Nöthig-Laszlo i Kruni na snimanju EPR-spektara.

Hvala prof. dr. sc. Šimi Ungaru i doc. dr. sc. Franki Miriam Brückler s Matematičkog odjela PMF-a te Željki i Dijani na pomoći pri uređivanju teksta.

Hvala svim članovima Laboratorija za kemijsku i biološku kristalografsku na kolegijalnoj potpori.

Osobito hvala mojim roditeljima i svim prijateljima na podršci i razumijevanju.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Doktorska disertacija

Kemijski odsjek

**STRUKTURA I DINAMIKA VODIKOVIH VEZA U KRISTALIMA
SUPSTITUIRANIH KINONÂ**

KREŠIMIR MOLČANOV

Institut „Ruđer Bošković”, Zagreb

Priređen je niz kristala kinonskih sustava u čvrstom stanju s rasponom vodikove veze od srednje jake do jake veze s niskom energijskom barijerom i delokaliziranim protonom. Svim su uzorcima određene kristalne strukture te su, ako je bilo potrebno, proučavani spektroskopskim (IR, EPR, NMR čvrstoga stanja) i teorijskim (kvantomehanički računi *ab initio*) metodom. Kod soli i kokristala kloranilne kiseline s organskim bazama svi su protoni uređeni i opažaju se samo srednje jake vodikove veze. U kristalima $[K_2(C_6Cl_4O_2)(C_6Cl_4O_2H_2)]$ i $[Rb_2(C_6Cl_4O_2)(C_6Cl_4O_2H_2)]$ nađen je prijelazni oblik s djelomičnim prijenosom protona koji se ne može opaziti rendgenskom difrakcijom.

Kristali *p*-benzosemikinonskog radikala stabilizirani su najduljom do sada opaženom vodikovom vezom s niskom barijerom (2,74 Å pri sobnoj temperaturi). Proton u vodikovojo vezi potpuno je delokaliziran. Kristali radikala nastaju reverzibilnom reakcijom u monokristalu.

Najkraće do sada opažene $\pi \cdots \pi$ interakcije nađene su u kristalnoj strukturi novoga izomera kloranilne kiseline, *o*-kloranilnoj kiselini, te dihidratima njezinih kiselih alkalijskih soli. Ove su interakcije podjednako jake kao srednje jake vodikove veze i posljedica su polarizacije kinoidnog prstena vodikovim vezama.

(150 stranica, 100 slika, 21 tablica, 200 literaturnih navoda, jezik izvornika hrvatski)

Rad je pohranjen u knjižnici Instituta „Ruđer Bošković”, Bijenička 54, Zagreb i u Središnjoj kemijskoj knjižnici, PMF — Kemijski odsjek, Horvatovac 102, Zagreb

Ključne riječi: prijenos protona / kinoni / semikinonski radikali / vodikove veze / $\pi \cdots \pi$ interakcije / rendgenska difrakcija

Mentor: Dr. sc. Biserka Kojić-Prodić, znanstvena savjetnica — emerita, IRB

Ocenjivači: Dr. sc. Biserka Kojić-Prodić, znanstvena savjetnica — emerita, IRB

Dr. sc. Marina Cindrić, redovna profesorica, PMF

Dr. sc. Ernest Meštrović, izvandredni profesor, PMF

Rad prihvaćen: 05.11.2008.

BASIC DOCUMENTATION CARD

University of Zagreb

Faculty of Sciences and Mathematics

Department of Chemistry

Doctoral Thesis

**STRUCTURE AND DYNAMICS OF HYDROGEN BONDS IN CRYSTALS
OF SUBSTITUTED QUINONES**

KREŠIMIR MOLČANOV

Ruđer Bošković Institute, Zagreb

A series of solid-state quinones with a gradation of hydrogen bonds from medium strong to strong ones with low barrier and fully delocalised proton has been prepared. Single crystal structures of compounds prepared were determined and, if necessary, the samples were studied by spectroscopic (IR, EPR and solid-state NMR) and theoretical (*ab initio*) methods. In structures of salts and cocrystals of chloranilic acid with organic bases all protons are ordered and only medium strong hydrogen bonds are observed. In crystals of $[K_2(C_6Cl_4O_2)(C_6Cl_4O_2H_2)]$ and $[Rb_2(C_6Cl_4O_2)(C_6Cl_4O_2H_2)]$ an intermediate form of a bond with a partial proton transfer, which can't be detected by X-rays, has been observed.

Crystals of *p*-benzosemiquinone radical are stabilised by the longest ever described low-barrier hydrogen bond (2,74 Å at RT). The radical is prepared by a reversible single crystal-to-single crystal reaction.

The shortest $\pi\cdots\pi$ interactions were found in a crystal of a novel isomer of chloranilic acid, *o*-chloranilic acid, and dihydrates of its alkali salts. These interactions are facilitated by hydrogen bonds which polarize quinoid rings.

(150 pages, 100 figures, 21 tables, 200 references, original in Croatian)

Thesis deposited in the Library of Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, Zagreb and in the Central Chemical Library, Faculty of Sciences – Department of Chemistry, Horvatovac 102, Zagreb

Keywords: proton and electron transfer / quinones / semiquinone radicals / hydrogen bonding / $\pi\cdots\pi$ interactions / X-ray diffraction

Supervisor: Dr. sc. Biserka Kojić-Prodić, Senior Scientist — Emerita, RBI

Reviewers: Dr. sc. Biserka Kojić-Prodić, Senior Scientist — Emerita, RBI

Dr. sc. Marina Cindrić, Professor, Faculty of Science

Dr. sc. Ernest Meštrović, Professor, Faculty of Science

Thesis accepted: 05. 11. 2008.

Sadržaj

Temeljna dokumentacijska kartica	iv
Basic Documentation Card	v
1 Uvod	1
2 Literaturni pregled	4
2.1 Vodikova veza	4
2.1.1 Povijesni pregled	6
2.1.2 Jaka vodikova veza i prijenos protona	19
2.1.3 Prijenos protona u biološkim sustavima	26
2.2 Kinoni, hidrokinoni i semikinoni	28
2.2.1 Elektronska struktura kinonâ i redoks-reakcije	28
2.2.2 Semikinonski radikali	31
2.2.3 Biološka uloga kinonâ	33
2.3 Kloranilna kiselina	36
3 Eksperimentalni dio	39
3.1 Priprava uzoraka	39
3.2 Rendgenska strukturna analiza	41
3.3 Infracrvena spektroskopija	50
3.4 NMR čvrstog stanja	51
3.5 Računalne metode	52
3.6 EPR-spektroskopija	53
4 Rezultati i rasprava	54
4.1 Kristalne strukture s uređenim protonima	54

4.1.1	Neutralne soli kloranilne kiseline s organskim bazama	57
4.1.2	Kisele soli kloranilne kiseline s organskim bazama	62
4.1.3	Kokristali kloranilne kiseline s organskim bazama	71
4.2	Strukture s dinamičkim neredom protona	80
4.2.1	Bezvodni alkalijski kompleksi kloranilati	80
4.2.2	<i>p</i> -Benzosemikinonski radikal	89
4.3	Strukture s vrlo kratkim $\pi \cdots \pi$ kontaktima	100
4.3.1	<i>o</i> -Kloranilna kiselina .	100
4.3.2	Hidrati alkalijskih hidrogenkloranilata	107
5	Zaključak	122
6	Bibliografija	124
7	Životopis	137

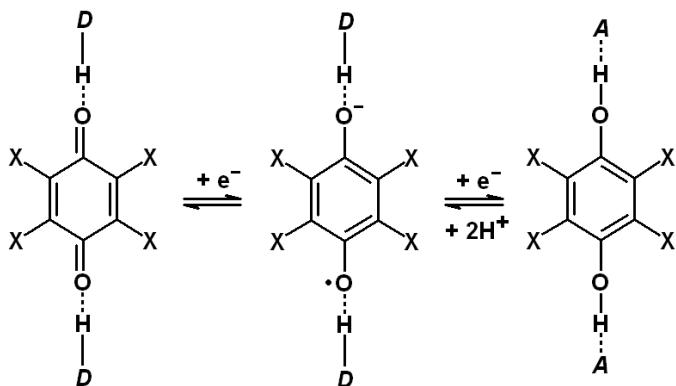
Poglavlje 1

Uvod

Koncept vodikove veze poznat je već gotovo 90 godina, a velika je većina poj-mova i koncepata vezanih uz nju definirana i pretpostavljena još 1930-ih. No, tadašnjim se skromnim instrumentnim tehnikama vodikova veza mogla proučavati tek neizravno. Pouzdani podaci o geometriji i energiji vodikove veze mogli su se dobiti rendgenskom difrakcijom te IR i Ramanovom spektroskopijom, metodama koje su se u to vrijeme tek počele koristiti. U sljedećih se sedamdesetak godina sve preciznijim instrumentima dobivaju sve točnije vrijednosti, tako da su poznati rasponi energijâ i udaljenosti između atomâ za pojedine tipove veze, no staticki se, geometrijski, opis gotovo i nije promijenio. Dinamički su aspekti vodikove veze dugo bili, a dobrim su dijelom i još uvijek, *Terra incognita*; dinamički procesi vezani uz vibracije i prijenos protona iznimno su brzi – reda veličine ps ili fs – tako da tek tehnološki unaprijeđene spektroskopije mogu pomoći u njihovu izučavanju. Stoga suvremenim metodama tek posljednjih dvadesetak godina dobivamo detaljniji uvid u dinamiku vodikove veze. Osobito važnu ulogu ovdje igraju vremenski razlučive spektroskopske metode (femtosekundna laserska spektroskopija – UV / VIS, IR i Ramanova) [1] koje direktno daju uvid u ovisnost položaja protona o vremenu, temperaturno ovisne metode (temperaturno ovisna IR, Ramanova ili NMR-spektroskopija te temperaturno ovisne difrakcijske metode – rendgenska i neutronska) [2, 3] koje daju podatke o ravnotežnom položaju protona ovisnom o temperaturi te teorijske metode (*ab initio* modeliranje malih sustava, odnosno molekulsko-dinamičko ili kombinirano kvantno-mehaničko i molekulsko-mehaničko – QM / MM – simuli-ranje većih sustava) [4].

Izučavanje sustava u čvrstome stanju, poglavito monokristalâ, difrakcijskim metodama, tj. određivanje statičkog modela, prvi je korak u proučavanju dinamike sustava vodikove veze u čvrstome stanju. Položaji svih atoma (osim vodikovih u jakim vodikovim vezama) u kristalu su točno definirani i mogu se precizno odrediti, što uvelike olakšava interpretaciju spektara i modeliranje sustava.

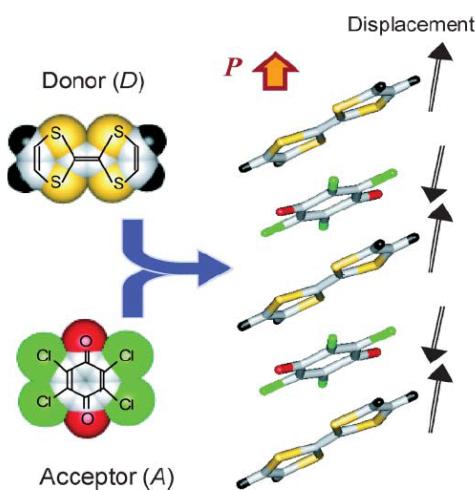
Prijenos protona glavni je korak u mnoštvu biološki važnih reakcija – npr. u većini hidrolitičkih reakcija koje kataliziraju hidrolaze, a među njima su izuzetno važne serinske proteaze. Izučavanje prijenosa protona pri katalizi serinskih proteaza traje oko tri desetljeća, no mehanizam još nije pouzdano utvrđen. Upravo proučavanje dinamike protona malih molekula može poslužiti kao modelni sustav koji pomaže pri rasvjetljavanju mehanizama mnogobrojnih složenih biokemijskih reakcija. Osobita je prednost modelnih sustava velika preciznost i visoka razlučivost (kako prostorna, tako i vremenska), uglavnom neostvarljiva u realnim sustavima s proteinima ili drugim biološkim makromolekulama.



Slika 1.1: Shematski prikaz redoks-reakcijâ kinonâ. Prijenos elektrona kombiniran je s prijenosom protona a prilikom redukcije kinona u hidrokinon javlja se kratkoživući međuprodukt, semikinonski radikal. Supstituenti X na kinoidnom prstenu mijenjaju elektronsku gustoću u kinoidnom prstenu, pojačavajući ili smanjujući delokalizaciju π -elektrona te tako stabiliziraju ili destabiliziraju semikinonski radikal, a kinon čine reaktivnijim ili manje reaktivnim.

Naročita stereoelektronska svojstva kinonâ (Sl. 1.1) posljednjih su godina vrlo zanimljiva u kemiji materijala: lako tvore sustave s prijenosom naboja (tzv. *charge-transfer complexes*) pa su pogodni za pripravu funkcionalnih materijala osobitih ferolelektričkih ili magnetskih svojstava (Sl. 1.2) [5, 6].

Tema ovoga doktorata bit će dizajn niza (mono)kristalnih sustava te prouča-



Slika 1.2: Sol kod koje su i kation i anion radikali: kompleks tetratiafulvalena i tetraklorkinona kod kojeg dolazi do prijenosa naboja. Dvokomponentni sustav rezultira nastajanjem kompleksa s prijenosom naboja u kojem ključnu ulogu imaju π -sustavi, što se manifestira u njegovim feroelektričkim svojstvima. Slika je preuzeta iz ref. [7].

vanje dinamike vodikovih veza u njima, poglavito rendgenskom difrakcijom, a prema potrebi i drugim metodama. Cilj je istraživanja izučiti gradaciju vodikovih veza prema jačini i gibljivosti protona – od srednje jakih do vodikovih veza s niskom energijskom barijerom i posve delokaliziranim protonom.

Klasa spojeva pogodnih za ovakvo istraživanje su kinoni. Zbog svojih naročitih redoks-svojstava javljaju se kao supstrati ili prostetičke skupine u mnogim biološki važnim redoks-sustavima koji uključuju prijenos protona ili elektrona (Sl. 1.1). Naime, pri redukciji kinona u hidrokinon nastaje razmjerno stabilan radikalski međuprodukt, semikinon. Njegova sposobnost tvorenja vodikovih veza kombiniranih s prijenosom elektrona i protona ključna je u bitnim biološkim procesima poput oksidativne fosforilacije ili fotosinteze, ali mehanizmi ovih procesa još uvijek nisu rasvijetljeni, iako se proučavaju svim dostupnim eksperimentalnim i teorijskim metodama.

Priprava kristala u kojima je semikinonski radikal stabiliziran također je tema ovog doktorata. Predmeti istraživanja supstituirani su kinoni i njihovi hidrokinoni, *p*-benzokinon, *p*-tetraklorkinon, *p*-tetrabromkinon i kloranilna kiselina te niz neutralnih i kiselih soli kloranilne kiseline s alkalijskim kationima i organskim bazama (urea, 5,6-fenantrolin, 2-metilpiridin i dimetilamin).

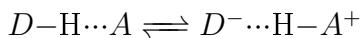
Poglavlje 2

Literurni pregled

2.1 Vodikova veza

Vodikovu vezu nije jednostavno definirati; riječ je o složenoj pojavi čiji se svi aspekti ne daju sažeti u jednu kratku i jednostavnu definiciju. Vodikova je veza usmjerena i pretežito nekovalentna interakcija i kao takva je jedan od osnovnih elemenata kemijske strukture i reaktivnosti. Pokriva široki raspon energija, otprilike od $-0,2$ do -40 kcal mol^{-1} . Najslabije vodikove veze jedva su usmjerene i teško ih je razlikovati od van der Waalsovih interakcija. Najjače su vodikove veze potpuno linearne i mogu se smatrati kovalentnim (trocentričnim dvoelektronskim) vezama reda 0,5.

Vodikove veze ne valja promatrati kao staticke strukture. U plinskoj i tekućoj fazi one se neprekidno kidaju i ponovo nastaju, i mogu se – osobito one jake – promatrati kao „zamrznuta” stanja reakcije prijenosa protona:



Prema „klasičnoj” Paulingovoj definiciji [8], vodikova veza nastaje kada se vodikov atom veže na neki elektronegativni atom, poput kisikova, dušikova ili fluorova, koji privlači elektrone k sebi tako da vodikov atom (proton) ostane djelomično pozitivno nabijen. Takav proton sposoban je tvoriti privlačne interakcije s nekom skupinom bogatom elektronima: atomom koji ima nepodijeljeni elektronski par ili pak polarizabilnim π -elektronskim sustavom [8].

Prema Pimentelu i McClellanu [9], definicija vodikove veze je sljedeća:

A hydrogen bond exists between the functional group A–H and an atom or a group of atoms B in the same or different molecules when 1) there is an evidence

of the bond formation (association or chelation), 2) there is an evidence that this new bond linking A–H and B specifically involves a hydrogen atom already bonded to A. [9]

(Vodikova veza postoji između funkcijalne skupine A–H i atoma ili atomske skupine B, u istoj ili između različitih molekula kada se može utvrditi 1) nastanak veze (asociranje ili keliranje), 2) da ta nova veza između A–H i B specifično uključuje vodikov atom otprije vezan na A.)

Priča o vodikovim vezama ipak je znatno složenija; i u prosječnoj jakim vodikovim vezama (recimo onima u tekućoj vodi) znatan je kovalentni karakter [10]. Stoga je T. Steiner predložio općenitiju definiciju [11]:

An A–H…B interacion is called a hydrogen bond if 1) it constitutes a local bond, and 2) A–H acts as a proton donor to B. [11]

(Interakcija A–H…B se naziva vodikovom vezom ako je 1) u pitanju lokalna veza, i 2) A–H djeluje kao proton-donor prema B.)

Ova je definicija vrlo korisna jer uključuje dinamički koncept i simetrične vodikove veze kod kojih se ne može razlikovati donor i akceptor. Također ne isključuje niti *inverzne* vodikove veze poput B–H…B, kod kojih se vodikov atom djelomičnoga negativnog naboja (hidridni ion) nalazi između dva elektropozitivna atoma.

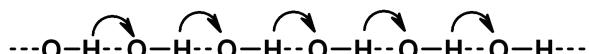
2.1.1 Povijesni pregled

Pojam vodikove veze od svojih je najranijih početaka povezan s Grotthusovim lancima, čije je postojanje još 1805. pretpostavio litvanski plemić Theodor J. C. D. von Grotthuss (Sl. 2.1) pokušavajući objasniti vodljivost i elektrolizu vode i vodenih otopina¹ [13, 14, 15, 16, 17].



Slika 2.1: Theodor Johann Christian Dietrich von Grotthuss (1785–1822).

Grotthusov je model predlagao: molekule se u električnom polju postave tako da je negativno nabijeni kraj jedne okretnut prema pozitivno nabijenom kraju druge, tvoreći lance (Sl. 2.2). Elektrolitičko se razlaganje vode odvija tako da se iz otopine s jedne strane izlučuje kisikov atom najbliži katodi, a s druge strane vodikov atom najbliži anodi:

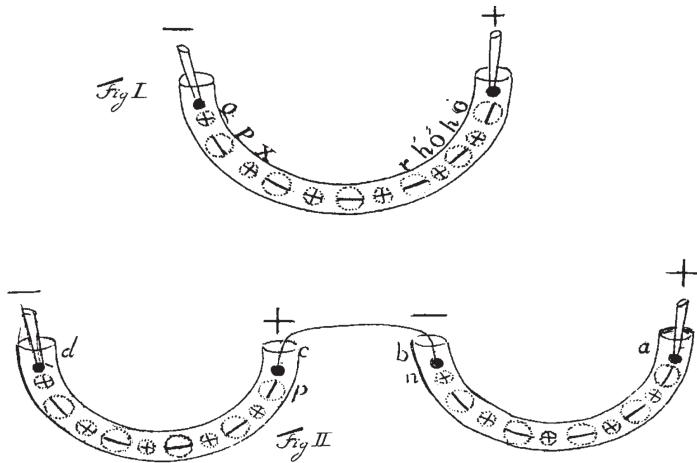


Lanac na taj način ostaje sačuvan (Sl. 2.2).

Ova je teorija svojevremeno prihvaćena bez ozbiljnijih zamjerki, no ubrzo je i zaboravljena. Bila je, naime, barem za cijelo stoljeće ispred svoga vremena. Trebalo je još otkriti zakone elektrolize i elektrodinamike, prihvatići atomsku teoriju², pače i otkriti da je formula vode H_2O , a ne HO , kako su smatrali

¹Valja ovdje napomenuti kako se Grotthuss u Italiji, gdje se upoznao s Voltinim stupom, prvim izvorom istosmrterne struje konstruiranim samo nekoliko godina ranije, našao igrom slučaja. 1803. došao je u Pariz na studij na Ecole Polytechnique, no nakon prve godine gostoprstvo mu je, budući da je bio gradačinom carske Rusije, uskraćeno. Vodili su se, naime, napoleonski ratovi pa su se 1804. zaratile Francuska i Rusija. Da mu godine studija ne bi propale, uputio se s Alexanderom von Humboldtom u Italiju te je cijelu godinu proveo u Rimu i Napulju. Radio je pokuse s Voltinim stupom i galvanskim člancima te je svoje rezultate najprije objavio u Rimu kao brošuru [12]. Nakon što su sljedeće godine Rusija i Francuska sklopile primirje, vratio se u Pariz te na francuskoj Akademiji održao predavanje o svojoj teoriji i rad ponovo objavio u časopisu *Annales de Chimie* [13].

²Službeno je prihvaćena tek na 1. međunarodnom kemijskom kongresu u Karlsruheu 1860.



Slika 2.2: Shema elektrolize vode, kako ju je 1805. predložio Grotthuss. Kisikov je atom označen kao \ominus , a vodikov kao \oplus . Krajevi + i - predstavljaju katodu i anodu. Slika je preuzeta iz Grotthussova rada [12].

Grotthuss i njegovi suvremenici.

Posljednjih su se godina 19. i početkom 20. stoljeća počeli nizati opisi raznovrsnih interakcija između (danas bismo rekli) elektronegativnih atoma i vodikovih atoma. Posebno mjesto ovdje zauzima otkriće „abnormalne“ električne vodljivosti hidroksidnoga i hidronijeva iona [18]. Vodljivost kationâ i anionâ, naime, ovisna je o njihovoj pokretljivosti i kako se dobro mogla korelirati s njihovom (relativnom molekulskom) masom, kao što su 1899. pokazali Abegg i Bodländer [18]. No, hidronijev je ion (relativne molekulske mase 19) bio pet puta, a hidroksidni (relativne molekulske mase 17) 2,5 puta pokretljiviji od natrijeva iona slične (relativne molekulske) mase (23).

Suvremena objašnjenja ove i sličnih pojava nisu bila zadovoljavajuća, a nazivi za njih – npr. *Nebenvalenz* (njem. *sporedna valencija*) i *Innere Komplexsalzbildung* koje su koristili Werner [19], Hantzsch [20] i Pfeiffer [21] te *weak union* (engl. *slaba unija*) koji su izmislili Moore i Winmill [22] – pali su u zaborav. Konačno su, na osnovu Lewisovih struktura [23], neovisno jedni o drugima, Maurice L. Huggins (1919) [24] te W. M. Latimer i W. H. Rodebush (1920) [25] dali odgovarajući kvalitativni opis vodikove veze. Dok je Huggins izmislio izraz *hydrogen bridge*³ (engl. *vodikov most*), Latimer i Rodebush su dali sljedeći opis:

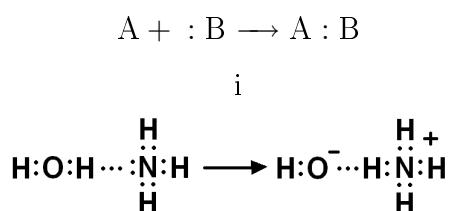
If our picture of the association of water is correct, a hydrogen nucleus may

³U njemačkuj se literaturi i danas ponegdje koristi izraz *Wasserstoffbrücke*.

be held together between two oxygen octets by forces which, for quite a distance, obey Hooke's law. Such a hydrogen would be capable of considerable displacement by an electric field. [25]

(Ukoliko je naša slika povezivanja [molekulâ] vode ispravna, vodikova bi se jezgra držala između dvaju kisikovih oktetâ silama koje se, do poprilične udaljenosti, pokoravaju Hookeovom zakonu. Takav bi se vodik mogao pomicati pod utjecajem električnoga polja.)

Huggins je točno definirao razliku između Wernerove „sporedne valencije” (u stvari koordinacijske veze) i „vodikova mosta”. U oba slučaja veza nastaje tako da jedan od atoma ili iona dâ u vezu cijeli svoj nepodijeljeni elektronski par:



Razlika je u tome što kod jedne elektronski par prima vodikov atom, a kod druge ion prijelaznoga metala.

U to su se doba instrumentne metode za određivanje molekulske strukture tek počele razvijati tako da su znanstvenici sve teorije temeljili na mašti i jednostavnim termodinamičkim računima kojima su tumačili odstupanja od Raoultova zakona, abnormalno visoka i niska vrelišta i tališta, smanjenja topljivosti, fazne dijagrame, gustoće, ionske pokretljivosti, itd. Iz svega su se ovoga mogli izvesti tek neizravni zaključci. Do početka 1930-ih rana su se kristalografska mjerena, istraživanja IR i Ramanovom spektroskopijom te raspršenjem rendgenskih zraka i elektronâ u plinskoj fazi bavila isključivo izučavanjem molekulske strukture; kovalentne, metalne i ionske veze. Tako je npr. W. H. Bragg još 1922. odredio položaje kisikovih atoma u „običnom”, heksagonском, ledu (led I_h) [26], no pogrešno je prepostavljao da se vodikovi atomi nalaze na pola puta između kiskovih⁴. O strukturi leda bit će još govora.

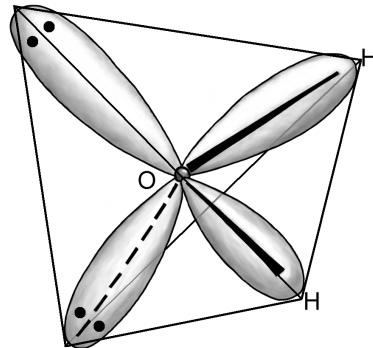
Model Grotthusovih lanaca, zaboravljen preko sto godina, „oživio” je 1928. E. Hückel [27]. Još su Latimer i Rodebush u svojem radu [25] napisali:

⁴Vodici postavljeni bliže jednom kisiku (kao što bi bilo za očekivati) narušavali bi simetriju, i to toliko da bi se moglo opaziti i makroskopskim mjerenjima.

The high mobility of the hydrogen ion in water solution may be explained as due to a shifting of hydrogen nuclei from one water molecule to another, a sort of Grotthuss chain effect, rather than to a rapid motion of any hydronium ion. Obviously, such a mechanism is only possible when the molecule of the solvent adds and gives up hydrogen nuclei readily. [25]

(*Velika pokretljivost vodikova iona u vodenoj otopini mogla bi se bolje opisati premještanjem vodikovih jezgara s jednoga kisikova atoma na drugi, nekom vrstom Grotthussova lančanog efekta, nego brzim gibanjem [nekog] hidronijeva iona. Očito, ovakav je mehanizam moguć samo ako molekule otapala lako primaju i otpuštaju vodikove jezgre.*)

Hückel je 1928. dao kvantitativan opis ove pojave pomoću klasične mehanike. Pet godina kasnije Bernal i Fowler predložili su prvi kvantnomehanički opis vodikovih veza, reakcijâ prijenosa protona i Grotthussovih lanaca [28], koji je bio ekvivalentan Hückelovu i održao se (ugrubo) do današnjih dana. Prema njihovom modelu molekula vode ima oblik tetraedra (Sl. 2.3) kod kojega su vodikovi atomi usmjereni prema dvama vrhovima, dok preostala dva vrha za-uzimaju nepodijeljeni elektronski parovi. Takva molekula može tvoriti četiri vodikove veze i prema tome ima tetraedarsko okruženje (Sl. 2.4).

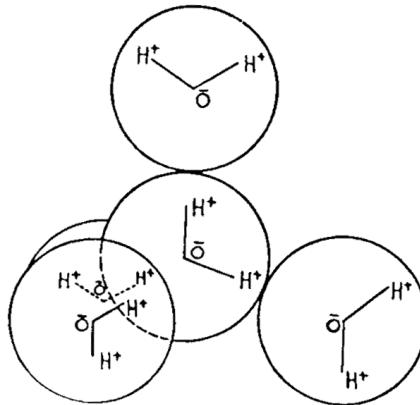


Slika 2.3: Tetraedarski model molekule vode: dva vodikova atoma i dva nepodijeljena elektronska para usmjerena su prema vrhovima tetraedra.

Slaganjem tetraedara dobije se struktura s uređenim vodicima⁵, analogna tridimitu, polimorfu kvarca⁶. Raspršenjem rendgenskih zraka ustanovalo se i

⁵Ovaj led ima nižu simetriju od Braggova; zapravo spada u polarnu prostornu grupu. No to ne znači da ne postoji: polimorf leda, led IX, koji ima raspored kisikovih atoma isti kao i led I_h, ali uredene protone, stabilan je samo pri vrlo visokom tlaku. Njegova je kristalna struktura riješena tek 1989. [29].

⁶Kubični polimorf leda (led I_c), analogan je drugom polimorfu kvarca, kristobalitu. Stabilan je pri - 160 °C i vrlo niskom tlaku (< 1 mm Hg). Priredio ga je i riješio mu strukturu elektronskom difracijom na tankom filmu 1942. H. König [30].



Slika 2.4: Tetraedarsko okruženje molekule vode. Slika je preuzeta iz rada Bernala i Fowlera (1933.). [28].

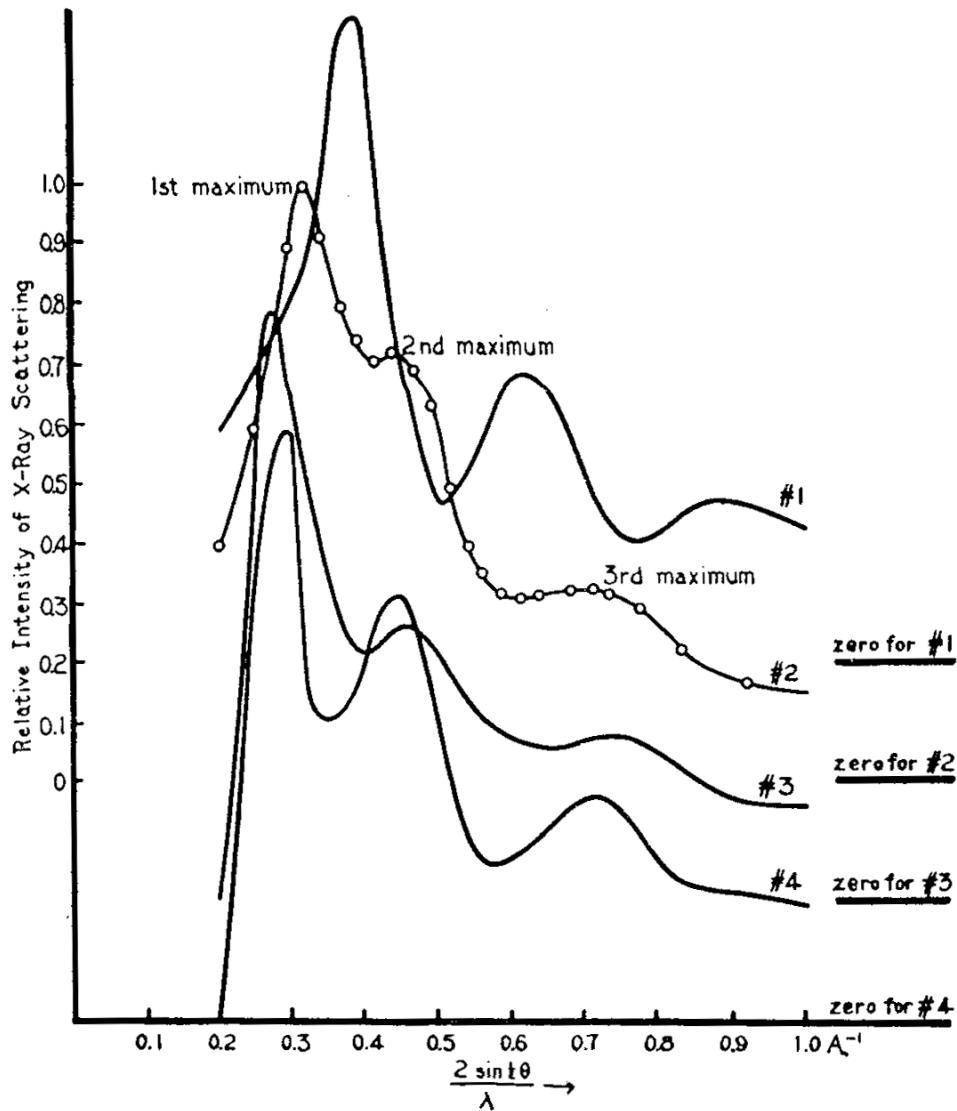
da tekuća voda ima lokalno uređenu strukturu nalik onoj neuređenoga kvarca (Sl. 2.5).

Za razvoj teorije vodikove veze posebno su važna četiri rada objavljeni 1935. i 1936. U prvome od njih Pauling je nasumičnom orijentacijom molekulâ vode u ledu objasnio njegovu rezidualnu entropiju⁷ [32], a Bernal i Megaw opisali su *hidroksidne veze* u hidroksidima metalâ, mineralima i vodi uviđajući razliku između veza $O-H\cdots O-H$ i $O-H\cdots O=C$ [33]. Dva možda najvažnija rada, *Hydrogen Bridges in Ice and Water* [34] i *Hydrogen Brigdes in Organic Compounds* [35] napisao je Huggins 1936. U njima je postavio temelje mehanizmu prijenosa protonâ i supramolekulskoj kemiji. Računajući „efektivne naboje” pojedinih skupina sastavio je prvu tablicu relativnih jakosti donorâ i akceptorâ (Sl. 2.6).⁸ Danas nam se ona čini samom po sebi razumljivom: skupine s velikim pozitivnim „efektivnim naboljem” (npr. HF_2^+ , HF, H_2O , H_3O^+ , COOH) jaki su donori, dok su skupine s velikim negativnim „efektivnim naboljem” (npr. OH^- , NH_2^- , NR_2^-) jaki akceptori.

Nadalje, Huggins je povezao teoriju vodikove veze sa stereokemijom. Pretpostavio je da će se karboksilne kiseline (jaki proton-donori) radije udruživati s drugim molekulama tvoreći velike i manje napete prstenove (Sl. 2.7a i b), nego intramolekulskom vodikovom vezom stvarati male, jako napete prstenove (Sl. 2.7c).

⁷Ovo su neutronskom difracijom potvrdili Peterson i Levy 1957. [31]

⁸Još 1931. je, na osnovi Lewisovih struktura, pretpostavio da će veza $O-H\cdots O$ biti jača od $N-H\cdots N$ [36].

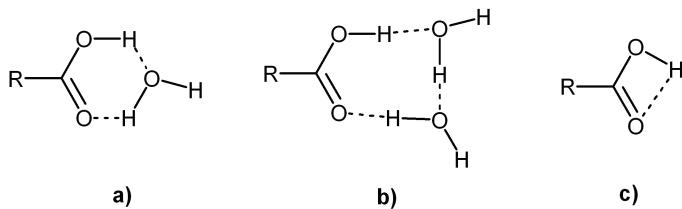


Slika 2.5: Krivulje raspršenja rendgenskih zraka u tekućoj vodi: 1. teorijska krivulja za nepravilno gusto pakiranje, 2. krivulja dobivena eksperimentalnim mjeranjem, 3. teorijska krivulja za strukturu analognu neuređenom kvarcu, 4. teorijska krivulja za strukturu analognu tridimititu (ili ledu I_h). Slika je preuzeta iz rada Bernala i Fowlera (1933.) [28].

$\frac{+1}{3}$	$(\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \rightarrow \text{F})^{++}, (\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \rightarrow \text{F})^+$		
$\frac{+1}{6}$	$(\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \rightarrow \text{F})^+$		
0	$(\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \rightarrow \text{F})^+, \text{H} \rightarrow \text{F}$	$(\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \rightarrow \text{O})^+$	
$-\frac{1}{6}$	$(\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \rightarrow \text{F})^+, \text{H} \rightarrow \text{F}$		
$-\frac{1}{3}$	$(\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \rightarrow \text{F})^+, \text{H} \rightarrow \text{F}, \text{H} \rightarrow \text{F}$	$(\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \rightarrow \text{O})^+$	
$-\frac{3}{2}$	$\text{H} \rightarrow \text{F}, (\text{H} \rightarrow \text{F})^-$	$\text{H} \rightarrow \text{O}$	$\text{R}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}$
$-\frac{2}{3}$	$\text{H} \rightarrow \text{F}, (\text{H} \rightarrow \text{F})^-$	$(\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \rightarrow \text{O})^+, \text{H} \rightarrow \text{O}$	
$-\frac{5}{6}$	$(\dots \text{H} \rightarrow \text{F})^-$	$\text{H} \rightarrow \text{O}$	$\text{R}-\text{C}=\text{O}, \text{R}_2\text{C}=\text{O}, \text{R}-\text{C}=\text{O}, \text{R}-\text{N}=\text{O}, \text{R}_2\text{N}$
-1	$\text{F}^-, \text{H} \rightarrow \text{N}$	$(\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \rightarrow \text{O})^+, \text{H} \rightarrow \text{O}, (\text{H} \rightarrow \text{O})^-$	
$-\frac{1}{6}$		$\text{H} \rightarrow \text{O}, (\text{H} \rightarrow \text{O})^-, (\text{H} \rightarrow \text{O})^-$	$(\text{HO} \text{---} \text{C}=\text{O})^-, (\text{R} \text{---} \text{C}=\text{O})^-, (\text{R}-\text{O})^-$
$-\frac{1}{3}$	$\text{H} \rightarrow \text{N}$	$\text{H} \rightarrow \text{O}, (\text{H} \rightarrow \text{O})^-, (\text{H} \rightarrow \text{O})^-$	
$-\frac{1}{2}$	$(\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \rightarrow \text{N})^-$	$(\text{H} \rightarrow \text{O})^-, (\text{H} \rightarrow \text{O})^-$	$(\text{R}-\text{N})^-$
$-\frac{2}{3}$	$\text{H} \rightarrow \text{N}, (\text{H} \rightarrow \text{N})^-$	$(\text{H} \rightarrow \text{O})^-, (\text{H} \rightarrow \text{O})^-$	
$-\frac{5}{6}$	$\text{H} \rightarrow \text{N}$	$(\dots \text{O})^{--}$	
-2	$\text{H} \rightarrow \text{N}, (\text{H} \rightarrow \text{N})^-, (\text{H} \rightarrow \text{N})^-$	$\text{O}^{--}, (\text{H} \rightarrow \text{C})^-$	
$-\frac{1}{6}$	$(\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \rightarrow \text{N})^-, (\text{H} \rightarrow \text{N})^-$		
$-\frac{1}{3}$	$(\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \rightarrow \text{N})^-, (\text{H} \rightarrow \text{N})^-, (\text{H} \rightarrow \text{N})^-$		
$-\frac{1}{2}$	$(\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \rightarrow \text{N})^{--}, (\text{H} \rightarrow \text{N})^{--}$		
$-\frac{2}{3}$	$(\text{H} \rightarrow \text{N})^{--}, (\text{H} \rightarrow \text{N})^{--}$		
$-\frac{5}{6}$	$(\dots \text{N})^{--}$		
-3	N^{--}		

F	-1
O	-2
N	-3
C	-4
H—	$+\frac{2}{3}$
$\dots \text{H}—$	$+\frac{1}{3}$
.....	$+\frac{1}{6}$

Slika 2.6: Tablica „efektivnih naboja” pojedinih atomskih skupina. „Efektivni naboji” računaju se prema shemi u donjem desnom kutu. Skupine s vrha tablice jaki su donori protona, a one s dna jaki su akceptori. Preuzeto iz Hugginsova rada (1936.) [35].

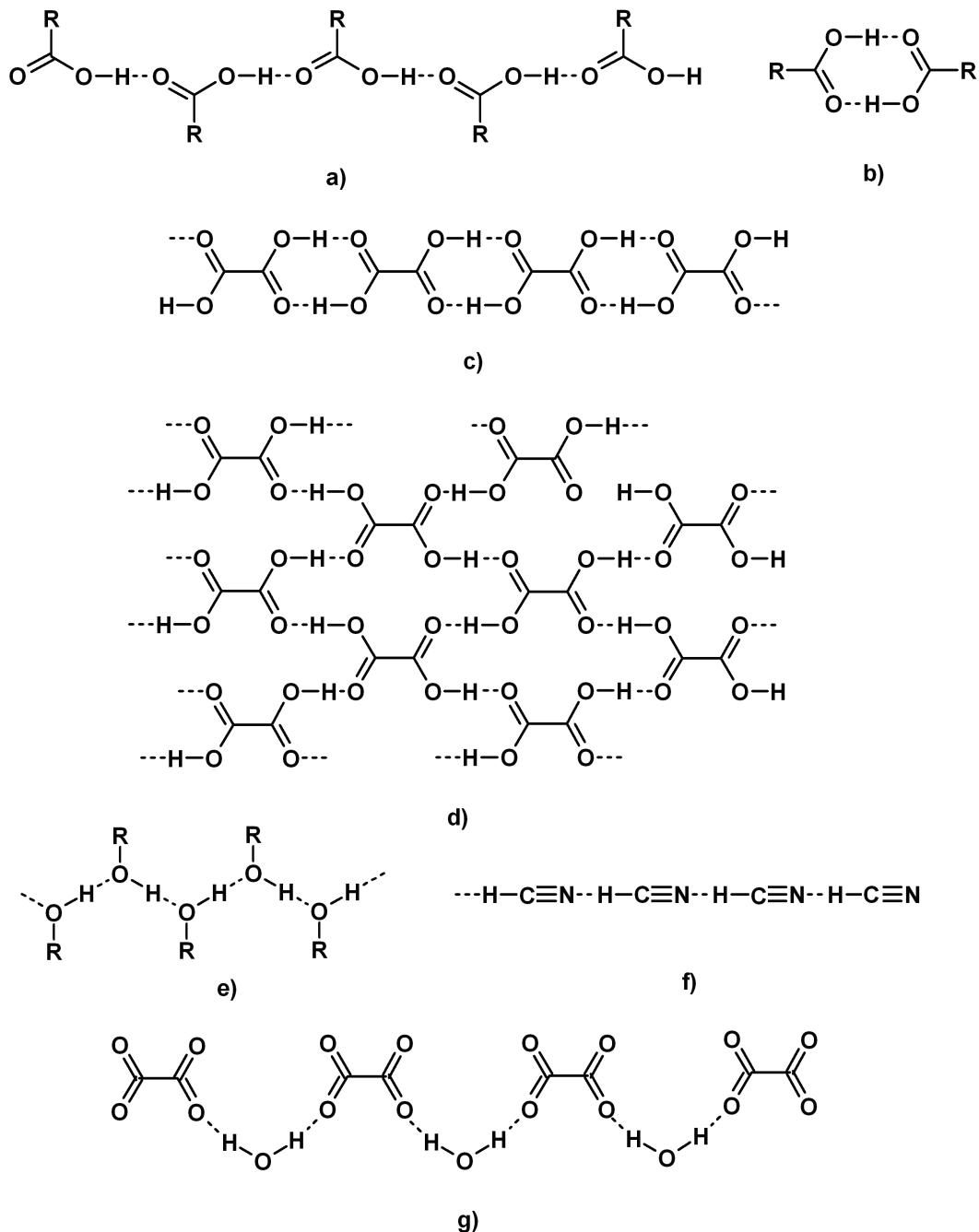


Slika 2.7: Vodikove veze u karboksilnim kiselinama: veći i manje napeti prstenovi, a) i b), formirat će se radije nego mali i jako napeti, c).

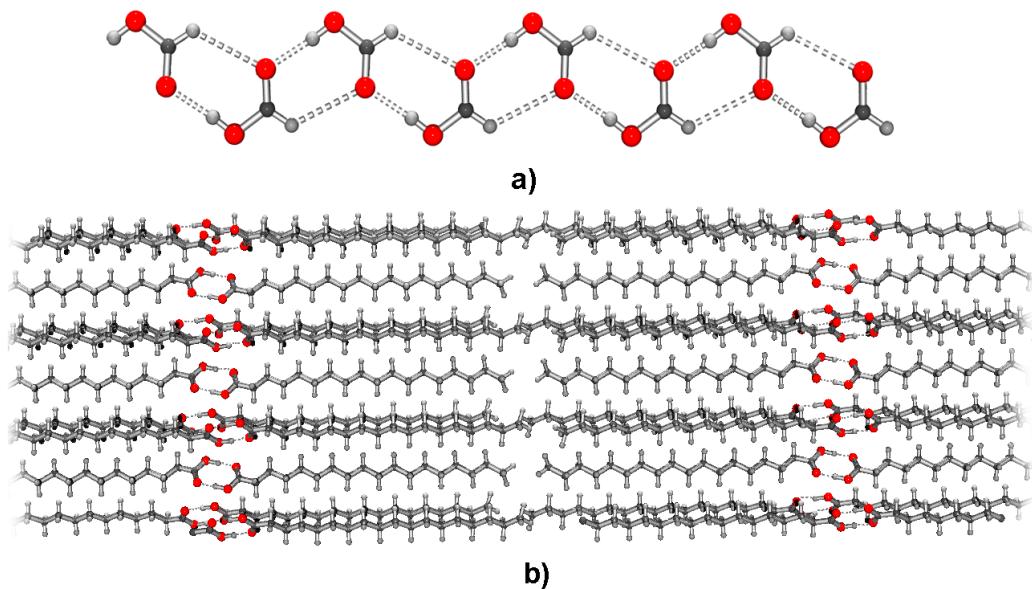
Iz razmjerne maloga broja tada poznatih kristalnih struktura, rezultatâ rane Ramanove i infracrvene spektroskopije te termokemijskih i elektrokemijskih mjerena, Huggins [35] je predvidio glavne motive povezivanja organskih molekula vodikovim vezama:

- organske kiseline kratkih lanaca (npr. mravlja ili octena) povezivat će se u beskonačne lance (Sl. 2.8a), a one duljih lanaca (npr. oleinska ili stearinska) tvorit će dimere (Sl. 2.8b), kao što se može opaziti analizom kristalnih struktura (Sl. 2.9)
- oksalna kiselina može tvoriti dva motiva: beskonačne lance (Sl. 2.8c, 2.10a) ili 2D mreže (Sl. 2.8d, 2.10b)
- alkoholi, naročito oni dugih lanaca, povezivat će se u beskonačne lance (Sl. 2.8e)
- molekule cijanovodika povezivat će se vezama C–H…N u beskonačne lance (Sl. 2.8f)
- molekule kristalne vode ponašaju se kao „mostovi” koji povezuju organske molekule, kao u strukturama oksalatâ (Sl. 2.8g).

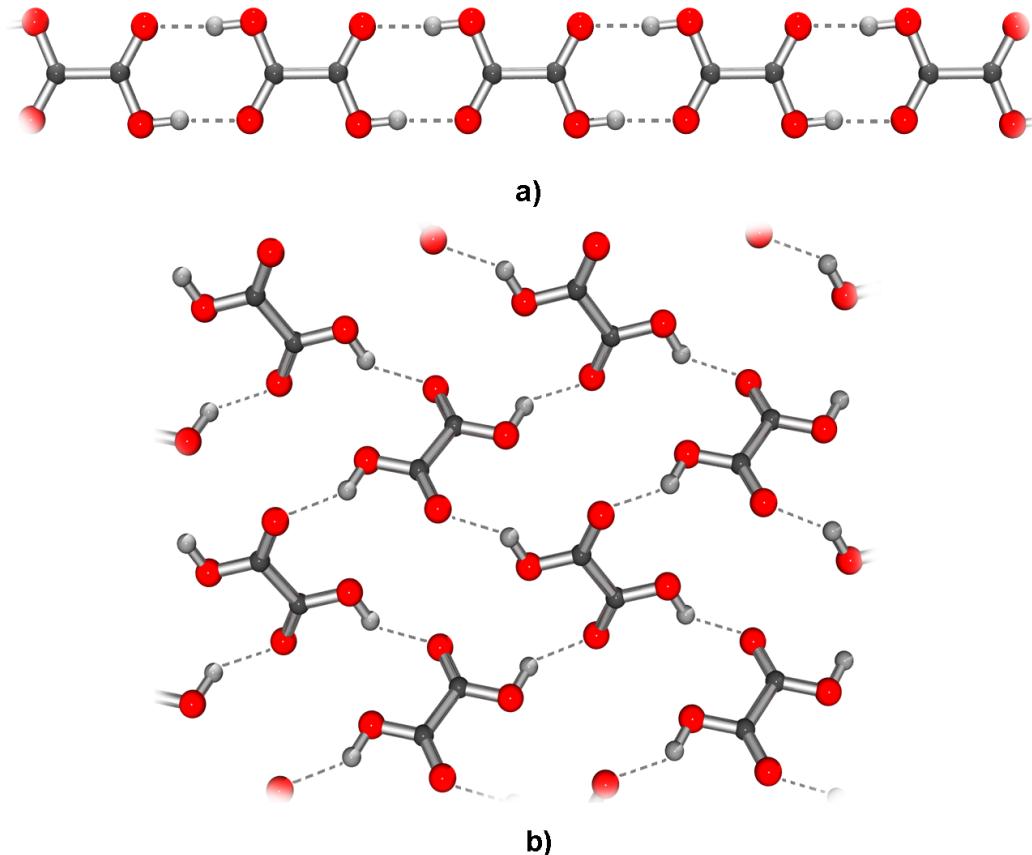
Pretraživanjem baze kristalnih struktura Cambridge Structural Database (CSD [40]) uočeno je da se među najčešće opaženim motivima povezivanja molekula [41] nalaze upravo one koje je prije nekoliko desetljeća prepoznao Huggins [35]. Ovakvi učestali motivi, koji su određeni „prepoznavanjem” funkcionalnih skupina pogodnih za stvaranje vodikove veze, danas se koriste kao sastavne jedinice u dizajniranju kristalâ, kristalnom inženjerstvu, i nazivaju se *supramolekulski sintoni* [42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49]. Karboksilne se skupine najčešće koriste u supramolekulskoj sintezi jer je njihovo povezivanje najlakše



Slika 2.8: Motivi vodikovih veza koje je 1936. prepoznao M. L. Huggins [35].



Slika 2.9: Povezivanje molekula karboksilnih kiselina u kristalima: a) beskonačni lanci mravlje kiseline (prikazane su i sporedne veze C–H…O) [37], b) dimeri stearinske kiseline [38].



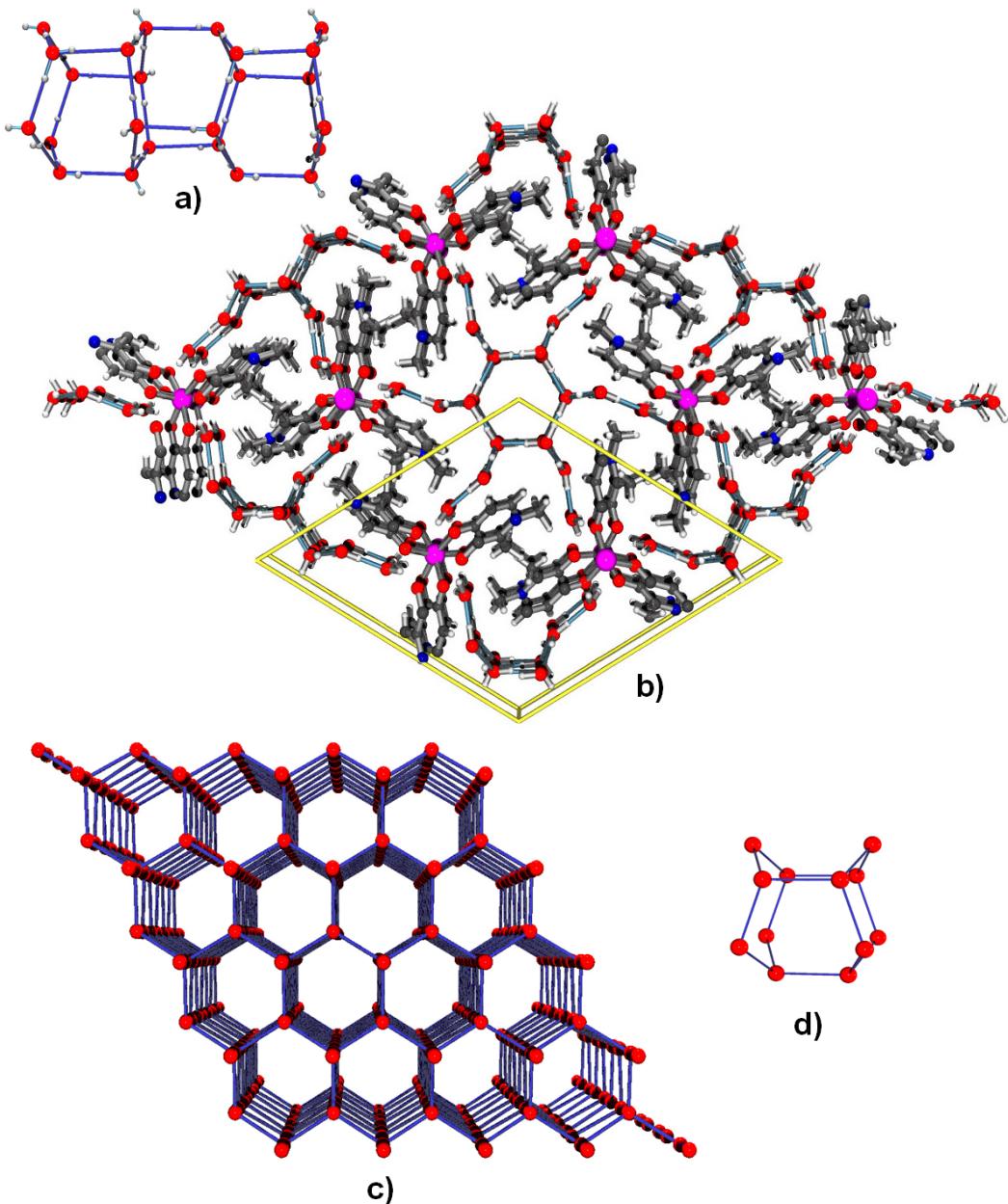
Slika 2.10: Dva načina povezivanja molekulâ oksalne kiseline: a) beskonačni lanci u rompskom polimorfu [39], b) 2D mreža u monoklinskom polimorfu [39].

predvidjeti. Općenito, uglavnom se koriste veze O–H…O, O–H…N, N–H…O i N–H…N, dok se također poprilično jake veze N–H…N≡C i C–H…N≡C (Sl. 2.8f) manje koriste. Njih su nedavno upotrijebili Hosseini i suradnici u dizajniranju gelova i kristalnih struktura željenih svojstava [50, 51].

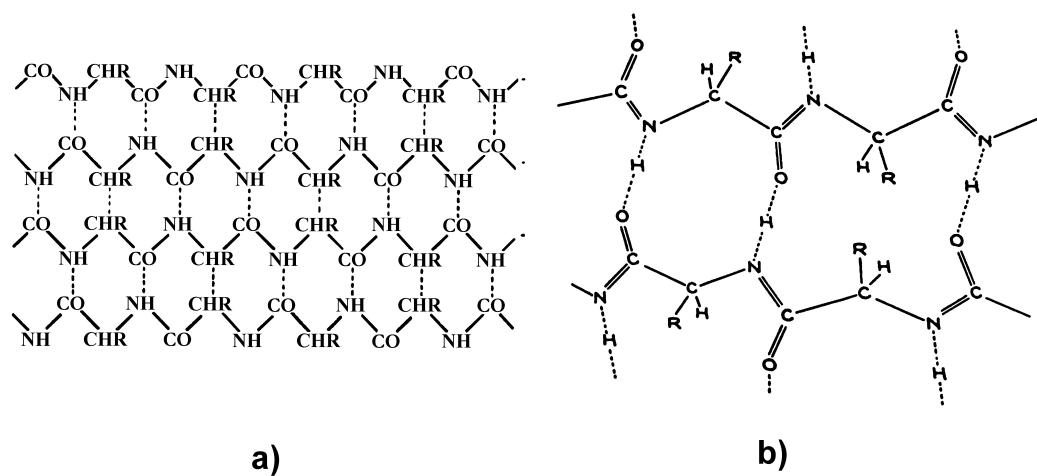
Radovi o ulozi kristalne vode u kristalnim pakiranjima mnogobrojni su [52, 53, 54, 55, 56, 57]. Svi se slažu s Hugginsovim [35] zaključcima: kristalna voda ponaša se kao „vezivo”, držeći skupa polarne molekule ili pak ispunjava šupljine. Jedan primjer kristalne strukture u kojoj voda vrši obje funkcije istovremeno prikazan je na Sl. 2.11. Molekule vode u šupljinama poslože se slilčno kao u ledu, no stupci prikazani na Sl. 2.11 također drže skupa molekule kompleksa.

Difrakcijske pokuse na polipeptidima (uzorci niti svile, konjskih dlakâ i vune) izveo je Astbury 1931. [59] i 1933. [60]. Opažene je difraktograme objasnio povezivanjem karbonilnih i amino-skupina; Huggins je zaključio kako je riječ o vodikovim vezama [35] (Sl. 2.12). Ovakvo je povezivanje temelj modela α -zavojnica i β -nabranih ploča, koji su 1951. postavili Pauling i Corey [61].

Konačno je vodikova veza ušla u kemijske udžbenike kao posebno poglavlje Paulingove knjige *The Nature of the Chemical Bond* iz 1939. [8]. Prva knjiga posvećena isključivo vodikovim vezama bila je *The Hydrogen Bond* Pimentela i McClellana iz 1960. [9], nakon čega je tiskan veći broj knjiga posvećenih vodikovim vezama. Neke od važnijih su Speakmanova *The Hydrogen Bond and Other Molecular Forces* (1975) [62], *The Hydrogen Bond Theory* Schustera, Zundela i Sandorfija (1976) [63], Smithova *Modelling of the Hydrogen Bond* (1994) [64], *Theoretical Treatments of the Hydrogen Bond* čiji je urednik D. Hadži (1997) [65], Jeffreyeva *An Introduction to Hydrogen Bonding* (1997) [66], Scheinerova *Hydrogen Bonding* (1997) [67], *Ultrafast Hydrogen Bond Dynamics and Proton Transfer Processes in the Condensed Phase* urednikâ Elsaessera i Bakkera (2002) [1] i *Handbook of Hydrogen Transfer* koju je uredio Schowen (2006) [68]. Najnovija (a možda i najopsežnija) je *Hydrogen-Transfer Reactions*, urednikâ Kynesa, Klinmana, Limbacha i Schowena [69], izašla iz tiska 2007.



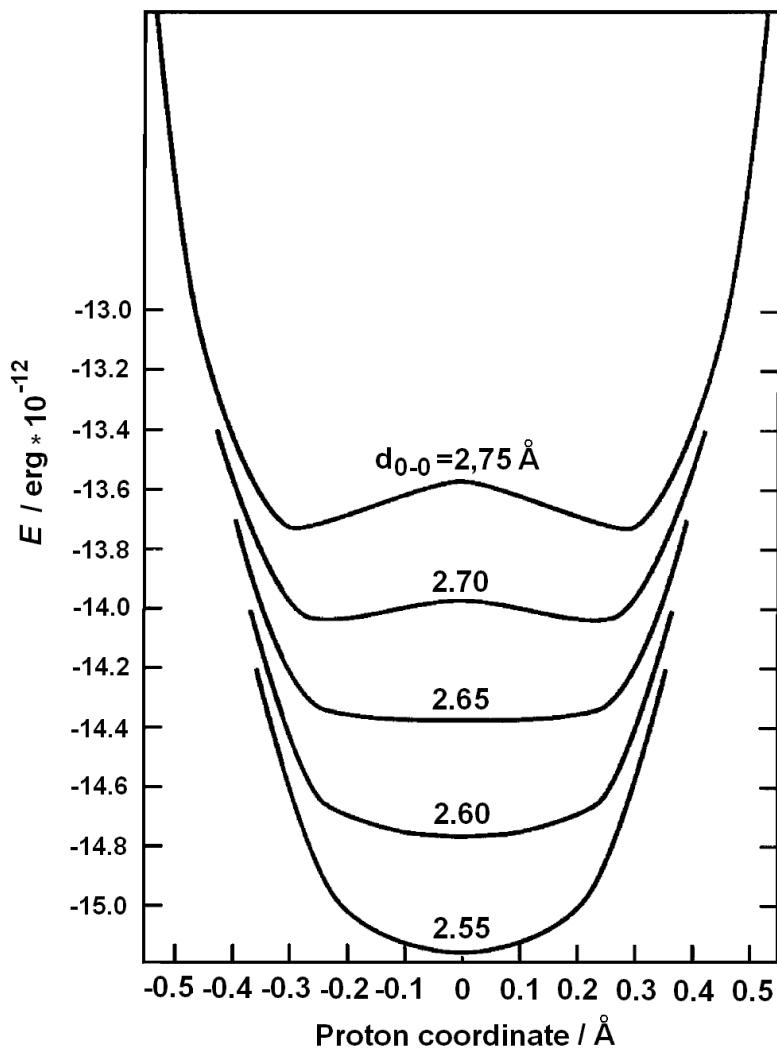
Slika 2.11: a) beskonačne heksagonske „cijevi” u kristalnoj strukturi tris-(1,2-dimetil-3-hidroksi-4-piridonato)vanadija(III) dodekahidrata, b) [58], analogne su fragmentu strukture heksagonskog leda (I_h), c) i d) [26].



Slika 2.12: Smatanje polipeptidnih lanaca posljedica je vodikovih veza između karbonilnih i amino-skupina: **a)** struktura keratina koju je 1933. predložio Astbury [60], **b)** struktura koju je tri godine kasnije predložio Huggins [35].

2.1.2 Jaka vodikova veza i prijenos protona

Prvi kvantitativni račun Born-Oppenheimerove plohe potencijalne energije za vodikovu vezu načinio je Huggins još 1936. [34]. Bio je to jednostavan elektrostatički model koji se relativno dobro slagao s podacima izmjerenima za veze O–H…O: pri razmaku između kisikovih atoma od 2,75 Å (prosječna duljina vodikove veze u vodi i ledu) potencijalna ploha ima oblik dvostrukе jame s visokom energijskom barijerom. Kako se udaljenost O…O smanjuje, barijera se snižava i konačno nestane pri udaljenostima kraćim od 2,55 Å (Sl. 2.13). Potencijalna ploha tada poprima oblik jednostrukе jame širokoga dna. Energijska barijera je niža, a prijenos protona vjerojatniji je, što je manji negativni naboj na kisikovim atomima.



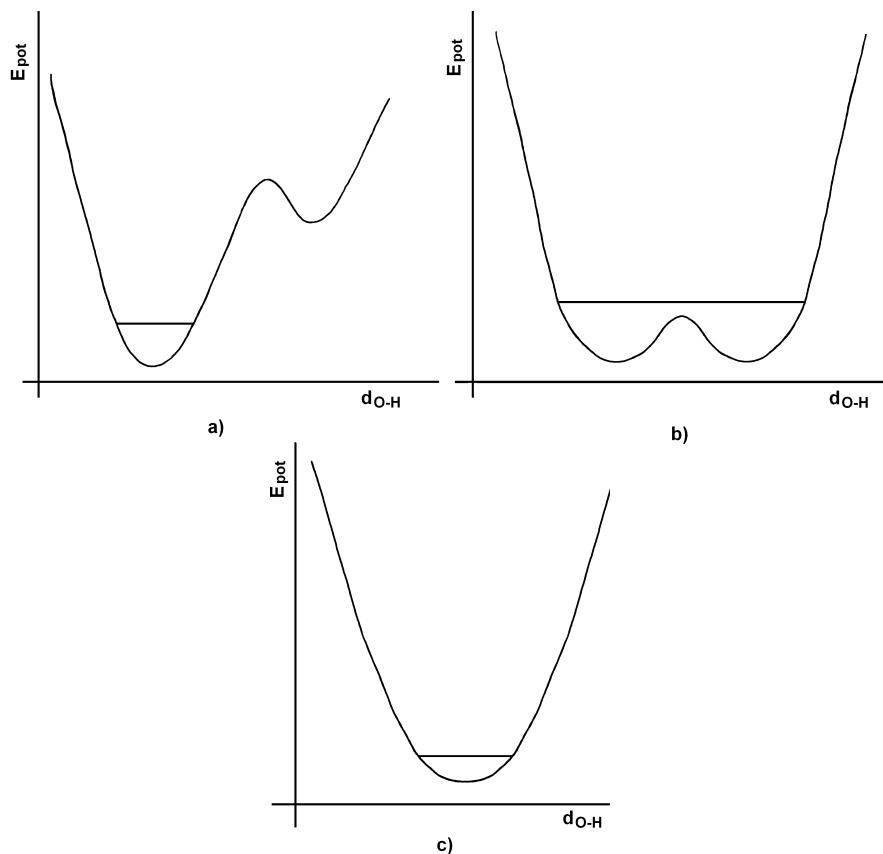
Slika 2.13: Potencijalna ploha za prijenos protona u vezi O–H…O. Preuzeto iz Hugginsova rada (1936.) [34].

Prema današnjim saznanjima, možemo kvalitativno, prema obliku potencijalne plohe, razlikovati tri vrste vodikove veze. Obična, srednje jaka (pače i slaba) vodikova veza ima dvostruku jamu (Sl. 2.14a) kod koje je onaj niži energijski maksimum (tj. prosječni položaj protona) bliže donorskom atomu. Pobuditi proton tako da prijeđe u drugi, viši maksimum, bliži akceptorskom atomu teško je ili pak nemoguće jer je energija potrebna za to bliska energiji disocijacije kompleksa. Kod vodikove veze s niskom barijerom (engl. *low-barrier hydrogen bond*, LBHB, Sl. 2.14b) obje su jame podjednako duboke, a energijska barijera među njima vrlo je niska – tek malo viša ili pak malo niža od energije osnovnog vibracijskog stanja protona. Gibanje protona ovdje ima veliku amplitudu; u prvome se slučaju on giba tuneliranjem (kvantnomehanički), a u drugom se može kretati i klasičnim gibanjem. Kad se donorski i akceptorski atom jako približe, energijska barijera nestane i potencijalna jama postane jednostruka (Sl. 2.14c).

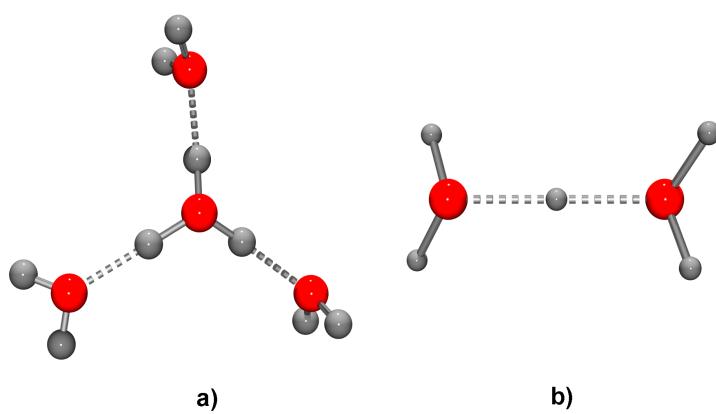
Bernal i Fowler [28] pretpostavili su 1933. da je hidronijev ion (H_3O^+) u vodenoj otopini koordiniran s tri molekule vode (kao ion H_9O_4^+ , Sl. 2.15a), a Hugginsov račun [34] pokazao je da je moguć i dimer $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ sa simetričnom vodikovom vezom (tj. H_5O_2^+ , Sl. 2.15b). Ova su dva kationa eksperimentalno potvrdili M. Eigen (H_9O_4^+) [70] i G. Zundel (H_5O_2^+) [71], pa se danas nazivaju Eigenovim i Zundelovim ionom.

Danas se općenito smatra da Grotthusov mehanizam prijenosa protonâ u vodenim otopinama uključuje prijelaz između Eigenovoga i Zundelovog kationa [4]. No, pitanje relativne stabilnosti ovih dvaju iona još nije riješeno; izgleda da je podjednaka i teško je reći kako točno izgleda prijelazno stanje (je li ono zapravo jedan od ovih dvaju ionâ ili nešto između) [72, 73, 74, 75, 76, 77]. Energija barijera za pretvorbu ovih iona iz jednoga u drugi (tj. za prijenos protona) izgleda da je vrlo niska ili da je uopće nema; prema Parrinellu i suradnicima gibanje protona u sustavu $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ može se jednako dobro simulirati i klasičnom i kvantnom mehanikom (Sl. 2.16) [72, 73]. Klasično gibanje isključuje postojanje energijske barijere. Ove sofisticirane računalne simulacije, načinjene u posljednjem desetljeću, zapravo samo potvrđuju stare klasično-mehaničke [27] i kvantnomehaničke [28] modele.

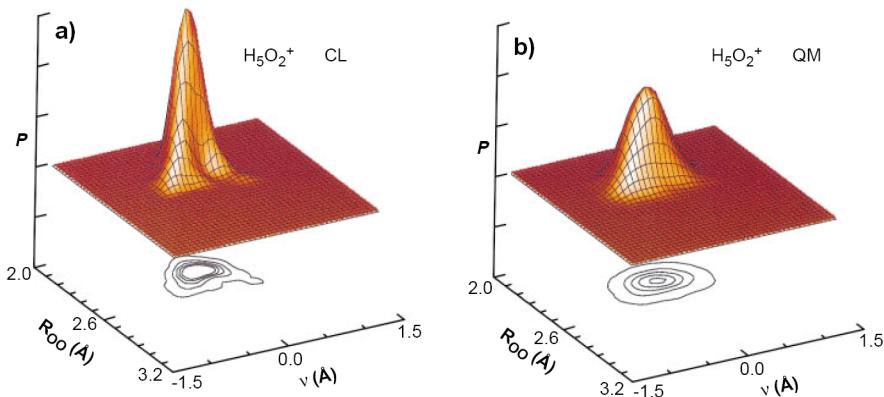
Ponašanje hidroksidnoga iona još je veća nepoznanica, i izgleda da je rješenje



Slika 2.14: Potencijalne jame kod različitih vrsta vodikovih veza: **a)** dvostruka jama kod tipične srednje jake vodikove veze, **b)** dvostruka jama vodikove veze s niskom barijerom (LBHB) kod koje se proton može kretati lijevo-desno i **c)** jednostruka jama vrlo jake, simetrične, vodikove veze.



Slika 2.15: Eigenov kation $(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}_3\text{O}^+$, **a)** i Zundelov kation $(\text{H}_2\text{O}-\text{H}^+-\text{OH}_2)$, **b)**.

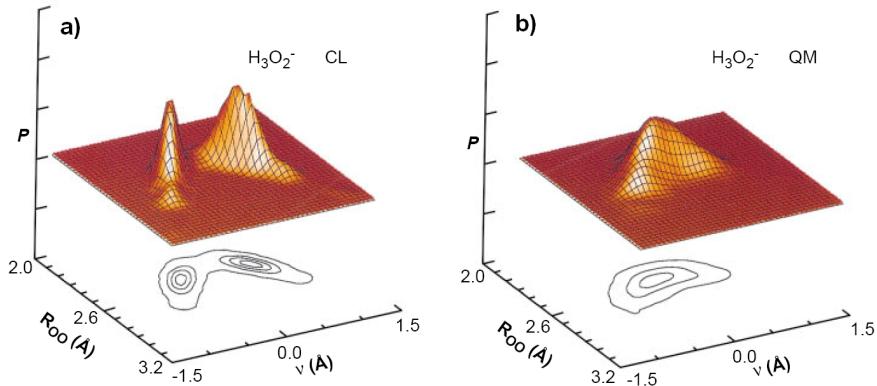


Slika 2.16: Funkcije raspodjele protona u sustavu $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ dobivene a) klasičnomehaničkim i b) kvantnomehaničkim računom. Preuzeto iz ref. [72].

još vrlo daleko. Niti koordinacija hidroksidnoga iona ne dâ se točno odrediti. Hückel je 1928. pretpostavio da će vodljivost iona OH^- ići Grotthusovim lancima analognim onima s hidronijevim ionom. Huggins je pak pretpostavio da ion H_3O_2^- , anionski analog Zundelova iona, neće imati simetričnu vodikovu vezu zbog jakoga odbijanja negativno nabijenih kisikovih atoma [34]. Prijenos protona ovdje bi bio zato manje vjerojatan. Bilo bi za očekivati da je hidroksidni ion akceptor triju vodikovih veza (jer ima tri nepodijeljena elektronska para), a da neće biti skoro nikakav donor zbog negativnog naboja. Današnji rezultati, kako eksperimentalni [78, 79], tako i teorijski [80, 81, 82, 83] ne slažu se niti oko toga. Izgleda da bi hidroksidni ion mogao biti akceptorom četiriju vodikovih veza [79, 83]; štoviše, izgleda da ova koordinacija nije ništa manje vjerojatna. Zapravo i nema razloga (osim eventualno steričkih) zašto bi hidroksidni ion prihvaćao samo tri vodikove veze; naime, raspodjela je naboja oko kisikova atoma jednolična [84]. Energijska barijera za prijelaz protona izgleda da je razmjerno velika jer se gibanje protona u sustavu $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{OH}^-$ puno bolje opisuje kvantnom nego klasičnom mehanikom [72, 81] (Sl. 2.17). Kroz visoku barijeru proton može samo tunelirati.

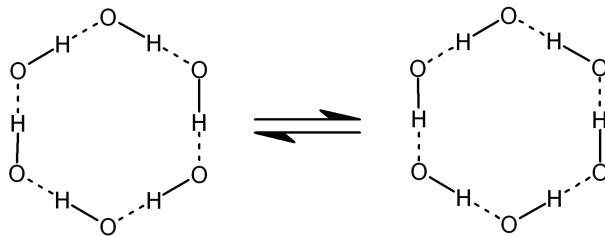
Da bi objasnio heksagonsku simetriju običnoga leda (I_h) u kojem se nalaze šesteročlani prstenovi⁹, Huggins je predložio usklađeno „preskakivanje“ protonâ [34] (Sl. 2.18). Iako je nered u strukturi leda zapravo statičke prirode (inače, led ne bi imao rezidualnu entropiju) [32], usklađeno preskakivanje protonâ, tzv. *flip-*

⁹Simetrija ne može biti heksagonska jer se protoni ne nalaze na sredini veze O···O, nego bliže jednomu od kisikovih atoma.



Slika 2.17: Funkcije raspodjele protona u sustavu $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{OH}^-$ dobivene a) klasično-mehaničkim i b) kvantnomehaničkim računom. Preuzeto iz ref. [72].

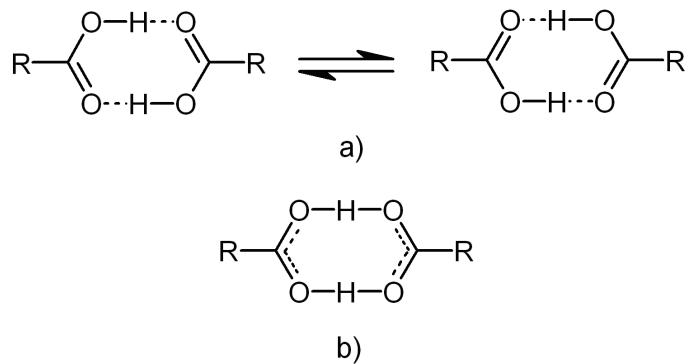
flip-flop nered opisao je W. Saenger u kristalnim strukturama nekih ciklodekstrinâ [85, 86].



Slika 2.18: Uskladijeni prijenos protonâ (ili *flip-flop* nered) u prstenovima povezanim vodikovim vezama.

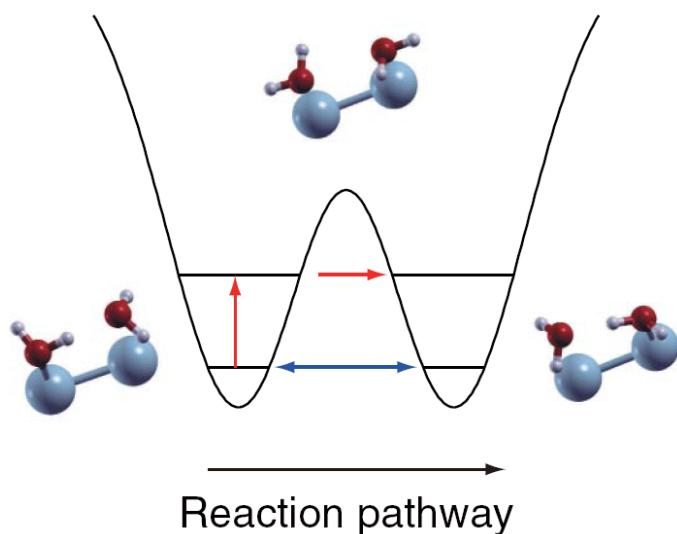
Da je u dimerima karboksilnih kiselina moguć prijelaz protona s jedne molekule na drugu, prepostavljaо je još Huggins [35] (Sl. 2.19). Ovakav je nered osobito čest kod aromatskih (ili konjugiranih) kiselina poput benzojeve i trimezične (benzen-1,3,5-trikarboksilna kiselina). Ovakvi su sustavi stoga vrlo pogodni za proučavanje dinamike prijenosa protonâ u čvrstome stanju [2].

Iako su glavni koncepti vodikove veze postavljeni još tridesetih godina prošlog stoljeća i nisu se znatno promijenili, moderne instrumentne metode omogućuju nam brzo i jednostavno mjerjenje te razmjerno laku interpretaciju rezultatâ (pomoću računala). Moguća su istraživanja na raznim sustavima, no najznačajniji napredak odvija se na izučavanju dinamike vodikovih veza. Prijenos protona traje otprilike koliko i jedna molekulska vibracija (red veličine fs), a kratkoživuća prijelazna stanja obično traju tek nekoliko ps. No modernim se metodama, poput vremenski razlučive (femtosekundne) infracrvene spek-



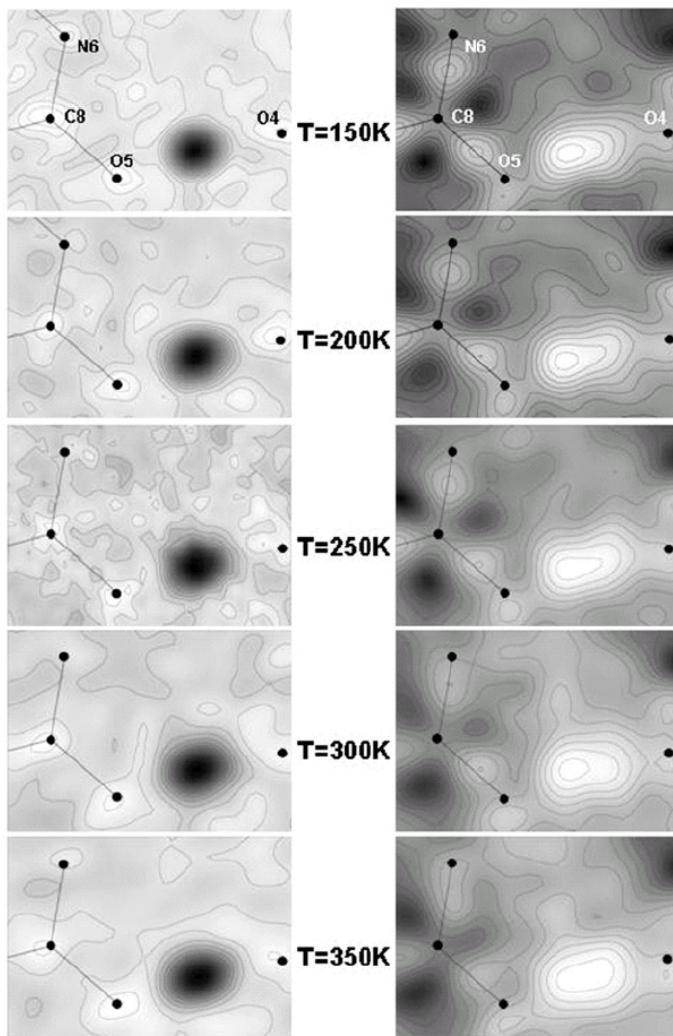
Slika 2.19: Međumolekulski prijenos protona u dimeru karboksilne kiseline: **a)** neuređeni proton u tautomernoj ravnoteži, **b)** delokalizirani proton u rezonanciji.

troškopije te simulacijama molekulske dinamike, može dobiti uvid i u tako brze procese. Temperaturno ovisna mjerena, bilo spektroskopska (IR, Raman, NMR), bilo difrakcijska (rendgenska, neutronska), daju podatke o ravnotežnom položaju protona i njegovoj temperaturnoj ovisnosti; iz njih se pak može izvesti zaključke o izgledu potencijalne jame (Sl. 2.14). Najnovije istraživanje, objavljeno ove godine, pokazalo je da se dinamiku vodikovih veza može pratiti i pretražnim tunnelirajućim elektronskim mikroskopom (STM-mikroskop): grupa japanskih autora uspjela je ovom metodom promatrati izmjenu vodikovih veza u dimeru molekula vode adsorbiranih na površini bakrova kristala [87] (Sl. 2.20).



Slika 2.20: Ploha potencijalne energije za izmjenu vodikove veze u dimeru molekula vode adsorbiranih na površini bakrova kristala. Izmjena se može odvijati tunneliranjem (plava strelica) ili vibracijskim pobuđivanjem (crvene strelice). Simetrija prijelaznog stanja je C_2 , a visina energijske barijere 23 kJ mol^{-1} ($0,24 \text{ eV}$).

Točnost određivanja položaja vodikova atoma rendgenskom difrakcijom niža je zbog njegove niske sposobnosti raspršivanja rendgenskih zraka. Pažljivo izvedena mjerenja na kvalitetnom kristalu, koji ne sadrži atomâ težih od klorova, i uporaba $CuK\alpha$ zračenja, daje zadovoljavajuće rezultate (točnost položaja je $\pm 0,01 - 0,03 \text{ \AA}$) [2, 3, 88]. No, za točno lociranje vodikovih atomâ, bitno je pouzdanija neutronska difrakcija. Osobito je korisno kombinirati neutronsku i rendgensku difrakciju. Ove su dvije metode komplementarne: prva daje prosječan položaj protona [3, 89, 90, 91, 92], a druga raspodjelu elektronske gustoće duž vodikove veze (Sl. 2.21).



Slika 2.21: Diferencijske Fourierove mape rezidualne gustoće ($F_o - F_c$) u kokristalu uree i fosforne kiseline dobivene pri različitim temperaturama iz neutronske (lijevo) i rendgenske (desno) podataka. Neutronski podaci daju točan položaj protona koji se ovdje očito ne poklapa s položajem maksimuma elektronske gustoće. Preuzeto iz ref. [3].

2.1.3 Prijenos protona u biološkim sustavima

Vodikova je veza usmjerenja, uglavnom nekovalentna interakcija koja nastaje prema molekulskom prepoznavanju komplementarnih funkcijskih skupina s proton-donorskim, odnosno akceptorskim funkcijama. Te su interakcije prema njihovoj energiji slabije od kovalentnih i ionskih veza pa se stoga mogu lako uspostavljati ili raskidati s utroškom energije koji je u području temperaturâ u živim organizmima. Ovo svojstvo vodikovih veza omogućava brzi proces molekulskog prepoznavanja i odvijanja reakcijâ. Suprotno tome, jedna vodikova veza sama za sebe preslabla je da bi velike biološke molekule držala na okupu ili pak da bi došlo do reakcije. U takvim okolnostima svojstvo usmjerenosti i dana stereokemijska svojstva mogu ići u korist specifične vodikove veze zbog svojstva aditivnosti i kooperativnosti. U živim organizmima odvijaju se interakcije između malih bioloških molekula i proteinâ, naročito enzimâ, koje se koriste nastajanjem ili razlaganjem vodikovih veza koristeći se pri tome često molekulama vode koje pomažu pri prijenosu protonâ, odnosno elektronâ, koji su pak bitni u biokemijskoj reakciji. Spomenimo također da voda predstavlja velik udio u građi živih organizama te da je također organizirana vodikovim vezama.

U biološkim reakcijama prijenos protona predstavlja ključni proces u kiselo-baznoj enzimskoj katalizi i ribosomskoj funkciji, transportnim reakcijama kroz kanale u staničnim membranama i fotosintetskim reakcijskim centrima. Mehanizam velike i važne skupine hidrolazâ, serinskih proteaza, vezan je uz dvojbe nastajanja vodikovih veza s niskom barijerom. Rasprave i suprotnosti NMR-spektroskopičarâ i računalnih kemičara traju više od tri desetljeća [93, 94].

Trodimenzionalne strukture enzimâ poznate pri visokoj rezoluciji ($0,78 \text{ \AA}$), korištenje NMR-spektroskopije i u čvrstom stanju, detaljni računi vrijednosti ΔpK_a donorâ i akceptorâ uz korištenje suvremenih metoda kao što su QM / MM mogu računati energijske barijere čak unutar 1 kcal mol^{-1} i time definitivno odgovoriti na ključno pitanje mehanizma enzimske reakcije [95]. Zbog važnosti vodikove veze za razumijevanje bioloških reakcija, važno je znati i položaje protona u trodimenzionalnim strukturama bioloških makromolekula. Zato posljednjih godina neutronska difrakcija makromolekulâ doživljava pravi procvat [96].

Da je postojanje vodikove veze s niskom barijerom isključeno u osnovnom

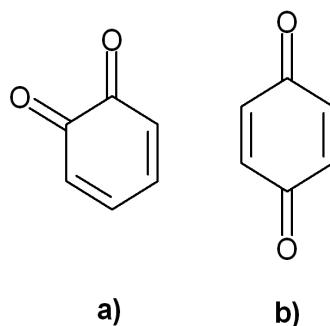
stanju katalitičke trijade serinskih protaza, utvrđeno je već 1997. [97]. Prijelazna stanja enzimske katalize simuliraju se računima QM / MM kako bi se našao odgovor i dokaz dugogodišnjih dvojbi. Suvremeni instrumenti masene spektrometrije uz korištenje zamjene protonâ deuterijem mogu pratiti takve procese u proteinima, posebice pomake amidnih vodikovih atoma. Takav je pristup pogodan za potvrdu pojedinih računalnih modela [69].

Nezaobilazan je primjer jedinstvena uloga u specifičnosti i brzini pri spremaju genetičkih informacija; vodikove veze određuju komplementarnost gvanina s citozinom te adenina s timinom, dok prijenos vodika kontorlira genske mutacije. Uz NMR-spektroskopiju i rendgensku difraciju, značajan doprinos razumijevanju tih vitalnih procesa daje i kvantna dinamika te dinamika Brownovog gibanja [98, 99].

2.2 Kinoni, hidrokinoni i semikinoni

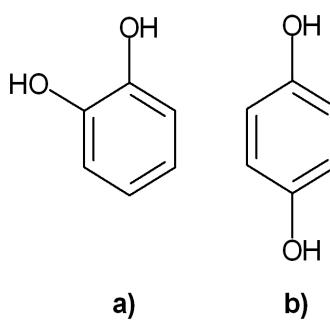
2.2.1 Elektronska struktura kinonâ i redoks-reakcije

Kinoni (cikloheksandioni) su mnogobrojna skupina kemijskih spojeva kod kojih je osnovni skelet konjugirani cikloheksandionski prsten. Prema međusobnom položaju karbonilnih skupina kinoni se dijele na *ortho*- (1,2-dion) i *para*-kinone (1,4-dion, Sl. 2.22).



Slika 2.22: Osnovni skelet (cikloheksandionski prsten) *o*- i *p*-kinonâ.

U otopinama se ponašaju kao blagi oksidansi: reduksijski je potencijal *p*-benzokinona, najjednostavnijeg kinona, +0,715 V. Funkcijske skupine vezane na cikloheksandionski (kinoidni¹⁰) prsten mogu povećavati ili smanjivati elektronsku gustoću u njemu tako da reduksijski potencijali raznih supstituiranih kinona variraju između +0,9 i +0,1 V. Reducirani oblik kinona je dihidrokinon ili, kraće, hidrokinon (Sl. 2.23), s aromatskim benzenoidnim prstenom.

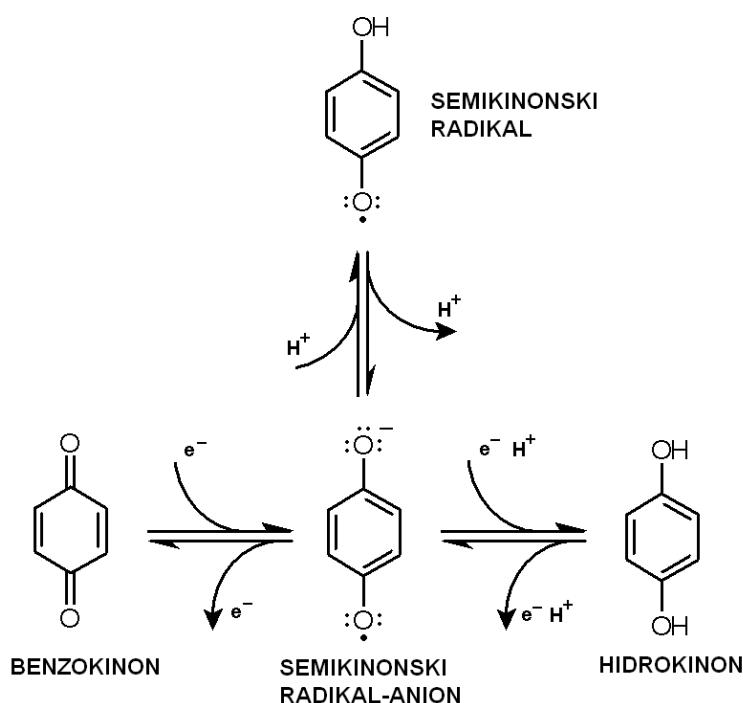


Slika 2.23: Osnovni skeleti reduciranih kinonâ, hidrokinonâ.

Pretvorba kinonâ u hidrokinone (i obrnuto) vrlo je lagana i može se odvijati pri vrlo blagim, čak i fiziološkim uvjetima. Prijenos elektrona (tj. oksidacija ili redukcija) u ovim reakcijama prati prijenos protona: molekula kinona se

¹⁰U engleskoj se literaturi nađu dva izraza: *quinoid* (kinoidni) i *quinonoid* (kinonoidni), no oba znače isto. U dalnjem će tekstu biti korišten kraći naziv.

protonira, a hidrokinona deprotonira. Kao kratkoživući, no ipak razmjerno stabilan međuprodukt, javlja se semikinonski radikal (Sl. 2.24).



Slika 2.24: Pretpostavljeni mehanizam redoks-reakcije u sustavu benzokinon / semikinon.

Elektrokemijska i spektroskopska mjerena u otopinama davno su potvrdila ovaj model [100], no pojedinosti mehanizma prijenosa, kako elektrona, tako i protona, još nisu sasvim razjašnjene.

Supstituenti na položajima 2, 3, 5 i 6 (kod *p*-kinonâ) znatno utječu ne samo na elektronsku gustoću u kinoidnom prstenu, nego i na polarnost karbonilnih skupina. Elektronegativni supstituenti poput halogenâ ili cijano-skupina smanjuju elektronsku gustoću prstena, pa kinon postaje jači oksidans, a kisikovi atomi jači akceptorji protona.

Od polovice 19. stoljeća poznat je kompleks *p*-benzokinona i *p*-benzohidrokinona¹¹ u omjeru 1:1, kinhidron, koji se već osamdesetak godina rabi kao standard u elektrokemiji [100]. On nastaje tako da se vodikovim vezama povežu molekule hidrokinona (jaki donor protona) i benzokinona (jaki akceptor protona) i tom prilikom dolazi do djelomičnog prijenosa naboja¹².

Molekule kinonâ i hidrokinonâ spajaju se već u otopini [101] i poznat je cijeli

¹¹Za ovaj se spoj obično skraćeno kaže hidrokinon.

¹² Može se zaključiti po boji — kinhidron je, naime, zelen, dok je benzokinon žut, a hidrokinon bezbojan.

niz kokristala različito supstituiranih kinonâ i hidrokinonâ, koji se općenito nazivaju kinhidronima [102, 103, 104, 105, 106]. Neki od njih mogu se prirediti reakcijom u čvrstome stanju, tj. drobljenjem praškastih uzoraka [105].

2.2.2 Semikinonski radikali

Kinoni supstituirani s četiri elektronegativne skupine prilično su jaki oksidansi, a njihovi su semikinonski radikali vrlo stabilni. Osobito je puno izučavan tetra-klorsemikinonski radikal-anion, jedan od prvih organskih radikala dobivenih u čvrstome stanju. Njegovu su kalijevu i natrijevu sol, $KC_6Cl_4O_2$ i $NaC_6Cl_4O_2$, priredili još 1912. Torrey i Hunter [107]. Pokušaji priprave monokristalâ te određivanja kristalne strukture do sada nisu bili uspješni; ipak se zna da kalijeva sol ima barem dvije polimorfne modifikacije [108].

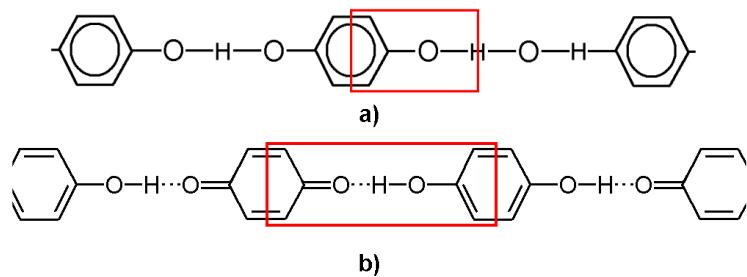
Ovaj se radikal intenzivno istraživalo tijekom 70-ih i 80-ih. Snimljeni su EPR-spektri čvrstoga uzorka soli $KC_6Cl_2O_4$ [109, 110], a vibracije tetrahalogeniranih semikinonskih radikal-aniona izučavane su infracrvenom i Ramanovom spektroskopijom [111, 112, 113, 114] te teorijskim metodama [115, 116].

U novije se vrijeme priredilo i kristaliziralo sol kod koje su i kation i anion organski radikali: tetraklorsemikinon i tetratiafulvalen (TTF) [7, 117, 118]; priredilo se i željezov kompleks s tetraklor-*o*-semikinonskim radikal-anionom kao ligandom [119].

Najmanji i najjednostavniji semikinonski radikal, *p*-benzosemikinon, detektiralo se u otopini EPR-spektroskopijom još prije više od pola stoljeća [120]. Međutim, postojanje radikala u čvrstome stanju dokazano je mnogo kasnije. Foz i Palacios su još 1932. prvi put proučavali kristal kinhidrona rendgenskim zrakama [121]. Našli su monoklinsku celiju prostorne grupe $P2_1/n$ s parametrima $a = 3,85 \text{ \AA}$, $b = 6,04 \text{ \AA}$, $c = 10,90 \text{ \AA}$ i $\beta = 90^\circ$. U nju se mogu smjestiti samo dva kinoidna prstena, tako da asimetrična jedinica sadrži pola molekule. To znači da su molekule kinona i hidrokinona simetrijski ekvivalentne, tj. da ih se ne može razlikovati. Foz i Palacios su stoga predložili semikinonsku strukturu (Sl. 2.25a)¹³. Kasnijim su mjeranjima [122, 123] našli nizove slabih refleksa između slojeva u smjerovima a i c , što bi značilo da te osi trebaju biti duplo dulje (tj. 7,70 i 21,8 Å). U ovakvu bi celiju sada moglo stati odvojene molekule kinona i hidrokinona (Sl. 2.25b). Mjerena magnetska anizotropija [124] dala su dodatnu potvrdu o postojanju odvojenih molekula kinona i hidrokinona. Mat-

¹³U to vrijeme atomske koordinate nisu se mogle odrediti.

suda i suradnici¹⁴ konačno su riješili¹⁵ i utočnili kristalnu strukturu monoklin-skoga kinhidrona [125], te konačno odbacili semikinonski model. Monoklinsku je strukturu još bolje utočnio (s anizotropnim temperaturnim parametrima i vodikovim atomima) T. Sakurai¹⁶, koji je također otkrio i triklinski polimorf kinhidrona [127].



Slika 2.25: Lanči vodikovim vezama povezanih molekula u a) *p*-benzosemikinonu i b) kinhidronu s označenim asimetričnim jedinicama.

Novija su istraživanja otkrila da se pri visokom tlaku u kristalima kinhidrona može inducirati kooperativni prijenos protonâ i / ili elektronâ [128, 129, 130]. Prijelazno stanje, semikinonski radikal, stabilizira se pri tlakovima od 1,5 do 3 GPa [131, 130]. Najnovije kristalografsko istraživanje, koje je ujedno i dio ovoga doktorata, pokazalo je da se semikinonski radikal može stabilizirati i pri atmosferskom tlaku; stoga mu se može odrediti kristalna¹⁷ i molekulska struktura [132].

¹⁴Iako je rad objavljen 1958., strukturu su riješili osam godina ranije; njezino je objavljivanje omela prerana smrt jednoga od autora (Matsude)

¹⁵Atome su locirali Pattersonovom metodom.

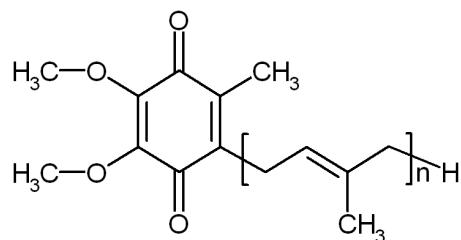
¹⁶Ovdje se svim autorima potkrala pogreška: čelija monoklinskog kinhidrona duplo je veća od semikinonske čelije Foza i Palaciosa [121] [126], i to tako da je os *a* dva put dulja. No, obje čelije imaju istu simetriju ($P\bar{2}_1/n$), što je nemoguće ukoliko je riječ o istoj strukturi. Logično je objašnjenje da su semikinon i kinhidron zapravo dva različita kemijska spoja.

¹⁷Čelija mu je ista kao ona koju su 1932. našli Foz i Palacios.

2.2.3 Biološka uloga kinonâ

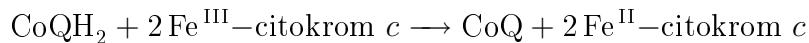
Kako kinoni lako podlježu oksido-reduksijskoj reakciji, idealni su prijenosnici elektronâ u biološkim sustavima. Pojavljuju se često u biološki važnim procesima u kojima se veže ili oslobađa energija, kao što su fotosinteza i stanično disanje. Biološka uloga kinonâ složena je i opsežna pa ovdje slijedi tek kratki prikaz njihovih najosnovnijih funkcija.

Koenzim Q, nazvan još i *ubikinon* (Sl. 2.26), nalazi se u gotovo svim biljkama, životinjama i mikroorganizmima¹⁸.



Sl. 2.26: Opća formula ubikinona.

Nalazi se u mitohondrijima, membranama endoplazmatskog retikuluma, lisozomima i cijelome nizu organelâ. Sudjeluje u staničnom disanju, točnije procesu oksidacijske fosforilacije:



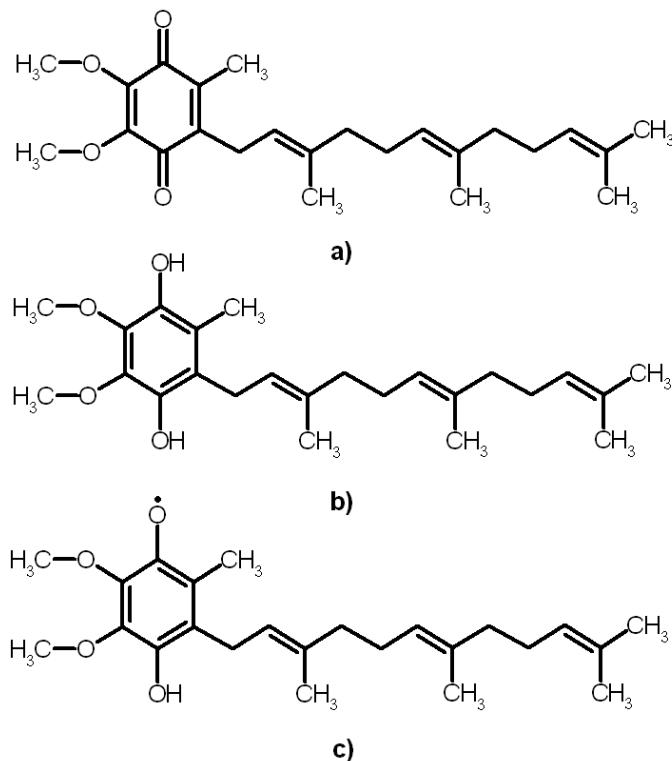
Na primjer, u ljudskom je organizmu za proizvodnju 95 % energije odgovoran upravo koenzim CoQ₁₀ (Sl. 2.27) [133].

Vrlo proučavana klasa enzima su NAD(P)H:kinon oksidoreduktaze koje kataliziraju dvoelektronsku oksidaciju / redukciju kinonâ [134, 135].

Spoj srođan ubikinonu, plastokinon, sudjeluje u prijenosu elektronâ u fotosintetskom fotosustavu II; naročito je često (kao modelni sustav) izučavan fotosustav cijanobakterije *Rhodobacter sphaeroides* [136, 137]. Kristalna je struktura toga photocentra poznata; štoviše, izoliran je i kristaliziran kompleks fotosustava II sa semikinonskim međuproduktom vezanim u aktivno mjesto [138]. Kinoni sudjeluju u većini redoks-reakcija u živim organizmima, i uvijek se kao međuproduct javlja semikinonski radikal [139].

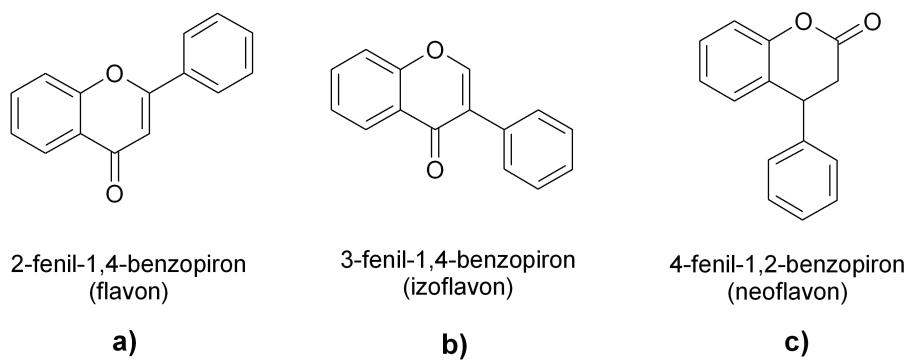
U zelenim se biljkama nalaze flavonoidi, fenoli srodni prirodni spojevi koji vrše najrazličitije uloge: služe kao antioksidansi, štite biljke od mikrobâ, kukaca

¹⁸Odatle mu i ime: lat. *ubique* = posvuda.



Slika 2.27: a) Oksidirani (kinon) i b) reducirani (hidrokinon) oblik koenzima CoQ₁₀ te c) semikinonski međuprojukt.

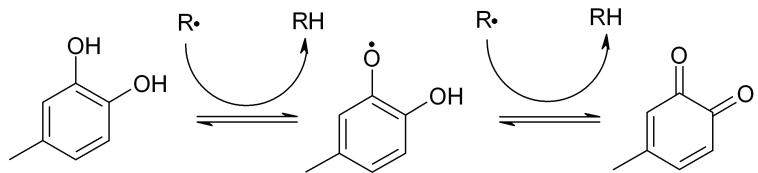
i jakog svjetla te služe kao fotoreceptori i pigmenti. Svi su flavonoidi derivati triju organskih spojeva: 2-fenil-1,4-benzopirona (flavon), 3-fenil-1,4-benzopirona (izoflavon) i 4-fenil-1,2-benzopirona (neoflavon), Sl. 2.28.



Slika 2.28: Struktura a) flavona, b) izoflavona i c) neoflavona.

Mnogi flavoni, poput kvercetina i katehina, imaju na fenilnom prstenu dvije hidroksilne skupine u *o*-položaju, dakle mogu se smatrati *o*-hidrokinonima. Djeluju kao blagi reduensi te u organizmu služe za reduciranje slobodnih radikalâ. U tim se reakcijama najprije javlja radikalski međuprojukt, *o*-se-

mikinon, a na kraju nastaje *o*-kinon (Sl. 2.29). Tako molekula flavonoida može reducirati dva slobodna radikala; semikinonski je radikal razmjerno stabilan i vrijeme „života” mu je dovoljno dugo da stigne reducirati još neki opasni radikal poput peroksilnog ili hidroksilnog, i time spriječiti njegovo štetno djelovanje [140, 141].

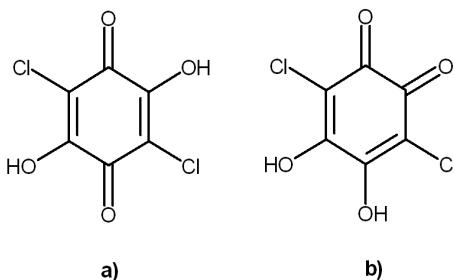


Slika 2.29: Mehanizam oksidacije flavonoidâ (*o*-hidrokinon): molekula flavonoida može reducirati dva radikala.

Laccaza (E.C.1.10.3.2) katalizira pretvorbu *o*- i *p*-difenolâ u odgovarajuće kinone, pri čemu nastaje semikinonski radikal. Posebno je zanimljiva i važna interakcija kinonâ s biljnim enzimima. Polifenol-oksidaze u biljkama kataliziraju oksidaciju *o*- i *p*-difenolâ u kinone (Sl. 2.29), što rezultira promjenom boje biljaka i plodova na mjestima oštećenja i prezima te time uglavnom smanjuje njihovu prehrambenu vrijednost, mijenja teksturu i kvari okus [142, 143]. Međutim, kontroliranje ove reakcije u procesiranju crnog (ruskog) čaja, kave, kakaa i vina, doprinosi njihovoj kvaliteti za konzumiranje.

2.3 Kloranilna kiselina

Kloranilna kiselina (2,5-dihidroksi-3,6-diklorbenzo-1,4-kinon, Sl. 2.30), prvi put priređena još u 19. stoljeću [144], pripada mnogobrojnoj skupini 2,5-dihidroksi-kinonâ. Zanimljiva svojstva ovih spojeva proizlaze iz činjenice da su istovremeno i kinoni i hidrokinoni (Sl. 2.30).

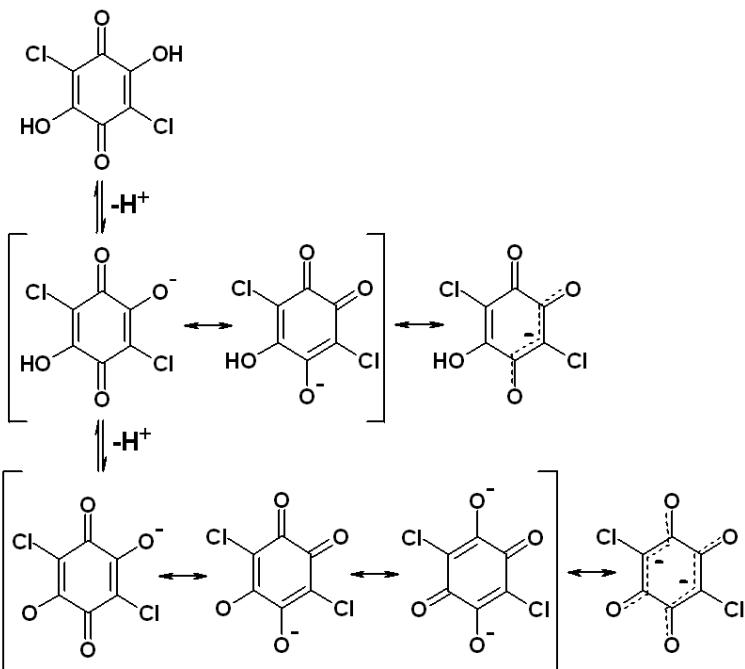


Slika 2.30: Strukturne formule a) kloranilne kiseline i b) njezina *o*-kinonskog izomera, *o*-kloranilne kiseline.

Osobito su zanimljivi 3,6-dihalogen-2,5-dihidroksikinoni (tzv. *anilne kiseline*) jer imaju šest elektronegativnih skupina koje smanjuju elektronsku gustoću u kinoidnom prstenu, stabilizirajući, kako anione, tako i semikinonski radikal-anion. Kloranilna je kiselina prilično jaka organska kiselina; njezine konstante ionizacije (p*K_a*-vrijednosti) iznose 0,73 i 3,08 [145]. Iako molekula sâma po sebi nema dipolni moment, ima jake lokalne dipole razmještene simetrično (simetrija joj je *C_i*) koji se međusobno poništavaju.

Kinoidni je prsten neutralne molekule konjugirani sustav, ali nije aromatski jer su π -elektroni lokalizirani; deprotoniranjem dolazi do djelomične delokalizacije (Sl. 2.31) i to tako da nastanu dva delokalizirana sustava.

Elektronska struktura i pripadne funkcijeske skupine kloranilne kiseline omogućuju brojne nekovalentne interakcije. Neutralna je molekula jaki donor dvaju protona; k tome ima dva jaka (karbonili) i dva slabija (klorovi atomi) akceptorâ. Anion je pak vrlo jak akceptor protona. Budući da je riječ o planarnom konjugiranom sustavu, kloranilna kiselina i njezini anioni mogu tvoriti $\pi \cdots \pi$ kontakte, a zbog lokalnih dipola moguće su i interakcije dipol-dipol. Stoga se kloranilna kiselina puno koristi u supramolekulskoj kemiji. Poznat je već cijeli niz njezinih kompleksâ s različitim organskim akceptorima poput piridina [146], 1,2-diazina [146], pirazina [147], morfolina [147], 2- i 4-karboksipiridina [148, 149], piperidina [150], 2,2'-bipiridina [151] i 4,4'-bipiridina [152] te niza



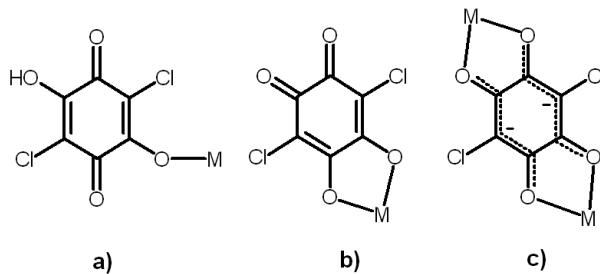
Slika 2.31: Rezonantne strukture molekule kloranilne kiseline i njezinih anionâ.

bipiridiletlenâ [152, 153] i bipiridilacetilenâ [154]. Neke su od njih soli organske baze i hidrogenkloranilatnoga ili kloranilatnog aniona, dok su druge tek kokristali – u kristalima se nalaze molekule neutralne kloranilne kiseline (tj. nije došlo do prijenosa protona između molekule kiseline i organske baze).

U nekim kristalima, kod kojih je pK_a akceptora sličan pK_a kloranilne kiseline, nalaze se jake vodikove veze, a može doći i do protonskog nereda ovisnog o temperaturi. Takvi su primjeri kompleks s tetrametilpirazinom [155], lutidinijem [156] i 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridinom [145]. Kod dekametilferocenijeva hidrogenkloranilata [157] prisutni su beskonačni lanci hidrogenkloranilatnih aniona povezanih jakim vodikovim vezama. Posebno je zanimljiv kompleks kloranilne kiseline s fenazinom [158] zbog svojih osobitih feroelektričnih svojstava [7, 159, 160]. Radi se o kompleksu s prijenosom naboja koji prati prijenos protona između jakog proton-donora na organsku bazu s dušikovim atomom kao akceptorom.

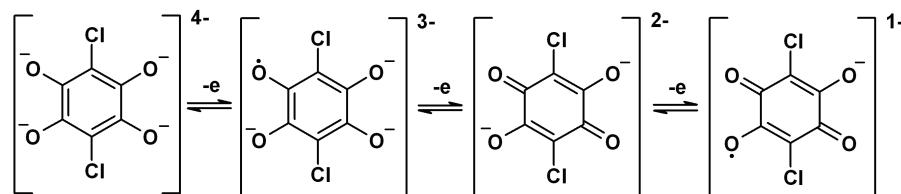
Kisikovi se atomi mogu koordinirati na ione prijelaznih metala pa je koordinacijska kemija kloranilne kiseline vrlo zanimljivo područje kojim se bavi znatan broj autorâ [5, 6, 161, 162]. Molekula kloranilne kiseline može biti monodentatni, bidentatni ili tetrudentatni ligand (Sl. 2.32). Metalni se ioni mogu naći na suprotnim stranama molekule (Sl. 2.32c) tvoreći krut sustav; zato ova

kiselina ima primjenu i u pripravi šupljikavih materijala [6] koji mogu služiti kao spremnici plinova.



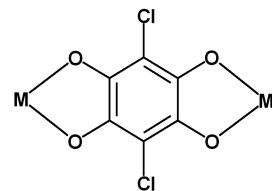
Slika 2.32: Različiti načini koordiniranja kloranilne kiseline: **a)** monodentatni ligand, **b)** bidentatni terminalni ligand (*o*-kinon) i **c)** tetradentatni premosni ligand.

Zanimljiva su i redoks-svojstva kloranilne kiseline: njezin anion može imati naboje od -1 do -4 ; zbog rezonancije stabilni su i radikal-anioni (naboji -1 i -3), Sl. 2.33. Različite interakcije s metalom čine je korisnim ligandom i u dizajnu materijala naročitih magnetskih svojstava.



Slika 2.33: Četiri moguća rasporeda naboja u anionu kloranilne kiseline.

Anion s nabojem -2 , „običan” je kloranilatni anion s karbonilnim skupinama u *p*-položaju, a onaj s nabojem -4 u stvari predstavlja deprotonirani hidrokinon te se može ponašati kao premosni ligand (Sl. 2.34) [162, 161].



Slika 2.34: Reducirana kloranilna kiselina (hidrokinon, naboј -4) kao premosni ligand.

J. Miller i suradnici nedavno su priredili nekolicinu koordinacijskih spojeva u kojima je ligand radikal-anion (naboj -3) [163, 164]. Ovaj se ion razmjerno lako može prirediti u otopini [165, 166]. Redukcijom s kalijevim jodidom [107] mogu se dobiti i kristali njegove kalijeve soli.

Poglavlje 3

Eksperimentalni dio

3.1 Priprava uzorka

Kloranilna je kiselina pripravljena po Gräbeovoj metodi [144].

Hidrokinon, *p*-benzokinon i kinhidron čistoće p. a. nabavljeni su kod Kemike i Mercka.

Sva korištena otapala bila su čistoće p. a. i kupljena kod Kemike. Bezwodni je etanol poklonila dr. sc. Jelena Veljković.

Alkalijske lužine i alkalijski jodidi čistoće p. a. nabavljeni su kod Kemike i Sigme Aldricha.

Bezwodni kalijev i rubidijev hidrogenkloranilat te bezvodna kloranilna kiselina nastali su hlapljenjem otopine u bezvodnom etanolu u suhoj atomsferi (iznad silikagela). Preostali uzorci priređeni su reakcijom u otopini, a kristali su nastali hlapljenjem otopine na zraku.

Monoklinski *p*-benzosemikinonski radikal kristalizirao je iz vodene i etanolne otopine (nastao je prekristalizacijom kinhidrona, kokristalizacijom *p*-benzokinona i *p*-hidrokinona ili djelomičnom oksidacijom *p*-hidrokinona u blago lužnim uvjetima). Triklinski je polimorf *p*-benzosemikinonskoga radikala priređen u acetonu.

Za pripravu *o*-kloranilne kiseline koristile su se razne baze u katalitičkim količinama: NaOH, Na₂CO₃, K₂CO₃ i 5,6-fenantrolin.

Popis svih pripravljenih uzorka nalazi se u Tablici 3.1.

Tablica 3.1: Popis pripravljenih kristalnih uzoraka i korištenih eksperimentalnih metoda.¹

Ime spoja	Kratica	T / K ²	Ostale metode ¹
Strukture s uređenim protonima			
2-metilpiridinijev kloranilat	(2-MePy) ₂ CA	293	—
dimetilamonijev kloranilat	(Me ₂ NH ₂) ₂ CA	293	—
2-metilpiridinijev natrijev kloranilat monohidrat	2-MePy[Na(CA)(H ₂ O)]	293	—
2-metilpiridinijev hidrogenkloranilat, triklinski	2-MePy HCA _t	293	—
2-metilpiridinijev hidrogenkloranilat, monoklinski	2-MePy HCA _m	293	—
dimetilamonijev hidrogenkloranilat, triklinski	Me ₂ NH ₂ HCA _t	293	—
dimetilamonijev hidrogenkloranilat, monoklinski	Me ₂ NH ₂ HCA _m	293	—
triptofanijev hidrogenkloranilat monohidrat	Trp HCA·H ₂ O	293	—
2-metilpiridinijev klorid kokristal s kloranilnom kiselinom	2-MePy Cl·H ₂ CA	293	—
2-metilpiridinijev klorid monohidrat kokristal s kloranilnom kiselinom	2-MePy Cl·H ₂ O·H ₂ CA	100	—
kokristal 5,6-fenantrolina i kloranilne kiseline	(5,6-phen) ₂ ·H ₂ CA	293	—
natrijev hidrogenkloranilat kokristal s ureom	{Na(HCA)[(NH ₂) ₂ CO] ₂ }	293	—
Strukture s dinamičkim neredom protona			
kloranilna kiselina, bezvodna	H ₂ CA	293	IR, NMR
kalijev hidrogenkloranilat	{K ₂ [(CA)(H ₂ CA)]}	293	IR, NMR
rubidijev hidrogenkloranilat	{Rb ₂ [(CA)(H ₂ CA)]}	293	IR, NMR
p-benzosemikinonski radikal, monoklinski	SQ _m	90, 150, 200, 250, 293	EPR
p-benzosemikinonski radikal, triklinski	SQ _m	90, 293	EPR
Strukture s vrlo kratkim $\pi \cdots \pi$ kontaktima			
o-kloranilna kiselina	o-H ₂ CA	293	MP2
litijev hidrogenkloranilat solvat s etanolom	[LiHCAEtOH]	293	—
pentanatrijev hidrogen triskloranilat dekahidrat	[NaHCA(CA) ₂ (H ₂ O) ₁₀]	150	—
kalijev hidrogenkloranilat dihidrat	[KHCA(H ₂ O) ₂]	293	—
rubidijev hidrogenkloranilat dihidrat	[RbHCA(H ₂ O) ₂]	293	—
cezijev hidrogenkloranilat dihidrat	[CsHCA(H ₂ O) ₂]	293	—
amonijev hidrogenkloranilat dihidrat	NH ₄ HCA · 2 H ₂ O	293	—

1 Svim uzorcima određene su kristalne strukture metodom rendgenske difrakcije na monokristalu; 2 Temperatura pri kojoj su snimani monokristali.

3.2 Rendgenska struktorna analiza

Mjerenja difrakcijskih intenzitetâ istraživanih uzoraka izvedena su na trima difraktometrima opremljenim kriostatima: Enraf-Nonius CAD-4 (proporcionalni detektor, $\text{Cu}K_{\alpha}$ zračenje), Nonius KAPPA CCD¹ (CCD detektor, $\text{Mo}K_{\alpha}$ zračenje) i Oxford Diffracion Xcalibur Nova (CCD detektor, mikrofokusna cijev, $\text{Cu}K_{\alpha}$ zračenje). Korekcija mjereneh intenzitetâ, skaliranje i apsorpcijska korekcija načinjeni su programima XCAD-4 [167] (CAD-4), Oxford CrysAlis PRO [168] (Xcalibur Nova) te DENZO i SCALEPACK [169] (Kappa CCD). Apsorpcijska korekcija intenzitetâ mjereneh na difraktometru CAD-4 izvršena je metodom mjerena nekoliko simetrijski ovisnih refleksâ (tzv. metoda ψ -scanova) [170].

Za rješavanje i utočnjavanje struktura korišten je skup programâ WinGX [171]; struktura monoklinskog dimetilamonijeva hidrogenkloranilata riješena je direktnim metodama programom SIR-97 [172], dok su za rješavanje svih ostalih strukturâ korišteni SHELXS86 [173] i SHELXS97 [174]; strukture koje sadrže teške atome (Cs ili Rb) te one koje sadrže vrlo mali broj atoma (*p*-benzosemikinonski radikal, kalijev hidrogenkloranilat, bezvodna kloranilna kiselina) riješene su Pattersonovom metodom (SHELXS86 [173]). Pri utočnjavanju struktura korišten program SHELXL97 [175] temeljen na metodi najmanjih kvadrata s vrijednostima F^2 ; svi atomi osim vodikovih utočnjeni su anizotropno. Vodikovi su atomi locirani iz diferencijskih Fourierovim mapama te su, gdje god je to bilo moguće, utočnjavani slobodno i izotropno. Tijekom utočnjavanja struktura tek su iznimno korištena ograničenja (naredbe DFIX i DANG u programu SHELXL97 [175]) za veze C–H i pripadajuće valentne kuteve. U strukturama s nepovoljnim omjerom broja refleksâ po broju parametara korišten je geometrijski model s idealnim geometrijskim parametrima: $d(\text{C}_{\text{sp}3}-\text{H}) = 0,96(2)$ Å; $d(\text{C}_{\text{sp}2}-\text{H}) = 0,93(2)$ Å; $d(\text{O}_{\text{hidroksi}}-\text{H}) = 0,82(2)$ Å; $d(\text{O}_{\text{voda}}-\text{H}) = 0,95(2)$ Å; $d(\text{N}-\text{H}) = 0,85(2)$ Å. U metilnim, metilenskim i RNH_2 skupinama te molekulama vode, udaljenosti H…H fiksirane su na 1,50 (4) Å.

Za provjeravanje parametara čelijske i simetrije kristala *p*-benzosemikinona

¹Ovaj se instrument nalazi na Fakultetu za kemiju in kemijsko tehnologiju Univerze v Ljubljani; uzorke je snimio prof. dr. sc. Anton Meden.

te praćenje transformacije monokristala iz kinhidrona u *p*-benzosemikinon koristišen je difraktometar Oxford Diffracion Xcalibur 2² (CCD detektor, MoK_α zračenje). Ova su se mjerena izvodila pri temperaturi 100 K.

Molekulske geometrije i geometrije intermolekulskih kontakata računale su se programom PLATON98 [176], a slike su napravljene programima ORTEP-3 [177] i CCDC-Mercury [178].

Kristalografski podaci te podaci o mjerenu i utočnjavanju svih uzoraka prikazani su u Tablici 3.2.

²Ovaj se instrument nalazi na Zavodu za opću i anorgansku kemiju Prirodoslovno-matematičkoga fakulteta Sveučilišta u Zagrebu; uzorke je snimio znanstveni novak dipl. inž. Dalibor Milić.

Tablica 3.2: Kristalografski podaci, podaci o mjerenu i utočnjavanju struktura.

	1	2	3	4
Spoj	2-MePy CA	(Me ₂ NH ₂) ₂ CA	2-MePy[Na(CA)(H ₂ O)]	2-MePy HCA
Kemijska formula	C ₆ H ₈ N·0,5(C ₆ Cl ₂ O ₄)	C ₆ Cl ₂ O ₄ , 2 (C ₂ H ₈ N)	C ₆ H ₂ Cl ₂ NaO ₅ , C ₆ H ₈ N	C ₆ H ₈ N, C ₆ HCl ₂ O ₄
M _r / g mol ⁻¹	197,61	299,15	342,11	302,11
Boja	crvena	crvena	crvena	tamnocrvena
Veličina kristala / mm	0,24 x 0,11 x 0,10	0,28 x 0,16 x 0,14	0,22 x 0,11 x 0,06	0,20 x 0,10 x 0,09
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /n	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
a / Å	6,4228 (3)	8,5903 (1)	4,9601 (2)	7,5343 (3)
b / Å	8,6856 (4)	9,1128 (1)	8,4990 (4)	9,1981 (4)
c / Å	16,7228 (8)	9,3181 (1)	16,4150 (7)	9,7929 (5)
α / °	90	90	88,135 (4)	101,951 (4)
β / °	101,002 (6)	105,736 (1)	84,817 (3)	103,166 (4)
γ / °	90	90	88,068 (4)	98,562 (4)
V / Å ³	915,75 (7)	702,09 (1)	688,47 (5)	632,66 (5)
Z	4	2	2	2
D _{calc} / g cm ⁻³	1,433	1,415	1,650	1,586
Zraćenje	CuK _α	CuK _α	CuK _α	CuK _α
Difraktometar	Nova	Nova	Nova	Nova
Način skupljanja podataka	CCD	CCD	CCD	CCD
T / K	293 (2)	293 (2)	293 (2)	293 (2)
Apsorpcijska korekcija	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
T _{min}	0,4630	0,2926	0,5990	0,5063
T _{maks}	0,7100	0,5500	0,7500	0,6500
Br. izmjerene refleksâ	3358	7199	7053	6799
Br. neovisnih refleksâ	1624	1448	2759	2550
Br. opaženih refleksâ	1198	1335	2535	2296
Kriterij za opažene refleksâ	I > 2σ(I)	I > 2σ(I)	I > 2σ(I)	I > 2σ(I)
R _{int}	0,0192	0,0218	0,0171	0,0153
Θ _{max} / °	69,0	76,34	75,8	75,0
Standardni refleksi	—	—	—	—
Pad intenzitetâ / %	—	—	—	—
Utočnjavanje po	F ²	F ²	F ²	F ²
R[F ² > 2σF ²]	0,0454	0,0384	0,0318	0,0362
wR(F ²)	0,1457	0,1088	0,0907	0,1055
S	1,101	1,109	1,099	1,101
Br. refleksâ	1624	1448	2759	2550
Br. parametara	118	83	230	208
Tretiranje H-atoma	fiksirani	slob. utočjeni	slob. utočjeni	slob. utočjeni
Δρ _{max} , Δρ _{min}	0,163; -0,172	0,259; -0,465	0,259; -0,223	0,283; -0,436
Ekstinkcijski koef.	—	0,031 (2)	—	—

Tablica 3.2: Nastavak

	5	6	7	8
Spoj	2-MePy HCA	Me ₂ NH ₂ HCA	Me ₂ NH ₂ HCA	Trp HCA·H ₂ O
Kemijska formula	C ₆ H ₈ N, C ₆ HCl ₂ O ₄	C ₆ HCl ₂ O ₄ , C ₂ H ₈ N	C ₆ HCl ₂ O ₄ , C ₂ H ₈ N	C ₁₁ H ₁₃ N ₂ O ₂ , C ₆ HCl ₂ O ₄ , H ₂ O
M _r / g mol ⁻¹	302,11	254,07	254,07	431,23
Boja	tamnocrvena	tamnocrvena	tamnocrvena	crna
Veličina kristala / mm	0,25 x 0,09 x 0,08	0,30 x 0,13 x 0,06	0,23 x 0,11 x 0,07	0,18 x 0,08 x 0,06
Kristalni sustav	monoklinski	triklinski	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	P 2 ₁ /c	P 1̄	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /c
a / Å	7,1312 (1)	8,7169 (4)	9,575 (5)	13,1988 (5)
b / Å	11,8937 (1)	8,7529 (4)	28,271 (5)	8,9661 (3)
c / Å	15,3644 (2)	15,8026 (6)	15,831 (5)	30,9737 (9)
α / °	90	85,440 (3)	90	90
β / °	103,206 (1)	75,118 (4)	99,420 (5)	95,401 (3)
γ / °	90	66,352 (4)	90	90
V / Å ³	1268,69 (3)	1067,04 (8)	4228 (3)	3649,2 (2)
Z	4	4	16	8
D _{calc} / g cm ⁻³	1,582	1,582	1,597	1,57
Zračenje	CuK _α	CuK _α	CuK _α	CuK _α
Difraktometar	Nova	Nova	Nova	Nova
Način skupljanja podataka	CCD	CCD	CCD	CCD
T / K	293 (2)	293 (2)	293 (2)	293 (2)
Apsorpcijска korekcija	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
T _{min}	0,4482	0,4660	0,4389	0,5244
T _{maks}	0,6900	0,7200	0,6800	0,8100
Br. izmјerenih refleksâ	12298	11555	25512	11339
Br. neovisnih refleksâ	2607	4280	8623	3703
Br. opaženih refleksâ	2392	3612	7124	2813
Kriterij za opažene reflekse	I > 2σ(I)	I > 2σ(I)	I > 2σ(I)	I > 2σ(I)
R _{int}	0,0205	0,029	0,0248	0,0407
Θ _{max} / °	76,27	76,37	76,0	76,09
Standardni refleksi	—	—	—	—
Pad intenzitetâ / %	—	—	—	—
Utočnjavanje po	F ²	F ²	F ²	F ²
R[F ² > 2σF ²]	0,0337	0,0623	0,0413	0,0582
wR(F ²)	0,1005	0,1869	0,1194	0,1567
S	1,067	1,077	1,029	1,015
Br. refleksâ	2607	4280	8623	3703
Br. parametara	198	271	541	317
Tretiranje H-atoma	slob. utočjeni	fiksirani	fiksirani	slob. utočjeni
Δρ _{max} , Δρ _{min}	0,293; -0,317	0,821; -0,309	0,441; -0,286	0,54; -0,269
Ekstinkcijski koef.	—	—	—	—

Tablica 3.2: Nastavak

	9	10	11	12
Spoj	2-MePy Cl·H ₂ CA	2-MePy Cl·H ₂ O	(5,6-phen) ₂ ·H ₂ CA	{Na(HCA)[(NH ₂) ₂ CO] ₂ }
Kemijska formula	C ₉ H ₉ Cl ₂ N ₁ O ₂	C ₉ H ₁₁ Cl ₂ NO ₃	C ₁₅ H ₉ Cl ₁ N ₂ O ₂	C ₈ H ₉ Cl ₂ N ₄ NaO ₆
M _r / g mol ⁻¹	234,08	252,09	284,69	351,08
Boja	žuta	narančasta	narančasta	crna
Veličina kristala / mm	0,38 x 0,24 x 0,18	0,18 x 0,05 x 0,03	0,25 x 0,22 x 0,10	0,14 x 0,07 x 0,05
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /n
a / Å	7,6088 (8)	4,2140 (1)	8,8242 (5)	9,8219 (2)
b / Å	10,3187 (6)	19,9252 (4)	11,649 (1)	7,0831 (2)
c / Å	13,213 (1)	13,3364 (3)	12,851 (1)	19,9550 (4)
α / °	90	90	90	90
β / °	97,033 (8)	98,591 (2)	104,574 (6)	90,850 (2)
γ / °	90	90	90	90
V / Å ³	1029,6 (1)	1107,22 (4)	1278,5 (2)	1388,11 (6)
Z	4	4	4	4
D _{calc} / g cm ⁻³	1,51	1,512	1,479	1,68
Zraćenje	CuK _α	CuK _α	CuK _α	CuK _α
Difraktometar	CAD-4	Nova	CAD-4	Nova
Način skupljanja podataka	2Θ/ω	CCD	2Θ/ω	CCD
T / K	293 (2)	100 (2)	293 (2)	293 (2)
Apsorpcijска korekcija	ψ-scan	multi-scan	ψ-scan	—
T _{min}	0,2740	0,6559	0,6387	—
T _{maks}	0,3733	1,0000	0,7633	—
Br. izmjerениh refleksâ	2126	10559	2806	14080
Br. neovisnih refleksâ	1974	2283	2688	2873
Br. opaženih refleksâ	1733	2185	2182	2364
Kriterij za opažene reflekse	I > 2σ(I)	I > 2σ(I)	I > 2σ(I)	I > 2σ(I)
R _{int}	0,0213	0,0255	0,0243	0,0357
Θ _{max} / °	71,62	76,12	76,45	76,51
Standardni refleksi	3, svakih 120 min	—	3, svakih 120 min	—
Pad intenzitetâ / %	10	—	1	—
Utočnjavanje po	F ²	F ²	F ²	F ²
R[F ² > 2σF ²]	0,0485	0,0279	0,0365	0,046
wR(F ²)	0,1328	0,0736	0,0983	0,1223
S	1,096	1,055	1,035	1,045
Br. refleksâ	1974	2283	2688	2873
Br. parametara	164	180	218	226
Tretiranje H-atoma	fkssirani	miješano	slob. utočnjeni	slob. utočnjeni
Δρ _{max} , Δρ _{min}	0,555; -0,482	0,343; -0,225	0,234; -0,254	0,562; -0,186
Ekstinkcijski koef.	0,007 (1)	—	0,0046 (4)	—

Tablica 3.2: Nastavak

	13	14	15	16
Spoj	H ₂ CA	{K ₂ [(CA)(H ₂ CA)]}	{Rb ₂ [(CA)(H ₂ CA)]}	SQ _m
Kemijska formula	C ₆ H ₂ Cl ₂ O ₄	C ₆ HCl ₂ KO ₄	C ₆ HCl ₂ KO ₄	C ₆ H ₅ O ₂
M _r / g mol ⁻¹	208,98	247,07	293,44	109,1
Boja	svijetlocrvena	tamnocrvena	tamnocrvena	crvena
Veličina kristala / mm	0,26 x 0,24 x 0,12	0,15 x 0,05 x 0,03	0,25 x 0,08 x 0,05	0,25 x 0,15 x 0,10
Kristalni sustav	monoklinski	triklinski	triklinski	monoklinski
Prostorna grupa	P 2 ₁ /n	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P 2 ₁ /c
a / Å	7,5755 (2)	3,8756 (3)	3,980 (3)	3,8362 (2)
b / Å	5,5389 (1)	7,7935 (4)	7,945 (3)	5,9980 (3)
c / Å	8,7046 (2)	13,2123 (9)	13,38 (1)	11,5007 (6)
α / °	90	99,497(5)	100,44 (6)	90
β / °	104,043 (2)	95,564 (5)	96,62 (6)	108,790 (1)
γ / °	90	91,355 (5)	92,64 (4)	90
V / Å ³	354,33 (1)	391,43 (5)	412,3 (5)	250,52 (2)
Z	2	2	2	2
D _{calc} / g cm ⁻³	1,959	2,096	2,363	1,446
Zračenje	CuK _α	CuK _α	CuK _α	CuK _α
Difraktometar	Nova	Nova	Nova	CAD-4
Način skupljanja podataka	CCD	CCD	CCD	2θ/ω
T / K	293 (2)	293 (2)	293 (2)	293 (2)
Apsorpcijска korekcija	multi-scan	multi-scan	multi-scan	—
T _{min}	0,1512	0,2682	0,2360	—
T _{maks}	0,3800	0,7000	0,5000	—
Br. izmjerenih refleksâ	1756	3971	4327	601
Br. neovisnih refleksâ	717	1549	1664	523
Br. opaženih refleksâ	685	1428	1526	412
Kriterij za opažene reflekse	I > 2σ(I)	I > 2σ(I)	I > 2σ(I)	I > 2σ(I)
R _{int}	0,016	0,0331	0,0308	0,0656
Θ _{max} / °	75,92	76,05	76,53	75,97
Standardni refleksi	—	—	—	3, svakih 120 min
Pad intenzitetâ / %	—	—	—	3
Utočnjavanje po	F ²	F ²	F ²	F ²
R[F ² > 2σF ²]	0,0338	0,0476	0,0431	0,0387
wR(F ²)	0,0965	0,1333	0,1207	0,106
S	1,133	1,088	1,033	1,039
Br. refleksâ	717	1549	1664	523
Br. parametara	59	122	122	50
Tretiranje H-atoma	slob. utočnjeni	slob. utočnjeni	slob. utočnjeni	slob. utočnjeni
Δρ _{max} , Δρ _{min}	0,271; -0,241	0,683; -0,479	0,715; -0,739	0,216; -0,153
Ekstinkcijski koef.	—	—	—	0,025 (7)

Tablica 3.2: Nastavak

	17	18	19	20
Spoj	SQ_m	SQ_t	SQ_t	$\text{o-H}_2\text{CA}$
Kemijska formula	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_7$
$M_r / \text{g mol}^{-1}$	109,1	109,1	109,1	263,03
Boja	crvena	crvena	crvena	tamnoljubičasta
Veličina kristala / mm	$0,18 \times 0,07 \times 0,05$	$0,28 \times 0,14 \times 0,10$	$0,29 \times 0,14 \times 0,10$	$0,32 \times 0,13 \times 0,08$
Kristalni sustav	monoklinski	triklinski	triklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P 2_1/c$	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$	$C c$
$a / \text{\AA}$	3,770 (3)	3,8291 (2)	3,7615 (6)	9,5978 (7)
$b / \text{\AA}$	5,980 (3)	5,7546 (3)	5,6996 (12)	16,1926 (9)
$c / \text{\AA}$	11,46 (1)	5,9771 (2)	5,9065 (8)	6,670 (1)
$\alpha / {}^\circ$	90	111,121 (3)	110,80 (1)	90
$\beta / {}^\circ$	109,99 (8)	89,936 (4)	91,16 (1)	97,952 (9)
$\gamma / {}^\circ$	90	92,453 (4)	91,44 (1)	90
$V / \text{\AA}^3$	242,8 (4)	122,73 (1)	118,28 (4)	1026,7 (2)
Z	2	1	1	4
$D_{calc} / \text{g cm}^{-3}$	1,492	1,476	1,532	1,695
Zračenje	$\text{Cu}K_\alpha$	$\text{Cu}K_\alpha$	$\text{Cu}K_\alpha$	$\text{Cu}K_\alpha$
Difraktometar	CAD-4	CAD-4	CAD-4	CAD-4
Način skupljanja podataka	$2\Theta/\omega$	$2\Theta/\omega$	$2\Theta/\omega$	$2\Theta/\omega$
T / K	90 (2)	293 (2)	90 (2)	293 (2)
Apsorpcijska korekcija	—	—	—	ψ -scan
T_{min}	—	—	—	0,473
T_{maks}	—	—	—	0,620
Br. izmjerenih refleksâ	531	654	1075	1165
Br. neovisnih refleksâ	507	513	499	1165
Br. opaženih refleksâ	382	409	422	1059
Kriterij za opažene refleksse	$I > 2\sigma(I)$	$I > 2\sigma(I)$	$I > 2\sigma(I)$	$I > 2\sigma(I)$
R_{int}	0,1017	0,062	0,0557	0
$\Theta_{max} / {}^\circ$	75,78	76,2	76,39	
Standardni refleksi	3 svakih 120 min			
Pad intenzitetâ / %	2	10	2	1
Utočnjavanje po	F^2	F^2	F^2	F^2
$R[F^2 > 2\sigma F^2]$	0,0466	0,0431	0,0361	0,0284
$wR(F^2)$	0,131	0,1239	0,1055	0,079
S	1,087	1,036	1,091	1,056
Br. refleksâ	507	513	499	1165
Br. parametara	50	50	50	167
Tretiranje H-atoma	slob. utočnjeni	slob. utočnjeni	slob. utočnjeni	slob. utočnjeni
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$	0,330; -0,416	0,238; -0,250	0,354; -0,200	0,202; -0,333
Ekstinkcijski koef.	0,05 (1)	0,06 (2)	0,05 (1)	—

Tablica 3.2: Nastavak

	21	22	23	24
Spoj	[LiHCAEtOH]	[NaHCA(CA) ₂ (H ₂ O) ₁₀]<{K ₂ [(CA)(H ₂ CA)]}]	{Rb ₂ [(CA)(H ₂ CA)]}	
Kemijska formula	C ₈ H ₇ Cl ₂ LiO ₅	C ₁₈ H ₂₁ Cl ₆ Na ₅ O ₂₂	C ₆ H ₅ Cl ₂ KO ₆	C ₆ H ₅ Cl ₂ O ₆ Rb
M _r / g mol ⁻¹	260,98	917,01	283,11	329,47
Boja	tamnocrvena	tamnocrvena	tamnoljubičasta	tamnocrvena
Veličina kristala / mm	0,35 x 0,08 x 0,08	0,25 x 0,20 x 0,15	0,30 x 0,08 x 0,08	0,36 x 0,22 x 0,22
Kristalni sustav	rompski	triklinski	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	Pna 2 ₁	P ₁	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
a / Å	13,72 (2)	10,8727 (1)	10,0492 (8)	9,134 (5)
b / Å	4,975 (2)	12,9973 (1)	15,283 (1)	6,923 (5)
c / Å	14,70 (1)	13,3899 (2)	6,455 (1)	15,844 (5)
α / °	90	67,094 (1)	90	90
β / °	90	66,528 (1)	99,156 (9)	94,092 (5)
γ / °	90	74,359 (1)	90	90
V / Å ³	1003 (2)	1584,00 (3)	978,7 (2)	999 (1)
Z	4	2	4	4
D _{calc} / g cm ⁻³	1,728	1,923	2,19	
Zračenje	CuK _α	MoK _α	CuK _α	CuK _α
Difraktometar	CAD-4	KappaCCD	Nova	Nova
Način skupljanja podataka	2Θ/ω	CCD	CCD	CCD
T / K	293 (2)	150 (2)	293 (2)	293 (2)
Apsorpcijска korekcija	—	—	multi-scan	multi-scan
T _{min}	—	—	0,2682	0,2360
T _{maks}	—	—	0,7000	0,5000
Br. izmjerениh refleksâ	1085	20083	2219	2222
Br. neovisnih refleksâ	1085	11811	2034	2092
Br. opaženih refleksâ	960	9399	1678	2032
Kriterij za opažene reflekse	I > 2σ(I)	I > 2σ(I)	I > 2σ(I)	I > 2σ(I)
R _{int}	0	0,0223	0,0393	0,0474
Θ _{max} / °	76,21	33,12	76,27	76,18
Standardni refleksi	3 svakih 120 min	—	3 svakih 120 min	3 svakih 120 min
Pad intenzitetâ / %	2	—	1	2
Utočnjavanje po	F ²	F ²	F ²	F ²
R[F ² > 2σF ²]	0,0432	0,0315	0,0418	0,0502
wR(F ²)	0,1336	0,0796	0,1144	0,1361
S	1,078	1,034	1,067	1,074
Br. refleksâ	1085	11811	2034	2092
Br. parametara	171	543	157	157
Tretiranje H-atoma	miješano	slob. utočnjeni	slob. utočnjeni	miješano
Δρ _{max} , Δρ _{min}	0,393; -0,634	0,553; -0,513	0,505; -0,492	1,275; -1,401
Ekstinkcijski koef.	—	0,0017 (6)	0,0034 (5)	0,087 (6)

Tablica 3.2: Nastavak

	25	26
Spoj	$\{\text{Cs}_2[(\text{CA})(\text{H}_2\text{CA})]\}$	$\text{NH}_4\text{HCA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Kemijska formula	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{CsO}_6$	$\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}_6$
$M_r / g \text{ mol}^{-1}$	376,91	262,04
Boja	tamnocrvena	tamnocrvena
Veličina kristala / mm	$0,10 \times 0,10 \times 0,10$	$0,30 \times 0,08 \times 0,05$
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$P 2_1/n$	$C c$
$a / \text{\AA}$	9,3968 (2)	9,5958 (6)
$b / \text{\AA}$	7,0725 (1)	16,191 (1)
$c / \text{\AA}$	15,8292 (3)	6,6678 (9)
$\alpha / {}^\circ$	90	90
$\beta / {}^\circ$	94,377 (1)	98,000 (9)
$\gamma / {}^\circ$	90	90
$V / \text{\AA}^3$	1048,92 (3)	1025,8 (2)
Z	4	4
$D_{calc} / \text{g cm}^{-3}$	2,387	1,697
Zračenje	$\text{Mo}K_\alpha$	$\text{Cu}K_\alpha$
Difraktometar	KappaCCD	CAD-4
Način skupljanja podataka	CCD	$2\Theta/\omega$
T / K	293 (2)	293 (2)
Apsorpcijска korekcija	multi-scan	ψ -scan
T_{min}	0,928	0,6372
T_{maks}	0,980	0,7394
Br. izmjerениh refleksâ	4532	1165
Br. neovisnih refleksâ	2398	1165
Br. opaženih refleksâ	2082	965
Kriterij za opažene reflekse	$I > 2\sigma(I)$	$I > 2\sigma(I)$
R_{int}	0,0168	0
$\Theta_{max} / {}^\circ$	27,49	76,21
Standardni refleksi	—	3 svakih 120 min
Pad intenzitetâ / %	—	5
Utočnjavanje po	F^2	F^2
$R[F^2 > 2\sigma F^2]$	0,0235	0,0319
$wR(F^2)$	0,0568	0,0893
S	1,051	1,051
Br. refleksâ	2398	1165
Br. parametara	153	169
Tretiranje H-atomâ	miješano	slob. utočnjeni
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$	0,579; -0,929	0,269; -0,337
Ekstinkcijski koef.	0,0119 (5)	0,0015 (3)

3.3 Infracrvena spektroskopija

Infracrveni spektri snimljeni su tehnikom KBr pastile na FT-IR spektrometru ABB Bomem MB102³ s optikom od cezijevog jodida i detektorom od deuteriranoga triglicilsulfata (DTGS). Snimalo se u središnjem dijelu infracrvenog spektra, od 4000 do 400 cm⁻¹, s rezolucijom od 4 cm⁻¹.

³Snimila ih je znanstvena novakinja dipl. inž. Danijela Vojta.

3.4 NMR čvrstoga stanja

^1H MAS-NMR spektri krutih uzoraka snimljeni su na instrumentu Varian 600 MHz⁴ pri frekvenciji od 599,87 MHz za ^1H . Uzorci su rotirali frekvencijom od 20 kHz, a razmak između pojedinih mjerena bio je 80 s. Kao standard korišten je tetrametilsilan.

⁴Snimio ih je dr. sc. Gregor Mali s Kemijskog Inštituta u Ljubljani.

3.5 Računalne metode

Kvantnomehanički računi međumolekulske interakcije *o*-kloranilne kiseline napravljeni su za izolirani dimer i za periodičnu slagalinu⁵.

Računi za dimer načinjeni su metodama DFT (B3LYP) i Møller-Plessetovom perturbacijskom metodom (MP2), obje s baznim setovima 6-31+G(d,p) implementiranim u programskom paketu *Gaussian03* [179]. Modelirani sustavi, složeni prema eksperimentalnim kristalografskim podacima, sastojali su se od dviju paralelnih molekula *o*-kloranilne kiseline (gibanje prstenova ograničeno je tako da molekule budu paralelne) i, prema potrebi, do deset molekula vode. Njihove su geometrije optimirane i konzistencija im je provjerena analizom frekvencija harmoničkih vibracija – za sve modele bile su realne. Međumolekulski potencijal računat je za udaljenosti centroidâ između 2,5 i 5 Å.

Periodički računi načinjeni su metodom DFT [B3LYP / 6-31G(d,p)] implementiranim u program *Crystal06* [180]. Simetrijski operatori zadani su za prostornu grupu *C c*, ali su parametri celije optimirani.

⁵Račune su napravili dr. sc. Jernej Stare na Kemijskom Institutu u Ljubljani i dr. sc. Snježana Kazazić na IRB-u.

3.6 EPR-spektroskopija

EPR-spektri krutih uzoraka *p*-benzosemikinonskog radikala snimljeni su na spektrometru Varian E-9⁶ pri frekvenciji od 9,3 GHz. Kao vanjski standard korišten je 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH). Za *p*-benzosemikinonski radikal snimljeni su spektri svježe precipitiranog (osušenog *ca.* 1 h na zraku) i oko 2 tjedna starog uzorka.

⁶Snimio ih je znanstveni novak dipl. inž. (danas dr. sc.) Krunoslav Miroslavljević.

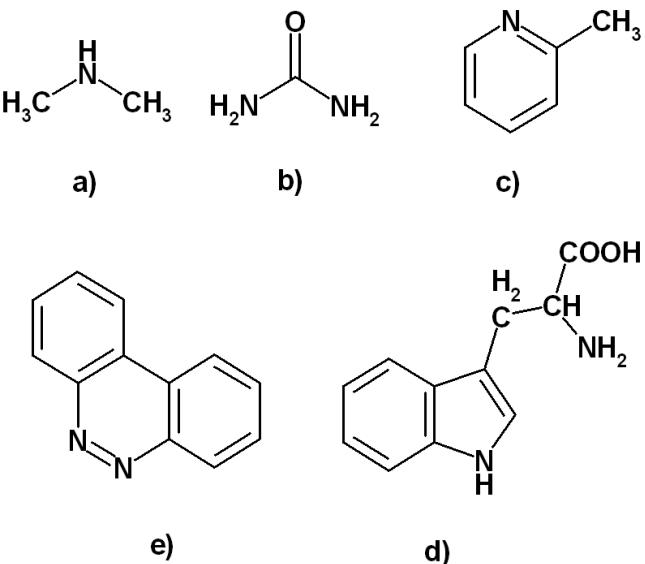
Poglavlje 4

Rezultati i rasprava

4.1 Kristalne strukture s uređenim protonima

Usporedna studija niza soli i kompleksâ kloranilne kiseline s nizom različitih organskih akceptorâ (baza) bitna je za opisivanje donorsko-akceptorskih svojstava kloranilne kiseline te sposobnosti stvaranja vodikovih veza s niskom energijskom barijerom. Vjerojatnost prijenosa protona s kiseline na bazu ovisi o razlici njihovih konstanti ionizacije (pK_a). Izbor baza stoga pokriva raspon od gotovo inertne uree do vrlo bazičnog dimetilamina. Poželjno je dobiti kristale sa sva tri stupnja (de)protonacije – H_2CA , HCA^- i CA^{2-} – uz istu bazu, tako da se može pratiti promjena jačine analognih vodikovih veza te možebitna kompeticija između različitih donorâ i akceptorâ. Budući da je kloranilna kiselina planarna molekula sposobna tvoriti vrlo jake $\pi\cdots\pi$ interakcije, izbor baza omogućava nam uvid u moguću kompeticiju između (srednje jakih) vodikovih veza i $\pi\cdots\pi$ interakcija te steričke utjecaje molekulâ baze. Zato su među bazama odabrane vrlo male molekule, dimetilamin i urea, planarne i konjugirane molekule, 2-metilpiridin (2-pikolin) i 5,6-fenantrolin te veći i sterički nezgrapniji D,L-triptofan (Sl. 4.1).

Vjerojatnost prijenosa protona u vodenoj otopini vrlo dobro opisuje razlika u vrijednosti pK_a . No, na vjerojatnost otpuštanja protona vrlo jako utječe polarna okolina; okoliš molekule u kristalu posve je različit od onoga u vodenoj otopini pa je stoga znatno različita i kiselost pojedinih skupina. Kao što pokazuje Tablica 4.1, vrijednost pK_a može poslužiti tek za grubu orientaciju. Razlika u pK_a između kloranilne kiseline i 5,6-fenantrolina iznosi oko 1,5, ali



Slika 4.1: Organske baze korištene u ovoj studiji: a) dimetilamin, b) urea, c) 2-metipiridin (2-pikolin), d) 5,6-fenantrolin i e) D,L-triptofan.

do prijenosa protona ipak nije došlo. Slični se zaključci dadu izvesti i razmatranjem već objavljenih kristalnih struktura pohranjenih u bazi podataka CSD [40] (Tablica 4.2). Ovaj je nalaz u kontradikciji s ranijim radovima drugih autora [145, 156].

Analiza kristalnih struktura (Tablice 4.3, 4.4 i 4.6) pokazuje da je od vodikovih veza $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ između protonirane baze i kisikovog atoma kloranilne kiseline ili njezina aniona najjača ($< 2,7 \text{ \AA}$) kod najslabije baze, tj. najjačeg donora protona, 2-metilpiridinijeva kationa. Kod struktura s neutralnom kloranilnom kiselinom najkraća je jedina veza $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ između molekule kiseline i deprotonirane baze 5,6-fenantrolina – ovdje je pak razlika u $\text{p}K_a$ najmanja. Veze $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ nešto jače od prosjeka [duljine 2,70 (2) \AA] nalaze se između hidrogenkloranilatnih aniona (Tablica 4.4). Na stvaranje dimerâ $(\text{HCA})_2$ izgleda da više utječu sterički efekti nego kompeticija između donorâ i akceptorâ – dimeri se zato pojavljuju u kristalima svih kiselih soli osim triptofanijeva hidrogenkloranilata monohidrata i $\{\text{Na}(\text{HCA})[\text{CO}(\text{HN}_2)_2]\}$.

Kompeticije između vodikovih veza i $\pi\cdots\pi$ interakcija u ovim strukturama nema. No, kao što vidimo u Tablicama 4.5 i 4.7, kloranilna je kiselina zaista sposobna tvoriti natprosječno jake $\pi\cdots\pi$ interakcije.

Tablica 4.1: Usporedba vrijednosti pK_a kloranilne kiseline i organskih baza korištenih u ovome radu.

	pK_a	prijenos protona	stupnjevi (de)protonacije H_2CA
H_2CA	0,76; 3,08	—	—
urea	0,18	ne	Na HCA
5,6-phen	2,2	ne	H_2CA
2-MePy	4,68–5,10	da	H_2CA , HCA^- , CA_2^-
Trp	9,39*	da	HCA^-
Me_2NH	10,64	da	HCA^- , CA_2^-

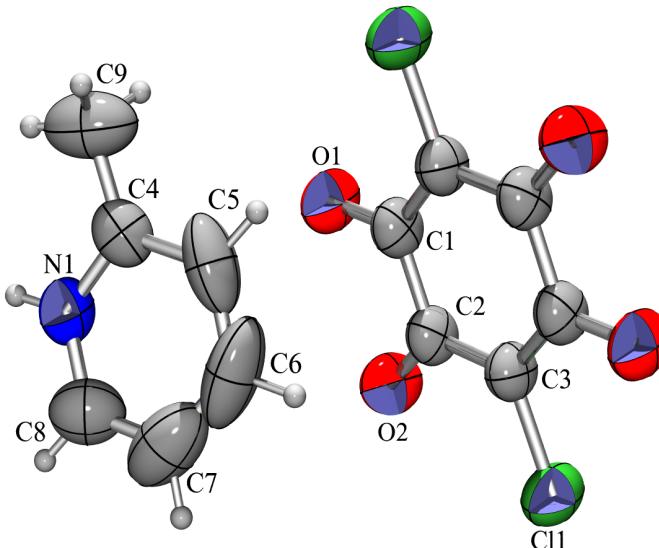
* pK_a amino-skupine koja se protonira. pK_a karboksilne skupine, za ovu raspravu nebitan, iznosi 2,38.

Tablica 4.2: Usporedba vrijednosti pK_a kloranilne kiseline i organskih baza u kristalnim strukturama nađenim u bazi podataka CSD [40].

spoj	pK_a	prijenos protona	referenca
pirazin	0,37	ne	[147]
fenazin	1,23	ovisi o temp.	[181]
piridazin	2,10	da	[146]
tetrametilpirazin	2,8	ne	[155]
citozin	4,45; 12,2	da	[158]
4-karboksipiridin	4,90	da	[158]
piridin	5,14	da	[146]
lutidin	6,47	da	[156]
morfolin	8,36	da	[147]

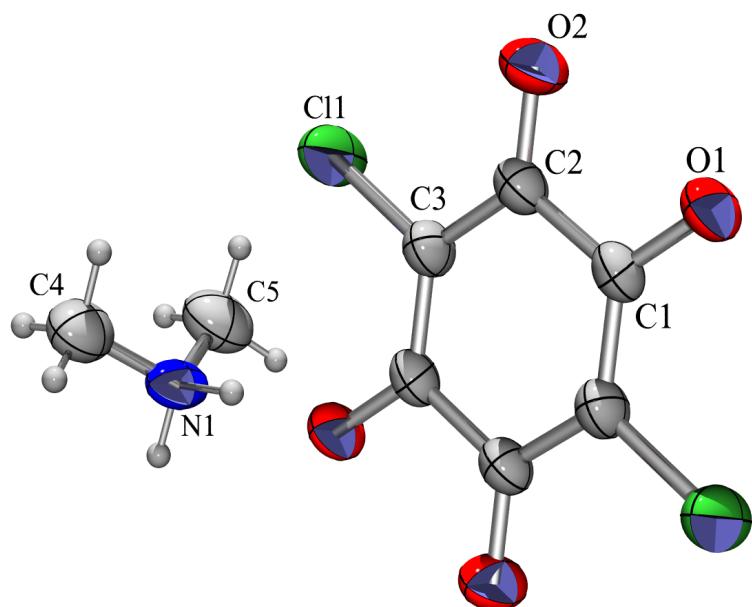
4.1.1 Neutralne soli kloranilne kiseline s organskim bazama

Kloranilatni je anion (simetrije C_i) vrlo jak akceptor protona, no ne može biti donor jer je potpuno deprotoniran. Zato može tvoriti srednje jake vodikove veze s jakim donorima, supstituiranim amonijevim kationima. U dvije organske soli spomenute u ovome odjeljku, 2-metilpiridinijevom (Sl. 4.2) i dimetilamonijevom kloranilatu (Sl. 4.3) kloranilatni je anion slično okružen. 2-metilpiridinijev (2-pikolinijev) kation donor je samo jednoga protona pa zajedno s anionom može tvoriti samo diskretne motive (Sl. 4.4) koji se vodikovim vezama C–H…O i C–H…Cl povezuju u trodimenzionalnu mrežu (Tablica 4.3). Jedinice $(2\text{-MePy})_2\text{CA}$ slažu se u motiv „riblje kosti” tako da nema $\pi\cdots\pi$ interakcija između konjugiranih prstenova.

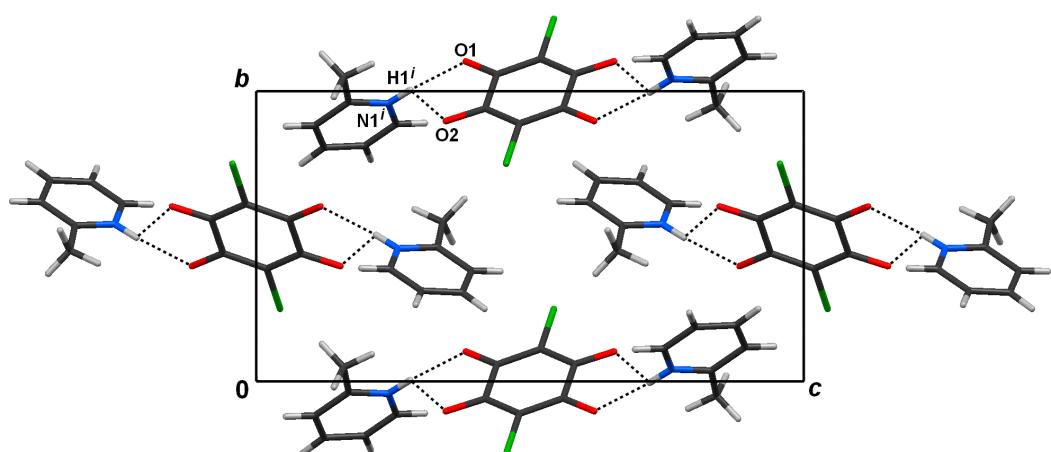


Slika 4.2: Asimetrična jedinica kristalne strukture 2-metilpiridinijeva kloranilata, $(2\text{-MePy})_2\text{CA}$. Kloranilatni anion nalazi se u kristalografskom centru inverzije, stoga mu je simetrija C_i . Pozitivni je naboј lociran na dušikovu atomu N1, a negativni je delokaliziran preko veza $\text{C}1^i\text{--C}2\text{--C}3$ [simetrijski operator i] $1 - x, 2 - y, 1 - z$. Elipsoidi pomaka atomâ nacrtani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa.

Dimetilamonijev je pak kation donor dvaju protona usmjerenih na različite strane pa može tvoriti dvije vodikove veze s dvama kloranilatnim anionima. Tako nastaju beskonačni lanci povezani vodikovim vezama (Tablica 4.3, Sl. 4.5) koji se protežu u smjeru [001]. Lance povezuju samo van der Waalsove sile.



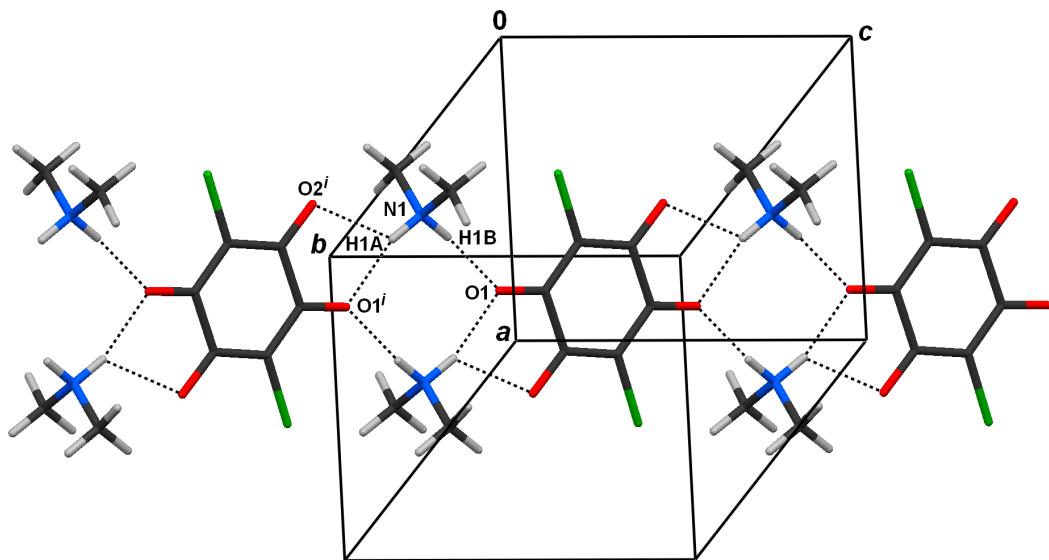
Slika 4.3: Asimetrična jedinica kristalne strukture dimetilamonijeva kloranilata, $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2\text{CA}$. Kloranilatni anion nalazi se u kristalografskom centru inverzije, stoga mu je simetrija C_i . Pozitivni je naboј lociran na dušikovu atomu N1, a negativni je delokaliziran preko veza C1ⁱ–C2–C3 [simetrijski operator i) $1 - x, 1 - y, 1 - z$]. Elipsoidi pomaka atomâ nacrtani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa.



Slika 4.4: Slaganje jedinica $(2\text{-MePy})_2\text{CA}$ u kristalu 2-metilpiridinijeva kloranilata gledano u smjeru [100]. Zbog preglednosti nisu prikazane vodikove veze C–H...O i C–H...Cl. Simetrijski operator je: i) $1 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$.

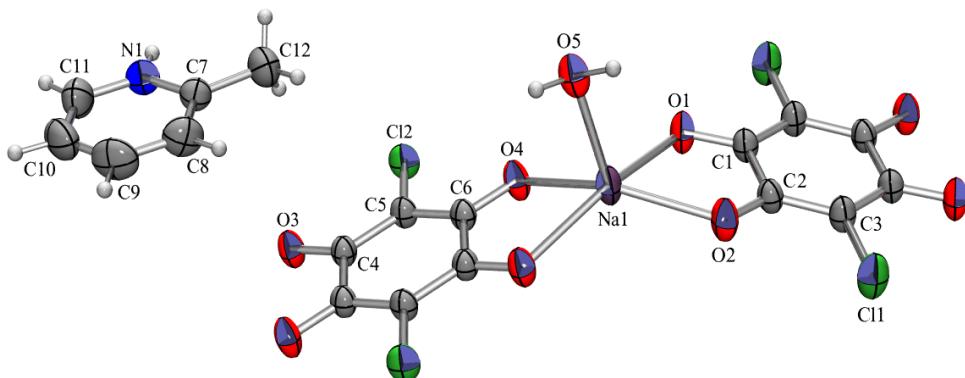
Tablica 4.3: Geometrijski parametri vodikovih veza u kristalnim strukturama $(2\text{-MePy})_2\text{CA}$, $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2\text{CA}$ i $2\text{-MePy}[\text{Na}(\text{CA})(\text{H}_2\text{O})]$ (\AA , $^\circ$).

	$d(D\cdots H) / \text{\AA}$	$d(H\cdots A) / \text{\AA}$	$d(D\cdots A) / \text{\AA}$	$(D\cdots H\cdots A) / {}^\circ$	Sim. op.
$(2\text{-MePy})_2\text{CA}$					
N1-H1 \cdots O1	0,86	1,87	2,679 (3)	155	$1 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$
N1-H1 \cdots O2	0,86	2,41	2,953 (3)	121	$1 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$
C8-H8 \cdots Cl1	0,93	2,79	3,627 (3)	151	$-x, 1/2 + y, 1/2 + z$
C7-H7 \cdots O1	0,93	2,62	3,317 (5)	132	$-1 + x, y, z$
C8-H8 \cdots O2	0,93	2,65	3,294 (4)	127	$-x, 1/2 + y, 1/2 - z$
$(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2\text{CA}$					
N1-H1A \cdots O1	0,90	1,90	2,775 (2)	163	$1 - x, 1 - y, -z$
N1-H1A \cdots O2	0,90	2,37	2,946 (2)	122	$1 - x, 1 - y, -z$
N1-H1B \cdots O1	0,90	1,85	2,746 (2)	170	x, y, z
$2\text{-MePy}[\text{Na}(\text{CA})(\text{H}_2\text{O})]$					
N1-H1 \cdots O5	0,90 (3)	1,88 (3)	2,764 (2)	167 (2)	$1 - x, 1 - y, 2 - z$
O5-H5A \cdots O1	0,90 (2)	1,87 (2)	2,725 (2)	158 (2)	$1 + x, y, z$
O5-H5B \cdots O4	0,91 (2)	1,92 (2)	2,753 (2)	151 (2)	$1 + x, y, z$
C8-H8 \cdots O3	0,90 (3)	2,57 (3)	3,334 (2)	143 (2)	$1 + x, y, z$
C9-H9 \cdots O2	0,96 (3)	2,26 (3)	3,178 (3)	160 (3)	$2 - x, -y, 2 - z$
C11-H11 \cdots Cl1	0,96 (3)	2,82 (3)	3,754 (2)	165 (2)	$-1 + x, 1 + y, 1 + z$

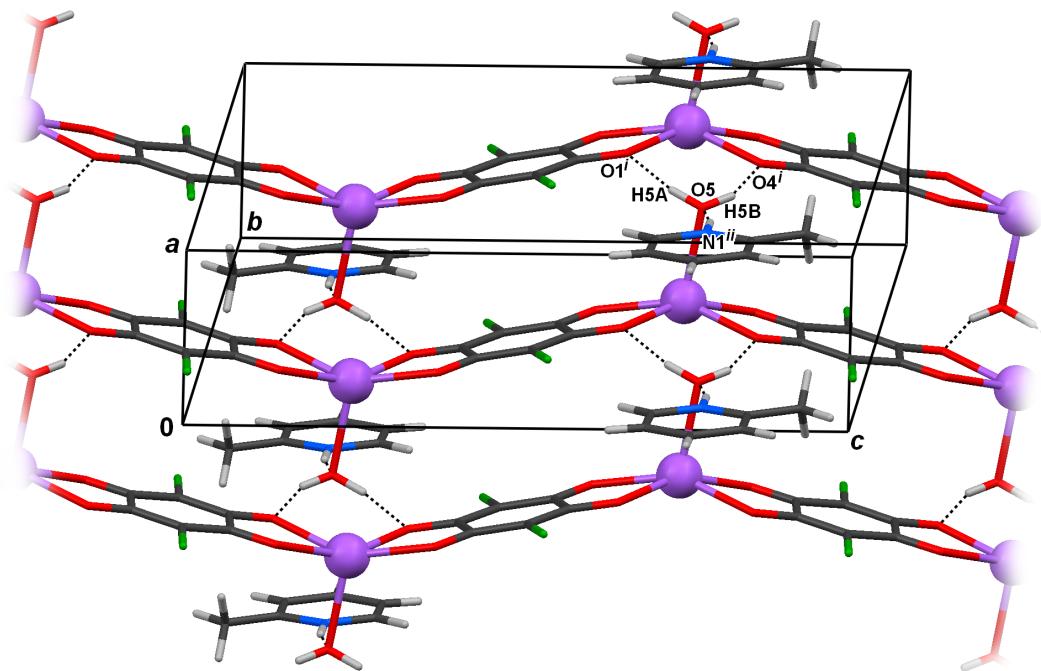


Slika 4.5: Lanci kationâ i anionâ povezanih vodikovim vezama u kristalnoj strukturi $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2\text{CA}$. Simetrijski operator je: $i) 1 - x, 1 - y, -z$.

U kompleksnoj soli 2-metilpiridinijevom natrijevom kloranilatu, 2-MePy-[Na(CA)(H₂O)] (Sl. 4.6), kisikovi atomi iz kloranilatnih anionâ koordiniraju se na natrijeve ione tvoreći beskonačne lance naizmjeničnih kationâ i anionâ koji se protežu u smjeru [001] (Sl. 4.7). Koordinacijski je poliedar natrijeva iona tetragonska piramida; peto koordinacijsko mjesto popunjava molekula vode (Sl. 4.6). Vodikovim vezama između molekule vode (donor) i kisikovih atoma kloranilatnoga aniona (akceptor) lanci se povezuju u slojeve paralelne s (010) (Sl. 4.7, Tablica 4.3). Između slojeva nalaze se dimetilamonijevi kationi, koji se kao donori protona (preko dušikova atoma) povezuju s molekulama vode (Sl. 4.7).



Slika 4.6: Asimetrična jedinica kristalne strukture 2-metilpiridinijeva natrijeva kloranilata monohidrata, 2-MePy[Na(CA)(H₂O)]. Kloranilatni anion nalazi se u kristalografskom centru inverzije, stoga mu je simetrija C_i . Pozitivni su naboji lokalizirani na natrijevu i dušikovu atomu (Na1 i N1), dok su negativni delokalizirani preko vezâ C1ⁱ–C2–C3 i C4–C5–C6 [simetrijski operator je i) $1 - x, -y, 1 - z$]. Elipsoidi pomaka atomâ nacrtani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa.

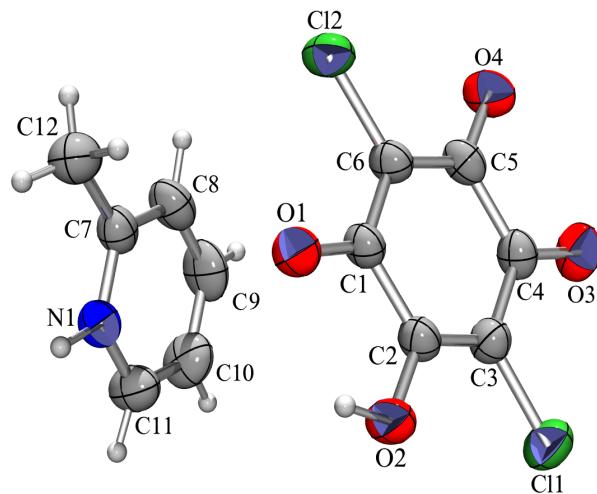


Slika 4.7: Kristalno pakiranje 2-MePy[Na(CA)(H₂O)]: lanci naizmjeničnih natrijevih poliedara i kloranilatnih anionâ povezuju se vodikovim vezama tvoreći slojeve paralelne s (010). Simetrijski operatori su: *i*) $1 - x, 1 - y, 1 - z$ i *ii*) $x, 1 + y, z$.

4.1.2 Kisele soli kloranilne kiseline s organskim bazama

Hidrogenkloranilatni je anion jak akceptor, ali također i jak donor jednoga protona. No, budući da u organskim bazama 2-metilpiridinijevom i dimetilamonijevom kationu nema odgovarajućih akceptorâ, za pretpostaviti je da će hidrogenkloranilatni anioni tvoriti centrosimetrične dimere povezane dvjema vodikovim vezama. Zaista, oni se opažaju i u 2-metilpiridinijevoj i dimetilamonijevoj soli.

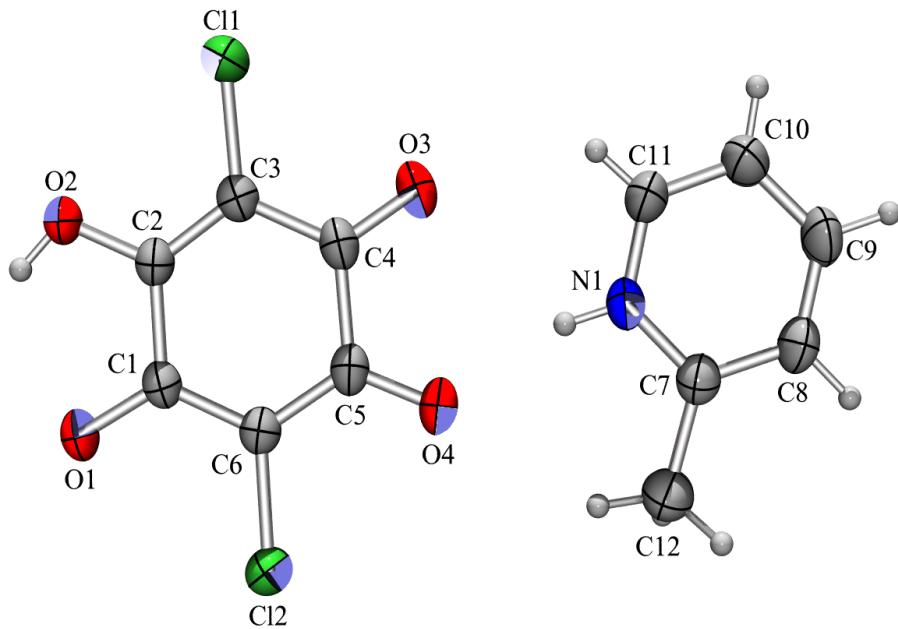
Slično kao u kloranilatu, u dva polimorfa 2-MePy HCA, triklinskem (Sl. 4.8) i monoklinskem (Sl. 4.9), nastaju diskrete jedinice $(2\text{-MePy})_2(\text{HCA})_2$ (Sl. 4.10) kod kojih je najjača vodikova veza O—H…O koja povezuje dva aniona (Tablica 4.4). Dva se polimorfa razlikuju u načinu slaganja jedinicâ $(2\text{-MePy})_2(\text{HCA})_2$: kod triklinskoga su polimorfa prisutne $\pi\cdots\pi$ interakcije samo između hidrogenkloranilatnih anionâ (Tablica 4.5), dok su kod monoklinskog polimorfa prisutne još i interakcije između ionâ HCA^- i dimetilamonijevih kationa (Tablica 4.5), a jedinice $(2\text{-MePy})_2(\text{HCA})_2$ se slažu u motiv riblje kosti (Sl. 4.11).



Slika 4.8: Asimetrična jedinica kristalne strukture triklinskog polimorfa 2-metilpiridinijeva hidrogenkloranilata. Pozitivni je naboj lokaliziran na dušikovu atomu N1, a negativni je delokaliziran preko vezâ C1–C6–C5. Elipsoidi pomaka atomâ nacrtani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa.

Postoje i dva polimorfa dimetilamonijevog hidrogenkloranilata, triklinski ($Z' = 2$, Sl. 4.12) i monoklinski ($Z' = 4$, Sl. 4.13). U njihovim se strukturama, slično kao i u strukturi dimetilamonijevog kloranilata (Sl. 4.5), nalaze beskonačni lanci u kojima dimere $(\text{HCA})_2$ premošćuju po dva dimetilamonijeva

kationa (Tablica 4.4). U obje se strukture lanci pružaju u smjeru [001]. Kod triklinskog polimorfa lanci su paralelni (Sl. 4.14), povezani vodikovim vezama C–H…O (Tablica 4.4) i $\pi\cdots\pi$ interakcijama između hidrogenkloranilatnih aniona (Tablica 4.5). Kod monoklinskog su polimorfa pak lanci malo zakrenuti jedan u odnosu na drugoga (Sl. 4.15).



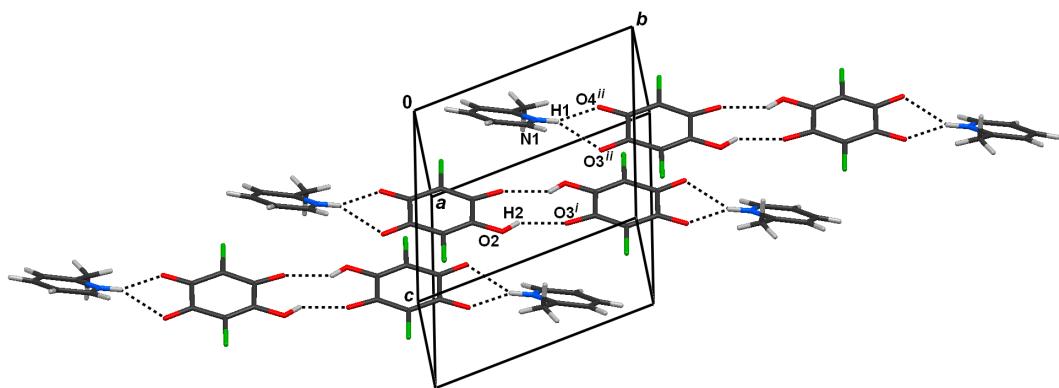
Slika 4.9: Asimetrična jedinica kristalne strukture monoklinskog polimorfa 2-metilpiridinijeva hidrogenkloranilata. Pozitivni je naboј lokaliziran na dušikovu atomu N1, a negativni je delokaliziran preko vezâ C1–C6–C5. Elipsoidi pomaka atomâ nacrtani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa.

Tablica 4.4: Geometrijski parametri vodikovih veza u kristalnim strukturama monoklinskog i triklinskog 2-MePy HCA, monoklinskog i triklinskog Me_2NH_2 HCA te Trp HCA· H_2O . (\AA , $^\circ$).

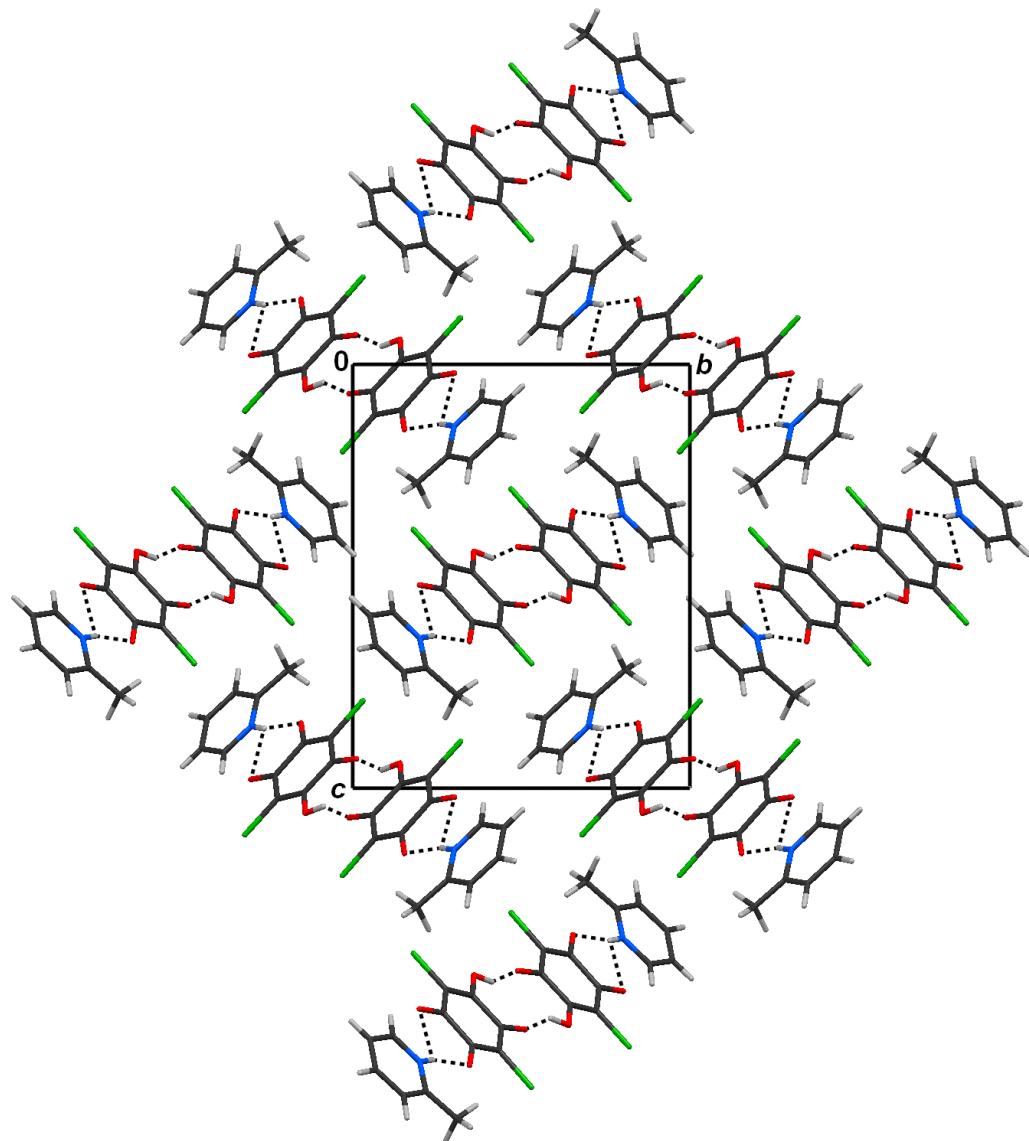
	$d(D-\text{H}) / \text{\AA}$	$d(\text{H}\cdots A) / \text{\AA}$	$d(D\cdots A) / \text{\AA}$	$(D-\text{H}\cdots A) / {}^\circ$	Sim. op.
(2-MePy) HCA, triklinski					
N1-H1···O3	0,87 (3)	2,57 (3)	3,157 (2)	126 (2)	$x, 1+y, z$
N1-H1···O4	0,87 (3)	1,87 (3)	2,689 (2)	157 (3)	$x, 1+y, z$
O2-H2···O3	0,84 (3)	1,98 (4)	2,696 (2)	143 (3)	$1-x, 1-y, 1-z$
C11-H11···O3	0,94 (3)	2,44 (3)	3,103 (2)	127 (2)	$x, 1+y, z$
(2-MePy) HCA, monoklinski					
N1-H1···O3	0,83 (3)	2,55 (3)	3,057 (2)	122 (2)	x, y, z
N1-H1···O4	0,83 (3)	1,94 (3)	2,749 (2)	166 (2)	x, y, z
O2-H2···O1	0,82 (3)	1,96 (3)	2,642 (2)	141 (3)	$1-x, 2-y, -z$
C8-H8···O2	0,96 (3)	2,46 (3)	3,261 (3)	141 (2)	$-1+x, 5/2-y, 1/2+z$
C9-H9···Cl1	0,94 (3)	2,81 (3)	3,610 (2)	143 (2)	$-1-x, 3-y, -z$
C10-H10···O3	0,92 (3)	2,58 (3)	3,459 (3)	162 (3)	$-1-x, 3-y, -z$
C11-H11···O3	0,88 (3)	2,40 (3)	3,010 (3)	127 (2)	x, y, z
C12-H12A···O4	1,02	2,41	3,205 (3)	134	x, y, z
Me_2NH_2 HCA, triklinski					
N1-H1A···O7	0,90	2,26	2,94 (1)	131	$1-x, 1-y, 1-z$
N1-H1A···O8	0,90	2,04	2,824 (8)	145	$1-x, 1-y, 1-z$
N1-H1B···O4	0,90	1,97	2,796 (8)	151	x, y, z
O2-H2···O5	0,82	2,43	2,698 (8)	100	$1-x, 1-y, 1-z$
N2-H2A···O3	0,90	2,41	2,985 (8)	122	x, y, z
N2-H2A···O4	0,90	2,00	2,858 (8)	160	x, y, z
N2-H2B···O8	0,90	1,98	2,813 (8)	154	$1-x, 1-y, 1-z$
O6-H6···O1	0,82	2,01	2,710 (7)	144	$1-x, 1-y, -z$
C14-H14B···O6	0,96	2,52	3,44 (1)	160	$1+x, -1+y, 1+z$
C15-H15A···O5	0,96	2,59	3,07 (1)	111	$x, y, 1+z$
Me_2NH_2 HCA, monoklinski					
N1-H1A···O8	0,90	1,96	2,768 (3)	148	$x, y, 1+z$
N1-H1B···O11	0,90	2,29	2,960 (3)	131	$1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$
N1-H1B···O12	0,90	2,02	2,789 (2)	143	$1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$
O2-H2···O13	0,82	1,96	2,676 (2)	145	$1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$
N2-H2A···O12	0,90	1,98	2,843 (3)	159	$1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$
N2-H2B···O7	0,90	2,38	2,974 (3)	123	$x, y, 1+z$
N2-H2B···O8	0,90	1,98	2,851 (3)	162	$x, y, 1+z$
N3-H3A···O15	0,90	2,25	2,941 (3)	133	$x, y, 1+z$
N3-H3A···O16	0,90	2,06	2,842 (3)	144	$x, y, 1+z$
N3-H3B···O4	0,90	1,97	2,800 (3)	152	$-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$
N4-H4A···O3	0,90	2,40	2,981 (3)	122	$3/2-x, 1/2+y, 3/2-z$
N4-H4A···O4	0,90	2,05	2,886 (3)	154	$3/2-x, 1/2+y, 3/2-z$
N4-H4B···O16	0,90	2,02	2,843 (3)	152	$1-x, 1-y, -z$
O6-H6···O9	0,82	2,07	2,713 (2)	136	$1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$
O10-H10···O5	0,82	2,06	2,759 (2)	143	$-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$
O14-H14···O1	0,82	2,00	2,709 (2)	145	$-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$
C26-H26A···Cl6	0,96	2,77	3,693 (3)	162	$1+x, y, 1+z$
C26-H26C···O6	0,96	2,39	3,323 (4)	163	$1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$
C30-H30A···O14	0,96	2,59	3,482 (4)	155	$-x, 1-y, 1-z$

Tablica 4.4: Nastavak

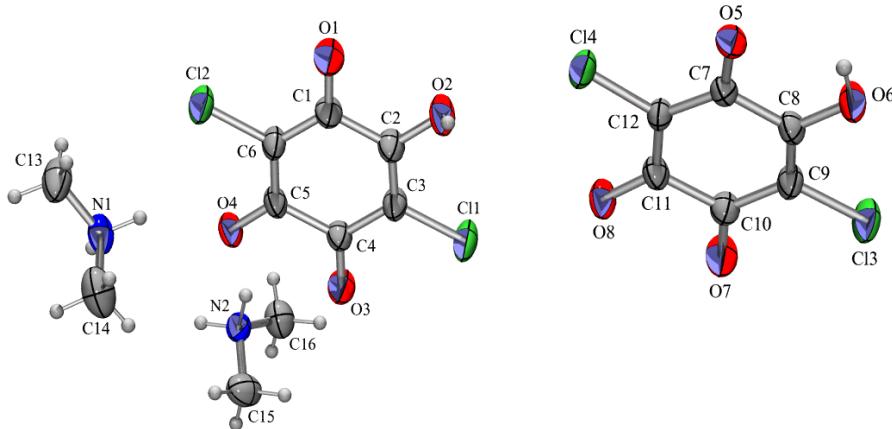
	$d(D-H) / \text{\AA}$	$d(H \cdots A) / \text{\AA}$	$d(D \cdots A) / \text{\AA}$	$(D-H \cdots A) / {}^\circ$	Sim. op.
Trp HCA·H₂O					
N1-H1A...O1	0,88 (2)	1,93 (3)	2,798 (4)	168 (3)	$x, -1 + y, z$
N1-H1C...O3	0,88 (3)	2,18 (4)	2,988 (3)	152 (3)	x, y, z
N1-H1C...O4	0,88 (3)	2,15 (3)	2,828 (3)	133 (3)	x, y, z
O2-H2...O7	0,82 (3)	1,93 (3)	2,694 (5)	153 (3)	x, y, z
N2-H2A...O2	0,84 (2)	2,28 (2)	3,113 (4)	168 (5)	$1/2 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$
O6-H6...O4	0,83 (3)	1,81 (3)	2,606 (3)	161 (4)	$1 - x, -y, 1 - z$
O7-H7A...O3	0,95 (6)	1,90 (6)	2,830 (4)	167 (5)	$x, 1 + y, z$
O7-H7B...O7	0,95 (6)	2,07 (9)	2,976 (9)	158 (11)	$1 - x, y, 1/2 - z$
C8-H8...O5	0,99 (2)	2,53 (3)	3,339 (4)	139 (3)	$1 - x, -y, 1 - z$
C16-H16...O7	0,92 (3)	2,56 (3)	3,456 (6)	168 (4)	$1/2 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$

Slika 4.10: Diskretne jedinice (2-MePy)₂HCA₂ u strukturi triklinskog polimorfa 2-MePyHCA. Simetrijski kôdovi su: *i*) $1+x, y, z$ i *ii*) $1-x, 1-y, 2-z$.

Posve različitu kristalnu strukturu ima racemični triptofanijev hidrogenklorilat monohidrat, Trp HCA·H₂O (Sl. 4.16). U njoj nema dimerâ, nego se molekule vodikovim vezama povezuju u trodimenzionalnu mrežu (Tablica 4.4). U ovome su pakiranju vrlo izražene neobično jake $\pi \cdots \pi$ interakcije između hidrogenklorilatnih anionâ i fenilnih prstenova triptofanijevih kationa (Sl. 4.17, Tablica 4.5) s vrlo malim posmakom.



Slika 4.11: Slaganje jedinica $(2\text{-MePy})_2\text{HCA}_2$ u strukturi monoklinskog polimorfa 2-MePy HCA.

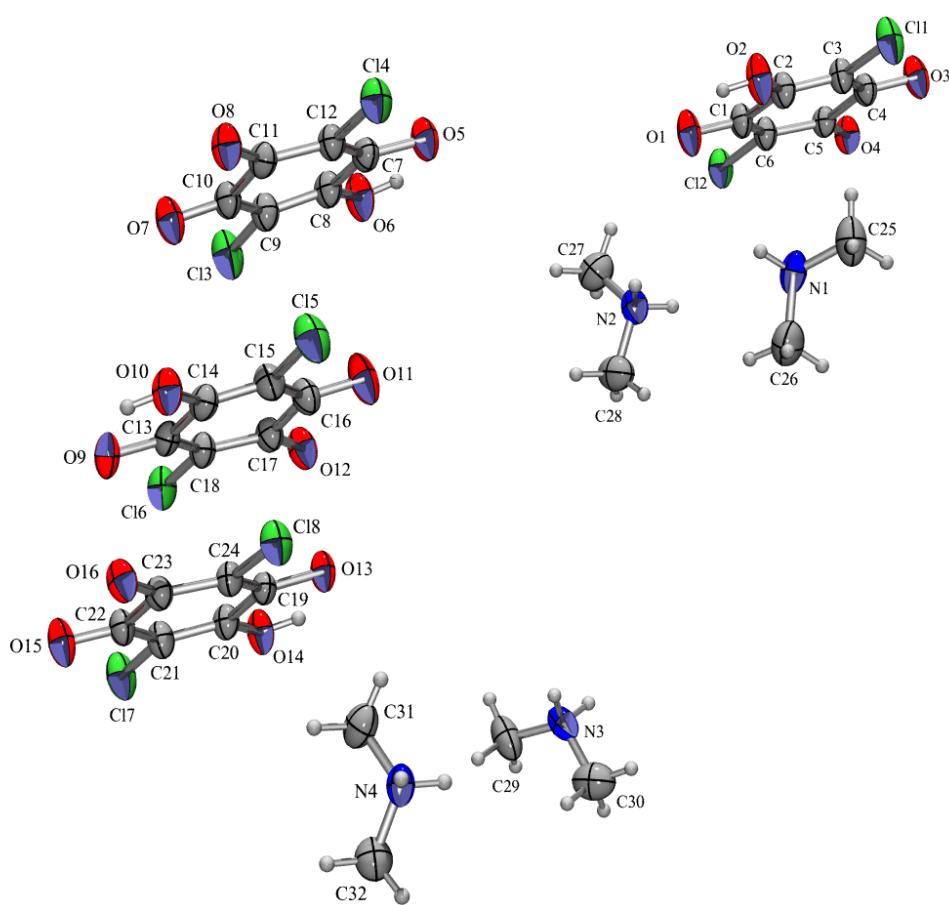


Slika 4.12: Asimetrična jedinica kristalne strukture triklinskoga polimorfa dimetilamonijeva hidrogenkloranilata sadrži dvije jedinice $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2\text{HCA}$. Pozitivni su naboji lokalizirani na dušikovim atomima, a negativni su delokalizirani preko vezâ C1–C6–C5 i C7–C12–C11. Elipsoidi pomaka atomâ nacrtani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa.

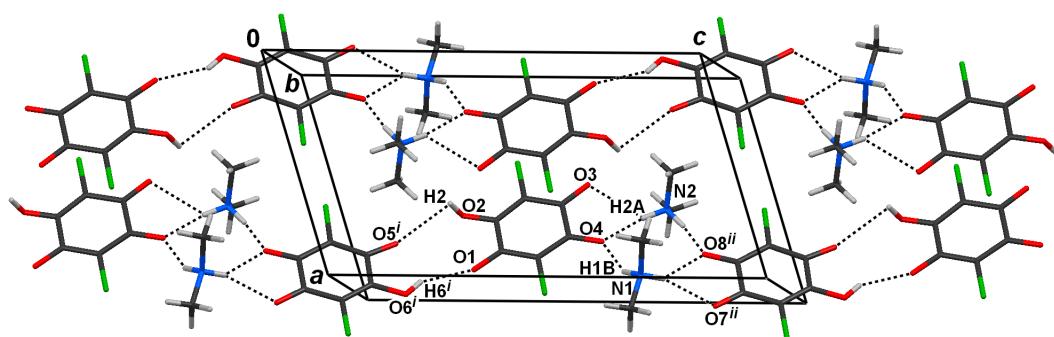
Tablica 4.5: Geometrijski parametri $\pi \cdots \pi$ interakcija (\AA , $^\circ$).

	$\text{Cg}^1 \cdots \text{Cg}$	α^2	β^3	δ^4	posmak / \AA	sim. op.
(2-MePy) HCA, trikliniski						
C1 —— C6 ··· C1 —— C6	3,6752 (9)	0,00	22,67	3,391	1,416	$1 - x, -y, 1 - z$
(2-MePy) HCA, monokliniski						
C1 —— C6 ··· N1 —— C11	3,548 (1)	5,47	7,48	3,474	0,50	$-1 + x, y, z$
N1 —— C11 ··· N1 —— C11	3,828 (1)	0,00	26,10	3,431	1,681	$-x, 2 - y, 1 - z$
Me_2NH_2 HCA, trikliniski						
C7 —— C12 ··· C7 —— C12	3,701 (4)	0,00	30,18	3,198	1,861	$-x, 1 - y, -z$
Me_2NH_2 HCA, monokliniski						
C1 —— C6 ··· C1 —— C6	3,976 (2)	2,83	21,28	3,704	1,443	$2 - x, -y, 2 - z$
C13 —— C18 ··· C19 —— C24	3,709 (2)	1,76	30,96	3,234	1,445	x, y, z
Trp HCA·H_2O						
C12 —— C17 ··· C1 —— C6	3,463 (2)	2,83	9,84	3,412	0	x, y, z
N2 —— C17 ··· C1 —— C6	4,154 (2)	3,27	34,42	3,303	2,158	x, y, z

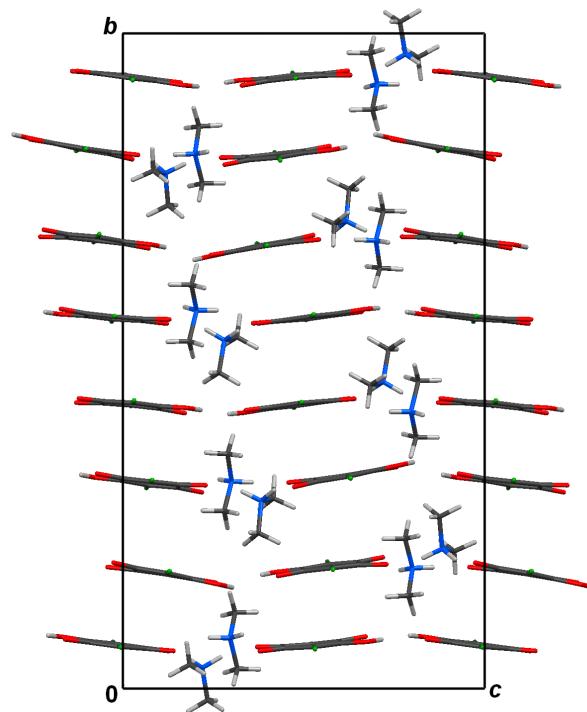
¹ Centroid prstena; ² Kut između ravnina dvaju prstenova; ³ Kut između linije koja spaja dva centroida i okomice na ravninu prvoga prstena; ⁴ Udaljenost između centroida prvoga prstena i ravnine drugoga.



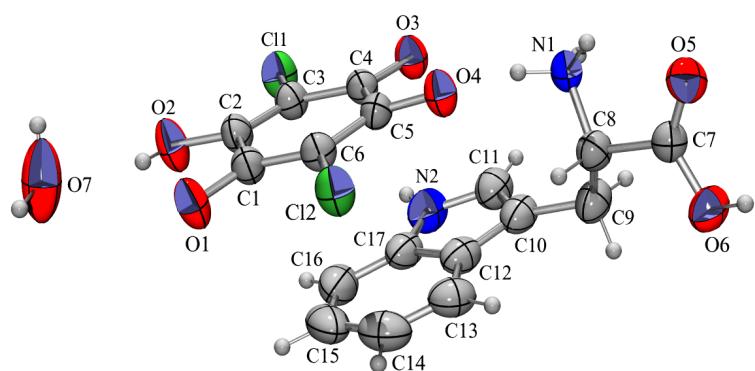
Slika 4.13: Asimetrična jedinica kristalne strukture monoklinskog polimorfa dimetilamonijeva hidrogenkloranilata sadrži četiri jedinice $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2\text{HCA}$. Pozitivni su naboji lokalizirani na dušikovim atomima, a negativni su delokalizirani preko vezâ C1–C6–C5, C7–C12–C11, C15–C16–C17 i C22–C23–C24. Ellipsoidi pomaka atomâ nacrtani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa.



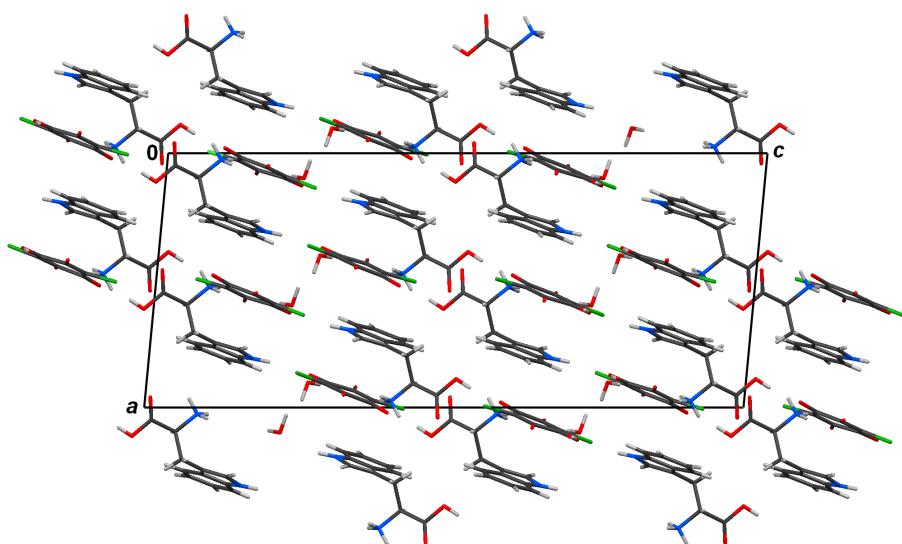
Slika 4.14: Beskonačni lanci kationâ i anionâ povezanih vodikovim vezama u strukturi triklin-skog polimorfa $\text{Me}_2\text{NH}_2 \text{HCA}$. Simetrijski operatori su: i) $1-x, 1-y, 1-z$ i ii) $1+x, 1-y, 2-z$.



Slika 4.15: Slaganje lanaca kationâ i anionâ u strukturi monoklinskog polimorfa $\text{Me}_2\text{NH}_2 \text{HCA}$.



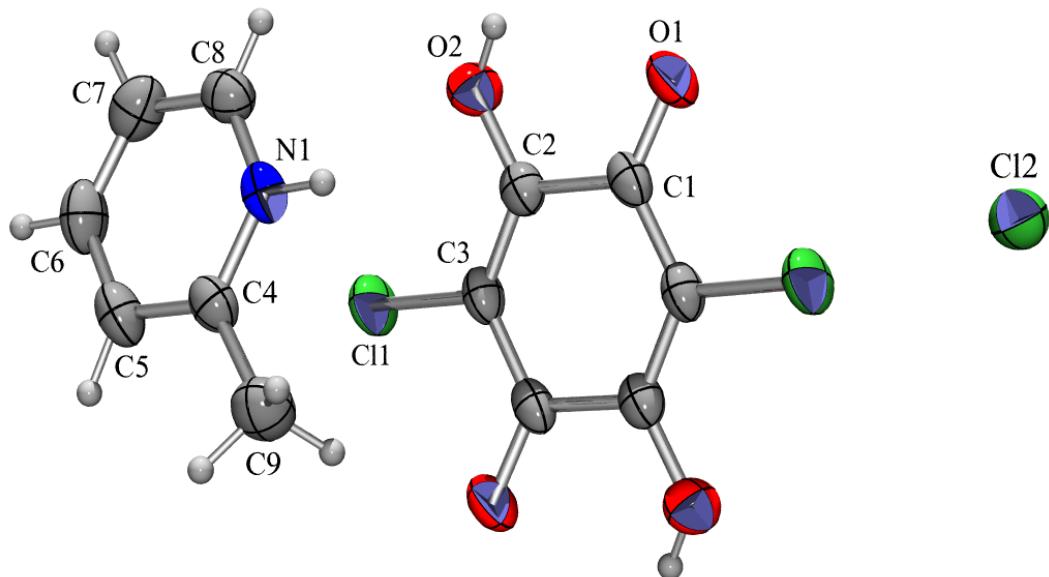
Slika 4.16: Asimetrična jedinica kristalne strukture racemičnog triptofanijeva hidrogenkloranilata monohidrata. Pozitivni je naboј lokaliziran na dušikovu atomu N1, a negativni je delokaliziran preko vezâ C4–C5–C6. Elipsoidi pomaka atomâ nacrtani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa.



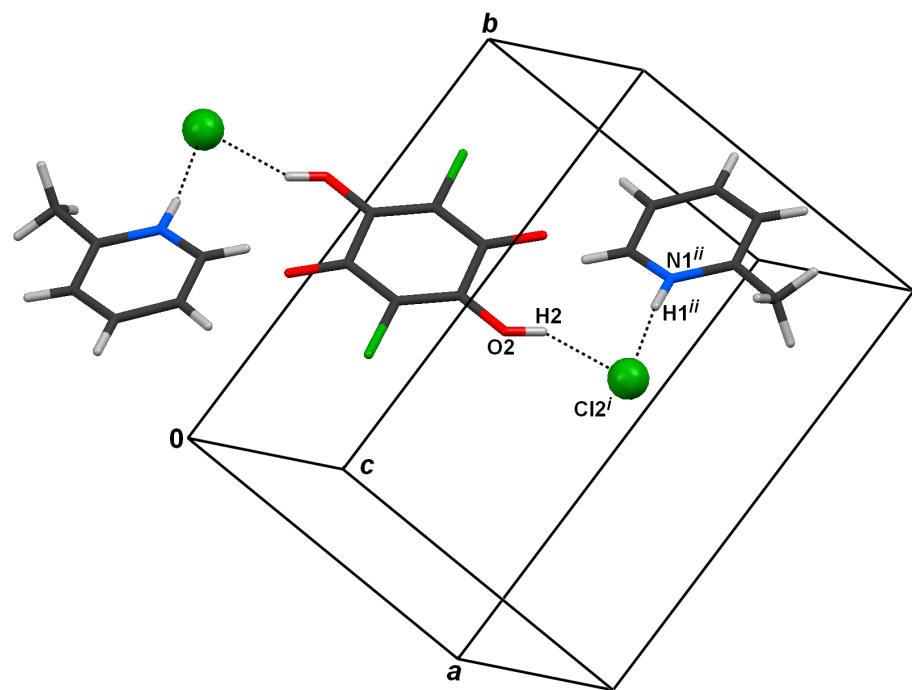
Slika 4.17: Kristalno pakiranje racemičnog triptofanijeva hidrogenkloranilata monohidrata u kojemu se opažaju vrlo jake $\pi\cdots\pi$ interakcije s malim posmacima između prstenova (Tablica 4.5). Zbog jasnoće, vodikove veze nisu prikazane.

4.1.3 Kokristali kloranilne kiseline s organskim bazama

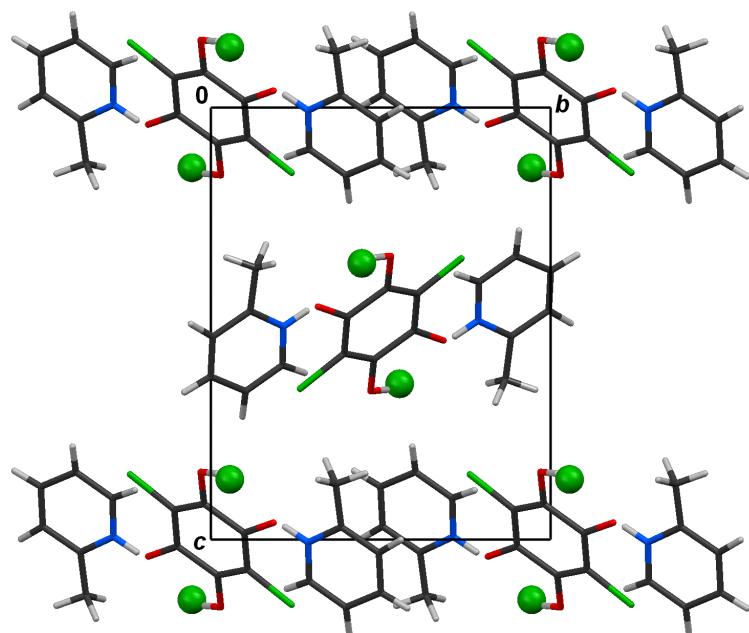
Iz otopine zakiseljene klorovodičnom kiselinom izrast će kompleks neutralne kloranilne kiseline i 2-metilpiridinijeva klorida ili pak monohidrat ovoga kompleksa. Kod bezvodnoga se kompleksa, $(2\text{-MePy})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{CA})$ (Sl. 4.18), stvaraju diskretni motivi $(2\text{-MePy})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{CA})$ slični onima u kloranilatu i hidrogenkloranilatu. Budući da je neutralna kloranilna kiselina donor dva protona, a 2-metilpiridinijev kation ne može biti akceptor, u jedinicu $(2\text{-MePy})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{CA})$ se ugrađuju dva kloridna aniona koja služe kao akceptori srednje jakih vodikovih veza i čine „most” između molekule kiseline i kationa (Sl. 4.19). Dvije slabije vodikove veze C–H…O povezuju ove jedinice u trodimenzionalnu mrežu (Tablica 4.6, Sl. 4.20); javljaju se također i $\pi\cdots\pi$ interakcije između 2-metilpiridinijevih kationâ (Tablica 4.7).



Slika 4.18: Asimetrična jedinica kristalne strukture $2\text{-MePy Cl}\cdot\text{H}_2\text{CA}$. Negativni se naboj nalazi na kloridnom ionu ($\text{Cl}2$), a pozitivni na dušikovu atomu N1. Elipsoidi pomaka atomâ nacrtani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa.



Slika 4.19: Diskretni motiv $(2\text{-MePy})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{CA})$ povezan srednje jakim vodikovim vezama u kristalnoj strukturi $2\text{-MePy Cl}\cdot\text{H}_2\text{CA}$. Simetrijski operatori su: *i*) $1/2 + x, 3/2 - y, 1/2 + z$ i *ii*) $1 - x, 1 - y, 1 - z$.



Slika 4.20: Pakiranje diskretnih motiva $(2\text{-MePy})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{CA})$ u kristalnoj strukturi $2\text{-MePy Cl}\cdot\text{H}_2\text{CA}$, gledano u smjeru [100].

Tablica 4.6: Geometrijski parametri vodikovih veza u kristalnim strukturama 2-MePy Cl·H₂CA, 2-MePy Cl·H₂CA·H₂O, (5,6-phen)₂·H₂CA i Na(HCA)[(NH₂)₂CO]₂ (Å, °).

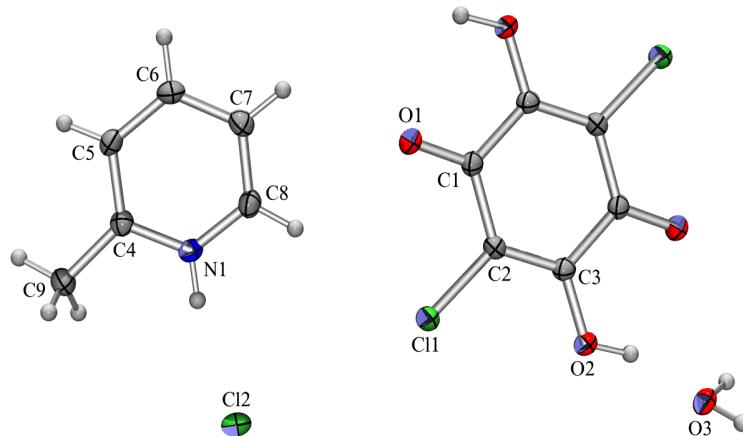
	d(D-H) / Å	d(H···A) / Å	d(D···A) / Å	(D-H···A) / °	Sim. op.
2-MePy Cl·H₂CA					
N1-H1···Cl2	0,84 (3)	2,22 (3)	3,055 (2)	172 (4)	1/2 -x, -1/2 +y, 1/2 -z
O2-H2···Cl2	0,83 (4)	2,22 (4)	2,989 (2)	154 (4)	1/2 +x, 3/2 -y, 1/2 +z
C7-H7···Cl2	0,94 (3)	2,80 (3)	3,720 (3)	168 (2)	1 -x, 1 -y, 1 -z
C8-H8···Cl2	0,94 (3)	2,98 (3)	3,806 (2)	152 (3)	1/2 +x, 3/2 -y, 1/2 +z
2-MePy Cl·H₂CA·H₂O					
N1-H1···Cl2	0,85 (2)	2,22 (2)	3,056 (1)	169 (2)	x, y, z
O2-H2···O3	0,88 (3)	1,69 (3)	2,531 (1)	162 (3)	x, y, z
O3-H3A···Cl2	0,85 (2)	2,32 (2)	3,127 (1)	160 (2)	-1/2 -x, -1/2 +y, 3/2 -z
O3-H3B···Cl2	0,87 (2)	2,22 (2)	3,094 (1)	176 (2)	1/2 -x, -1/2 +y, 3/2 -z
C5-H5···O2	0,92 (2)	2,55 (2)	3,465 (2)	169 (5)	3/2 -x, 1/2 -y, 3/2 -z
C7-H7···O1	0,94 (2)	2,58 (2)	3,145 (2)	122 (2)	x, y, z
C6-H6···Cl1	0,95 (2)	2,90 (2)	3,580 (2)	130 (2)	3/2 +x, 1/2 -y, 1/2 +z
C6-H6···Cl2	0,95 (2)	2,90 (2)	3,703 (3)	144 (3)	3/2 +x, 1/2 -y, 1/2 +z
(5,6-phen)₂·H₂CA					
O1-H1···N1	0,85 (2)	1,84 (2)	2,634 (2)	163 (3)	-1/2 -x, -1/2 +y, 3/2 -z
O1-H1···N2	0,85 (2)	2,63 (3)	3,365 (2)	152 (2)	-1/2 -x, -1/2 +y, 3/2 -z
C13-H13···O1	0,97 (3)	2,60 (3)	3,542 (3)	166 (2)	-1 -x, 1 -y, 2 -z
C8-H8···O2	0,94 (2)	2,69 (2)	3,311 (2)	124 (2)	1/2 -x, 3/2 -y, 1/2 +z
C11-H11···N2	0,90 (2)	2,69 (2)	3,521 (2)	155 (2)	1/2 +x, 3/2 -y, 1/2 +z
Na(HCA)[(NH₂)₂CO]₂					
N1-H1A···O6	0,89 (4)	2,04 (3)	2,934 (4)	175 (2)	x, -1 +y, z
N1-H1B···O4	0,83 (3)	2,28 (3)	3,045 (3)	157 (2)	x, y, z
O2-H2···O6	0,82 (4)	1,94 (4)	2,704 (2)	155 (4)	3/2 -x, -1/2 +y, 1/2 -z
N2-H2A···O1	0,83 (4)	2,33 (4)	3,090 (3)	154 (4)	-1/2 +x, 1/2 -y, -1/2 +z
N3-H3B···O5	0,82 (2)	2,48 (3)	3,220 (3)	150 (3)	x, y, z
N4-H4A···O4	0,85 (4)	2,10 (4)	2,913 (3)	158 (4)	2 -x, 1 -y, -z

Tablica 4.7: Geometrijski parametri $\pi \cdots \pi$ interakcija (\AA , $^{\circ}$).

	$Cg^1 \dots Cg$	α^2	β^3	δ^4	posmak / \AA	sim.op.
2-MePy Cl·H₂CA·H₂O						
N1 —→ C8 ··· N1 —→ C8	3,536 (2)	0,00	17,86	3,365	1,084	$1 - x, -y, 1 - z$
(5,6-phen)₂·H₂CA						
N1 —→ N2 ··· C4 —→ C9	3,608 (1)	1,09	17,35	3,451	—	$-x, 2 - y, 2 - z$
C4 —→ C9 ··· C4 —→ C9	3,908 (1)	0,00	27,59	3,459	1,808	$-x, 2 - y, 2 - z$
C10 —→ C15 ··· C1 —→ C3 ⁱ	3,561 (1)	6,43	14,77	3,497	—	x, y, z
Na(HCA)[(NH₂)₂CO]₂						
C1 —→ C6 ··· C1 —→ C6	3,910 (1)	13,48	25,70	3,512	—	$3/2 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$

1 Centroid prstena; 2 Kut između ravnina dvaju prstenova; 3 Kut između linije koja spaja dva centroida i okomice na ravninu prvoga prstena; 4 Udaljenost između centroidâ konjugiranih prstenova veće su od 4,21 \AA .

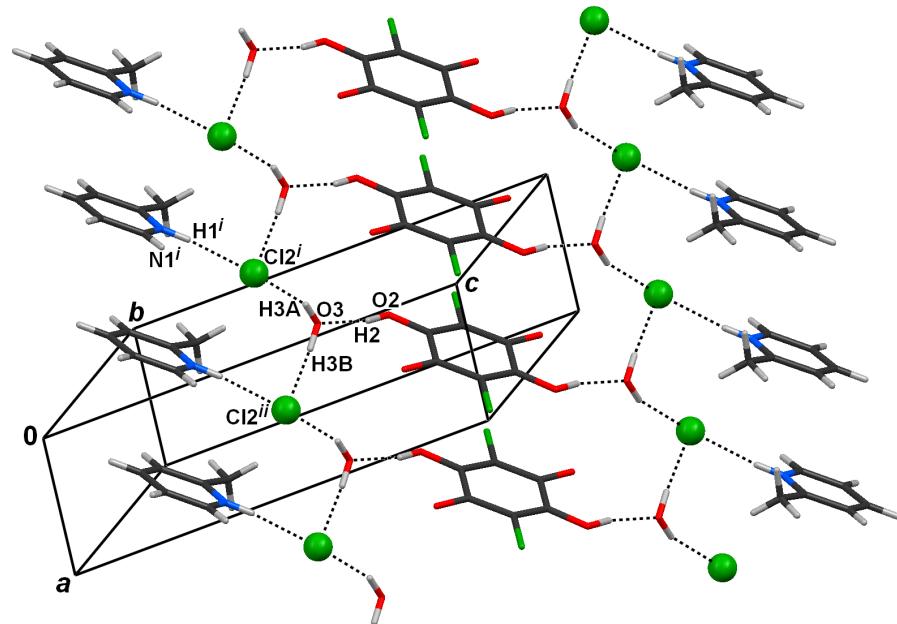
Monohidrat, 2-MePy Cl·H₂CA·H₂O (Sl. 4.21), tvori strukturu posve različitu od do sada opisanih: molekula neutralne kiseline, 2-metilpiridinijev kation, kloridni anion i molekula kristalne vode povezuju se srednje jakim vodikovim vezama (Tablica 4.6) u dvostrukе lance paralelne sa smjerom [100] (Sl. 4.22). $\pi \cdots \pi$ interakcije nisu opažene; udaljenosti između centroidâ konjugiranih prstenova veće su od 4,21 \AA .



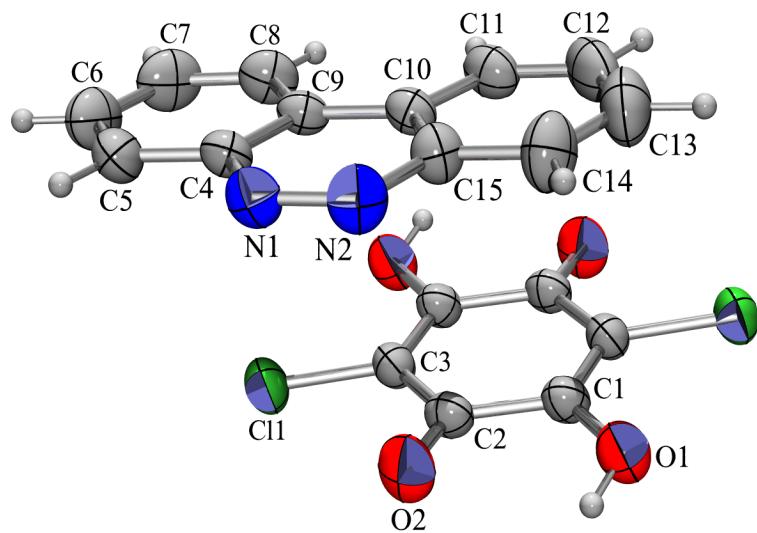
Slika 4.21: Asimetrična jedinica kristalne strukture 2-MePy Cl·H₂CA·H₂O. Negativni se naboj nalazi na kloridnom ionu (Cl₂), a pozitivni na dušikovu atomu N1. Elipsoidi pomaka atomâ nacrtani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa.

U kristalnoj strukturi kompleksa kloranilne kiseline i 5,6-fenantrolina, (5,6-phen)₂·H₂CA (Sl. 4.23), postoji tek jedna srednje jaka vodikova veza O—H···N te jedna slabija (Tablica 4.6). Molekule tvore diskretni motiv (5,6-phen)₂(H₂CA)₂. Molekule se spajaju vodikovim vezama C—H···O i C—H···Cl u trodimenzionalnu mrežu (Tablica 4.6, Sl. 4.24), no u pakiranju dominiraju $\pi \cdots \pi$ interakcije

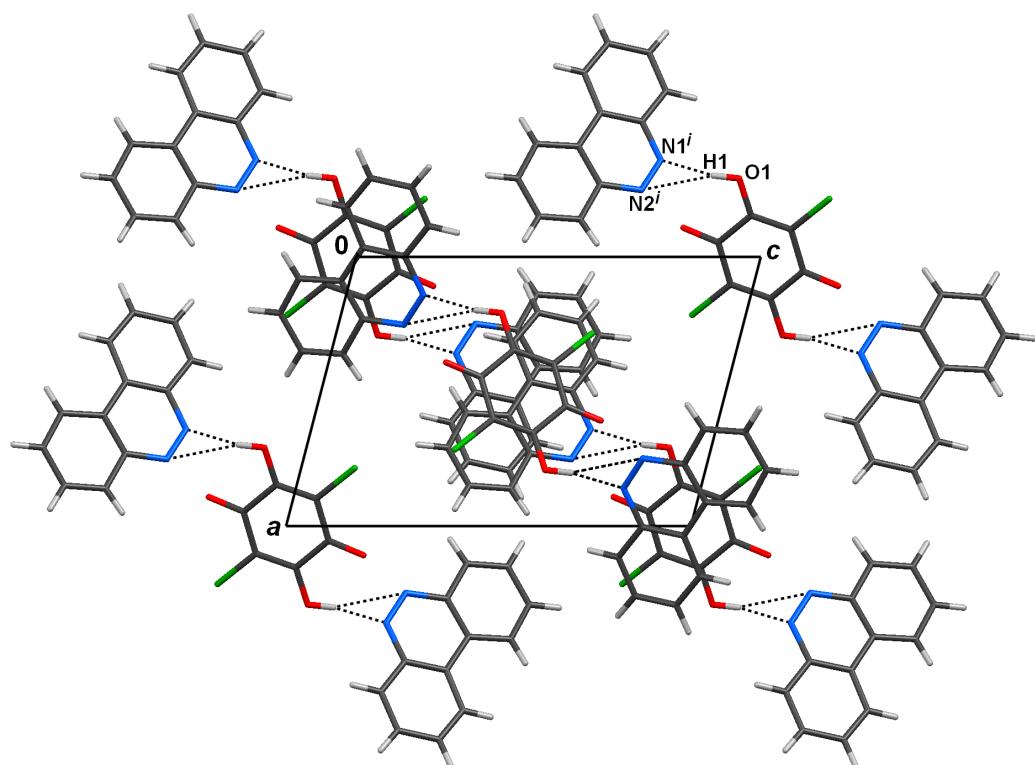
(Tablica 4.7) s vrlo malim posmacima konjugiranih prstenova. Molekule tvore stupce paralelne s osi b tako da su ravnine molekule nagnute prema osi b za oko 45° ; slažu se u nizu $\cdots \text{H}_2\text{CA} \cdots 5,6\text{-phen} \cdots 5,6\text{-phen} \cdots \text{H}_2\text{CA} \cdots$.



Slika 4.22: Dvostruki lanci molekula povezanih vodikovim vezama u $2\text{-MePy Cl}\cdot\text{H}_2\text{CA}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Simetrijski operatori su: *i*) $-1/2 - x, -1/2 + y, 3/2 - z$ i *ii*) $1/2 - x, -1/2 + y, 3/2 - z$.

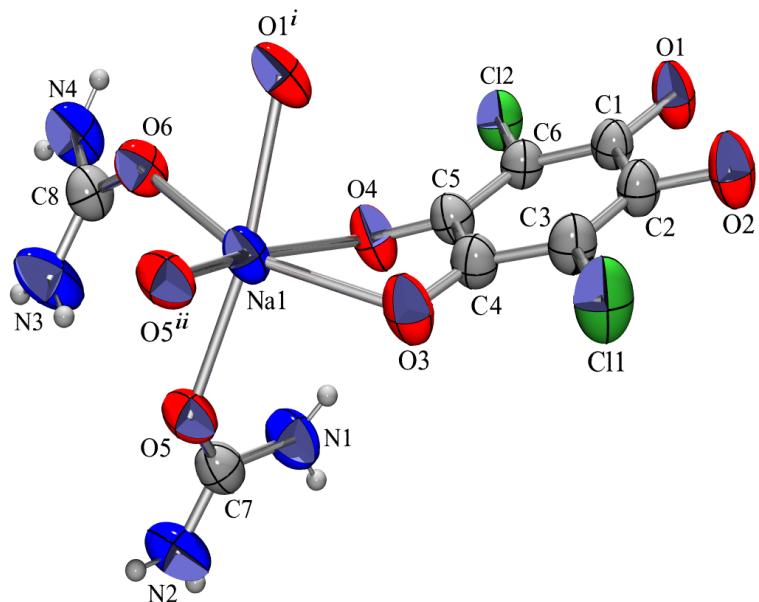


Slika 4.23: Asimetrična jedinica kristalne strukture $(5,6\text{-phen})_2\cdot\text{H}_2\text{CA}$. Elipsoidi pomaka atomâ nacrtani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa.

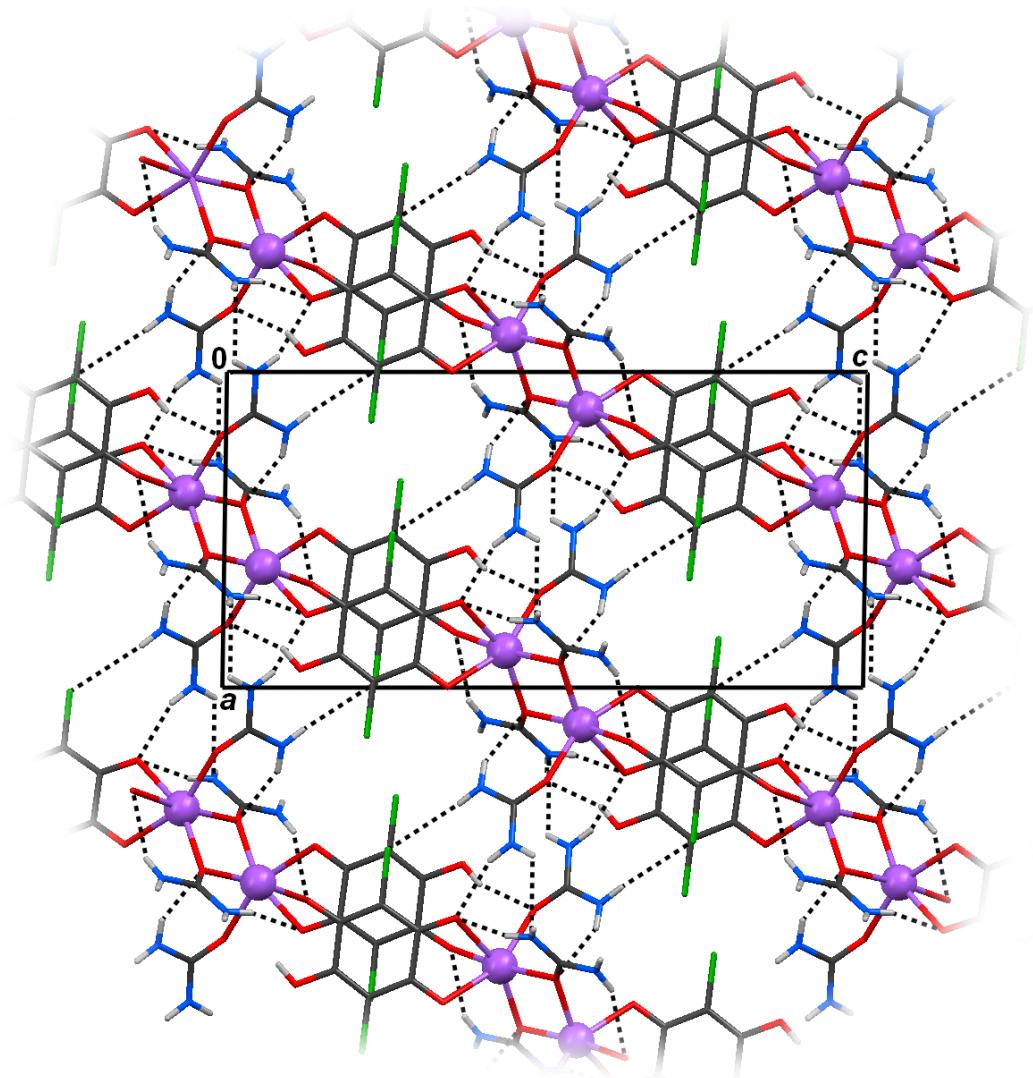


Slika 4.24: Kristalno pakiranje $(5,6\text{-}phen)_2 \cdot \text{H}_2\text{CA}$ gledano u smjeru [010]. Opažaju se jedinice $(5,6\text{-}phen)_2 \cdot \text{H}_2\text{CA}$ te slaganje molekula pomoću vrlo jakih $\pi \cdots \pi$ interakcija (Tablica 4.7). Simetrijski operator je: $i) -1/2 - x, -1/2 + y, 3/2 - z$.

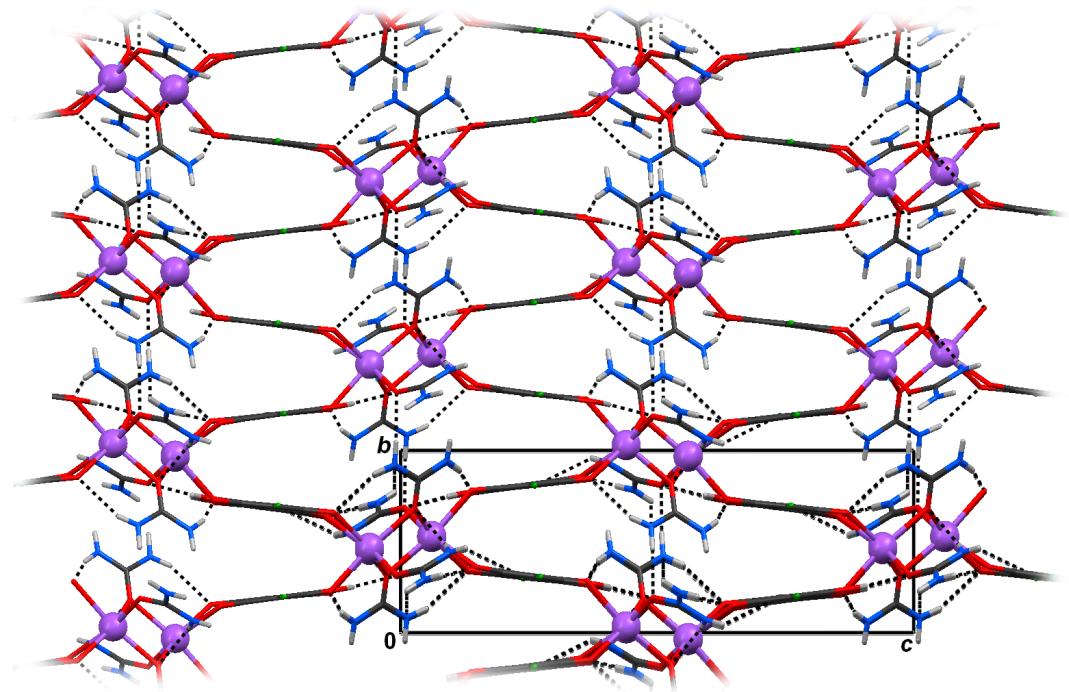
U skupinu strukturâ bez prijenosa protona spada i neobična sol $\text{Na}(\text{HCA})\text{[(NH}_2)_2\text{CO}]_2$, kod koje nije došlo do prijenosa protona između molekule kloranilne kiseline i uree. Ova dva spoja sâmi za sebe neće tvoriti komplekse, no u uzorku je nastalo nekoliko sitnih kristalića ove natrijeve soli, vjerojatno zato što je urea sadržavala malu količinu natrijeva karbonata. Natrijev je kation okružen sa 6 kisikovih atoma koji tvore malo deformirani oktaedar (Sl. 4.25); po dva oktaedra povezana su zajedničkim bridom (Sl. 4.26). Hidrogenkloranilatni anioni tvore stupce povezane $\pi\cdots\pi$ interakcijama koji se pružaju u smjeru [010] (Sl. 4.26 i 4.27) koje odjeljuju slojevi sastavljeni od molekulâ uree i kationâ paralelni s $(\bar{1}01)$ (Tablica 4.7).



Slika 4.25: Asimetrična jedinica krystalne strukture $\text{Na}(\text{HCA})\text{[(NH}_2)_2\text{CO}]_2$. Pozitivni je naboј lokaliziran na natrijevu atomu Na1, a negativni je delokaliziran preko vezâ C1–C6–C5. Elipsoidi pomaka atomâ nacrtani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikovi su atomi prikazani kao kuglice proizvoljnoga radijusa.



Slika 4.26: Kristalno pakiranje $\text{Na}(\text{HCA})[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]_2$ gledano smjerom [010]. Vide se parovi okteadarski okruženih natrijevih kationa koji dijele zajednički brid; stupci anionâ povezanih $\pi \cdots \pi$ interakcijama pružaju se u smjeru gledanja.

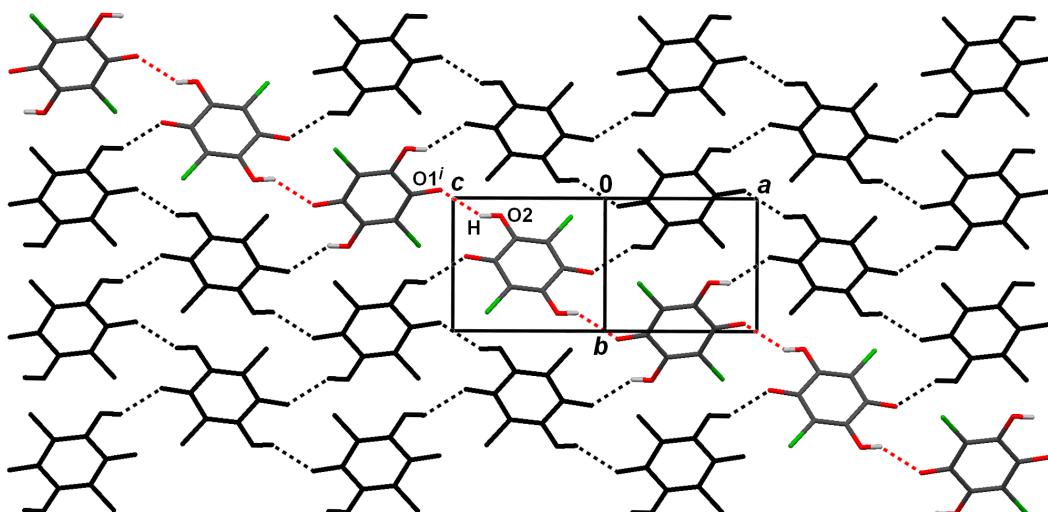


Slika 4.27: Kristalno pakiranje $\text{Na}(\text{HCA})[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]_2$ gledano smjerom [100]. Opažaju se stupci anionâ povezanih $\pi \cdots \pi$ interakcijama i parovi oktaedarski okruženih natrijevih iona između njih.

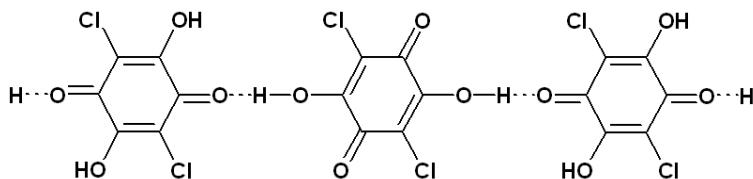
4.2 Strukture s dinamičkim neredom protona

4.2.1 Bezvodni alkalijski kompleksni kloranilati

U kristalnoj strukturi bezvodne kloranilne kiseline [182] nalaze se dvodimenzionalne mreže molekulâ povezanih vodikovim vezama, u kojima se mogu prepoznati ukršteni lanci naizmjeničnih molekula kinona i hidrokinona (Sl. 4.28 i 4.29). Takvo je pakiranje srođno sustavu kinhidron / semikinon koji se može pobuditi u stanje s nesparenim elektronom i delokaliziranim protonom [132]. Hidrogenkloranilatni bi se ioni, budući da imaju samo jedan proton, mogli povezivati samo u lance; osim toga, oni su jači akceptori protona od molekule neutralne kiseline, koja je također jaki akceptor. Budući da su u sustavu hidrogenkloranilatâ i donor i akceptor ista kemijska vrsta, jednako su kiseli, tj. imaju istu vrijednost pK_a ; bliska vrijednost pK_a jedan je od uvjetâ za dinamički nered protona. Uporabom kationa odgovarajuće veličine i polarnosti (takve da ne stvara steričke smetnje i ne destabilizira lance) mogli bi se dizajnirati kristali vrlo pogodni za proučavanje prijenosa protona – pogotovo zato što su soli bitno stabilnije od radikalâ pa ih je lakše istraživati spektroskopskim metodama, a k tome ih je i bitno lakše simulirati kvantno-mehaničkim metodama. Kao pogodni kationi za pripravu upravo opisanih kristala, pokazali su se kalijev i rubidijev kation.



Slika 4.28: Slojevi sastavljeni od ukrštenih lanaca molekulâ kloranilne kiseline paralelni su s ravninom (101). Simetrijski operator je $i) -1/2 + x; 1/2 - y; 1/2 + z$.

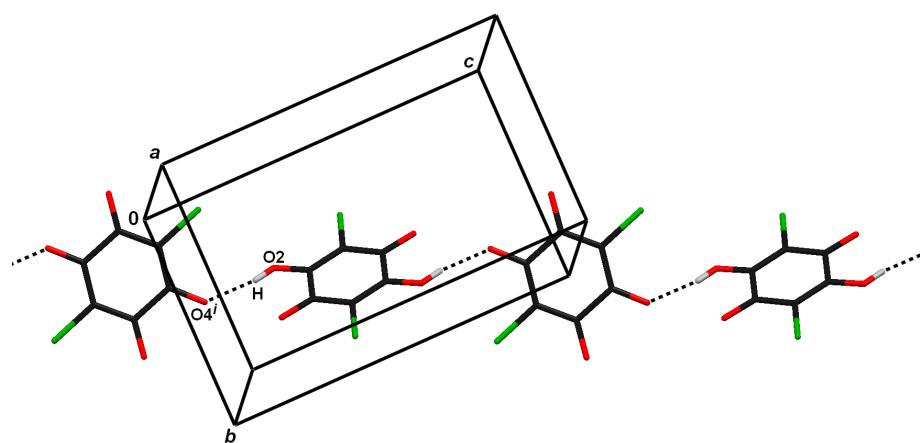


Slika 4.29: Lanči molekulâ kloranilne kiseline povezani vodikovim vezama.

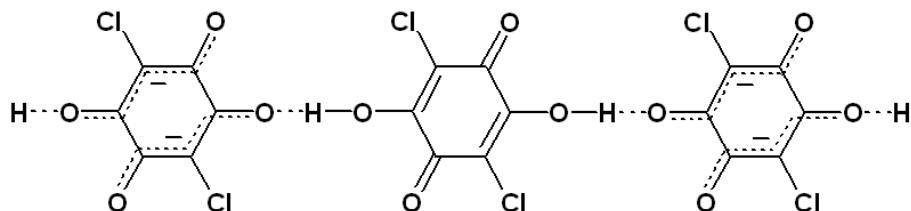
Spojevi $\{K_2[(C_6Cl_2O_4)(H_2C_6Cl_2O_4)]\}$ i $\{Rb_2[(C_6Cl_2O_4)(H_2C_6Cl_2O_4)]\}$ nastaju u potpuno bezvodnim uvjetima – kristaliziraju iz suhog etanola koji je dva mjeseca hlapio u eksikatoru iznad silikagela. Sasvim mala količina vode dovoljna je da umjesto željenih soli nastanu njihovi hidrati. Dobiveni su uzorci bili vrlo nehomogeni; pored željenih spojeva, kristalizirali su čista kloranilna kiselina i alkalijski karbonati, nešto bezvodenih alkalijskih kloranilatâ te vrlo mala količina njihovih hidratâ (mala je količina vode nastala prilikom neutralizacije kiseline karbonatom). Monokristali su bili vrlo mali (Tablica 3.2) i osjetljivi na vlagu, rendgensko zračenje te promjenu temperature, tako da su se kristalografska mjerena mogla izvoditi samo pri sobnoj temperaturi. Hlađenjem kristalâ povećavala se mozaičnost, a kvaliteta izmjerenih podataka znatno bi pala. Temperaturno ovisna rendgenska difrakcija [2] bila bi idealna metoda za proučavanje ovih dvaju sustava, ali iz spomenutih razloga nije bila moguća.

Suprotno očekivanjima, rendgenska struktturna analiza nije potvrdila prisutnost hidrogenkloranilatnog iona. Nastali su izostruktturni spojevi $\{K_2[(C_6Cl_2O_4)(H_2C_6Cl_2O_4)]\}$ i $\{Rb_2[(C_6Cl_2O_4)(H_2C_6Cl_2O_4)]\}$. U njihovim kristalnim strukturama nalaze se molekule neutralne kloranilne kiseline i njezinog dianiona (Sl. 4.30 i 4.31, Tablica 4.8) povezane vodikovim vezama u lanac (Tablica 4.9). Neutralne molekule i dianioni imaju kristalografsku simetriju C_i .

Iz molekulske geometrije (Slika 4.32, Tablica 4.8) može se posve sigurno zaključiti kako je riječ o naizmjeničnim neutralnim molekulama i dianionima, a ne hidrogenkloranilatnim monoanionima. Duljine veza u dianionima ukazuju na dva delokalizirana sustava ($O_3-C_4-C_5-C_6-O_4$) u svakom anionu (Tablica 4.8). Stoga se karbonilna skupina i anionska skupina $C-O^-$ ne mogu razlikovati; duljine veza $C-O$ u njima razlikuju se tek za jednu standardnu devijaciju (Tablica 4.8). Ove se geometrije dobro slažu s izračunatima metodom MP2 [156]. Molekula neutralne kiseline dvostruki je donor protona, a dianion dvostruki akceptor. Prema geometriji, vodikove se veze mogu svrstati u jake.



Slika 4.30: Lanci naizmjeničnih neutralnih molekula kloranilne kiseline i kloranilatnih anionâ povezanih vodikovim vezama u kristalnoj strukturi $\{K_2[(C_6Cl_2O_4)(H_2C_6Cl_2O_4)]\}$. Analogni se lanci nalaze i u rubidijevoj soli. Simetrijski operator je $i) -1 + x; 1 + y; z$.



Slika 4.31: Lanci naizmjeničnih molekula neutralne kloranilne kiseline i kloranilatnih anionâ povezanih vodikovim vezama, u kristalnim strukturama $\{K_2[(C_6Cl_2O_4)(H_2C_6Cl_2O_4)]\}$ i $\{Rb_2[(C_6Cl_2O_4)(H_2C_6Cl_2O_4)]\}$.

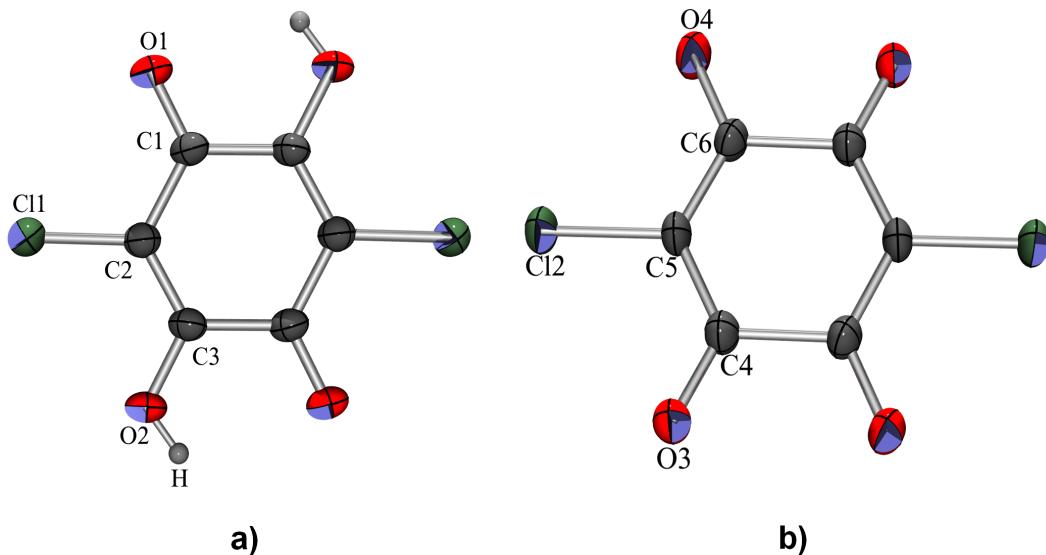
Tablica 4.8: Molekulske geometrije kloranilne kiseline i kloranilatnih aniona.

Veza	H_2CA	$\{Rb_2[(CA)(H_2CA)]\}$	$\{K_2[(CA)(H_2CA)]\}$
C1–C2	1,449 (2)	1,451 (6)	1,451 (4)
C2–C3	1,349 (2)	1,349 (6)	1,355 (3)
C3–C1	1,502 (2)	1,516 (6)	1,505 (3)
C1–O1	1,218 (2)	1,216 (5)	1,222 (2)
C3–O3	1,322 (2)	1,311 (5)	1,311 (3)
C2–Cl1	1,711 (2)	1,707 (5)	1,710 (3)
C4–C5		1,398 (6)	1,394 (3)
C5–C6		1,396 (6)	1,402 (3)
C6–C4		1,550 (6)	1,543 (3)
C4–O3		1,242 (5)	1,250 (3)
C6–O4		1,243 (5)	1,246 (3)
C5–Cl2		1,743 (4)	1,741 (2)

Tablica 4.9: Parametri vodikovih veza u kristalnim strukturama bezvodne kloranilne kiseline te $\{K_2[(C_6Cl_2O_4)(H_2C_6Cl_2O_4)]\}$ i $\{Rb_2[(C_6Cl_2O_4)(H_2C_6Cl_2O_4)]\}$.

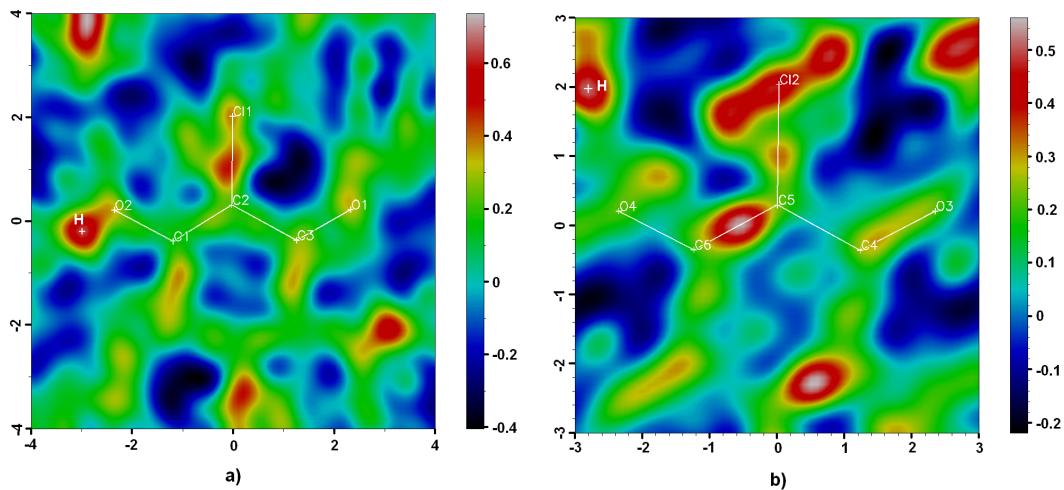
	H ₂ CA	$\{Rb_2[(CA)(H_2CA)]\}$	$\{K_2[(CA)(H_2CA)]\}$
d(O2-H) / Å	0,80 (3)	0,83 (3)	0,81 (3)
d(H···O*) / Å	2,08 (3)	1,84 (3)	1,85 (2)
d(O2···O*) / Å	2,781 (2)	2,642 (5)	2,637 (3)
(O2-H···O*) / °	146 (3)	167 (7)	164 (4)
Sim. op. na O*	$-1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z$	$-1 + x, 1 + y, z$	$-1 + x, 1 + y, z$
d(H···O1) / Å	2,24 (3)	2,31 (6)	2,31 (4)
d(O2···O1) / Å	2,665 (2)	2,687 (5)	2,695 (3)
(O2-H···O1) / °	113 (3)	108 (4)	110 (3)
Sim. op. na O1	x, y, z	x, y, z	x, y, z

* Akceptor je kod H₂CA atom O1 (sim. op. $-1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z$), a kod $\{K_2[(C_6Cl_2O_4)(H_2C_6Cl_2O_4)]\}$ i $\{Rb_2[(C_6Cl_2O_4)(H_2C_6Cl_2O_4)]\}$ je O4.



Slika 4.32: Molekulske strukture a) neutralne kiseline (čije se središte inverzije nalazi na $1/2, 1/2, 1/2$) i b) kloranilatnog dianiona (čije se središte inverzije nalazi na 0, 0, 0) u kristalima kalijeve soli. Imenovanje atoma isto je i u rubidijevoj soli i u bezvodnoj kloranilnoj kiseline. Elipsoidi pomaka atomâ nacrtani su s vjerojatnošću od 50 %, a vodikov je atom prikazan kao kuglica proizvoljnog radijusa.

U kristalnoj strukturi kalijeve soli moglo se locirati proton iz diferencijske mape rezidualne elektronske gustoće¹ (Sl. 4.33): njemu odgovara maksimum od oko $0,5 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$ koji je $0,8 \text{ \AA}$ udaljen od atoma O2 (donora) te $1,7 \text{ \AA}$ od atoma O4 (akceptora). Analiza kristalnih struktura ne ukazuje na prijenos protona.



Slika 4.33: Diferencijske mape rezidualne elektronske gustoće u kristalnoj strukturi $\{K_2[(C_6Cl_2O_4)(H_2C_6Cl_2O_4)]\}$: a) u blizini atoma O2; b) u blizini atoma O4. Maksimum od $0,5 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$ udaljen $0,8 \text{ \AA}$ od atoma O2 (donor) te oko $1,7 \text{ \AA}$ udaljen od O4 (akceptor) predstavlja lokalizirani proton.

Jedina razlika između ovih dviju struktura, koja bi mogla biti uzrokom različite prirode vodikove veze (kao što se detektiralo spektroskopski) jest različita polarizacija kalijevoga i rubidijevog iona. Alkalijski su kationi oktakoordinirani (Sl. 4.34, Tablica 4.10), tako da tvore dvostrukе polimerne lance koordinacijskih poliedara koji se vodikovim vezama vežu u trodimenzionalnu mrežu. Udaljenosti između kationa i klorovih atoma Cl2 bliske su sumi ionskih radijusa ($K^+ \cdots Cl$, $3,32 \text{ \AA}$ i $Rb^+ \cdots Cl$, $3,42 \text{ \AA}$) (Tablica 4.10). Udaljenosti između kationa i kisikovih atoma znatno su kraće od zbroja ionskih radijusa; najkraće od njih su udaljenosti $M^+ \cdots O_4$ [$2,715(2) \text{ \AA}$ za kalijevu i $2,855(4) \text{ \AA}$ za rubidijevu sol]. Ove su udaljenosti za $0,195$ i $0,055 \text{ \AA}$ kraće od zbrojeva ionskih radijusa; kod kalijeve soli bitno kraća udaljenost znatno utječe na elektronsku gustoću u kloranilatnom anionu i to tako da ga čini jačim akceptorom protona.

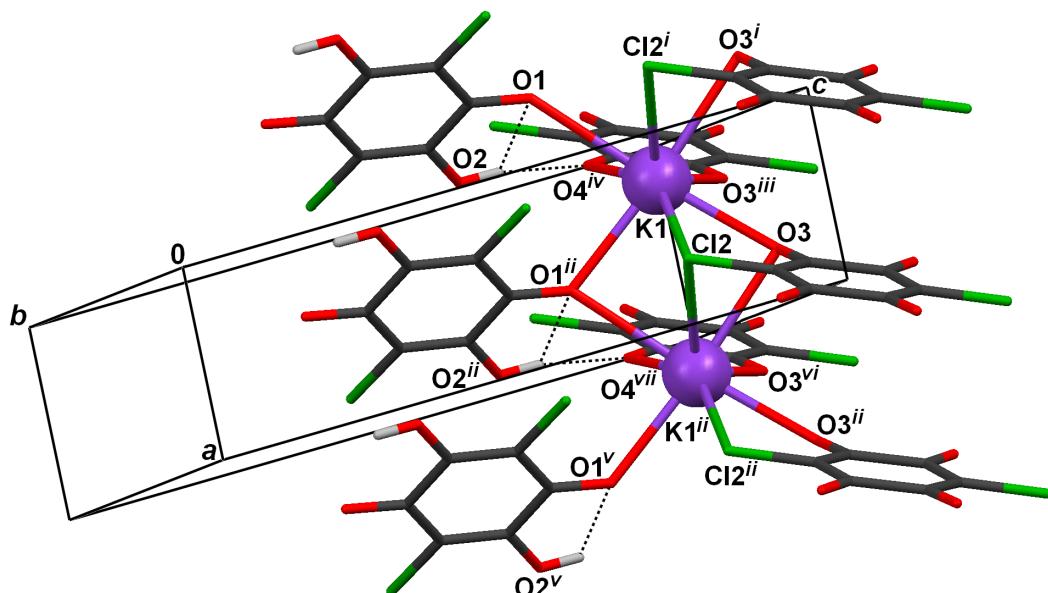
Za objašnjavanje prirode vodikove veze u ovim spojevima, koristila se infracrvena spektroskopija te 1H NMR čvrstoga stanja. Za snimanje spektara monokristali su pažljivo izabrani pod povećalom, tako da se odstrani što više

¹Kod rubidijeve soli ovo nije bilo moguće zbog velike elektronske gustoće na rubidijevu kationu.

Tablica 4.10: Duljine veza u koordinacijskim poliedrima oko kalijevog i rubidijevog kationa (\AA) u kristalnim strukturama $\{\text{K}_2[(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_4)]\}$ i $\{\text{Rb}_2[(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_4)]\}$.

	$\{\text{Rb}_2[(\text{CA})(\text{H}_2\text{CA})]\}$	$\{\text{K}_2[(\text{CA})(\text{H}_2\text{CA})]\}$
M–Cl2	3,451 (4)	3,3406 (9)
M–Cl2 ⁱ	3,441 (4)	3,3707 (9)
M–O1	2,979 (4)	2,952 (2)
M–O1 ⁱⁱ	2,882 (4)	2,764 (2)
M–O3	2,892 (4)	2,793 (2)
M–O3 ⁱ	3,029 (4)	2,913 (2)
M–O3 ⁱⁱⁱ	2,868 (4)	2,753 (2)
M–O4 ^{iv}	2,855 (4)	2,715 (2)

Simetrijski operatori: *i*) $-1 + x, y, z$; *ii*) $1 + x, y, z$; *iii*) $1 - x, 1 - y, 2 - z$; *iv*) $-1 + x, 1 + y, z$.



Slika 4.34: Koordinacija kalijevoga iona. Laci poliedara sa zajedničkim bridovima tvore dvostrukе lance. Kisikovi atomi O3 i klorovi atomi Cl2 dianionâ premošćavajući su ligandi smješteni između kationâ, a karbonilni kisikovi atomi O1 neutralne kloranilne kiseline monodentatni ligandi. Kisikov atom O4, akceptor jake vodikove veze, također je koordiniran na kalijev kation. Simetrijski operatori: *i*) $-1 + x, y, z$; *ii*) $1 + x, y, z$; *iii*) $1 - x, 1 - y, 2 - z$; *iv*) $-1 + x, 1 + y, z$; *v*) $2 + x, y, z$; *vi*) $-x, 1 - y, 2 - z$; *vii*) $x, 1 + y, z$.

nečistoća. Infracrveni se spektri razlikuju u području istezanja veze O–H (Sl. 4.35)². Položaji maksimumâ u spektrima kalijevoga i rubidijevog spoja isti su, što je i za očekivati za dvije izostrukturne soli. Najveća se razlika opaža na vrpcu koja odgovara istezanju veze O–H: s porastom jakosti vodikove veze ona se sve više proširuje, a maksimum se pomiče prema nižim frekvencijama (Sl. 4.35). Kod čiste kiseline maksimum je razmjerno dobro definiran i nalazi se pri 3200 cm^{-1} ; kod rubidijeve soli proteže se između 2900 i 2500 cm^{-1} pa ga je teže točno odrediti; kod kalijeve soli može se opaziti tek vrlo široka vrpcu slaboga intenziteta između 3000 i 2200 cm^{-1} . Također, kod kalijeve se soli opaža kontinuum Zundelovog tipa u području između 1000 i 500 cm^{-1} koji odgovara gibanju protona s velikom amplitudom. Ovi podaci ukazuju na razmjerno jaku vodikovu vezu s točno lociranim protonom u kristalima rubidijeve soli, te na djelomičan dinamički nered protona u kristalima kalijeve soli.

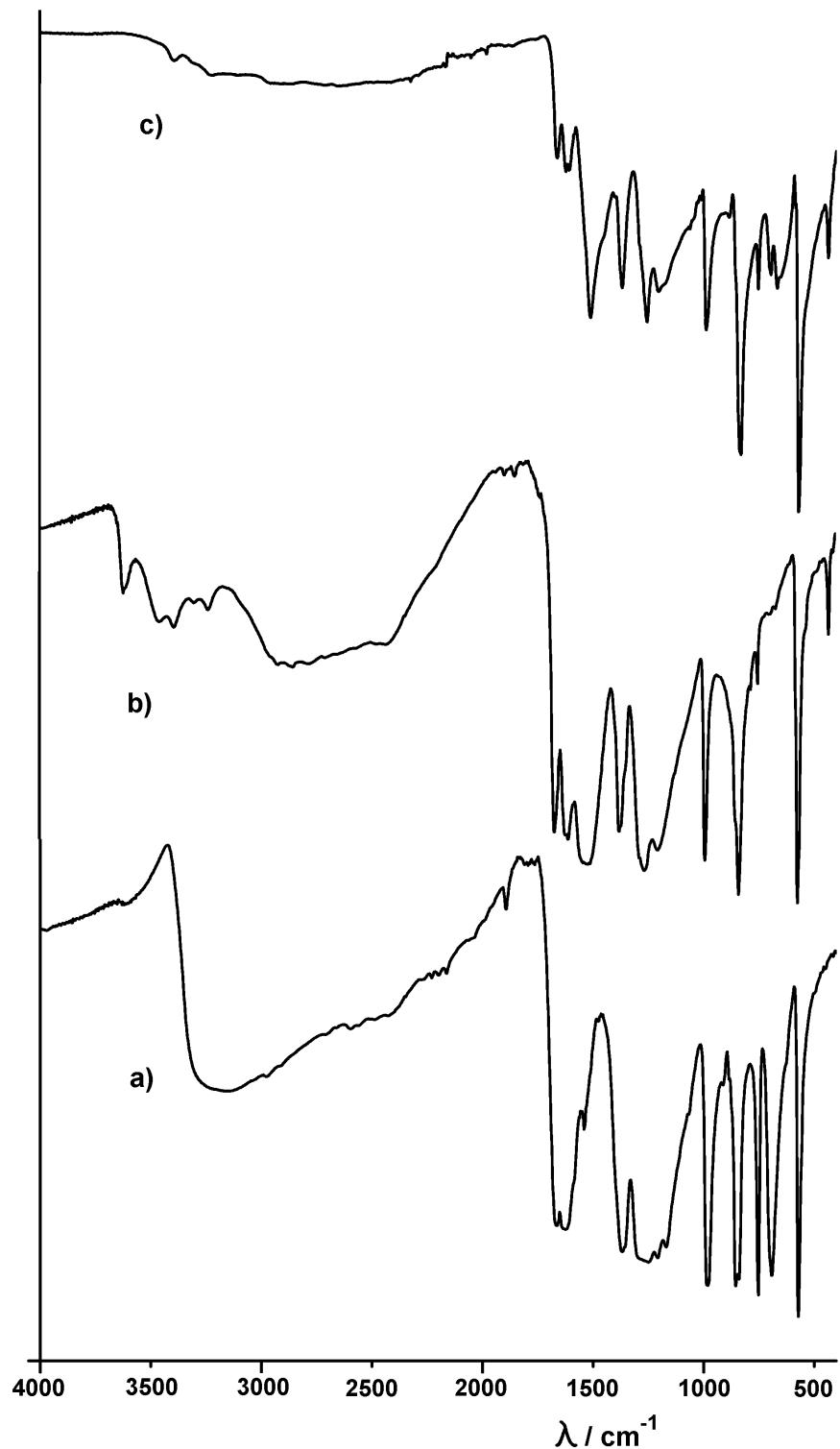
Spektroskopija NMR čvrstoga stanja (Sl. 4.36) također je dala zanimljive rezultate, koji se slažu s infracrvenim spektrima. No zbog nehomogenosti uzorka interpretacija NMR-spektara nije bila posve jednostavna³. U svim se uzorcima opaža signal protona kloranilne kiseline (kemijski pomak $9,9\text{ ppm}$)⁴. Pored toga, video se prilično jaki i široki signal na oko $7,3\text{ ppm}$, koji pripada nečistoćama⁵. Protonski signal u rubidijevoj soli nalazi se na $13,7\text{ ppm}$ i vrlo je jak, dakle vodikova veza ovdje je bitno jača nego u bezvodnoj kiselini. Kod kalijeve su pak soli prisutna još i dva slabija signala: pored onoga na $13,7\text{ ppm}$, opažaju se slabi signali na $15,3$ i $16,7\text{ ppm}$; ovaj drugi pripada dinamički uneredenom ili možda delokaliziranom protonu. Imamo dakle dva kvantizirana stanja protona: lokalizirano, koje se može opaziti rendgenskom strukturnom analizom, i delokalizirano, koje se rendgenskim zrakama „ne vidi” zbog niske napućenosti i slabe moći raspršivanja vodikova atoma. Rezultati IR i NMR-spektroskopije se, prema tome, slažu.

²U interpretaciji spektara je pomogao prof. dr. sc. Dušan Hadži s Kemijskog Inštituta u Ljubljani.

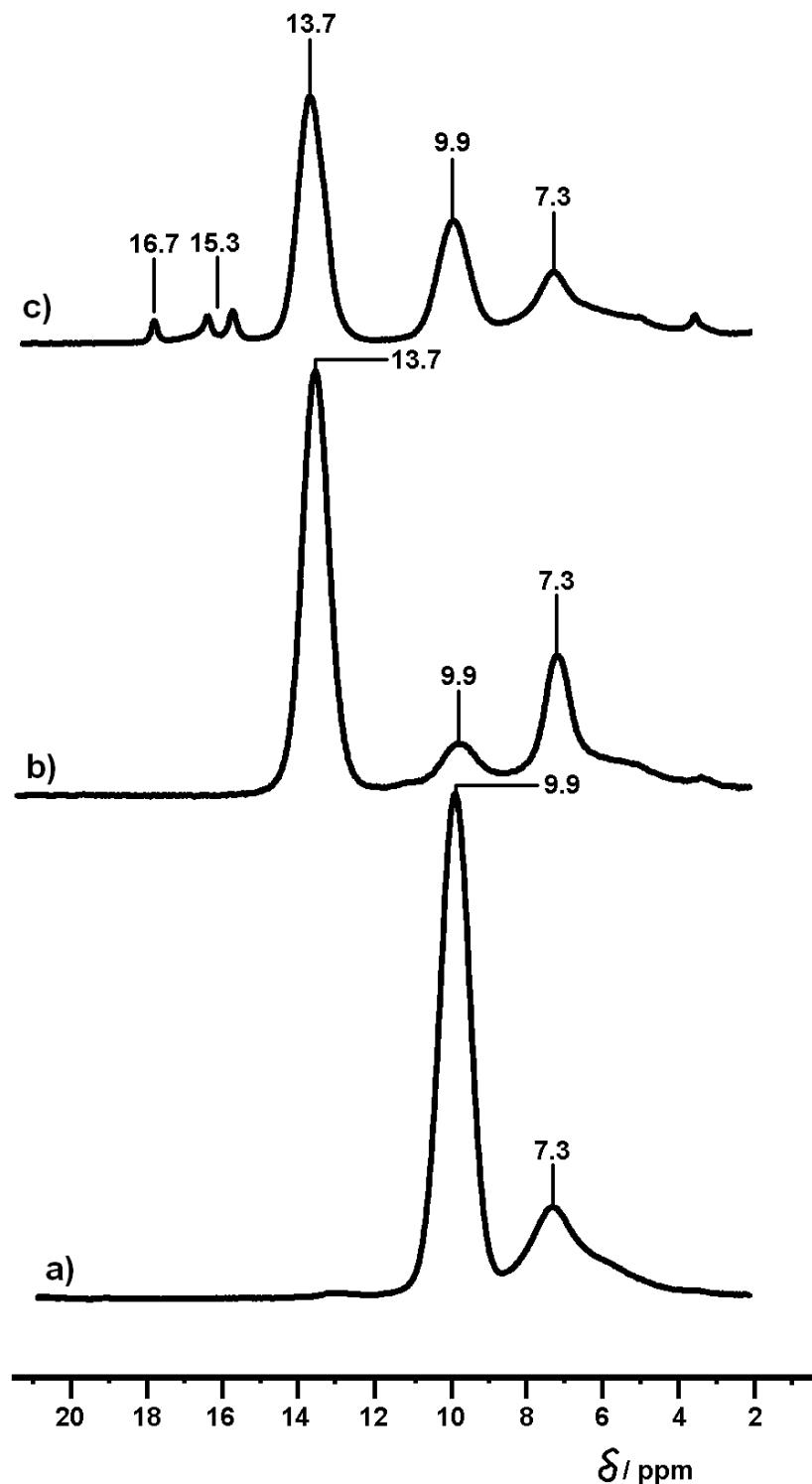
³U interpretaciji su pomogle znanstvena novakinja dipl. inž. Katarina Radolović te dr. sc. Jelena Veljković i dr. sc. Kata Majerski.

⁴Zbog nehomogenosti, u uzorcima soli se uvijek našlo i malo čiste kloranilne kiseline.

⁵U NMR-spektru otopine bezvodne kloranilne kiseline u DMSO-u nalaze se tri slaba signala s kemijskim pomacima od $7,06$, $7,23$ i $7,40\text{ ppm}$, koji pripadaju aromatskim i fenilnim nečistoćama. Ukupni udio ovakvih nečistoća u uzorcima je između 4 i 8% .



Slika 4.35: Infracrveni spektri a) bezvodne kloranilne kiseline, b) $\{\text{Rb}_2[(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_4)]\}$ i c) $\{\text{K}_2[(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_4)]\}$.



Slika 4.36: ^1H NMR-spektri čvrstoga stanja uzorka a) bezvodne kloranilne kiseline, b) rubidijeva hidrogenkloranilata i c) kalijeva hidrogenkloranilata.

4.2.2 *p*-Benzosemikinonski radikal

Kristali kinhidrona nastaju u aprotičnim otapalima (aceton, DMF), dok iz protičnih (voda, etanol) kristalizira *p*-benzosemikinon, koji stajanjem prelazi u kinhidron. Pojava radikala lako se može opaziti jer se otopina oboji intenzivno crvenom bojom. Ova nam činjenica ukazuje da je u nastanku radikala (tj. semikinonskog radikal-aniona) nužan korak prijenos protona mehanizmom koji su opisali Eggins i Chambers [100], Sl. 2.24. Svježe istaloženi *p*-benzosemikinon daje jaki EPR-signal, no on se gubi nakon desetak dana stajanja – uzorak se pretvara u kinhidron. Također, monokristal kinhidrona pretvara se u *p*-benzosemikinon nakon dovoljno dugog izlaganja rendgenskim zrakama. Riječ je o reverzibilnoj reakciji u monokristalu pa *p*-benzosemikinon možemo smatrati pobuđenim stanjem kinhidrona. Rendgenskim se zrakama tako pri atmosferskom tlaku može učiniti isto ono što čini visoki tlak – pri tlaku od 1,5 – 3 GPa kinhidron prelazi u *p*-benzosemikinon [128, 129, 130, 131].

Kinhidronska jedinična ćelija dvostruko je veća od *p*-benzosemikinonske (Sl. 2.25); kod monoklinskoga polimorfa os *a* dvostruko je dulja nego kod semikinona ($a_{QH} = 2a_{SQ}$). Usproredba parametara ćelijâ mjereneh pri sobnoj temperaturi prikazana je u Tablici 4.11. Kinhidronska ćelija prostorne grupe $P\bar{2}_1/n$ koju su 1932. našli Foz i Palacios [121] zapravo je alternativni izbor osi semikinonske ćelije (standardna je $P\bar{2}_1/c$) [132]. Odnosi monoklinske semikinonske i kinhidronske ćelije prikazani su na Sl. 4.37; ćelija $P\bar{2}_1/n$ može se u standardnu prevesti transformacijskom matricom:

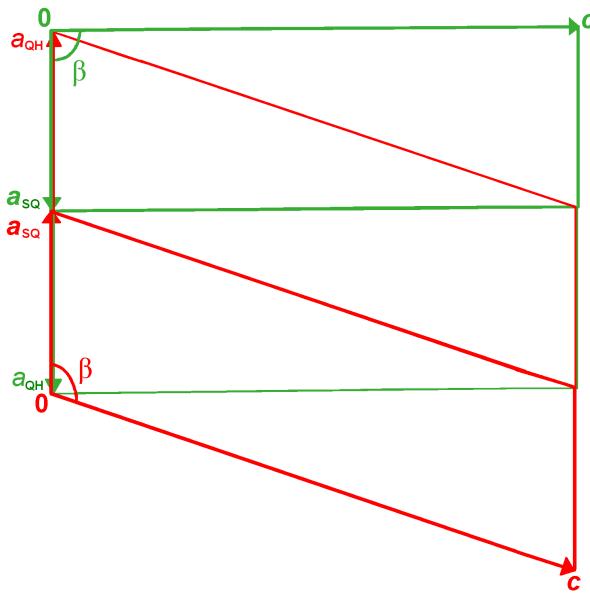
$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Transformacija kinhidrona u semikinon dokazana je na nekolicini kristala: najprije su im određene jedinične ćelije (bile su zaista kinhidronske [127, 126]), a zatim su izlagani rendgenskom zračenju. No, iz izmjereneh podataka nisu se mogle riješiti strukture. Analiza intenzitetâ refleksâ pokazala je nesustavne promjene: nakon 12-ak sati neki su pali na samo 30 %, a drugi na 80 %; neki su pak porasli. Ista se pojava opaža kod oba polimorfa, monoklinskog i triklinskog, te je zabilježena oscilacijskim snimkama načinjenima CCD-difraktometrom (Sl.

Tablica 4.11: Usporedba parametara jediničnih čelija *p*-bezosemikinona (podaci izmjereni pri sobnoj temperaturi) i kinhidrona. Kod monoklinskoga su polimorfa navedene dvije čelije: standardna $P\bar{2}_1/c$ i alternativna $P\bar{2}_1/n$.

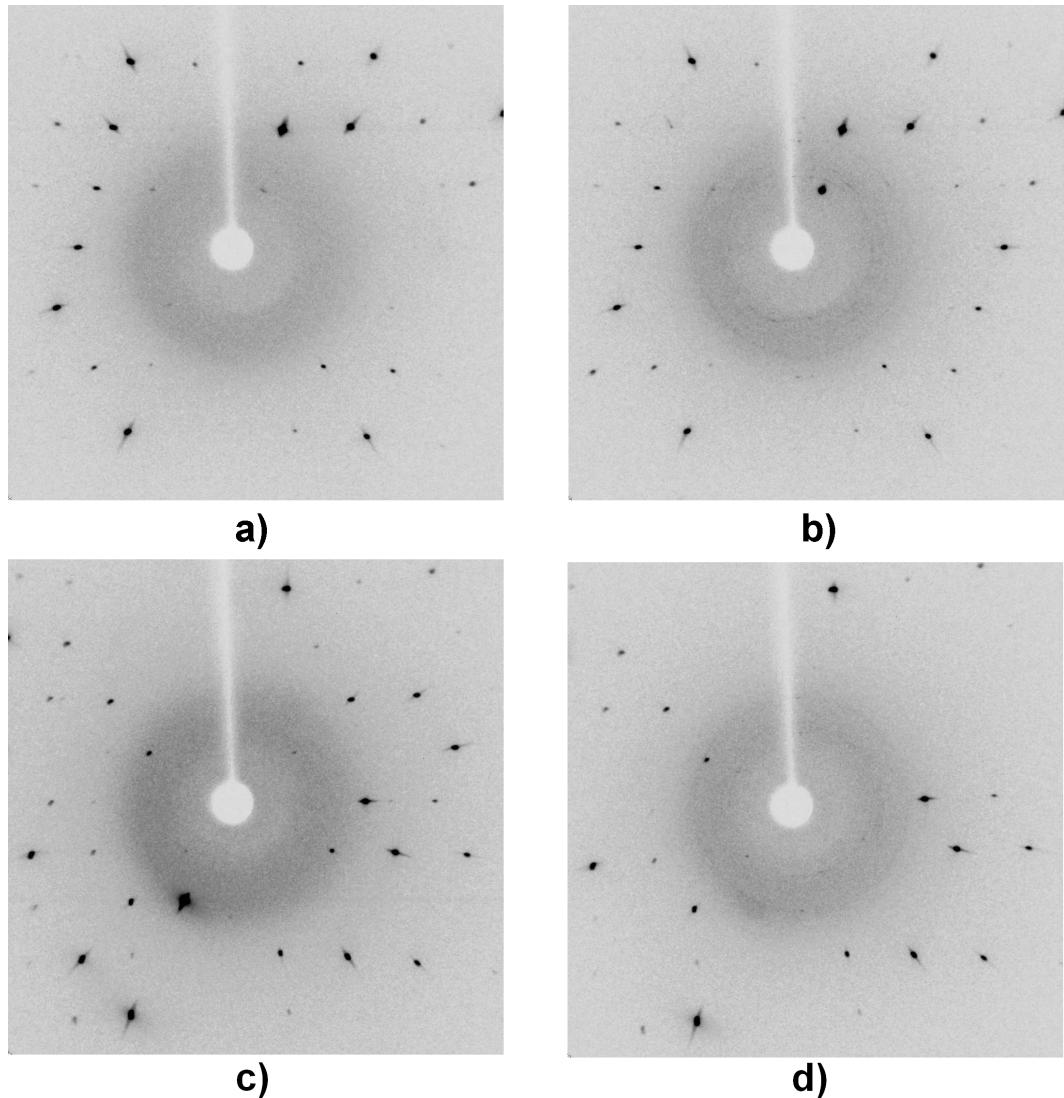
Spoj	Prost. gr.	a / Å	b / Å	c / Å	α / °	β / °	γ / °
<i>p</i> -benzosemikinon[121]	$P\bar{2}_1/n$	3,85	6,04	10,90	90	90	90
<i>p</i> -benzosemikinon[132]	$P\bar{2}_1/c$	3,8362 (2)	5,9980 (3)	11,5007 (6)	90	108,790 (1)	90
<i>p</i> -benzosemikinon[132]	$P\bar{2}_1/n$	3,8362 (2)	5,9980 (3)	10,8883 (6)	90	90,689 (4)	90
kinhidron[125]	$P\bar{2}_1/c$	7,647 (1)	6,001 (1)	11,590 (1)	90	109,58 (3)	90
kinhidron[125]	$P\bar{2}_1/n$	7,647 (1)	6,001 (1)	10,894 (1)	90	90,38 (3)	90
<i>p</i> -benzosemikinon[132]	$P\bar{1}$	3,7615 (6)	5,699 (1)	5,9065 (8)	110,80 (1)	91,16 (1)	91,44 (1)
kinhidron[127]	$P\bar{1}$	7,652 (22)	5,956 (13)	6,770 (20)	107,61 (12)	121,93 (5)	90,28 (16)

4.38). Očito se u kristalima događa kemijska reakcija; nakon dvadesetak sati izlaganja rendgenskom zračenju, jedinične su se čelije dvostruko smanjile, što odgovara semikinonskim čelijama [132]. Prilikom mjerjenja kristala semikinona nije bilo nikakve promjene intenzitetâ, no kristali baš nisu osobito stabilni te bi se počeli rapadati nakon nešto više od dvadesetak sati izlaganja zračenju. Brzina transformacije kinhidrona u semikinon te količina zračenja, koje pojedini kristal semikinona može apsorbirati prije no što se raspada, ovise o veličini i kvaliteti pojedinog kristala.



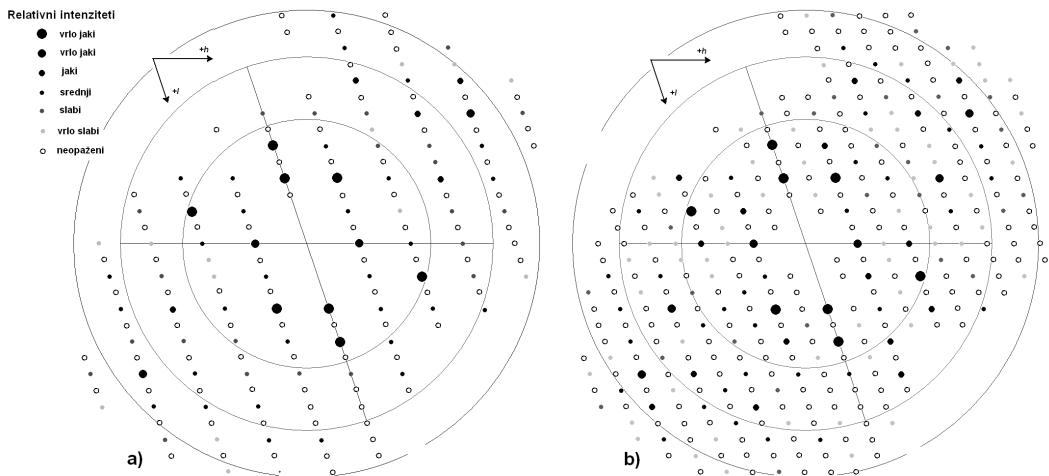
Slika 4.37: Odnos osi standardne ($P\bar{2}_1/c$, crveno) i nestandardne ($P\bar{2}_1/n$, zeleno) jedinične čelije monoklinskog *p*-bezosemikinona (SQ) i kinhidrona (QH).

No, pripada li čelija do sada nazvana „semikinonskom” zaista *p*-bezosemikinonskom radikalnu? Ubrzo nakon svojega prvog rada [121] Foz i Palacios



Slika 4.38: Oscilacijske rendgenske snimke triklinskoga kinhidrona u smjerovima osi a [a) i b)] i c [c) i d)] snimljene na difraktometru s CCD detektorom prije zračenja [a) i c)] te nakon 20 sati izlaganja rendgenskom zračenju [b) i d)].

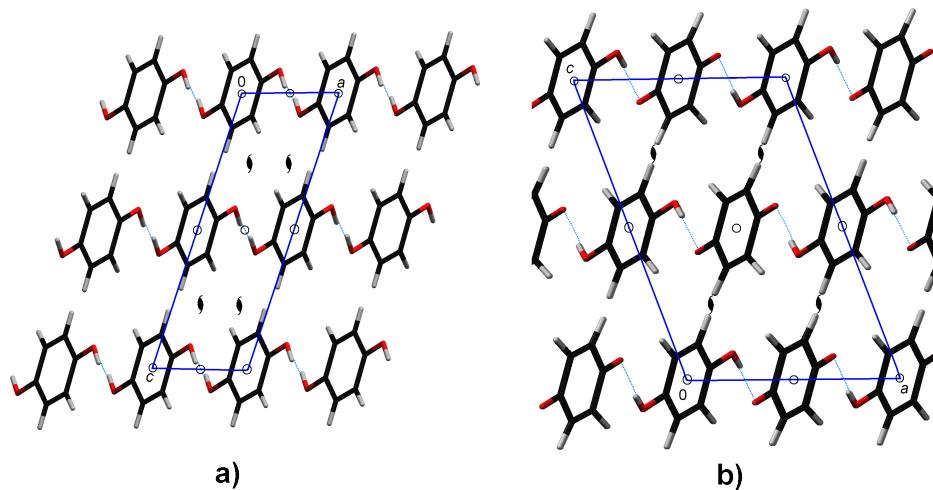
našli su nizove vrlo slabih refleksa između slojeva u smjerovima a i c [122, 123] pa su zaključili kako je njihova prva čelija [121] bila pogrešna. Dvojba je riješena mjerenjem na CCD-difraktometru pri 100 K. Izmjereni su podaci za dvije čelije, monoklinsku semikinonsku i monoklinsku kinhidronsку. Kod male (semikinonske) čelije (Sl. 4.39 a) sustavno su pogašeni refleksi s neparnim l , što ukazuje na kliznu ravninu c . Zaista, prostorna je grupa $P\bar{2}_1/c$, a struktura se mogla riješiti sa zadovoljavajućom točnošću ($R = 0,055$). Sustavno pogašeni refleksi velike (kinhidronske) čelije ne slažu se niti s jednom prostornom grupom, nego su posljedica simetrije superčelije (Sl. 4.39 b). Model nije kovergirao, kao ni utočnjavanje s atomskim koordinatama iz literature [126] ($R \approx 0,45$). Za usporedbu, Matsuda i suradnici [125] nisu uspjeli utočniti svoju strukturu kinhidrona kao semikinon ($R = 0,24$), dok je kinhidronska model dao prihvatljivu točnost ($R = 0,124$). Stoga čeliju, koju su našli Foz i Palacios [121], ne bi trebalo odbaciti kao pogrešnu zbog primitivne instrumentacije; izgleda da je i tada u pitanju bio kristal *p*-benzosemikinona, dok su se sva kasnija mjerjenja [122, 123, 124, 125, 126] izvodila na kinhidronu.



Slika 4.39: Ravnine $h0l$ u recipročnim rešetkama a) monoklinskog *p*-benzosemikinona ($a = 3,84 \text{ \AA}$) i b) monoklinskog kinhidrona ($a = 7,65 \text{ \AA}$). Neopaženi su refleksi prikazani kao prazni kružnici. Vanjska kružnica predstavlja rezoluciju od $0,8 \text{ \AA}$.

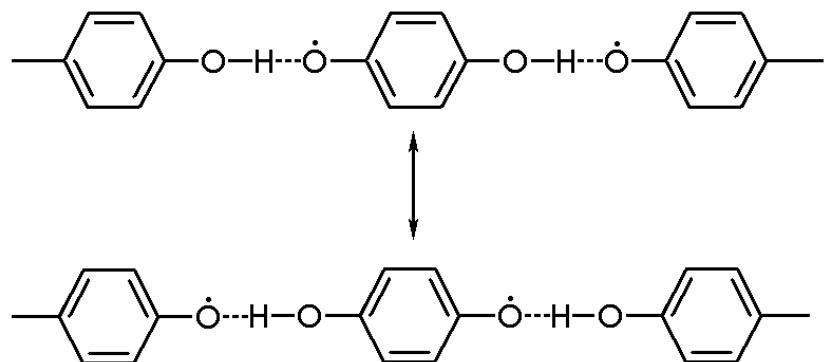
Kristalna pakiranja monoklinskog *p*-benzosemikinona i monoklinskog kinhidrona (Sl. 4.40) tako su slična; u obje su strukture prisutni beskonačni lanci molekula povezanih vodikovim vezama, a benzenoidni prstenovi imaju simetriju C_i . No, kod semikinona (Sl. 4.40a) i vodikove su veze centrosimetrične, tako da je atom H1 nesređen oko dva simetrijski ekvivalentna položaja čija je za-

uzetost 0,5. Ovakva se struktura može protumačiti na dva načina: ili je riječ o kinhidronu sa statističkim (neuređenim) rasporedom gdje je svaka molekula zapravo superpozicija molekulâ benzokinona i hidrokinona ili je u pitanju rezonantna struktura na pola puta između benzokinona i hidrokinona (tj. *p*-benzosemikinonski radikal, Sl. 2.25). U slučaju statičkog nereda, veza C–O bila bi superpozicija jednostrukе (duge 1,38 Å) i dvostrukе veze (duge 1,22 Å), pa bi temperaturni elipsoid kisikova atoma bio izdužen u smjeru C–O, što nije u skladu s eksperimentalnim podacima koji potvrđuju postojanje rezonantnog modela (Sl. 4.41). Parametri termalnih elipsoida svih atoma u asimetričnoj jedinici nemaju velike vrijednosti niti izraženu anizotropiju. Elipsoid kisikova atoma tek je blago izdužen u smjeru okomitom na ravninu molekule (dakle okomito na vezu C–O), što govori da je najveća amplituda njegova gibanja upravo u tome smjeru. Stoga možemo isključiti statistički nered i tautomeriju.

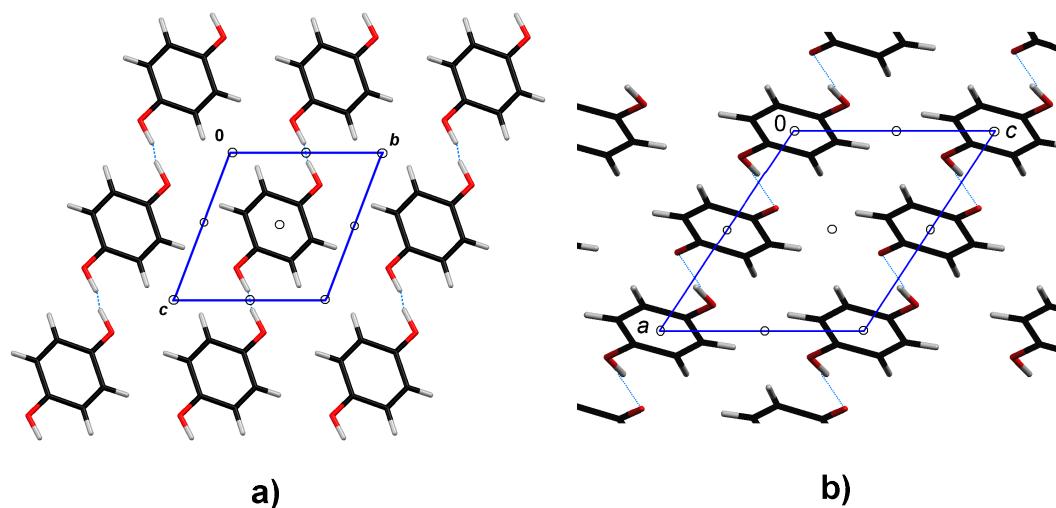


Slika 4.40: Kristalno pakiranje a) monoklinskog polimorfa *p*-benzosemikinonskog radikala i b) monoklinskog polimorfa kinhidrona [126] gledano okomito na ravninu *a c* s prikazanim elementima simetrije. Kod monoklinskog semikinona proton H1 prikazan je u oba simetrijski ekvivalentna položaja kako bi se istaknula simetrija vodikove veze; zauzetost svakog položaja je 0,5.

Kristalno pakiranje triklinskog polimorfa *p*-benzosemikinona slično je pakiranju triklinskoga kinhidrona [127]. Molekule povezane vodikovim vezama također tvore lance (Sl. 4.42). Ipak, nema geometrijske transformacije koja bi mogla jednu strukturu prevesti u drugu. Stoga se može zaključiti da su triklinski *p*-benzosemikinon i triklinski kinhidron dvije različite, ali ipak vrlo srodne, strukture.



Slika 4.41: Dvije rezonantne strukture *p*-benzosemikinonskog radikala u kristalima.



Slika 4.42: Kristalno pakiranje a) triklinskog polimorfa *p*-benzosemikinonskog radikala i b) triklinskog polimorfa kinhidrona [127] gledano okomito na ravninu *a c* s prikazanim elementima simetrije. Kod monoklinskog semikinona proton H1 prikazan je u oba simetrijski ekvivalentna položaja kako bi se istaknula simetrija vodikove veze; zauzetost svakog položaja je 0,5.

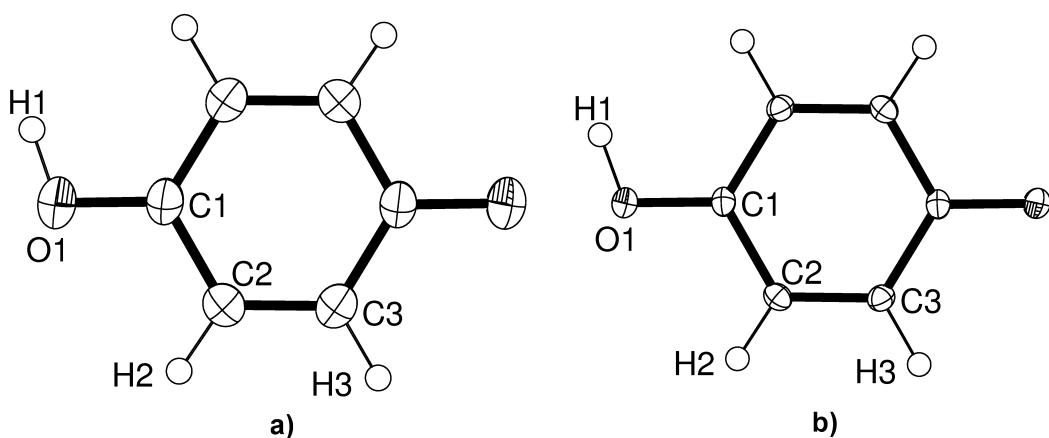
Kvantnomehanički računi [183, 184, 185] prikazuju *p*-benzosemikinonski radikal kao rezonantni hibrid (Sl. 4.41) kod kojega je nespareni elektron delokaliziran po cijelom benzenoidnom prstenu. U kristalnoj je strukturi simetrija radikala C_i , a središte se benzenoidnoga prstena poklapa s kristalografskim centrom inverzije. Iz simetrijskih razloga proton H1 treba biti u neredu. Sâma molekula radikala, bez protona H1, ima lokalnu (nekristalografsku) simetriju D_{2h} , onako kako su za *p*-benzosemikinonski radikal-anion predviđeni proračuni *ab initio* [183, 184, 185]. Eksperimentalno određena molekulska geometrija *p*-benzosemikinonskoga radikala [132] (Sl. 4.43, Tablica 4.12) negdje je na pola puta između benzokinona i semikinona, a red veze C–O je oko 1,5. Ovi se podaci slažu s efektima hibridizacije i konjugacije. Razlike u duljinama veza i valentnih kutova dobivenih iz raznih mjerjenja pri različitim temperaturama u granicama su standardnih devijacija. Za usporedbu, u Tablici 4.12 prikazani su i geometrijski parametri dobiveni kvantnomehaničkim računima. Oni se međusobno dosta razlikuju, što ovisi o korištenoj računskoj metodi i baznom setu. Izračunate strukture radikal-aniona uglavnom su sličnije benzokinonu nego hidrokinonu. Vodikova veza, čiji je akceptor kisikov atom O1, znatno produljuje vezu C–O, ali također utječe i na geometriju benzenodnoga prstena. Budući da su u kristalu radikali povezani vodikovim vezama, treba ih usporediti s računatim strukturama radikalâ koji primaju vodikove veze. Ove se strukture [186, 187, 188, 189] dobro slažu s rezultatima rendgenske strukturne analize. Rezultati DFT-proračuna za protonirani (neutralni) radikal [190, 191] predviđaju asimetrične molekule čiji je protonirani kraj više nalik hidrokinonu (Tablica 4.12).

Stoga zaključujemo da se naš radikal, zbog protona u dinamičkom neredu, zapravo ponaša poput aniona, što potvrđuje i EPR-spektar čvrstoga uzorka (Sl. 4.44), koji pokazuje četiri ekvivalentna protona. Vrijednosti g_e i a_0 (od 2,0023 i 0,24 mT) slažu se s onima izmjerenim za *p*-benzosemikinonski radikal-anion u otopini [120]. Peti proton, vezan na O1, čini se da se ne spreže s nesparenim elektronom.

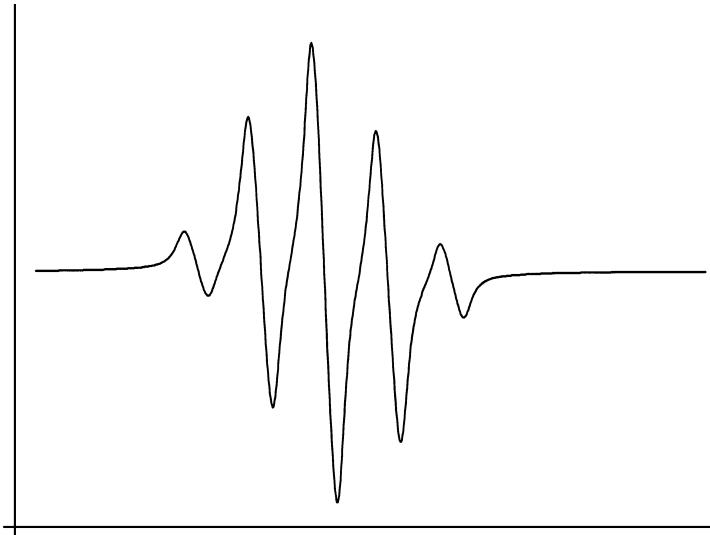
Tablica 4.12: Usporedba geometrijskih parametara molekulâ benzokinona, hidrokinona i *p*-benzosemikinonskog radikalâ. Kratica SQ se odnosi na neutralni semikinonski radikal, a SQ^- na semikinonski radikal-anion.

Spoj	Metoda	C1–O1	C1–C2	C2–C3
benzokinon[192]	Rendgenska	1,222	1,469–1,472	1,330
hidrokinon[193]	Rendgenska	1,379–1,381	1,378–1,393	1,383–1,392
<i>p</i> -SQ[132] ¹	Rendgenska	1,297 (4)	1,430 (5)	1,359 (6)
<i>p</i> -SQ [–] · 2 H ₂ O[186]	DFT/B3LYP/EPR II	1,281	1,451	1,378
<i>p</i> -SQ [–] · 4 H ₂ O[186]	DFT/B3LYP/EPR II	1,286	1,448	1,376
<i>p</i> -SQ [–] [187]	DFT/BP86/DZP	1,267	1,461	1,383
<i>p</i> -SQ [–] [187]	DFT/B3LYP/DZP	1,259	1,445	1,375
<i>p</i> -SQ [–] [187]	DFT/BHLYP/DZP	1,246	1,443	1,364
<i>p</i> -SQ [–] · 4 H ₂ O[187]	DFT/BP86/DZP	1,289	1,450	1,381
<i>p</i> -SQ [–] [183] ²	Semiempirijska/PM3	1,25 (1,26)	1,45 (1,45)	1,36 (1,36)
<i>p</i> -SQ [–] [183] ²	DFT/B3LYP/6-31+g(d)	1,27 (1,28)	1,45 (1,44)	1,37 (1,37)
<i>p</i> -SQ [–] [183] ²	DFT/B3LYP/EPR II	1,27 (1,29)	1,47 (1,45)	1,38 (1,38)
<i>p</i> -SQ [–] [183] ²	DFT/B3LYP/EPR III	1,26 (1,28)	1,45 (1,44)	1,37 (1,37)
<i>p</i> -SQ [–] [189] ²	DFT/B3LYP/3-21G*	1,284 (1,300)	1,453 (1,445)	1,369 (1,365)
<i>p</i> -SQ [–] [189] ²	DFT/B3LYP/6-31G*	1,266 (1,277)	1,454 (1,448)	1,372 (1,371)
<i>p</i> -SQ [–] [189] ²	DFT/B3LYP/6-31+G*	1,273 (1,278)	1,452 (1,448)	1,375 (1,374)
<i>p</i> -SQ [–] [189]	DFT/B3LYP/6-31++G**	1,272	1,452	1,375
<i>p</i> -SQ [–] [187] ²	DFT/BP86/DZP	1,288 (1,304)	1,461 (1,444)	1,308 (1,373)
<i>p</i> -SQ[191] ³	DFT/BP86/6-31G*	1,362 (1,246)	1,422 (1,463)	1,382
<i>p</i> -SQ[190] ³	DFT/BP86/6-31+G*	1,354 (1,256)	1,413 (1,454)	1,374

1 Srednja vrijednost svih mjerena; 2 Vrijednost za izolirani radikal-anion; vrijednost za anion vezan vodikovim vezama data je u zagradi; 3 Prisutne su dvije simetrijski različite veze; ona na deprotoniranoj strani molekule je u zagradi.

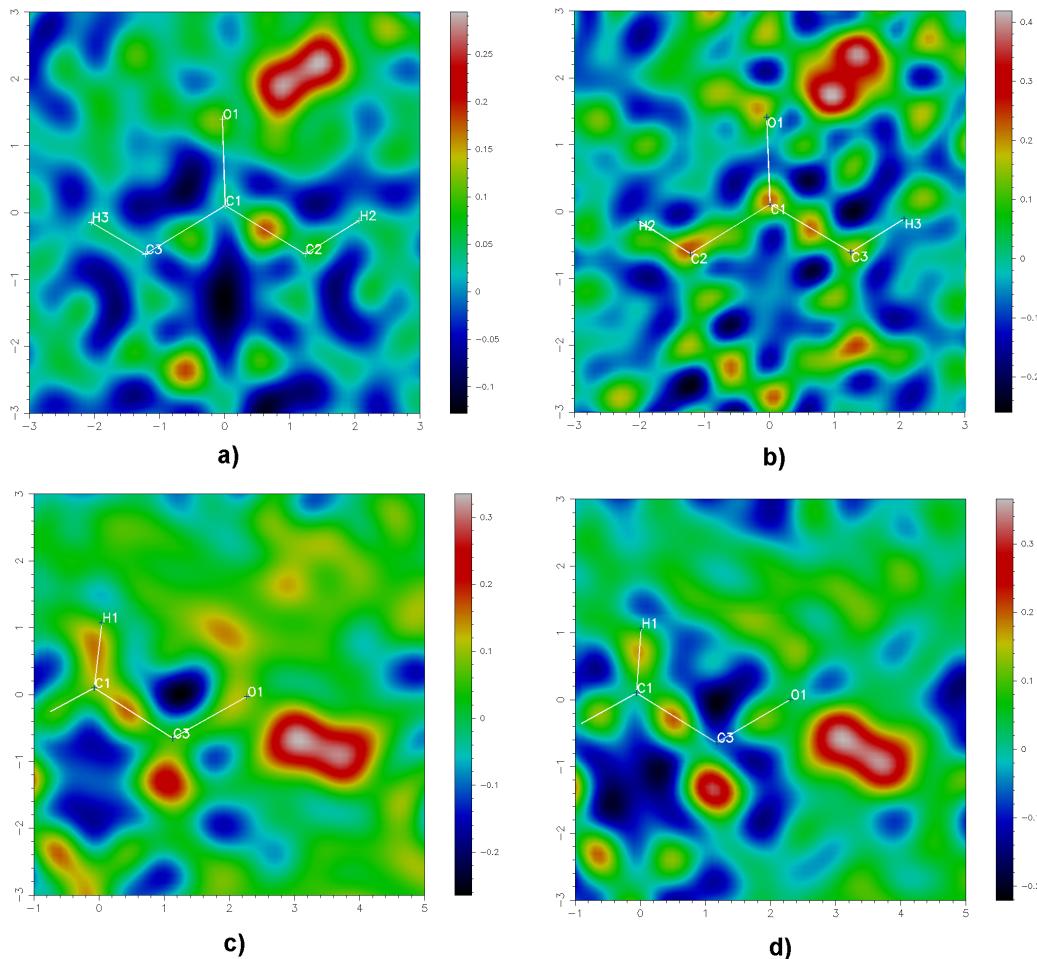


Slika 4.43: Molekulska struktura *p*-benzosemikinonskog radikalâ (triklinski polimorf) do- bivena iz podataka izmjerenih pri a) sobnoj temperaturi i b) 90 K. Označeni su atomi asimetrične jedinice. Elipsoidi pomaka atomâ nacrtani su s vjerojatnostima od 50 %, a vodikovi atomi prikazani su kao kuglice proizvoljnih radijusa.



Slika 4.44: EPR-spektar *p*-benzosemikinonskog radikala u čvrstome stanju.

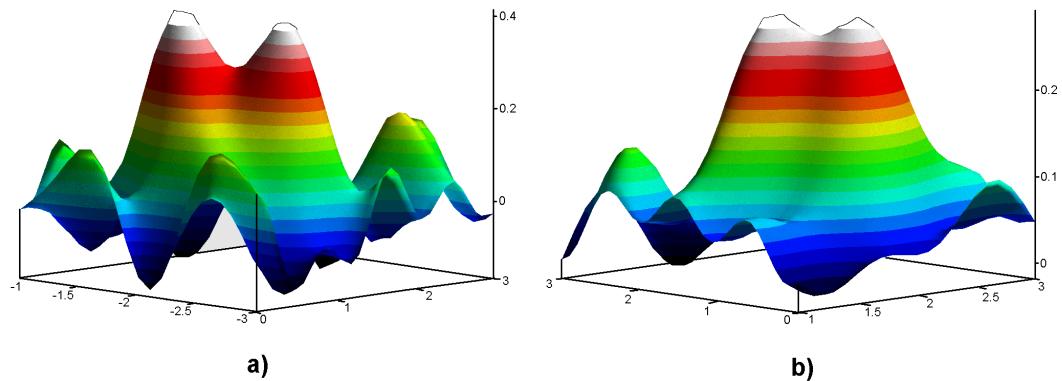
Objašnjenje geometrije radikala i EPR-spektra vezano je uz objašnjenje nereda protona H1. Naime, budući da se veza O1–H1…O1 nalazi u kristalografskom centru inverzije, simetrija zahtijeva dva položaja vodika sa zauzetostima od 0,5, bez obzira je li nered staticki ili dinamički. Vodikovu vezu duljine 2,74 Å pri sobnoj temperaturi (Tablica 4.13) trebalo bi smatrati srednje jakom i ne bi trebalo očekivati nikakav prijenos protona. Stoga bi bilo za očekivati dva odvojena maksimuma u mapi rezidualne elektronske gustoće. Zbog udaljenosti (od oko 1,0 Å) ne bi se smjeli preklapati. No, umjesto toga, u mapi rezidualne gustoće može se opaziti samo jedan, oko 0,8 Å široki, maksimum (Sl. 4.45). Budući da je oblik toga maksimuma neovisan o temperaturi (Sl. 4.45), zaključujemo da je potencijalna jama, u kojoj se proton H1 nalazi, jednostruka i vrlo proširena (Sl. 2.14). Krajnje je nevjerljivo da bi takav maksimum nastao kao posljedica dvaju položaja staticki uneredenog protona. Sâmi kristalografski podaci možda nisu dovoljni za rješavanje ove dvojbe, no EPR-spektar (Sl. 4.44) dodatno potvrđuje dinamički model. Naime, u potencijalnoj jami poput one na Sl. 2.14b proton H1 bio bi potpuno delokaliziran pa se ne bi sprezao s elektronima benzenoidnoga prstena. Njegova bi funkcija raspodjele („čestica u kutiji“) ličila na široki maksimum rezidualne elektronske gustoće (Sl. 4.46). U slučaju statickoga nereda proton bi bio kovalentno vezan na O1 pa bi se morao „vidjeti“ u EPR-spektru.



Slika 4.45: Diferencijske mape rezidualne elektronske gustoće **a)** monoklinskog polimorfa *p*-benzosemikinonskoga radikala pri sobnoj temperaturi i **b)** 100 K; **c)** triklinskog polimorfa pri sobnoj temperaturi i **d)** 90 K. Izduženi pozitivni maksimum (crveno područje) u blizini atoma O1 predstavlja delokalizirani proton H1. U slučaju nereda ili tautomerije očekivala bi se dva odvojena maksimuma.

Naši rezultati, dakle, podržavaju model delokaliziranoga protona i oblik potencijalne jame kao na Sl. 2.14. Također, ovdje opisana vodikova veza najdulja je do sada opisana vodikova veza s niskom barijerom.

Analogni kristali *p*-tetraklor- i *p*-tetrabromsemikinona nisu se dali pripraviti, iako su radikali stabilni u lužnatoj otopini, što se moglo opaziti po karakterističnoj crvenoj boji.



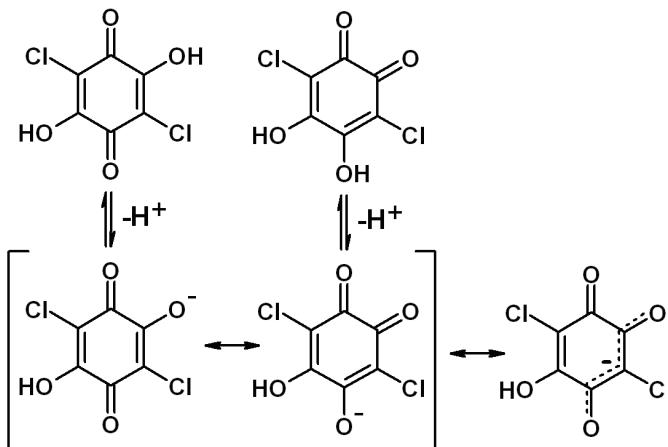
Slika 4.46: Rezidualna elektronska gustoća između dvaju susjednih kisikovih atoma O1 u monoklinskom polimorfu *p*-benzosemikinonskog radikala pri **a)** sobnoj temperaturi i **b)** 100 K. Dva položaja protona ne mogu se razlučiti.

T / K	90 K	150 K	200 K	250 K	298 K
O1–H1…O1 / Å	2,709 (3)	2,707 (4)	2,724 (3)	2,731 (2)	2,744 (2)

4.3 Strukture s vrlo kratkim $\pi \cdots \pi$ kontaktima

4.3.1 *o*-Kloranilna kiselina

Tamnocrveni igličasti kristali *o*-kloranilne kiseline nastali su kao nusprodukt (u neznatnom iskorištenju) kristalizacijom iz otopine *p*-kloranilne kiseline koja je sadržavala katalitičku količinu lužine (NaOH, Na₂CO₃, K₂CO₃ ili 5,6-fenantrolina). Nastala je kao posljedica međumolekulskoga prijenosa protona u otopini (Sl. 4.47): u vodenoj se otopini nalaze hidrogenkloranilatni anioni kod kojih su zbog konjugacije kisikovi atomi u *para*- i *ortho*-položaju prema hidroksilnoj skupini kemijski ekvivalentni (Sl. 4.47). Ovaj je anion dodatno stabiliziran malom količinom lužine. Može se, dakle, protonirati u *para*- ili *ortho*-položaju. Dok u prvom slučaju nastaje *p*-kloranilna kiselina, u drugome nastaje njezin izomer, *o*-kloranilna kiselina. Kvantnomehaničkim računom (MP2) ustanovilo se da je *p*-izomer stabilniji i to za 60,3 kJ mol⁻¹.



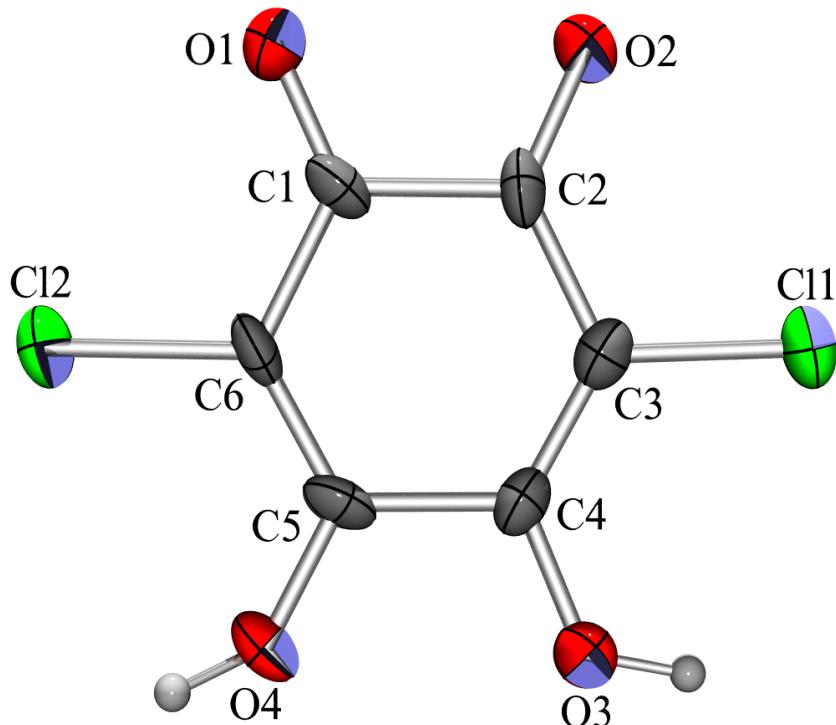
Slika 4.47: Pri reakciji u otopinama kloranilne kiseline prvi je korak deporotonacija, nakon čega nastane hidrogenkloranilatni anion koji se može opisati dvjema rezonantnim strukturama. Kisikovi atomi u *para*- i *ortho*-položaju prema hidroksilnoj skupini zbog toga su ekvivalentni. Zato se anion može protonirati na bilo kojem od ova dva položaja.

o-Kloranilna kiselina trihidrat kristalizira u necentrosimetričnoj prostornoj grupi *Cc*, no zbog pseudosimetrije rješiva je i u *C2/c*. Centroid kinoidnoga prstena nalazi se u pseudo-centru inverzije, čiji se položaj poklapa s položajem kristalografskog centra inverzije. Zbog toga je snimano više kristala, ali u točnjavanjem u *C2/c* nije se mogla dobiti smislena molekulska geometrija; k tome su i svi vodikovi atomi vezani na molekule kristalne vode bili u neredu, a

vodikovi atomi vezani na molekulu kiseline uopće se nisu vidjeli u diferencijjskoj mapi. Najnižu R -vrijednost, najmanje protonskoga nereda i mrežu vodikovih veza bez „šupljina” dobije se utočnjavanjem u prostornoj grupi Cc .

Geometrija molekule *o*-kloranilne kiseline (Sl. 4.48, Tablica 4.14) nedvojbeno pokazuje da je riječ o *o*-kinonu. Proton vezan na O4 je u neredu pa je utočnjen na dva položaja, H4 i H4B, čije su zauzetosti 0,74 i 0,26. Razlog ovome neredu vjerojatno je to što ova struktura ima više akceptorâ (tj. nepodijeljenih elektronskih parova) nego donorâ.

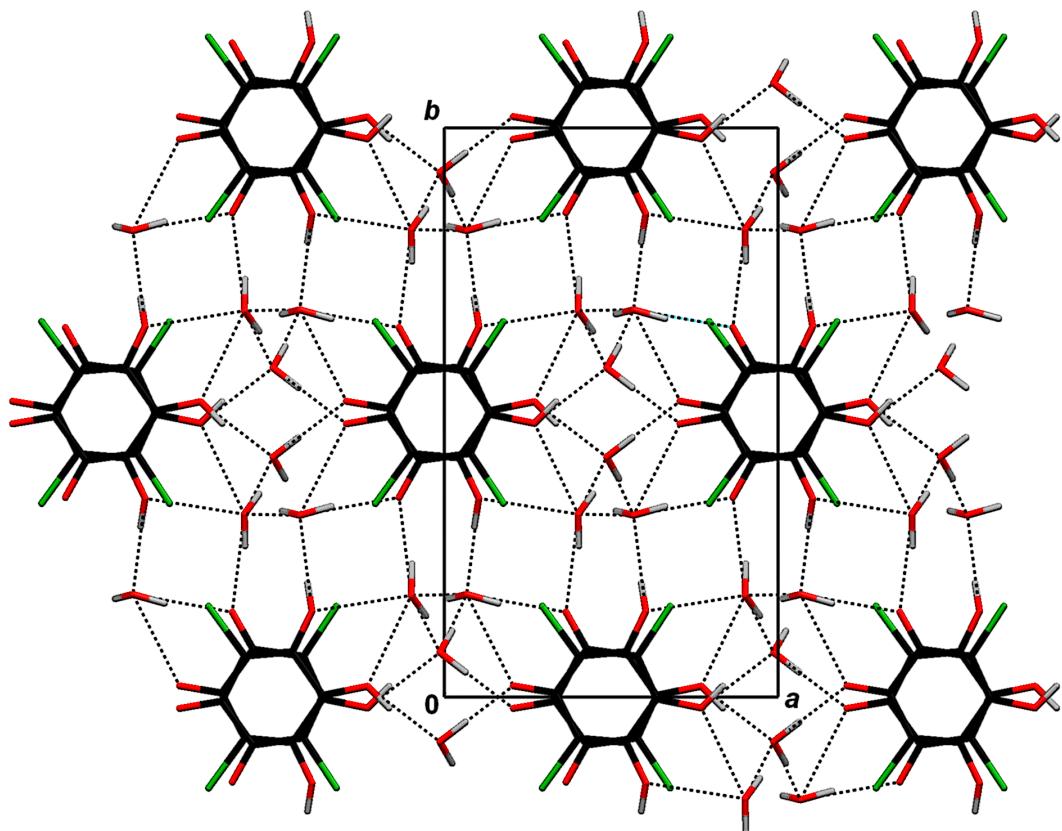
U kristalnom pakiranju mogu se opaziti „stupci” nastali slaganjem molekula kiseline preko $\pi \cdots \pi$ interakcija (Sl. 4.49, 4.50). Među molekulama u stupcima nema nikakvog posmaka; udaljenosti između centroidâ susjednih molekula iznose samo 3,335 (5) Å. Stupce generira klizna ravnina c koja spaja dvije simetrijski neovisne polovice molekule (Sl. 4.51). Molekule kristalne vode povezuju ove stupce u 3D mrežu vodikovih veza (Sl. 4.52, Tablica 4.15).



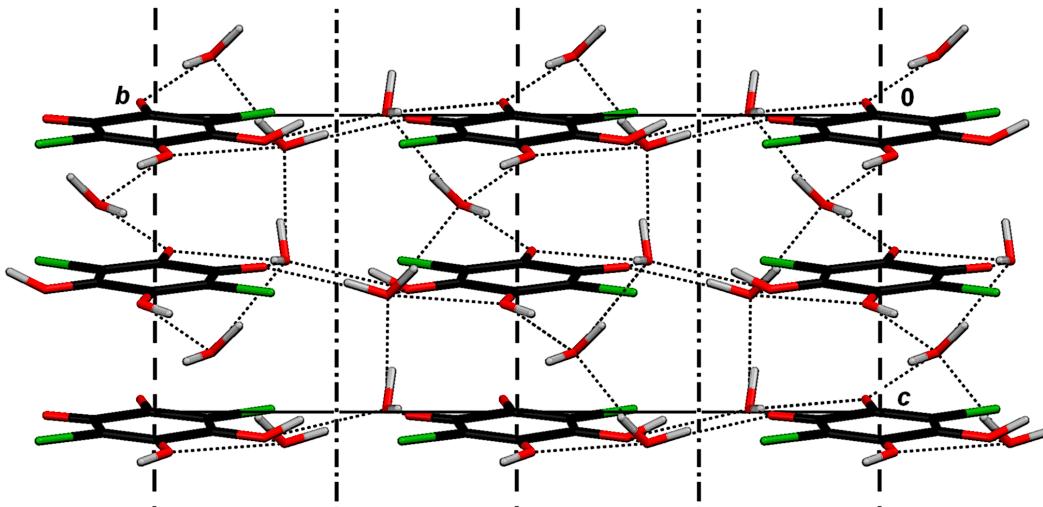
Slika 4.48: Molekulska struktura *o*-kloranilne kiseline. Elipsoidi pomaka atomâ nacrtani su s vjerojatnostima od 50 %, a vodikovi atomi prikazani su kao kuglice proizvoljnih radijusa.

Tablica 4.14: Eksperimentalno izmjerene i izračunate duljine veza u molekuli *o*-kloranilne kiseline (Å). Kvantnomehanički su računi načinjeni s baznim setom 6-31+G(d,p).

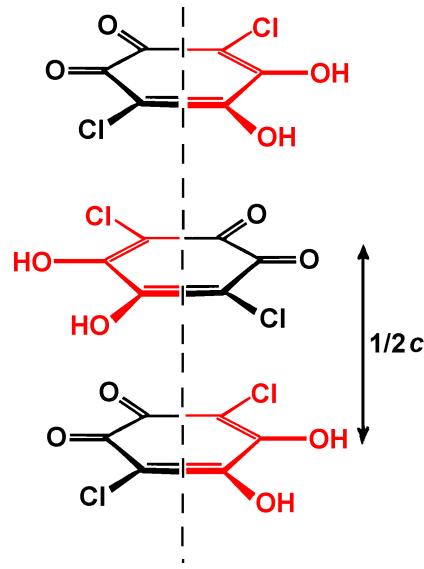
Veza	Rendgenski	B3LYP	MP2
C1–C2	1,534 (9)	1,570	1,547
C2–C3	1,45 (1)	1,462	1,457
C3–C4	1,33 (1)	1,363	1,366
C4–C5	1,51 (1)	1,478	1,478
C5–C6	1,37 (1)	1,364	1,348
C6–C1	1,446 (9)	1,457	1,449
Cl1–C3	1,703 (8)	1,737	1,721
Cl2–C6	1,753 (7)	1,743	1,725
O1–C1	1,223 (9)	1,220	1,239
O2–C2	1,209 (8)	1,215	1,231
O3–C4	1,306 (9)	1,335	1,344
O4–C5	1,283 (8)	1,335	1,325
O3–H3	0,88 (2)	0,975	1,007
O4–H4A	0,89 (1)	0,974	0,974



Slika 4.49: Kristalno pakiranje *o*-kloranilne kiseline trihidrata gledano u smjeru [100].

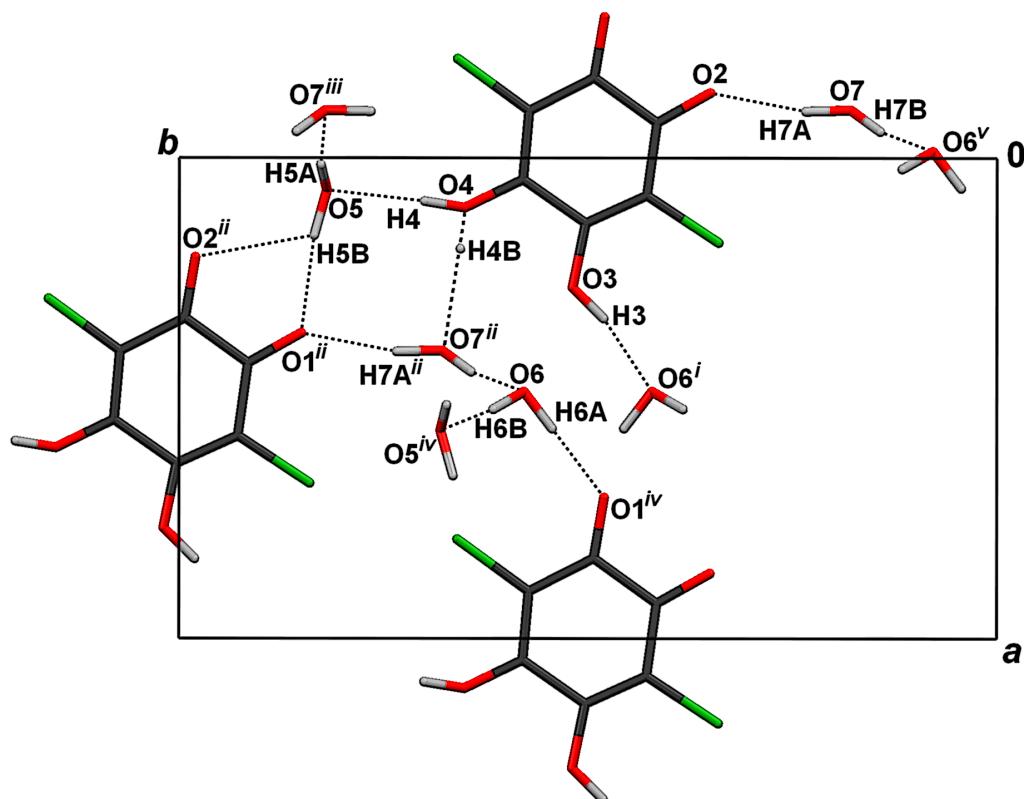


Slika 4.50: Slaganje molekula *o*-kloranilne kiseline koje generira klizna ravnina *c*. Nered protona vezanoga na O4 snižava molekulsku simetriju na C_1 . Zbog jasnoće, ucrtani su elementi simetrije.



Slika 4.51: Shema slaganja molekula *o*-kloranilne kiseline koje generira klizna ravnina *c*. Nered protona vezanoga na O4 snižava molekulsku simetriju na C_1 . Zbog jasnoće, simetrijski neovisne polovice anionâ prikazane su različitim bojama.

Kod „klasične” $\pi \cdots \pi$ interakcije između nesupstituiranih aromatskih prstenova najjača su privlačenja u orientacijama „brid prema plohi” (oblik slova T) ili paralelni, ali posmknuti prstenovi [194, 195, 196]. Između paralelnih prstenova bez posmaka prevladavaju odbojne sile. Kod većine međumolekulskeih $\pi \cdots \pi$ kontakata između šesteročlanih prstenova nađenih u CSD-u udaljenosti između centroidâ su $3,6 - 4,1 \text{ \AA}$; jedan od rijetkih primjera s kraćom udaljenosti je



Slika 4.52: Trodimenzionalna mreža vodikovih veza u strukturi *o*-kloranilne kiseline trihidrata. Simetrijski operatori: i) $x, 1-y, 1/2+z$; ii) $1/2+x, 1/2-y, z$; iii) $x, 1-y, 1/2+z$; iv) $1+x, y, z$; v) $-1/2+x, -1/2+y, z$.

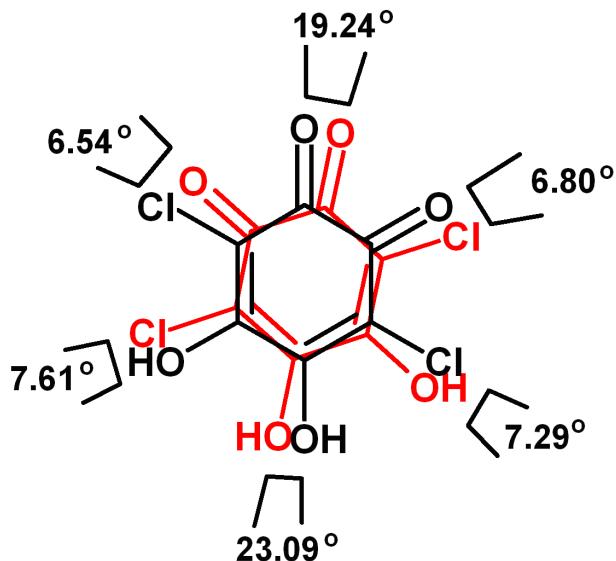
Tablica 4.15: Geometrijski parametri vodikovih veza u kristalnoj strukturi *o*-kloranilne kiseline trihidrata (\AA , $^\circ$).

	$d(D\cdots H) / \text{\AA}$	$d(H\cdots A) / \text{\AA}$	$d(D\cdots A) / \text{\AA}$	$(D\cdots H\cdots A) / {}^\circ$	Sim. op.
O3–H3 \cdots O6	0,88 (4)	1,86 (4)	2,716 (9)	163 (4)	$x, 1 - y, 1/2 + z$
O4–H4 \cdots O5	0,89 (4)	1,96 (3)	2,816 (8)	161 (5)	x, y, z
O4–H4B \cdots O7	0,89 (3)	2,06 (2)	2,873 (9)	152 (6)	$1/2 + x, 1/2 + y, z$
O5–H5A \cdots O7	0,94 (3)	1,89 (3)	2,83 (1)	170 (4)	$x, 1 - y, -1/2 + z$
O5–H5B \cdots O2	0,94 (2)	1,96 (2)	2,886 (8)	171 (3)	$1/2 + x, 1/2 + y, z$
O5–H5B \cdots O1	0,94 (2)	2,41 (3)	2,950 (9)	117 (2)	$1/2 + x, 1/2 + y, z$
O6–H6A \cdots O1	0,92 (3)	1,83 (3)	2,735 (9)	165 (3)	$1 + x, y, z$
O6–H6B \cdots O5	0,96 (4)	1,89 (4)	2,88 (1)	168 (4)	$1 + x, y, z$
O7–H7A \cdots O2	0,94 (2)	1,95 (2)	2,868 (8)	166 (3)	x, y, z
O7–H7B \cdots O6	0,96 (4)	1,89 (3)	2,82 (1)	164 (4)	$-1/2 + x, -1/2 + y, z$

barijev kloranilat trihidrat [197].

Kinoidni prsten *o*-kloranilne kiseline je konjugiran, ali nije aromatski — nema nikakve delokalizacije π -elektronâ. Zato su i $\pi\cdots\pi$ interakcije ovdje drukčije nego kod aromatskih spojeva. Molekule *o*-kloranilne kiseline slažu se jedna na drugu tako da se elektrostatska odbijanja π -elektronâ i paralelnih lokalnih dipola što više smanje (Sl. 4.53). Dvostrukе veze bogate elektronima zato se nalaze iznad i ispod jednostrukih, a lokalni su dipoli uglavnom orijentirani antiparalelno. Izuzetak su samo parovi karbonilnih i hidroksilnih skupina, čiji su dipoli paralelni. No, one su međusobno zakrenute za dvadesetak stupnjeva (Sl. 4.53), što znatno smanjuje odbijanje. Zbog ovakvog rasporeda molekulâ prevladavaju privlačne interakcije.

Kvantnomehanički računi *ab initio* pokazali su da su disperzivne interakcije između prstenova neobično jake — njihova bi energija mogla iznositi oko -20 kcal mol $^{-1}$, otprilike koliko i srednje jake vodikove veze O—H \cdots O. Usporedbom računa načinjenih metodama DFT/B3LYP i MP2, od kojih prva podcjenjuje, a druga precjenjuje disperzijske interakcije, zaključilo se da u stabilizaciji stupaca molekulâ *o*-kloranilne kiseline važnu ulogu igraju i vodikove veze. Ravnotežna udaljenost između centroidâ dimera molekula u vakuumu izračunata metodom MP2 iznosi 3,14 \AA .

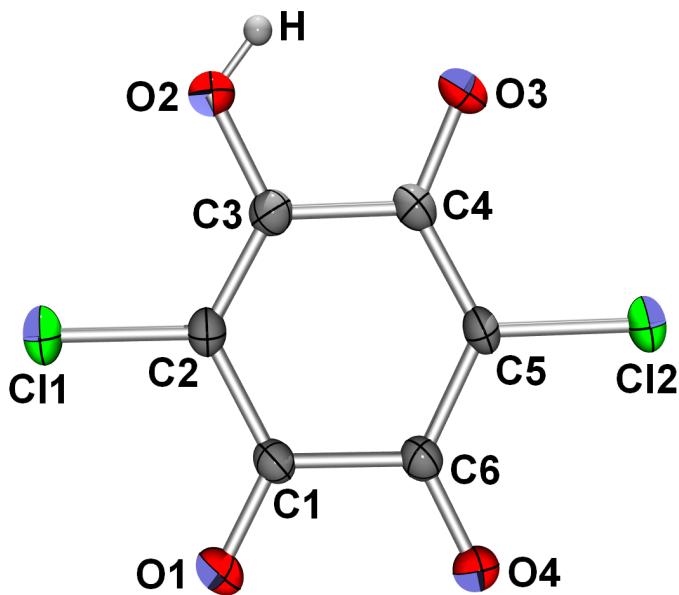


Slika 4.53: Shematski prikaz interakcijâ između dviju susjednih molekula *o*-kloranilne kiseline. Elektronima bogate dvostrukе veze nalaze se ispod i iznad jednostruktih veza, siromašnih elektronima. Tako se elektrostatsko odbijanje π -elektronâ svodi na najmanju mjeru. Lokalni su dipoli susjednih molekula uglavnom antiparalelni tako da prevladavaju privlačne sile. Naujača su odbijanja između parova karbonilnih i hidroksilnih skupina, no tamo su najveći i torzijski kutovi.

4.3.2 Hidrati alkalijskih hidrogenkloranilata

U svim je ovdje spomenutim strukturama simetrija hidrogenkloranilatnog aniona C_1 (tj. anion se nalazi u općem položaju, Sl. 4.54). U centrosimetričnim strukturama $[\text{Na}_5\text{HCA}(\text{CA})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]$, $[\text{KHCA}(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{RbHCA}(\text{H}_2\text{O})_2]$ i $[\text{CsHCA}(\text{H}_2\text{O})_2]$ anioni se preslikavaju preko centra inverzije (a imaju i lokalnu, nekristalografsku, simetriju C_s). U necentrosimetričnim strukturama, $[\text{LiHCAEtOH}]$ i $\text{NH}_4\text{HCA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ centroidi anionâ zauzimaju pseudo-centre inverzije čiji se položaji poklapaju s kristalografskim centrima inverzije u njihovim analognim centrosimetričnim prostornim grupama ($Pna2_1$ i $Pnma$; Cc i $C2/c$). Kristal $\text{NH}_4\text{HCA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ racemični je sraslac, što se može manifestirati kao lažni centar inverzije. Ova je struktura riješena u prostornoj grupi $C2/c$ još 1981., no pogrešno je protumačena kao „amonijev hidronijev kloranilat” [198]. Pored toga što hidronijev ion ne može postojati u kristalu pored aniona srednje jake kiseline, u ovoj strukturi „opažen” je vrlo izdužen Zundelov ion s neočekivano dugim razmacima: udaljenost $\text{O}\cdots\text{O}$ je $2,81\text{ \AA}$, a duljina „veze” $\text{O}-\text{H}$ $1,41\text{ \AA}$. Utočnjavanjem u centrosimetričnoj prostornoj grupi nađe se maksimum rezidualne elektronske gustoće od oko $0,5\text{ e \AA}^{-3}$ lociran u središtu inverzije, točno na pola puta između molekulâ kristalne vode; udaljen je oko $1,4\text{ \AA}$ od oba kisikova atoma. Očito, ovaj je maksimum, kao i lažno središte inverzije, artefakt previsoke simetrije. Utočnjavanje u necentrosimetričnoj prostornoj grupi dalo je nižu R -vrijednost, niže temperaturne parametre i razumne (realistične) mreže vodikovih veza. Nered protona koji bi simulirao simetriju C_i hidrogenkloranilnih aniona nije opažen. Utočnjavanjem $[\text{LiHCAEtOH}]$ u centrosimetričnoj prostorij grupi $Pnma$ dobije se nered hidroksilnog protona molekule etanola te, također, nerealistične parametre vodikovih veza. U prostornoj grupi $Pna2_1$ utočnjavanje je također dalo nižu R -vrijednost, niže temperaturne parametre i razumne (realistične) mreže vodikovih veza.

Prema duljinama vezâ (Sl. 4.54, Tablica 4.16) u hidrogenkloranilatom anionu konjugacija obuhvaća veze $\text{O}_3-\text{C}_4-\text{C}_5-\text{C}_6-\text{O}_4$. Kod hidrogenkloranilâ s lokaliziranim elektronima (npr. 2-karboksipiridinijevog hidrogenkloranilata [149] i fenazinijevog hidrogenkloranilata [181]) duljine veza C_6-O_4 kreću se između $1,277(3)$ i $1,290(1)\text{ \AA}$, a duljine veze u karboksilnoj skupini C_1-O_1 u skladu su s hibridizacijom ($1,217(2)$ i $1,227(4)\text{ \AA}$ [149], odnosno $1,226(1)$



Slika 4.54: Molekulska struktura hidrogenkloranilatnog aniona iz $[KHCA(H_2O)_2]$. Elipsoidi pomaka atomâ nacrtani su s vjerojatnosti od 50 %, a vodikov je atom prikazan kao kuglica proizvoljnog radiusa. Shema označavanja atomâ odnosi se na sve hidrogenkloranilatne anione o kojima se ovdje govori.

i 1,231 (2) Å [181]). U sustavima o kojima je ovdje riječ, veza C6–O4 je znatno kraća pa je po duljini usporediva s (karbonilnom skupinom) C3–O4 [od 1,237 (4) do 1,225 (2) Å, odnosno od 1,242 (1) do 1,26 (1) Å]. Geometrijski parametri hidrogenkloranilatnih aniona u ovoj se seriji poklapaju s onima nađenim u piperidinijevom hidrogenkloranilatu [150] i citozinijevom hidrogenkloranilatu monohidratu [158]. No, ovaj se efekt jedva može opaziti u strukturi $[LiHCAEtOH]$ gdje nema slaganja hidrogenkloranilatnih aniona u stupce. U seriji hidratâ (solvatâ) alkalijskih hidrogenkloranilata mali, jako polarni, kationi alkalijskih metala znatno utječu na elektronsku gustoću u hidrogenkloranilatnim anionima; kisikovi i klorovi atomi koordiniraju katione. U koordinacijskim sferama iona Na^+ , K^+ , Rb^+ i Cs^+ udaljenosti $M^+ \cdots O_4$ znatno su kraće od zbroja ionskih radijusa. Ovdje nema tipičnih interakcija kation $\cdots\pi$; najkraća udaljenost $K^+ \cdots$ centroid (hidrogenkloranilatnog prstena) iznosi 4,775 Å. U strukturi $[Na_5HCA(CA)_2(H_2O)_{10}]$ prisutni su mono- i dianioni, od kojih i jedni i drugi koordiniraju natrijeve ione. Geometrije kloranilatnih dianiona iz ove strukture prikazane su u Tablici 4.17.

Geometrije obaju aniona mogu se vrlo dobro reproducirati Møller-Plessetovim računima (MP2), kao što su pokazali Ishida i Kashino [156]. Malo odstu-

Tablica 4.16: Duljina vezâ (Å) hidrogenkloranilatnih aniona u ovdje opisanim spojevima: eksperimentalno određene i izračunate [metodom MP2/6-311+G(d,p)] vrijednosti [156].

	Li ¹	Na ²	K ³	Rb ⁴	Cs ⁵	NH ₄ ⁶	MP2
C1–C2	1,46 (1)	1,446 (1)	1,453 (3)	1,445 (4)	1,443 (3)	1,44 (1)	1,464
C2–C3	1,33 (1)	1,360 (1)	1,353 (4)	1,352 (5)	1,352 (4)	1,33 (1)	1,385
C3–C4	1,508 (8)	1,513 (1)	1,506 (3)	1,516 (4)	1,511 (3)	1,56 (1)	1,514
C4–C5	1,39 (1)	1,406 (1)	1,395 (3)	1,401 (5)	1,400 (3)	1,37 (1)	1,396
C5–C6	1,40 (1)	1,394 (1)	1,413 (3)	1,400 (5)	1,395 (3)	1,44 (1)	1,431
C6–C1	1,454 (7)	1,546 (1)	1,545 (3)	1,543 (4)	1,545 (3)	1,49 (1)	1,567
C1–O1	1,185 (8)	1,227 (1)	1,219 (3)	1,216 (4)	1,219 (3)	1,24 (1)	1,225
C3–O2	1,317 (9)	1,313 (1)	1,321 (3)	1,317 (4)	1,319 (3)	1,30 (1)	1,331
C4–O3	1,271 (8)	1,242 (1)	1,248 (3)	1,243 (4)	1,244 (3)	1,26 (1)	1,265
C2–Cl1	1,724 (6)	1,734 (1)	1,726 (2)	1,717 (2)	1,726 (2)	1,725 (9)	1,732
C5–Cl2	1,737 (5)	1,723 (1)	1,725 (2)	1,723 (3)	1,737 (2)	1,725 (8)	1,737

1 [LiHCAEtOH]; 2 [Na₅HCA(CA)₂(H₂O)₁₀]; 3 [KHCA(H₂O)₂]; 4 [RbHCA(H₂O)₂]; 5 [CsHCA(H₂O)₂]; 6 NH₄HCA · 2 H₂O.

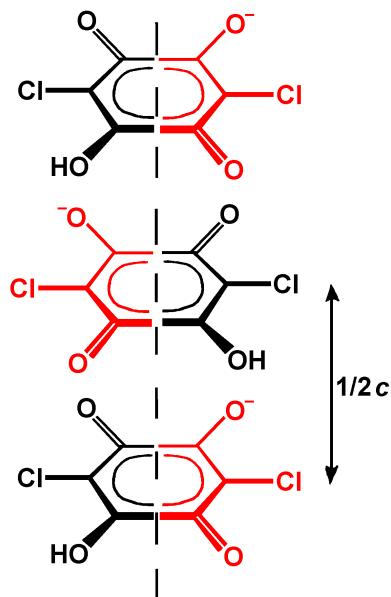
panje od izračunatih geometrija može se opaziti samo kod NH₄HCA · 2 H₂O, no njezin je uzrok slaba kvaliteta kristalâ.

U kristalima NH₄HCA · 2 H₂O i [KHCA(H₂O)₂] nalaze se stupci hidrogenkloranilatnih aniona s vrlo kratkim $\pi \cdots \pi$ kontaktima [udaljenosti između centroidâ kinoidnih prstenova iznose samo 3,229 (2) i 3,334 (6) Å, Tablica 4.18] koji se pružaju u smjeru [001]. Prstenovi su paralelni i bez posmaka. Ove stupce generira klizna ravnina *c* (Sl. 4.55) koja dvije simetrijski neovisne polovice aniona preslikava jednu neovisno o drugoj. Stoga je simetrija aniona *C*₁. Duljina osi *c* otprilike je jednaka dvostrukoj udaljenosti centroidâ centroidâ (Tablica 4.18 i 3.2). Udaljenost između centroidâ od 3,229 (2) Å u [KHCA(H₂O)₂] iznimno je kratka, najkraća do sada izmjerena. Slaganje anionâ u stupce stoga se može objasniti preraspodjelom nabojâ u hidrogenkloranilatnim anionima, i to takvom da izaziva privlačenja između lokalnih dipola u susjednim anionima. Polarni supstituenti, dva klorova i četiri kisikova atoma koordinirani na kalijev ion (ili su u vodikovoj vezi) znatno mijenjaju elektronsku gustoću u samom prstenu tako da se pakiranje takvih molekula bitno razlikuje od pakiranja ne-supstituiranih aromata.

Tablica 4.17: Duljina vezâ (Å) kloranilatnih aniona u $[\text{Na}_5\text{HCA}(\text{CA})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]$: eksperimentalno određene i izračunate [metodom MP2/6-311+G(d,p)] vrijednosti [156].

	Eksperiment	MP2
C7–C8	1,546 (2)	1,561
C8–C9	1,403 (2)	1,421
C9–C10	1,398 (2)	1,421
C10–C11	1,539 (2)	1,561
C11–C12	1,398 (2)	1,421
C12–C7	1,405 (2)	1,421
C7–O5	1,248 (2)	1,249
C8–O6	1,246 (1)	1,249
C10–O7	1,257 (1)	1,249
C11–O8	1,256 (1)	1,249
C9–Cl3	1,738 (1)	1,765
C12–Cl4	1,733 (1)	1,765
C13–C14	1,538 (2)	1,561
C14–C15	1,400 (2)	1,421
C15–C16	1,403 (2)	1,421
C16–C17	1,545 (2)	1,561
C17–C18	1,407 (2)	1,421
C18–C13	1,397 (2)	1,421
C13–O9	1,253 (2)	1,249
C14–O10	1,253 (1)	1,249
C16–O11	1,252 (1)	1,249
C17–O12	1,244 (1)	1,249
C15–Cl5	1,733 (1)	1,765
C18–Cl6	1,740 (1)	1,765

$\pi \cdots \pi$ interakcije između hidrogenkloranilatnih aniona vrlo su slične onima opaženim u kristalima *o*-kloranilne kiseline. I ovdje je riječ o prstenovima koji nisu aromatski. Stoga se slažu tako da dvostrukе veze, bogate elektronima, dođu iznad jednostrukih; osim toga, susjedni prstenovi su tako zakrenuti jedan prema drugome da polovice s delokaliziranim elektronima ($O_3-C_4-C_5-C_6-O_4$), koji se jako odbijaju, ne dođu jedna iznad druge (Sl. 4.3.2). Ovako se odbijanje elektronâ svede na najmanju mjeru pa prevladaju privlačenja lokalnih dipolâ. Također se može opaziti da su susjedne molekule u strukturama $NH_4HCA \cdot 2 H_2O$ i $[KHCA(H_2O)_2]$ različito zakrenute (Sl. 4.3.2). Torzijski kutevi kod $NH_4HCA \cdot 2 H_2O$ slični su onima *o*-kloranilne kiseline, dok su anioni u $[KHCA(H_2O)_2]$ međusobno jače zakrenuti. Ova se razlika može objasniti djelovanjem kalijevoga kationa koji deformira elektronsku gustoću u kinoidnom prstenu aniona.



Slika 4.55: Shema slaganja hidrogenkloranilatnih aniona u $NH_4HCA \cdot 2 H_2O$ i $[KHCA(H_2O)_2]$ koje generira klizna ravnina c . Prisustvo hidroksilne skupine snižava simetriju aniona na C_1 . Zbog jasnoće, simetrijski neovisne polovice anionâ prikazane su različitim bojama.

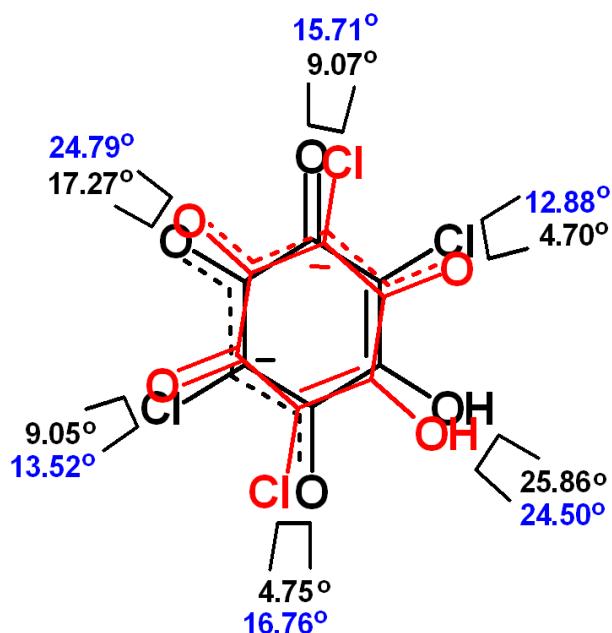
Stupci hidrogenkloranilatnih aniona u strukturama $NH_4HCA \cdot 2 H_2O$ i $[KHCA(H_2O)_2]$ slični su (Sl. 4.57), no različite mreže vodikovih veza tvore, ukupno gledano, različita kristalna pakiranja različite simetrije (Sl. 4.58) – prostorne grupe su Cc i $P2_1/c$. Amonijev je ion četverostruki proton-donor pa stvara trodimenzionalnu mrežu vodikovih veza (Sl. 4.58a i 4.59a, Tablica 4.19); kod

Tablica 4.18: Geometrijski parametri $\pi \cdots \pi$ interakcija (\AA , $^{\circ}$).

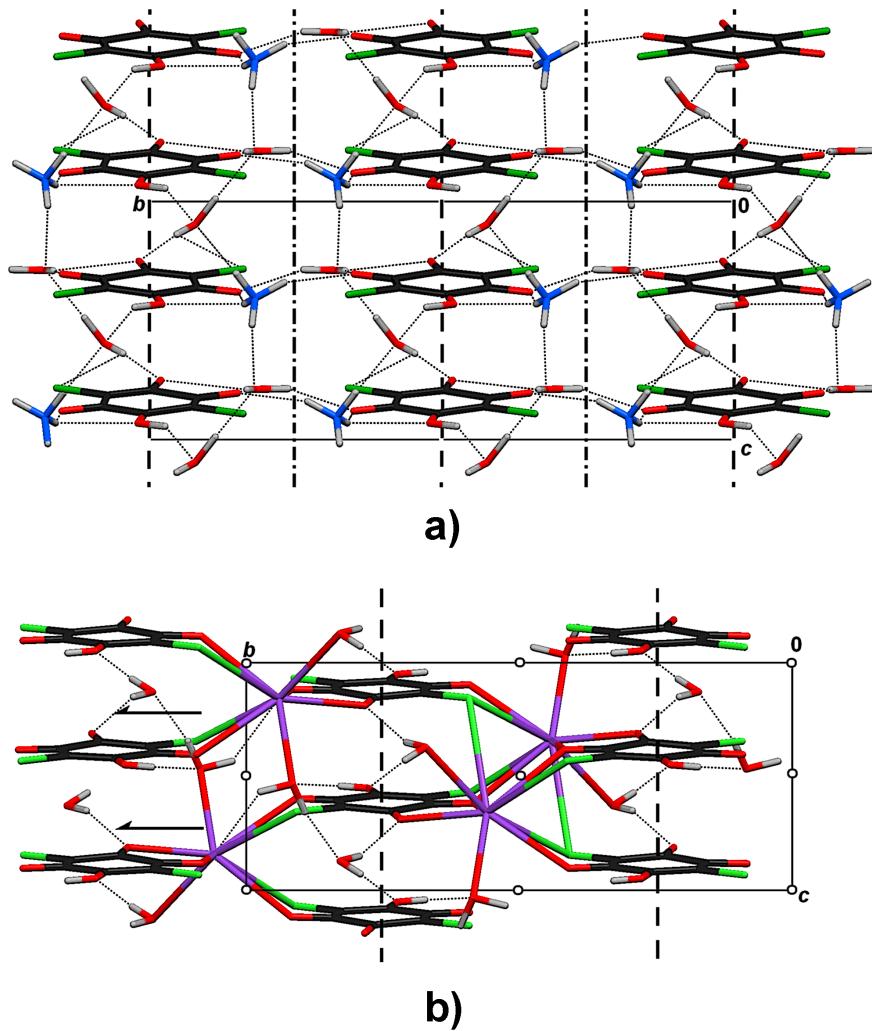
$\pi \cdots \pi$	Cg ¹ ... Cg	α^2	β^3	δ^4	posmak / \AA	sim.op.
[Na₅HCA(CA)₂(H₂O)₁₀]						
C1 → C6 ··· C1 → C6	3,7230 (7)	0,02	27,3	3,306	1,712	1 - x, 1 - y, 1 - z
C1 → C6 ··· C13 → C18	3,7335 (7)	4,17	26,3	3,424	1,125	1 - x, 2 - y, 1 - z
C7 → C12 ··· C7 → C12	3,6253 (6)	0,03	27,57	3,214	1,678	2 - x, 2 - y, -z
C7 → C12 ··· C13 → C18	3,7210 (7)	2,66	24,64	3,450	1,195	x, y, z
[KHCA(H₂O)₂]						
C1 → C6 ··· C1 → C6	3,229 (2)	0,48	1,75	3,227	—	x, 3/2 - y, -1/2 + z
[RbHCA(H₂O)₂]						
C1 → C6 ··· C1 → C6	3,587 (3)	0	26,94	3,197	1,625	2 - x, -y, 1 - z
C1 → C6 ··· C1 → C6	3,682 (3)	0	27,21	3,375	1,684	2 - x, 1 - y, 1 - z
[CsHCA(H₂O)₂]						
C1 → 6 ··· C1 → C6	3,697 (2)	0	26,09	3,320	1,626	1 - x, -y, -z
C1 → C6 ··· C1 → C6	3,646 (2)	0	27,11	3,246	1,661	1 - x, 1 - y, -z
NH₄HCA · 2 H₂O						
C1 → C6 ··· C1 → C6	3,334 (6)	1,01	4,34	3,324	—	x, 1 - y, -1/2 + z

1 Centroid prstena; 2 Kut između ravnina dvaju prstenova; 3 Kut između linije koja spaja dva centroida i okomice na ravninu prvoga prstena; 4 Udaljenost između centroida prvoga prstena i ravnine drugoga;

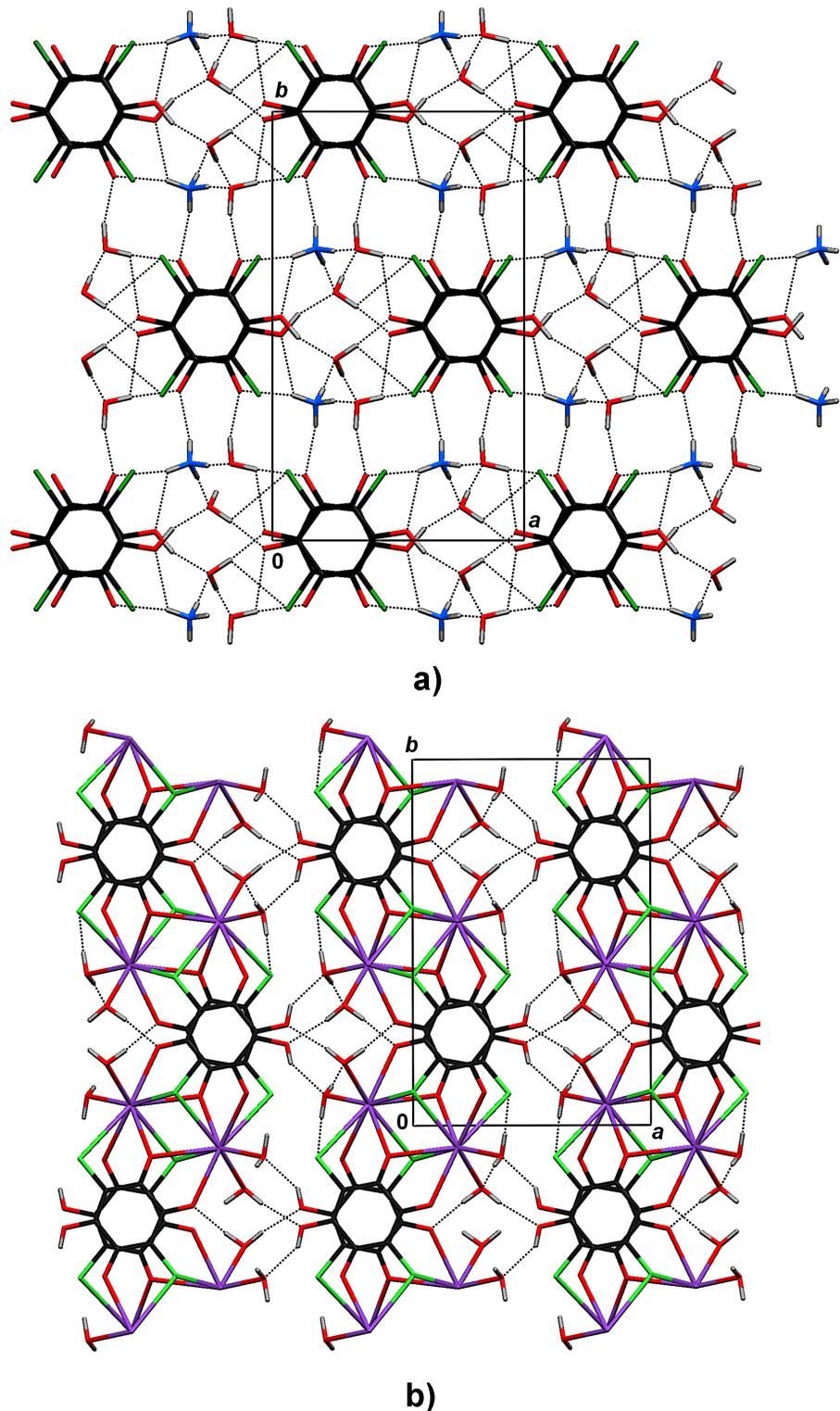
[KHCA(H₂O)₂] kisikovi i klorovi atomi hidrogenkloranilatnih aniona i molekule kristalne vode koordinirani su na kalijeve ione – koordinacijski je polieder trigonska prizma s tri centrirane plohe. Udaljenosti K⁺...O kreću se između 2,693 (2) i 2,919 (2) \AA , a K⁺...Cl od 3,335 (1) do 3,583 (1) \AA . Najkraća udaljenost u koordinacijskoj sferi je ona između kalijeva iona i kisikova atoma O4, i ona osobito jako utječe na raspodjelu elektrona u anionu. Stupci se tako spajaju u miješane slojeve sastavljene od kationâ i anionâ paralelne s ravninom (011) (Sl. 4.58b), a dvije molekule kristalne vode, koje koordiniraju kalijeve ione, povezuju te slojeve u 3D mrežu (Sl. 4.59b, Tablica 4.19).



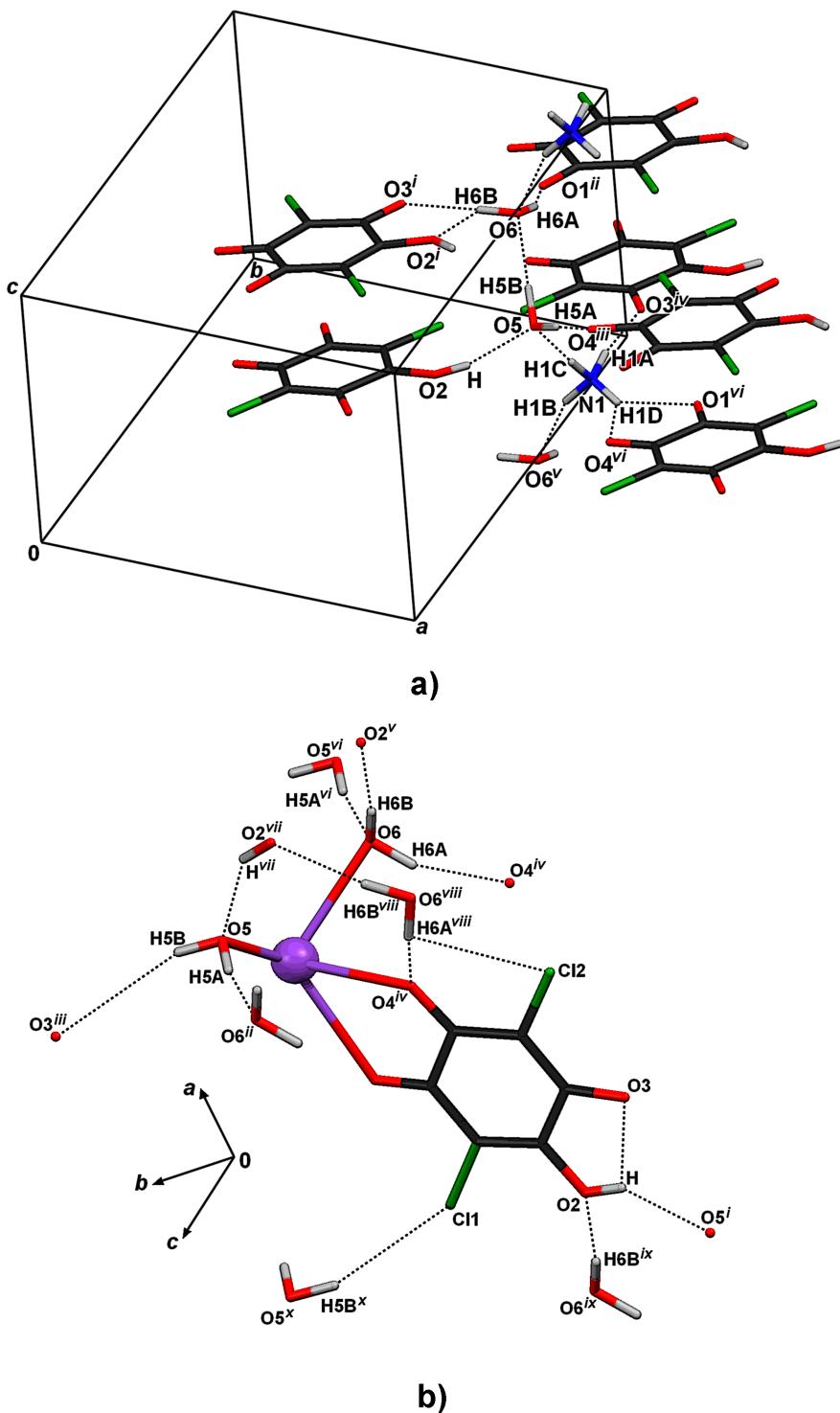
Slika 4.56: Shematski prikaz interakcijâ između dvaju susjednih aniona u kristalima $\text{NH}_4\text{HCA} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ i $[\text{KHCA}(\text{H}_2\text{O})_2]$. Elektronima bogate dvostrukе veze nalaze se ispod i iznad jednostrukih veza, siromašnih elektronima, dok polovice prstenova s delokaliziranim elektronima ne dolaze jedna iznad druge. Tako se elektrostatsko odbijanje π -elektronâ svodi na najmanju mjeru. Lokalni su dipoli susjednih aniona uglavnom antiparalelni tako da prevladavaju privlačne sile. Označeni su torzijski kutevi između susjednih skupina; oni koji pripadaju $\text{NH}_4\text{HCA} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ napisani su crnom bojom, a oni iz $[\text{KHCA}(\text{H}_2\text{O})_2]$ modrom.



Slika 4.57: Kristalno pakiranje gledano u smjeru [100]: a) $\text{NH}_4\text{HCA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i b) $[\text{KHCA}(\text{H}_2\text{O})_2]$. Da bi se istaknuto motiv stvoren $\pi \cdots \pi$ interakcijama između anionâ, ucrtnati su elementi simetrije.

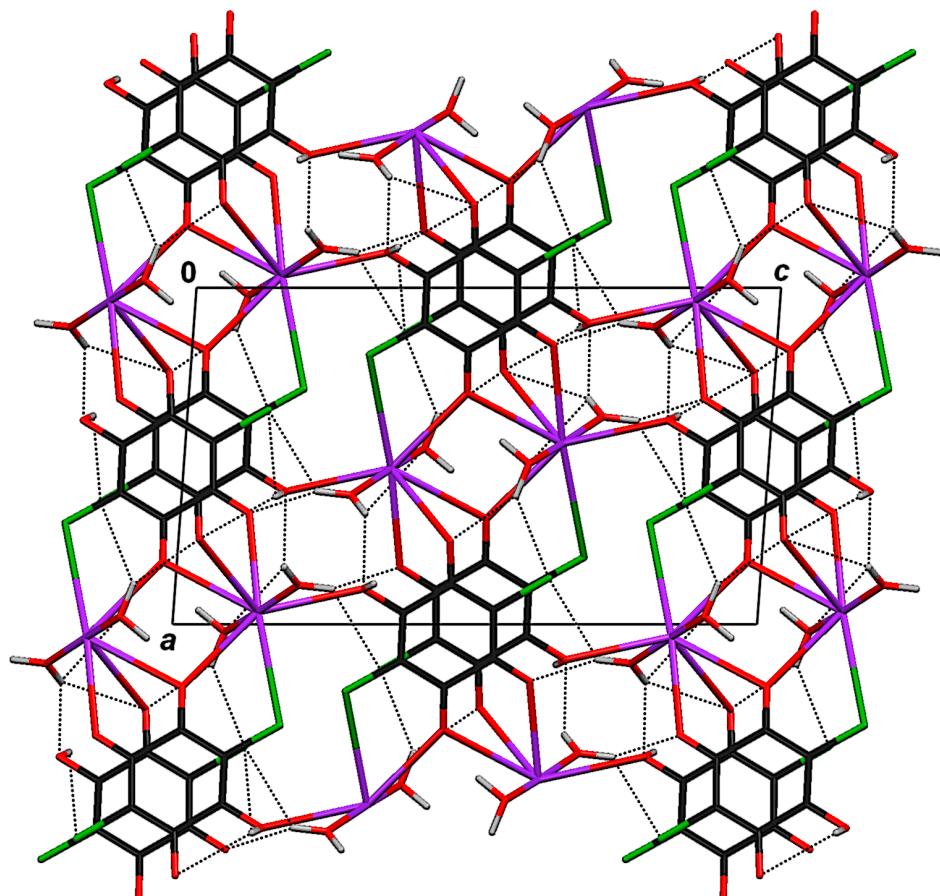


Slika 4.58: Kristalno pakiranje gledano u smjeru [001]: **a)** $\text{NH}_4\text{HCA} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ i **b)** $[\text{KHCA}(\text{H}_2\text{O})_2]$. U obje su strukture anioni jednako složeni zahvaljujući $\pi \cdots \pi$ interakcijama, ali se mreže vodikovih veza razlikuju zbog donorske funkcije amonijeva kationa.



Slika 4.59: Motivi vodikovih veza u: a) $\text{NH}_4\text{HCA} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ i b) $[\text{KHCA}(\text{H}_2\text{O})_2]$. Zbog preglednosti nije nacrtana cijela koordinacijska sfera kalijeva kationa. Simetrijske operacije: a): i) $x, 1-y, 1/2+z$; ii) $1/2+x, 3/2-y, 1/2+z$; iii) $1+x, 1-y, 1/2+z$; iv) $1/2+x, 1/2+y, z$; v) $x, y, -1+z$; vi) $1+x, y, z$; b): i) $-1+x, 3/2-y, -1/2+z$; ii) $x, y, 1+z$; iii) $-x, 1/2+y, 1/2-z$; iv) $x, 3/2-y, -1/2+z$; v) $1+x, y, z$; vi) $x, y, -1+z$; vii) $1+x, 3/2-y, 1/2+z$; viii) $x, 3/2-y, 1/2+z$; ix) $-1+x, y, z$; x) $-x, 2-y, 1-z$.

Kristalne su strukture $[\text{RbHCA}(\text{H}_2\text{O})_2]$ i $[\text{CsHCA}(\text{H}_2\text{O})_2]$ izomorfne (Tabl. 3.2, Sl. 4.60 i 4.61). Alkalijski je ion okružen dvjema molekulama vode $[\text{Rb}^+ \cdots \text{O}$ 2,934 (4) i 2,986 (5) Å; Cs...O 3,140 (3) i 3,231 (3) Å], pet kisikovih atoma $[\text{Rb}^+ \cdots \text{O}$ od 2,859 (3) do 3,348 (4) Å; Cs⁺...O od 3,023 (2) do 3,447 (2) Å] i jednim klorovim atomom [Rb⁺...O 3,508 (4); Rb⁺...O 3,650 (1) Å] u obliku iskrivljene plošno centrirane pentagonske bipiramide. Najблиži je kontakt također onaj između kationa i O4. Ove su dvije strukture posve različite od $\text{NH}_4\text{HCA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{KHCA}(\text{H}_2\text{O})_2]$; stupce ovdje generiraju kristalografski centri inverzije koji se nalaze između susjednih aniona. Pružaju se u smjeru [010], no udaljenosti među centroidima prstenova ovdje su veće [od 3,587 (3) do 3,697 (2) Å], a prstenovi su posmagnuti i to za 1,625 i 1,684 Å kod $[\text{RbHCA}(\text{H}_2\text{O})_2]$, odnosno 1,626 i 1,661 Å kod $[\text{CsHCA}(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Tablica 4.18). Ove se strukture odlikuju trodimenzionalnim mrežama vodikovih veza (Tablica 4.19, Sl. 4.61).



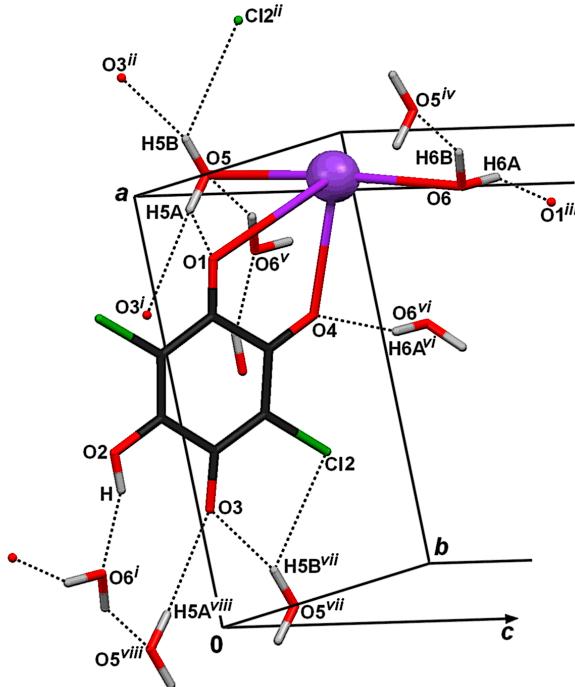
Slika 4.60: Kristalna pakiranja izomorfnih struktura $[\text{RbHCA}(\text{H}_2\text{O})_2]$ i $[\text{CsHCA}(\text{H}_2\text{O})_2]$ gledana u smjeru [010].

Tablica 4.19: Geometrijski parametri vodikovih veza u kristalnim strukturama hidrata alkalijskih hidrogenkloranilata (\AA , $^{\circ}$).

	$d(D-\text{H}) / \text{\AA}$	$d(\text{H}\cdots A) / \text{\AA}$	$d(D\cdots A) / \text{\AA}$	$(D-\text{H}\cdots A) / {}^{\circ}$	Sim. op.
[LiHCAEtOH]					
O5-H5 \cdots O4	0,83 (6)	1,92 (6)	2,718 (8)	162 (5)	$x, 1+y, z$
O2-H \cdots O4	0,86 (5)	2,64 (6)	2,831 (9)	94 (5)	$1-x, 1-y, -1/2+z$
O2-H \cdots O5	0,86 (5)	1,78 (6)	2,618 (8)	165 (6)	$1-x, 2-y, -1/2+z$
[Na₅HCA(CA)₂(H₂O)₁₀]					
O2-H \cdots O29	0,88 (2)	1,72 (2)	2,557 (1)	106 (2)	$-x, 2-y, 1-z$
O20-H20A \cdots O4	0,90 (2)	1,92 (2)	2,817 (1)	170 (2)	$2-x, 1-y, 1-z$
O20-H20B \cdots Cl2	0,92 (2)	2,73 (2)	3,311 (1)	122 (1)	$2-x, 1-y, 1-z$
O20-H20B \cdots Cl4	0,92 (2)	2,67 (2)	3,360 (1)	132 (1)	$2-x, 2-y, z$
O21-H21A \cdots O2	0,89 (3)	2,32 (2)	3,014 (2)	147 (2)	$1+x, y, z$
O21-H21B \cdots O11	0,88 (2)	2,22 (3)	2,949 (1)	139 (2)	$2-x, 2-y, 1-z$
O22-H22A \cdots O9	0,89 (2)	1,93 (2)	2,784 (1)	158 (2)	$1-x, 2-y, 1-z$
O22-H22B \cdots O10	0,90 (1)	1,97 (1)	2,861 (1)	168 (2)	x, y, z
O23-H23A \cdots O3	0,87 (1)	2,18 (1)	3,009 (1)	159 (2)	$1-x, 1-y, 1-z$
O23-H23B \cdots O7	0,91 (1)	1,84 (1)	2,378 (2)	169 (2)	$2-x, 2-y, -z$
O24-H24A \cdots O10	0,88 (1)	2,05 (1)	2,981 (1)	159 (2)	$1-x, 2-y, 1-z$
O24-H24B \cdots O9	0,88 (2)	2,40 (2)	3,165 (1)	146 (2)	x, y, z
O24-H24B \cdots O10	0,88 (2)	2,22 (2)	2,959 (1)	142 (2)	x, y, z
O25-H25A \cdots O5	0,90 (2)	1,88 (2)	2,735 (1)	158 (2)	x, y, z
O25-H25B \cdots O23	0,88 (2)	2,31 (2)	3,091 (1)	148 (2)	$1-x, 2-y, -z$
O26-H26A \cdots O22	0,92 (2)	1,90 (2)	2,791 (1)	162 (2)	$1-x, 2-y, 1-z$
O26-H26B \cdots O11	0,89 (2)	1,98 (2)	2,829 (1)	159 (2)	$-1+x, y, z$
O27-H27A \cdots O7	0,89 (2)	2,40 (2)	3,151 (1)	142 (2)	$-1+x, y, z$
O27-H27A \cdots O8	0,89 (2)	2,17 (2)	2,950 (1)	146 (2)	$-1+x, y, z$
O27-H27B \cdots O3	0,89 (1)	1,97 (1)	2,807 (1)	155 (2)	$x, 1+y, -1+z$
O28-H28A \cdots O4	0,90 (2)	2,51 (2)	2,941 (1)	110 (2)	$1-x, 2-y, 1-z$
O28-H28A \cdots O21	0,90 (2)	2,17 (2)	3,035 (2)	163 (2)	$1-x, 2-y, 1-z$
O28-H28B \cdots Cl2	0,90 (2)	2,54 (2)	3,433 (1)	171 (2)	$1-x, 2-y, 1-z$
O28-H28B \cdots O4	0,90 (2)	2,54 (2)	2,941 (1)	107 (1)	$1-x, 2-y, 1-z$
O29-H29A \cdots O8	0,89 (1)	1,90 (2)	2,784 (1)	175 (1)	$1-x, 3-y, -z$
O29-H29B \cdots O20	0,90 (2)	1,94 (2)	2,834 (1)	179 (2)	$-1+x, 1+y, z$
[KHCA(H₂O)₂]					
O2-H \cdots O5	0,79 (5)	1,98 (4)	2,657 (3)	144 (4)	$-1+x, 3/2-y, -1/2+z$
O5-H5A \cdots O6	0,94 (4)	1,86 (5)	2,792 (4)	169 (4)	$x, y, 1+z$
O5-H5B \cdots O3	0,93 (3)	2,18 (3)	2,865 (3)	135 (4)	$-x, 1/2+y, 1/2-z$
O5-H5B \cdots Cl1	0,93 (2)	2,91 (3)	3,657 (5)	139 (4)	$-x, 1/2+y, 1/2-z$
O6-H6A \cdots O4	0,94 (4)	1,99 (5)	2,874 (3)	156 (5)	$x, 3/2-y, -1/2+z$
O6-H6A \cdots Cl2	0,94 (4)	2,88 (4)	3,245 (2)	162 (2)	$x, 3/2-y, -1/2+z$
O6-H6B \cdots O2	0,93 (4)	2,06 (3)	2,987 (3)	172 (4)	$1+x, y, z$
[RbHCA(H₂O)₂]					
O2-H \cdots O3	0,84 (12)	2,5 (2)	2,675 (4)	92 (5)	x, y, z
O5-H5A \cdots O1	0,93 (5)	2,21 (7)	3,030 (5)	146 (5)	x, y, z
O5-H5A \cdots O3	0,93 (5)	2,76 (7)	2,996 (5)	108 (4)	$-1+x, y, z$
O5-H5B \cdots O3	0,94 (5)	2,177	2,996 (5)	146 (7)	$-1+x, y, z$
O5-H5B \cdots Cl2	0,94 (6)	2,58 (7)	3,270 (4)	131 (8)	$-1+x, y, z$
O6-H6A \cdots O4	0,95 (3)	1,98 (4)	2,802 (4)	144 (7)	$3/2-x, -1/2+y, 1/2-z$
O6-H6A \cdots Cl2	0,95 (3)	2,89 (8)	3,382 (4)	114 (6)	$3/2-x, -1/2+y, 1/2-z$
O6-H6B \cdots O2	0,95 (9)	2,28 (11)	2,574 (4)	97 (6)	$2-x, -y, 1-z$
O6-H6B \cdots O3	0,95 (9)	2,63 (8)	2,977 (4)	1028	$2-x, -y, 1-z$
O6-H6b \cdots O5	0,95 (9)	2,51 (10)	2,801 (4)	98 (7)	$x, -1+y, z$

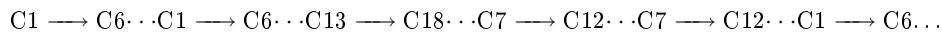
Tablica 4.19: Nastavak

	$d(D-H) / \text{\AA}$	$d(H\cdots A) / \text{\AA}$	$d(D\cdots A) / \text{\AA}$	$(D-H\cdots A) / {}^\circ$	Sim. op.
[CsHCA(H₂O)₂]					
O2-H \cdots O3	0,82	2,21	2,669 (3)	116	x, y, z
O2-H \cdots O6	0,82	1,87	2,588 (3)	146	$1 - x, 1 - y, -z$
O5-H5A \cdots O1	0,93 (4)	2,37 (4)	3,082 (4)	133 (3)	x, y, z
O5-H5A \cdots O3	0,93 (4)	2,65 (5)	3,299 (4)	128 (5)	$1 - x, 1 - y, -z$
O5-H5B \cdots O3	0,93 (4)	2,03 (4)	2,941 (3)	165 (5)	$1 + x, y, z$
O5-H5B \cdots Cl2	0,93 (4)	2,80 (4)	3,358 (3)	120 (4)	$1 + x, y, z$
O6-H6A \cdots O4	0,94 (1)	1,94 (3)	2,790 (3)	150 (4)	$3/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$
O6-H6A \cdots Cl2	0,94 (1)	2,95 (4)	3,541 (3)	122 (3)	$3/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$
O6-H6B \cdots O5	0,93 (4)	1,97 (4)	2,808 (4)	149 (4)	$x, 1 + y, z$
NH₄HCA · 2 H₂O					
O2-H \cdots O5	0,83 (6)	1,90 (7)	2,70 (1)	164 (10)	x, y, z
N1-H1A \cdots O3	0,91 (4)	1,98 (3)	2,89 (1)	169 (5)	x, y, z
N1-H1B \cdots O5	0,93 (4)	1,93 (3)	2,82 (1)	159 (3)	$x, y, -1 + z$
N1-H1C \cdots O5	0,92 (4)	1,86 (5)	2,78 (1)	177 (5)	x, y, z
N1-H1D \cdots O4	0,91 (5)	2,29 (6)	2,91 (1)	126 (6)	$1 + x, y, z$
N1-H1D \cdots O1	0,91 (5)	2,12 (4)	2,89 (1)	143 (5)	$1 + x, y, z$
O5-H5A \cdots O4	0,96 (5)	1,78 (5)	2,73 (1)	175 (5)	$1 + x, 1 - y, 1/2 + z$
O5-H5B \cdots O6	0,95 (6)	1,93 (6)	2,88 (1)	171 (6)	x, y, z
O6-H6A \cdots O1	0,94 (4)	1,91 (4)	2,81 (1)	160 (6)	$1/2 + x, 3/2 - y, 1/2 + z$
O6-H6B \cdots O2	0,92 (3)	2,47 (6)	2,91 (1)	110 (4)	$x, 1 - y, 1/2 + z$
O6-H6B \cdots O3	0,92 (3)	1,94 (3)	2,86 (1)	179 (10)	$x, 1 - y, 1/2 + z$

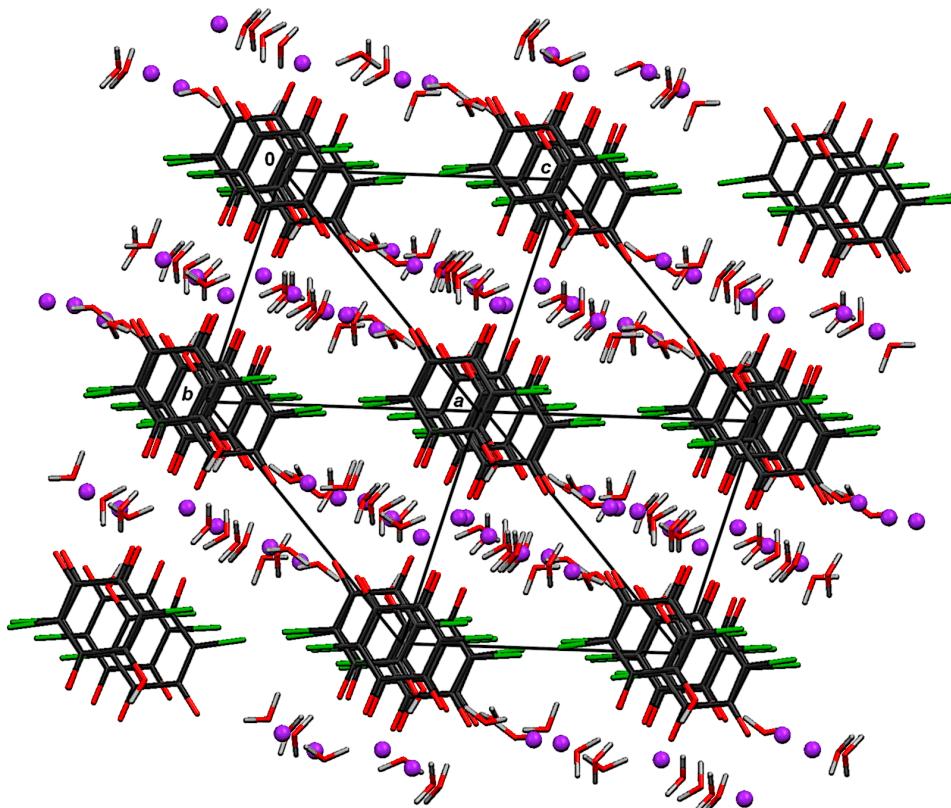


Slika 4.61: Shema vodikovih veza u [CsHCA(H₂O)₂]. Zbog preglednosti nije nacrtana cijela koordinacijska sfera cezijeva kationa. Simetrijske operacije: i) $1 - x, 1 - y, -z$; ii) $1 + x, y, z$; iii) $3/2 - x, 1/2 + y, 1/2 - z$; iv) $x, 1 + y, z$; v) $x, -1 + y, z$; vi) $3/2 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$; vii) $-1 + x, y, z$; viii) $1 - x, -y, -z$.

Kristali alkalijskih hidrogenkloranilata s malim kationima, Na^+ i Li^+ , nestabilni su. Svi pokušaji priprave natrijeva hidrogenkloranilata bili su neuspješni; nastala je smjesa kloranilne kiseline dihidrata [199] i soli neobične stehiometrije, $[\text{Na}_5\text{HCA}(\text{CA})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]$. Kemijski homologan kompleks litija nije se uopće dao pripraviti. U strukturi $[\text{Na}_5\text{HCA}(\text{CA})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ nalaze se stupci sastavljeni od različitih aniona u ovom nizu:

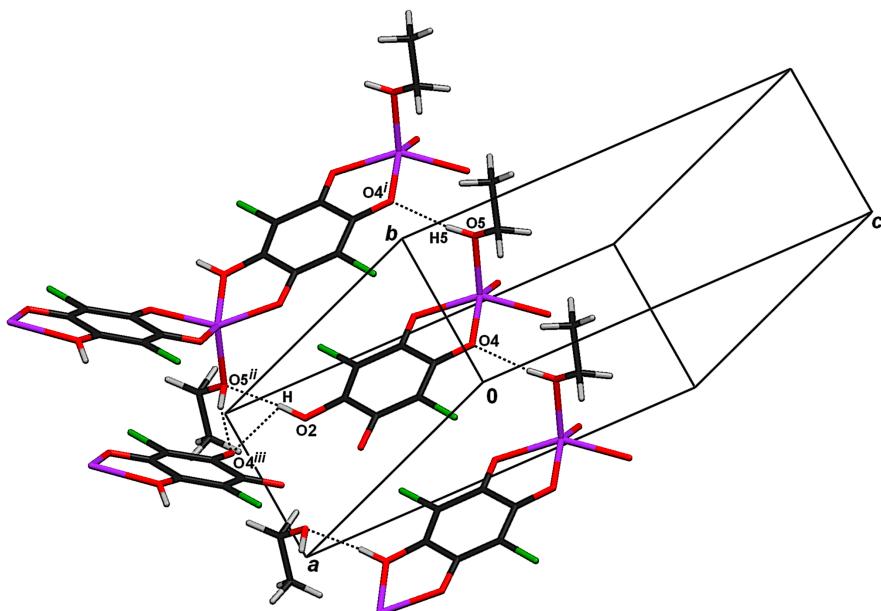


Prstenovi u stupcima gotovo su paralelni, ali su posmagnuti, slično kao u rubidijevoj i cezijevoj soli (Tablica 4.18). U sličnoj strukturi, $[\text{Na}_2\text{CA}(\text{H}_2\text{O})_3]$, kloranilatni anioni tvore slične stupce, a volumen čelije je $1/3$ volumena čelije $[\text{Na}_5\text{HCA}(\text{CA})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ zbog stehiometrije (1 anion, 2 natrijeva kationa i 3 kristalne vode prema 3 aniona, 5 natrijevih kationa i 10 kristalnih voda) [200]. Stupci su paralelni sa smjerom $[\bar{1}\bar{1}1]$ i međuosobno odvojeni slojevima molekulâ vode i natrijevih kationâ (Sl. 4.62, Tablica 4.18).



Slika 4.62: Kristalno pakiranje strukture $[\text{Na}_5\text{HCA}(\text{CA})_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]$ sa slojevima anionâ i mišenjem slojevima natrijevih kationa s molekulama vode. Natrijevi su ioni prikazani kao kuglice proizvoljnih radijusa. Zbog preglednosti, vodikove veze nisu prikazane.

Litijev hidrogenkloranilat, kristaliziran iz bezvodnog etanola, tvori kompleks $[LiHCAEtOH]$. Njegova se kristalna struktura sastoji od lanaca hidrogenkloranilatnih aniona povezanih vodikovim vezama i molekula etanola koje se pružaju u smjeru [001]. Ion Li^+ je koordiniran s pet kisikovih atoma (četiri iz aniona i jednim iz molekule etanola) koji tvore tetragonsku piramidu [udaljenosti $Li^+ \cdots O$ su od 2,00(1) do 2,09(1) Å]. Zajedno s litijevim ionima, molekule tvore dvodimenzionalnu mrežu u ravnini (011) (Sl. 4.63, Tabl. 4.19). U ovoj strukturi nema $\pi \cdots \pi$ kontakata.



Slika 4.63: Shema vodikovih veza u $[LiHCAEtOH]$. Hidroksilna grupa $O_2\text{--H}$ je u *anti*-konformaciji te djeluje kao dvostruki donor u vezama $O_2\text{--H} \cdots O_5^{ii}$ i $O_2\text{--H} \cdots O_4^{iii}$. Simetrijske operacije: *i*) $x, 1 + y, z$; *ii*) $1 - x, 2 - y, -1/2 + z$; *iii*) $1 - x, 1 - y, -1/2 + z$.

Poglavlje 5

Zaključak

Cilj ovoga doktorata bio je istraživati prirodu i dinamiku različitih vrsta vodikove veze – od srednje jake do veze s niskom energijskom barijerom. Kinoni (i hidrokinoni) su klasa spojeva kod koji se lako reduciraju (i oksidiraju) pri čemu dolazi do prijenosa protona te tako čine idealan sustav za istraživanje dinamike vodikove veze. Zbog svojih naročitih stereoelektronskih svojstava različiti kinoni mogu tvoriti razne vrste međumolekulskih interakcija: vodikove veze (karbonilni kisikov atom jak je akceptor protona), $\pi \cdots \pi$ interakcije i interakcije dipol-dipol (zbog jakih lokalnih dipola). Supstituenti na kinoidnom prstenu povećavaju ili smanjuju redoks-potencijal molekule te omogućuju stvaranje dodatnih interakcija (npr. hidroksilne skupine kloranilne kiseline djeluju kao jaki donori protona, a klorovi atomi kao slabi akceptori). Budući da je riječ o konjugiranim, ali ne i aromatskim spojevima, njihove će se $\pi \cdots \pi$ interakcije razlikovati od onih do sada poznatih, koje uključuju samo aromatske sustave. U kristalima su dakle moguće sve vrste interakcija tako da je supramolekulska kemija supstituiranih kinonâ vrlo raznolika, a njihovo ponašanje u kristalima nerijetko teško predvidivo.

U ovome su doktoratu opisana 23 nova sustava u čvrstom stanju kod kojih vodikove veze pokrivaju širok raspon od srednje jakih (strukture s uređenim protonima, poglavljia 4.1 i 4.3) do veza s niskom energijskom barijerom i posve delokaliziranim protonom (*p*-benzosemikinonski radikal, poglavje 4.2.2). Gradacija vodikovih veza prema jačini i stupnju (de)lokacije protona obuhvaća i rijetki prijelazni oblik između ova dva krajnja tipa, nađen u kristalima $[K_2(CA)(H_2CA)]$ i $[Rb_2(CA)(H_2CA)]$. Kod $[K_2(CA)(H_2CA)]$ djelomični se pri-

jenos protona može opaziti spektroskopski (IR i NMR čvrstoga stanja), ali ne i rendgenskom difrakcijom. U ovakvim je slučajevima nužna kombinacija različitih metoda.

Razmatranjem svih ovdje opisanih organskih soli i kokristala kloranilne kiseline može se zaključiti da bliski pKa nije dovoljan uvjet za prijenos protona i nastanak vodikove veze s niskom energijskom barijerom, čak niti za jake donore i akceptore. Presudan utjecaj ima okolina molekule, koja je može „aktivirati”, pojačati njezinu sposobnost primanja ili otpuštanja elektrona. U slučaju $[K_2(CA)(H_2CA)]$ i $[Rb_2(CA)(H_2CA)]$ alkalijski je kation upravo taj „aktivator”. Mali i jako polarni kalijev ion bitno utječe na elektronsku gustoću u kloranilatnom anionu, čineći ga jačim akceptorom. Ovaj je učinak izostao kod izostrukturne soli s većim i manje polarnim rubidijevim ionom, a ne može se opaziti niti u strukturama hidrogenkloranilata opisanih u poglavlju 4.1.2.

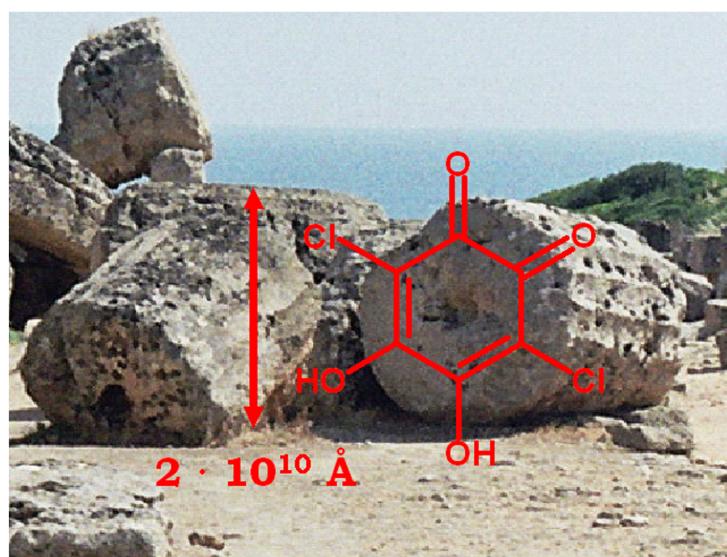
Utjecaj nesparenih elektrona na oblik plohe potencijalne energije vodikove veze još gotovo uopće nije istraživan, no ovdje opisan slučaj *p*-benzosemikinonskog radikala (poglavlje 4.2.2) pokazuje da je izuzetno bitan. Vodikova veza u kristalnim strukturama ovoga radikala prvi je ikada opažen slučaj prijenosa protona između dvaju radikala u čvrstome stanju, i nije nalik niti jednoj do sada poznatoj vodikovoj vezi. Prema svojoj duljini od 2,74 Å pri sobnoj temperaturi trebala bi se ubrojati u srednje jake veze s uređenim protonom. Temperaturno ovisna rendgenska difrakcija¹ pokazala je da je zapravo riječ o vezi s jednostrukom vrlo širokom potencijalnom jamom, najširom do sada opaženom. Sve do sada poznate veze s jednostrukom jamom kraće su za barem 0,3 Å.

Kao posve neočekivan rezultat pojavile su se strukture s vrlo jakim $\pi \cdots \pi$ interakcijama bez posmaka kinoidnih prstenova (poglavlje 4.3). Opaženi stupci molekulâ i anionâ građeni su jednako kao i stupovi starih Grkâ: slaganjem prstenastih elemenata jedan na drugi (Sl. 5.1). Interakcije među prstenovima toliko su jake da dominiraju kristalnim pakovanjem, čak postoji i kompeticija između njih i srednje jakih vodikovih veza. Dakle, može se pretpostaviti da su podjednako jake, tj. da im je energija dvadesetak kcal mol⁻¹. Ovakve $\pi \cdots \pi$ interakcije posljedica su naročite geometrijske i elektronske strukture molekulâ kloranilne kiseline i njihovih anionâ, zbog koje dolazi do privlačenja između

¹ Činjenica da je položaj protona posve neovisan o temperaturi barem u rasponu od 90 do 293 K govori nam da energijske barijere zapravo uopće nema.

jakih lokalnih dipola susjednih molekula. Riječ je o gotovo posve neistraženoj vrsti interakcija između konjugiranih molekula koje nisu aromatske. Kvantnomehanički računi potvrđuju ovu hipotezu.

Ovi sustavi jedinstvenih elektronskih svojstava i strukture podložni nastajanju vodikovih veza s mogućnošću prijenosa protona i elektrona dio su kompleksnih bioloških sustava, ali imaju i velik potencijal u pripravi funkcionalnih materijala.



a)



b)

Slika 5.1: Stupci molekulâ o-kloranilne kiseline (Sl. 4.50) i hidrogenkloranilatnih aniona (Sl. 4.57) analogni su grčkim stupovima: svaki se stup sastojao od plosnatih (i makroskopskih), ugrubo prstenastih elemenata (a)), koji su se slagali jedan na drugi. U središnju šupljinu umetnula se drvena greda i nalilo rastaljeno olovo koje je stabiliziralo stup, b)). Na slici b) vidimo hram posvećen božici Heri sagrađen oko 460. pr. K. u Selinunte na Siciliji.

Poglavlje 6

Bibliografija

Bibliografija

- [1] T. Elsaesser, H. J. Bakker. *Ultrafast Hydrogen Bonding Dynamics and Proton Transfer Processes in the Condensed Phase*. Kluwer, Dordrecht, Nizozemska, 2002.
- [2] C. C. Wilson, A. E. Goeta. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43** (2004), 2095–2099.
- [3] A. Parkin, S. M. Harte, A. E. Goeta, C. C. Wilson. *New J. Chem.*, **28** (2004), 718–721.
- [4] D. Marx. *ChemPhysChem*, **7** (2006), 1848–1870.
- [5] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43** (2004), 2334–2375.
- [6] S. Kitagawa, R. Matsuda. *Coord. Chem. Rev.*, **251** (2007), 2490–2509.
- [7] S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Tokura. *Chem. Comm.*, (2007), 2321–2329.
- [8] L. Pauling. *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell University Press, Ithaca, SAD, 1939.
- [9] G. C. Pimentel, A. L. McClellan. *The Hydrogen Bond*. Freeman, San Francisco, SAD, 1960.
- [10] E. D. Isaacs, A. Shukla, P. M. Platzman, D. R. Hamann, B. Barbiellini, C. A. Tulk. *Phys. Rev. Lett.*, **82** (1999), 600–603.
- [11] T. Steiner. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41** (2002), 41–76.
- [12] C. J. T. von Grotthuss. *Memoire sur la decomposition de l'eau et des corps qu'elletient en dissolution a l'aide l'electiricite galvanique*. Rim, Italija, 1805.
- [13] C. J. T. von Grotthuss. *Ann. Chim.*, **58** (1805), 54–74.

- [14] A. G. Moračevskij. *Zh. Prikladnoi Khim.*, **78** (2005), 166–168.
- [15] J. A. Krikštopaitis. *In the Wake of Volta's Challenge: The Electrolysis Theory of Theodor Grotthuss, u Nuova Voltiana: Studies on Volta and His Times, Vol. 5.* Universita degli studi di Pavia, Pavia, Italija, 2003.
- [16] J. A. Krikštopaitis. *Electrochim. Acta*, **51** (2006), 5999–6002.
- [17] S. Cukierman. *Biochem. Biophys. Acta*, **1757** (2006), 876–885.
- [18] R. Abegg, R. Bodlaender. *Z. Anorg. Chem.*, **20** (1899), 453.
- [19] A. Werner. *Liebigs Ann.*, **322** (1902), 251–297.
- [20] A. Hantzsch. *Chem. Berichte*, **43** (1910), 3049–3076.
- [21] Z. Pfeiffer. *Chem. Berichte*, **47** (1914), 1580–1595.
- [22] T. S. Moore, T. F. Winmill. *J. Chem. Soc.*, **101** (1912), 1635–1676.
- [23] G. N. Lewis. *J. Chem. Phys.*, **1** (1932), 17–29.
- [24] M. L. Huggins. *Undergraduate Thesis.* University of California, SAD, 1919.
- [25] W. M. Latimer, W. H. Rodebush. *J. Am. Chem. Soc.*, **42** (1920), 1419–1433.
- [26] W. H. Bragg. *Proc. Roy. Soc.*, **34** (1922), 98–103.
- [27] E. Hueckel. *Z. Elektrochem.*, **43** (1928), 546–562.
- [28] J. D. Bernal, R. H. Fowler. *J. Chem. Phys.*, **1** (1933), 515–548.
- [29] R. Howe, R. W. Whitworth. *J. Chem. Phys.*, **90** (1989), 4450–4453.
- [30] H. Koenig. *Z. Kristallogr.*, **105** (1944), 279–286.
- [31] S. W. Peterson, H. A. Levy. *Acta Cryst.*, **10** (1957), 710–711.
- [32] L. Pauling. *J. Am. Chem. Soc.*, **57** (1935), 2680–2684.
- [33] J. D. Bernal, H. D. Megaw. *Proc. Roy. Soc. A*, **151** (1935), 384–410.
- [34] M. L. Huggins. *J. Phys. Chem.*, **40** (1936), 723–731.
- [35] M. L. Huggins. *J. Org. Chem.*, **1** (1936), 407–456.

- [36] M. L. Huggins. *J. Am. Chem. Soc.*, **53** (1931), 3190–3191.
- [37] I. Nahringbauer. *Acta Cryst. B*, **33** (1978), 315–318.
- [38] F. Kaneko, M. Kobayashi, Y. Kitagawa, Y. Matsura. *Acta Cryst. C*, **46** (1990), 1490–1492.
- [39] J. L. Derissen, P. H. Smit. *Acta Cryst. B*, **30** (1974), 2240–2242.
- [40] F. H. Allen. *Acta Cryst. B*, **58** (2002), 380–388.
- [41] F. H. Allen, W. D. S. Motherwell, P. R. Raithby, G. P. Shields, R. Taylor. *New J. Chem.*, (1999), 25–34.
- [42] C. B. Aakeroy, K. R. Seddon. *Chem. Soc. Rev.*, (1993), 397–407.
- [43] C. B. Aakeroy. *Acta Cryst. B*, **53** (1997), 569–586.
- [44] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **34** (1995), 1555–1573.
- [45] G. R. Desiraju. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **34** (1995), 2311–2327.
- [46] M. C. T. Fyfe, J. F. Stoddart. *Acc. Chem. Res.*, **30** (1997), 393–401.
- [47] A. Nangia, G. R. Desiraju. *Chem. Commun.*, (1999), 605–606.
- [48] J. D. Dunitz. *Chem. Commun.*, (2003), 545–548.
- [49] G. R. Desiraju. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46** (2007), 2–17.
- [50] M. W. Hosseini. *CrystEngComm*, **6** (2004), 318–322.
- [51] M. W. Hosseini. *Acc. Chem. Res.*, **38** (2005), 313–323.
- [52] G. A. Jeffrey. *Acc. Chem. Res.*, **2** (1969), 344–352.
- [53] G. Ferraris, M. Franchini-Angela. *Acta Cryst. B*, **28** (1972), 3572–3582.
- [54] G. A. Jeffrey, H. Maluszynska. *Acta Cryst. B*, **46** (1990), 546–549.
- [55] L. Infantes, W. D. S. Motherwell. *CrystEngComm*, **4** (2002), 454–461.
- [56] L. Infantes, J. Chisholm, W. D. S. Motherwell. *CrystEngComm*, **5** (2003), 480–486.

- [57] A. L. Gillon, N. Feeder, R. J. Davey, R. Storey. *Cryst. Growth. Des.*, **3** (2003), 663–673.
- [58] K. Melchior, S. J. Rettig, B. D. Liboiron, K. H. Thompson, V. G. Yuen, J. H. McNeill, C. Orvig. *Inorg. Chem.*, **40** (2001), 4686–4690.
- [59] W. T. Astbury, H. Street. *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **230** (1931), 75–101.
- [60] W. T. Astbury, H. J. Woods. *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **232** (1933), 333–394.
- [61] L. Pauling, R. B. Corey. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **37** (1951), 205–211.
- [62] J. C. Speakman. *The Hydrogen Bond and other Intermolecular Forces*. The Chemical Society Monograph, London, Velika Britanija, 1975.
- [63] P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfi. *The Hydrogen Bond Therory*. North-Holland, SAD, 1976.
- [64] D. A. Smith. *Modelling the Hydrogen Bond*, ACS Symposium Series. American Chemical Society, Washington, SAD, 1994.
- [65] D. Hadži. *Theoretical Treatments of Hydrogen Bonding*. Wiley, Stuttgart, Njemačka, 1997.
- [66] G. A. Jeffrey. *An Introduction to Hydrogen Bonding*. Oxford University Press, Oxford, UK, 1997.
- [67] S. Scheiner. *Hydrogen Bonding*. Oxford University Press, Oxford, Velika Britanija, 1997.
- [68] R. L. Schowen. *Handbook of Hydrogen Transfer*. Wiley-VCH, Stuttgart, Njemačka, 2006.
- [69] J. T. Hynes, J. P. Klinman, H.-H. Limbach, R. L. Schowen. *Hydrogen-Transfer Reactions*. Wiley-VCH, Stuttgart, Njemačka, 2007.
- [70] E. Wicke, M. Eigen, T. Ackermann. *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **1** (1954), 340–364.
- [71] G. Zundel, H. Metzger. *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **58** (1968), 225–245.
- [72] M. E. Tuckerman, D. Marx, M. L. Klein, M. Parrinello. *Science*, **275** (1997), 817–820.

- [73] D. Marx, M. E. Tuckerman, J. Hutter, M. Parrinello. *Nature (London)*, **397** (1999), 601–604.
- [74] A. L. Sobolewski, W. Domcke. *J. Phys. Chem. A*, **106** (2002), 4158–4167.
- [75] R. Ludwig. *ChemPhysChem*, **5** (2004), 1495–1497.
- [76] H. Lapid, N. Agmon, M. K. Peterson, G. A. Voth. *J. Chem. Phys.*, **122** (2005), 014506.
- [77] O. Markovitch, N. Agmon. *J. Phys. Chem. A*, **111** (2007), 2253–2256.
- [78] A. Boti, F. Bruni, S. Imberti, M. A. Ricci, A. K. Soper. *J. Chem. Phys.*, **119** (2003), 5001–5004.
- [79] A. Boti, F. Bruni, S. Imberti, M. A. Ricci, A. K. Soper. *J. Chem. Phys.*, **120** (2004), 10154–10162.
- [80] N. Agmon. *Chem. Phys. Lett.*, **319** (2000), 247–252.
- [81] M. E. Tuckerman, D. Marx, M. Parrinello. *Nature (London)*, **417** (2002), 925–929.
- [82] R. Ludwig. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **24** (2003), 258–260.
- [83] D. Asthagiri, L. R. Pratt, J. D. Kress, M. A. Gomes. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **101** (2004), 7229–7233.
- [84] I. Olovsson. *Z. Phys. Chem.*, **220** (2006), 963–978.
- [85] W. Saenger, C. Betzel, B. Hingerty, G. M. Brown. *Nature (London)*, **296** (1982), 581–583.
- [86] W. Saenger, C. Betzel, B. Hingerty, G. M. Brown. *Angew. Chem.*, **95** (1983), 908–909.
- [87] T. Kumagai, M. Kaizu, S. Hatta, H. Okuyama, T. Aruga, I. Hamada, Y. Morikawa. *Phys. Rev. Lett.*, **100** (2008), DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.166101.
- [88] C. A. Nygren, C. C. Wilson, J. F. C. Turner. *J. Phys. Chem. A*, **109** (2005), 1911–1919.
- [89] C. C. Wilson. *Acta Cryst. B*, **57** (2001), 435–439.

- [90] T. Steiner, I. Majerz, C. C. Wilson. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40** (2001), 2561–2564.
- [91] P. Vishweshwar, N. J. Babu, A. Nangia, S. A. Mason, H. Puschmann, R. Mondal, J. A. K. Howard. *J. Phys. Chem. A*, **108** (2004), 9406–9416.
- [92] J. A. Cowan, J. A. K. Howard, G. J. McIntyre, S. M.-F. Lo, I. D. Williams. *Acta Cryst. B*, **61** (2005), 724–730.
- [93] P. A. Frey. *Magn. Reson. Chem.*, **39** (2001), 5190–5198.
- [94] W. W. Bachovchin. *Magn. Res. Chem.*, **39** (2001), 5199–5203.
- [95] F. Claeysens, J. N. Harvey, F. R. Manby, A. J. Mulholland, K. E. Ranaghan, M. Schutz, W. Thiel, W. J. Werner. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45** (2007), 6856–6859.
- [96] N. Niimura, R. Ball. *Acta Cryst. A*, **64** (2008), 12–22.
- [97] A. Kayaoglu, K. Hagjoo, F. Guo, F. Jordana, C. Kettner, F. Felfoeldi, L. Polgar. *J. Biol. Chem.*, **272** (1997), 25547–25532.
- [98] F. L. Gervasio, M. Boeso, M. Parrinello. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45** (2006), 5606–5609.
- [99] G. Villani. *Chem. Phys.*, **336** (2007), 143–149.
- [100] B. R. Eggins, J. Q. Chambers. *J. Electrochem. Soc.*, **117** (1970), 186–192.
- [101] L. Michaelis, S. Granick. *J. Am. Chem. Soc.*, **66** (1944), 1023–1030.
- [102] A. O. Patil, D. Y. Curtin, I. C. Paul. *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984), 348–353.
- [103] A. O. Patil, D. Y. Curtin, I. C. Paul. *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984), 4010–4015.
- [104] W. T. Pennington, A. O. Patil, I. C. Paul, D. Y. Curtin. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1986), 557–563.
- [105] W. T. Pennington, A. O. Patil, I. C. Paul, D. Y. Curtin. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1986), 1693–1700.

- [106] M. A. Slifkin, R. H. Walmsley. *Spectrochim. Acta A*, **26** (1970), 1237–1242.
- [107] H. Torrey, W. H. Hunter. *J. Am. Chem. Soc.*, **34** (1912), 702–716.
- [108] M. Konno, H. Kobayashi, F. Marumo, Y. Saito. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46** (1973), 1987–1990.
- [109] J.-J. Andre', J. Clementz, R. Jesser, G. Weill. *C. R. Acad. Sci. B*, **266** (1968), 1057–1060.
- [110] J.-J. Andre', G. Weill. *C. R. Acad. Sci. B*, **269** (1969), 499–502.
- [111] A. Girlando, L. Morelli, C. Pecile. *Chem. Phys. Lett.*, **22** (1973), 553–558.
- [112] A. Girlando, I. Zanon, R. Bozio, C. Pecile. *J. Chem. Phys.*, **68** (1978), 22–31.
- [113] G. N. R. Tripathi. *J. Phys. Chem.*, **87** (1983), 3101–3105.
- [114] S. E. Boesch, R. A. Wheeler. *J. Phys. Chem. A*, **101** (1997), 8351–8359.
- [115] S. E. Boesch, R. A. Wheeler. *J. Phys. Chem.*, **99** (1995), 8125–8134.
- [116] C. Katan, P. E. Bloechl, P. Margl, C. Koenig. *Phys. Rev. B*, **53** (1996), 12112–12120.
- [117] M. LeCointe, M. H. Lemee'-Cailleau, H. Cailleau, B. Toudic, L. Toupet, G. Heger, F. Moussa, P. Schweiss, K. H. Kraft, N. Karl. *Phys. Rev. B*, **51** (1995), 3374–3386.
- [118] T. Murata, Y. Morita, Y. Yakizama, K. Fukui, H. Yamochi, G. Saito, K. Nakasuji. *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (2002), 10837–10846.
- [119] N. Shaikh, S. Goswami, A. Panja, X.-Y. Wang, S. Gao, R. J. Butcher, P. Banerjee. *Inorg. Chem.*, **43** (2004), 5908–5918.
- [120] B. Venkataraman, G. K. Fraenkel. *J. Chem. Phys.*, **24** (1955), 588–589.
- [121] O. R. Foz, J. Palacios. *An. Soc. Esp. Fis. Quim.*, **30** (1932), 421–425.
- [122] J. Palacios, O. R. Foz. *An. Soc. Esp. Fis. Quim.*, **33** (1935), 627–642.
- [123] J. Palacios, O. R. Foz. *An. Soc. Esp. Fis. Quim.*, **34** (1936), 779–781.

- [124] S. Banerjee. *Z. Kristallogr.*, **100** (1939), 316–355.
- [125] H. Matsuda, K. Osaki, I. Nitta. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **31** (1958), 611–620.
- [126] T. Sakurai. *Acta Cryst. B*, **24** (1968), 403–412.
- [127] T. Sakurai. *Acta Cryst.*, **19** (1965), 320–330.
- [128] T. Mitani, G. Saito, H. Urayama. *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988), 2299–2302.
- [129] Y. Shigeta, Y. Kitagawa, H. Nagao, Y. Yoshioka, Y. Toyoda, K. Nakasuji, K. Yamaguchi. *J. Mol. Liquids*, **90** (2001), 69–74.
- [130] Y. Uchida, C. Okabe, A. Kishi, H. Takeshita, Y. Suzuki, Y. Nibu, R. Shimada, H. Shimada. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75** (2002), 695–703.
- [131] K. Nakasuji, K. Sugura, T. Kitagawa, Y. Toyoda, H. Okamoto, K. Okaniwa, T. Mitani, H. Yamamoto, I. Murata, A. Kawamoto, J. Tanaka. *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991), 1862–1864.
- [132] K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, M. Roboz. *Acta Cryst. B*, **62** (2006), 1051–1060.
- [133] Q. Guo, J. T. Corbett, G. Yue, Y. C. Fann, S. Y. Qian, K. B. Tomer, R. P. Mason. *J. Biol. Chem.*, **277** (2002), 6104–6110.
- [134] R. Li, M. A. Bianchet, P. Talalay, L. M. Amzel. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **92** (1995), 8846–8850.
- [135] M. Faig, M. A. Bianchet, P. Talalay, S. Chen, S. Winski, D. Ross, L. M. Amzel. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **97** (2000), 3177–3182.
- [136] D. R. Kolling, R. I. Samoilova, J. T. Holland, E. A. Berry, S. A. Dikanov, A. R. Crofts. *J. Biol. Chem.*, **278** (2003), 39747–39754.
- [137] A. Mezzetti, W. Leibl. *Eur. Biophys. J.*, **34** (2005), 921–936.
- [138] M. H. B. Stowell, T. M. McPhillips, D. C. Rees, S. M. Soltis, E. Abresch, G. Feher. *Science*, **276** (1997), 812–816.
- [139] A. Osyczka, C. C. Moser, F. Daldal, P. L. Dutton. *Nature (London)*, **427** (2004), 607–612.

- [140] O. M. Andersen, K. R. Markham. *Flavonoids: Chemistry, Biochemistry*. CRC Taylor & Francis, Boca Raton, Fl., SAD, 2006.
- [141] P.-G. Pietta. *J. Nat. Prod.*, **63** (2000), 1035–1042.
- [142] R. Yoruk, M. Z. Marshall. *J. Food Biochem.*, **27** (2003), 361–422.
- [143] S. Bittner. *Amino Acids*, **30** (2006), 205–224.
- [144] L. Vanino. *Handbuch der Syntetischen Chemie, 2. Teil.* F. Enke, Stuttgart, Njemačka, 1937.
- [145] R. Kumai, S. Horiuchi, Y. Okimoto. *J. Chem. Phys.*, **125** (2006), 084715.
- [146] H. Ishida, S. Kashino. *Acta Cryst. C*, **55** (1999), 1149–1152.
- [147] H. Ishida, S. Kashino. *Acta Cryst. C*, **55** (1999), 1923–1926.
- [148] K. Gotoh, Y. Tabuchi, H. Akashi, H. Ishida. *Acta Cryst. E*, **62** (2006), o4420–o4421.
- [149] Y. Tabuchi, A. Takahashi, K. Gotoh, H. Akashi, H. Ishida. *Acta Cryst. E*, **61** (2005), o4215–o4217.
- [150] T. Fukunaga, H. Ishida. *Acta Cryst. E*, **59** (2003), o1793–o1795.
- [151] M. B. Zaman, K. A. Konstantin, J. A. Ripmeester. *Cryst. Growth. Des.*, **4** (2004), 585–589.
- [152] M. B. Zaman, M. Tomura, Y. Yamashita. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1999), 999–1000.
- [153] M. B. Zaman, M. Tomura, Y. Yamashita. *Org. Lett.*, **2** (2000), 273–275.
- [154] M. B. Zaman, M. Tomura, Y. Yamashita. *J. Org. Chem.*, **66** (2001), 5987–5995.
- [155] W. Sawka-Dobrowolska, G. Bator, L. Sobczyk, E. Grech, J. Nowicka-Scheibe, A. Pawlukojć. *Struct. Chem.*, **16** (2005), 281–286.
- [156] H. Ishida, S. Kashino. *Z. Naturforsch. A*, **57** (2002), 829–836.
- [157] M. B. Zaman, M. Tomura, Y. Yamashita, M. Sayaduzzaman, A. M. S. Choudhury. *CrystEngComm*, **1** (1999), 36–38.

- [158] H. Gotoh, R. Ishikawa, H. Ishida. *Acta Cryst. E*, **62** (2007), o4738–o4740.
- [159] S. Horiuchi, F. Ishii, R. Kumai, Y. Okimoto, H. Tachibana, N. Nagaosa, Y. Tokura. *Nat. Mater.*, **4** (2005), 163–166.
- [160] S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Tokura. *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005), 5010–5011.
- [161] P. Gupta, A. Das, F. Basuli, A. Castineiras, W. S. Sheldrick, H. Mayer-Figge, S. Bhattacharya. *Inorg. Chem.*, **44** (2005), 2081–2088.
- [162] S. Kitagawa, S. Kawata. *Coord. Chem. Rev.*, **224** (2002), 11–34.
- [163] K. S. Min, A. L. Rheingold, A. G. DiPasquale, J. S. Miller. *Inorg. Chem.*, **45** (2006), 6135–6137.
- [164] K. S. Min, A. G. DiPasquale, J. A. Golen, A. L. Rheingold, J. S. Miller. *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (2007), 2360–2368.
- [165] N. Rahman, S. N. Azami. *Anal. Sci.*, **12** (2000), 1353–1355.
- [166] M. Dworniczak. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **78** (2003), 65–72.
- [167] K. Harms, S. Wocadlo. *XCAD-4, Program for Processing CAD4 Diffractometer Data*. University of Marburg, Njemačka, 1995.
- [168] *CrysAlis PRO*. Oxford Diffraction Ltd., V. Britanija, 2007.
- [169] Z. Otwinowski, W. Minor. *Methods Enzymol.*, **276** (1997), 307–326.
- [170] A. C. T. North, D. C. Philips, F. S. Matthews. *Acta Cryst. A*, **24** (1968), 351–359.
- [171] L. J. Farrugia. *J. Appl. Cryst.*, **32** (1999), 837–838.
- [172] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna. *J. Appl. Cryst.*, **32** (1999), 115–119.
- [173] G. M. Sheldrick. *SHELXS86: Program for Solution of Crystal Structures*. Universitat Goettingen, Njemačka, 1986.
- [174] G. M. Sheldrick. *SHELXS97: Program for Solution of Crystal Structures*. Universitat Goettingen, Njemačka, 1997.

- [175] G. M. Sheldrick. *SHELXL97: Program for Refinement of Crystal Structures*. Universitat Goettingen, Njemačka, 1997.
- [176] A. L. Spek. *PLATON98: A Multipurpose Crystallographic Tool*. University of Utrecht, Nizozemska, 1998.
- [177] L. J. Farrugia. *J. Appl. Cryst.*, **30** (1997), 565.
- [178] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek. *J. Appl. Cryst.*, **39** (2006), 453–457.
- [179] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople. Gaussian 03, Revision C.02. Gaussian, Inc., Wallingford, SAD, 2004.
- [180] R. Dovesi, V. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. Harrison, I. Bush, P. D'Arco, M. Llunell. Crystal06, a computational tool for solid state chemistry and physics. University of Torino, Torino, Italija, 2006.
- [181] H. Gotoh, T. Asaji, H. Ishida. *Acta Cryst. C*, **63** (2007), o17–o20.
- [182] E. K. Andersen. *Acta Cryst.*, **22** (1967), 188–191.

- [183] P. J. O'Malley. *J. Phys. Chem. A*, **101** (1997), 6334–6338.
- [184] P. J. O'Malley. *Chem. Phys. Lett.*, **291** (1998), 367–374.
- [185] S. M. Mattar, A. D. Stephens, A. H. Amwas. *Chem. Phys. Lett.*, **352** (2002), 39–47.
- [186] S. Sinnecker, E. Reijerse, F. Neese, W. Lubitz. *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004), 3280–3290.
- [187] J. R. Asher, N. L. Doltsinis, M. Kaupp. *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004), 9854–9861.
- [188] J. R. Asher, N. L. Doltsinis, M. Kaupp. *Magn. Reson. Chem.*, **43** (2005), S237–S247.
- [189] P. J. O'Malley, S. J. Collins. *Chem. Phys. Lett.*, **259** (1996), 296–300.
- [190] P. Mohandas, S. Umapathy. *J. Phys. Chem. A*, **101** (1997), 4449–4459.
- [191] M. Nonella. *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997), 1235–1246.
- [192] M. Bolte, H.-W. Lerner. *Privatna komunikacija; CSD kôd HYQUIN06*.
- [193] M. Bolte, G. Margraf, H.-W. Lerner. *Privatna komunikacija; CSD kôd BNZQUI03*.
- [194] A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diedrich. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42** (2003), 1211–1250.
- [195] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders. *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990), 5525–5534.
- [196] C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins, C. J. Urch. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, (2001), 651–669.
- [197] C. Robl, A. Weiss. *Z. Naturforsch. B*, **41** (1986), 1495–1501.
- [198] Z. G. Alijev, S. I. Kondratjev, L. O. Atovjan, M. L. Hudekelj, V. V. Karpov. *Izv. Akad. Nauk SSSR*, (1981), 487–489.
- [199] E. K. Andersen. *Acta Cryst.*, **22** (1967), 191–196.
- [200] R. Benchekroun, J.-M. Savariault. *Acta Cryst. C*, **51** (1995), 186–188.

Poglavlje 7

Životopis

Ime i prezime Krešimir Molčanov

Datum rođenja 01. listopada 1978.

Mjesto rođenja Zagreb, Hrvatska

Adresa stana Gundulićeva 54, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Adersa na poslu

Laboratorij za kemijsku i biološku kristalografiju

Zavod za fizičku kemiju

Institut „Ruđer Bošković“

Bijenička 54, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Obrazovanje

Osnovna škola 1985.–1993. „Ivan Gundulić“, Zagreb

Srednja škola 1993.–1997. II. gimnazija, Zagreb

Dodiplomski studij 1997.–2002. Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb; smjer dipl. inž. kemije

Diplomski rad *Utjecaj pH na kinetiku hidrotermalne kristalizacije HfO_2 ,* izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom doc. dr. sc. Ernesta Meštrovića. Diplomirao 17. prosinca 2002.

Poslijediplomski studij Akad. godine 2003. / 04. upisao doktorski studij kemije, smjer Anorganska i struktturna kemija

Zaposlenje Od 01. siječnja 2004. stručni suradnik, Laboratorij za kemiju i biološku kristalografsku, Zavod za fizičku kemiju, Institut „Ruđer Bošković“

Nastavna aktivnost

Od ak. god. 2006./07. vanjski suradnik, Zavod za opću i anorgansku kemiju Prirodoslovno-matematičkoga fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Od ak. god. 2006./07. suradnik e-škole kemije, projekta Hrvatskoga kemijskog društva

Članstva

Hrvatsko kemijsko društvo

Hrvatska kristalografska zajednica

Hrvatsko mikroskopijsko društvo

Jezici engleski, njemački, slovenski

Znanstveni radovi u časopisima koje citira CC

1. G. Štefanić, S. Musić, **K. Molčanov**, *J. Alloys Compounds*, **387** (2005), 300–307.
2. G. Štefanić, **K. Molčanov**, S. Musić, *Mater. Chem. Phys.*, **90** (2005) 344–352.
3. **K. Molčanov**, B. Kojić-Prodić, N. Raos, *Acta Crystallogr. B*, **B60** (2004), 424–432.
4. T. Poljak, **K. Molčanov**, A. Višnjevac, I. Habuš, V. Kovač, V. Rapić, *J. Mol. Struct.*, **751** (2005), 60–64.
5. M. Ćurić, D. Babić, A. Višnjevac, **K. Molčanov**, *Inorg. Chem.*, **44** (2005), 5975–5977.
6. I. Vujsinović, J. Veljković, K. Mlinarić-Majerski, **K. Molčanov**, B. Kojić-Prodić, *Tetrahedron*, **62** (2006), 2868–2876.
7. **K. Molčanov**, M. Radić-Stojković, I. Piantanida, M. Žinić, *Acta Crystallogr. E*, **E62** (2006), o2666–o2668.
8. **K. Molčanov**, B. Kojić-Prodić, M. Matković, K. Mlinarić-Majerski, *Acta Crystallogr. E*, **E62** (2006), o4824–o4826.

9. K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, N. Basarić, K. Mlinarić-Majerski, *Acta Crystallogr. E*, **E62** (2006), o5406–o5408.
10. E. Kahrović, K. Molčanov, Lj. Tušek-Božić, B. Kojić-Prodić, *Polyhedron*, **25** (2006), 2459–2464.
11. K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, M. Roboz, *Acta Crystallogr. B*, **B62** (2006), 1051–1060.
12. M. Matković, J. Veljković, K. Mlinarić-Majerski, K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, *J. Mol. Struct.*, **832** (2007), 191–198.
13. I. Škorić, Ž. Marinić, K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, M. Šindler-Kulyk, *Magn. Reson. Chem.*, **45** (2007), 680–684.
14. K. Molčanov, M. Čurić, D. Babić, B. Kojić-Prodić, *J. Organomet. Chem.*, **692** (2007), 3874–3881.
15. M. Čakić-Semenčić, M. Dropučić, L. Barišić, K. Molčanov, V. Rapić, *Struct. Chem.*, **18** (2007), 273–278.
16. N. Basarić, K. Molčanov, M. Matković, B. Kojić-Prodić, K. Mlinarić-Majerski, *Tetrahedron*, **63** (2007), 7985–7996.
17. T. Poljak, K. Molčanov, D. Margetić, I. Habuš, *Croat. Chem. Acta*, **81** (2008), prihvaćen za objavljivanje.
18. B. Kojić-Prodić, K. Molčanov, *Acta Chim. Slov.*, **55** (2008), prihvaćen za objavljivanje.
19. D. Babić, M. Čurić, K. Molčanov, G. Ilc, J. Plavec, *Inorg. Chem.*, **47** (2008), 10446–10454.
20. I. Vujsinović, J. Veljković, K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, K. Mlinarić-Majerski, *J. Org. Chem.*, u tisku. DOI: 10.1021/jo801143s.

Stručni radovi

1. B. Kojić-Prodić, K. Molčanov, *Kem. Ind.*, **55** (2006), 261–270.
2. K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, *Kem. Ind.*, **56** (2007), 275–292.
3. K. Molčanov, *Priroda*, **98(9)** (2008), 38–46.

Sudjelovanja na skupovima

1. XVII. Hrvatski skup kemičara i kemijskih tehnologa, Osijek, Hrvatska, 10.–13. 06. 2001. s posterom *Studentska sekcija Hrvatskoga kemijskog društva*, autori J. Alešković, A. Brkljačić, V. Cmrečki, T. Friščić, S.-M. Grubešić, K. A. Kovač, K. Kuš, P. Močilac, **K. Molčanov**, T. Portada.
2. XVII. Hrvatski skup kemičara i kemijskih tehnologa, Osijek, Hrvatska, 10.–13. 06. 2001. s posterom *Pseudopolimorfne modifikacije kod Co(DBM)₂2',2'-bipy*, autori **K. Molčanov**, E. Meštrović.
3. XVIII. Hrvatski skup kemičara i kemijskih tehnologa, Zagreb, Hrvatska, 16.–19. 02. 2003. s posterom *Utjecaj pH na kinetiku hidrotermalne kristalizacije HfO₂*, autori **K. Molčanov**, G. Štefanić, S. Musić.
4. 13. Slovensko-hrvatski kristalografski sastanak, Bovec, Slovenija, 16.–20. 06. 2004. s predavanjem *Hydrogen bonding of hydronium and hydroxide ions the solid state: a contribution to the theory of the proton transfer*, autori **K. Molčanov**, B. Kojić-Prodić.
5. 13. Slovensko-hrvatski kristalografski sastanak, Bovec, Slovenija, 16.–20. 06. 2004. s predavanjem *Self-assemblies of water molecules via hydrogen bonding in the solid state*, autori B. Kojić-Prodić, **K. Molčanov**.
6. XIX. Hrvatski skup kemičara i kemijskih tehnologa, Opatija, Hrvatska, 24.–27. 04. 2005. s posterom *Studij ciklizacije i strukturna karakterizacija makrocikličkih poli(tiolktona)*, autori I. Vučasinović, **K. Molčanov**, Z. Štefanić, J. Veljković, K. Mlinarić-Majerski, B. Kojić-Prodić.
7. XIX. Hrvatski skup kemičara i kemijskih tehnologa, Opatija, Hrvatska, 24.–27. 04. 2005. s posterom *Sinteza i struktura 4-ferocenil-3-aminoazetidin-2-ona*, autori T. Poljak, **K. Molčanov**, A. Višnjevac, I. Habuš, V. Kovač, V. Rapić.
8. XIX. Hrvatski skup kemičara i kemijskih tehnologa, Opatija, Hrvatska, 24.–27. 04. 2005. s posterom *A simple route to the doubly ortho-palladated azobenzenes: Building blocks for organometallic polymers and metallomesogenes*, autori M. Ćurić, A. Višnjevac, D. Babić, **K. Molčanov**, J. Plavec.

9. 14. Hrvatsko-slovenski kristalografski sastanak, Vrsar, Hrvatska, 15.–18.06.2005. s predavanjem *Cambridge Crystallographic Data Centre, 40th Anniversary, 1965–2005*, autori B. Kojić-Prodić, **K. Molčanov**.
10. 14. Hrvatsko-slovenski kristalografski sastanak, Vrsar, Hrvatska, 15.–18.06.2005. s predavanjem *How crystallography can contribute to MALDI-mass spectrometry: intermolecular interaction of crystalline MALDI-matrix and analyte*, autori **K. Molčanov**, B. Kojić-Prodić, M. Zehl, G. Allmaier.
11. XX. Congress of the International Union of Crystallography, Firenca, Italija, 23.–31.08.2005. s posterom *Structural characterisation of p-semiquinone radical in a crystal: X-ray structure and EPR evidence*, autori **K. Molčanov**, B. Kojić-Prodić, M. Roboz, B. Grabarić; sažetak objavljen u *Acta Crystallogr. A*, **A61** (2005), C332.
12. VI. Susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, Hrvatska, 23.–24.02.2006. s posterom *Sinteza i kristalna struktura 2-(1-adamantil)-3-hidroksibutanske kiseline*, autori M. Matković, J. Veljković, K. Mlinarić-Majerski, **K. Molčanov**, B. Kojić-Prodić.
13. 2. Hrvatski mikroskopijski kongres s međunarodnim sudjelovanjem, Topusko, Hrvatska, 18.–21.05.2006. s predavanjem *How crystallography can contribute to MALDI-mass spectrometry: intermolecular interaction of crystalline MALDI-matrix and analyte (part II)*, autori **K. Molčanov**, B. Kojić-Prodić, M. Zehl, G. Allmaier.
14. 15. Slovensko-hrvatski kristalografski sastanak, Jezersko, Slovenija, 14.–18.06.2006. s predavanjem *Tubular assemblies of macrocyclic thialactones*, autori **K. Molčanov**, B. Kojić-Prodić, I. Vujsinović, K. Mlinarić-Majerski.
15. Ninth International Summer School on Biophysics, Rovinj, Hrvatska, 16.–28.09.2006. s posterom *Silver complexes with macrocyclic poly-thialactones*, autori I. Vujsinović, **K. Molčanov**, K. Mlinarić-Majerski, B. Kojić-Prodić.

16. 1st European Chemistry Congress, Budimpešta, Mađarska, 27.–31. 08. 2006. s posterom *Synthesis and characterization of some novel nickel(II) complexes with 3-hydroxy and 6-hydroxypicolinic acid*, autori Z. Popović, B.-M. Kukovec, **K. Molčanov**, G. Pavlović, M. Rajić-Linarić.
17. Frontiers of biomolecular NMR: inauguration of the 800 MHz NMR spectrometer, ten years of Slovenian NMR Centre, Ljubljana, Slovenija, 30. 06.–01. 07. 2006. s posterom *Doubly Cyclopalladated Complexes of Azobenzenes*, autori M. Ćurić, D. Babić, **K. Molčanov**, G. Ilc, J. Plavec.
18. XXII. International Conference on Organometallic Chemistry, Zaragoza, Španjolska, 23.–28. 07. 2006. s posterom *Novel Cyclopalladated Complexes of Azobenzenes*, autori M. Ćurić, D. Babić, **K. Molčanov**, G. Ilc, J. Plavec.
19. XX. Hrvatski skup kemičara i kemijskih tehnologa, Zagreb, Hrvatska, 26. 02.–01. 03. 2007. s posterom *Ravnoteže i struktura kompleksa u sustavu 5,6-fenantrolin/trikloroctena kiselina*, autori D. Sović, **K. Molčanov**, G. Baranović.
20. XX. Hrvatski skup kemičara i kemijskih tehnologa, Zagreb, Hrvatska, 26. 02.–01. 03. 2007. s posterom *Konformacijska kiralnost u čvrstom stanju*, autori **K. Molčanov**, B. Kojić-Prodić.
21. XX. Hrvatski skup kemičara i kemijskih tehnologa, Zagreb, Hrvatska, 26. 02.–01. 03. 2007. s posterom *Sinteza i strukturna karakterizacija adamantanskih oksalamidnih retropeptida*, autori M. Matković, **K. Molčanov**, N. Basarić, B. Kojić-Prodić, K. Mlinarić-Majerski.
22. XX. Hrvatski skup kemičara i kemijskih tehnologa, Zagreb, Hrvatska, 26. 02.–01. 03. 2007. s posterom *Diciklopaladirani kompleksi azobenza s različitim bočnim ligandima*, autori M. Ćuric, D. Babić, **K. Molčanov**, J. Plavec.
23. ESOC 15, Dublin, Irska, 08.–13. 07. 2007. s posterom *Imines derived from enantiopure trans-3-amino-azetidin-2-ones as dienophiles inaza-Diels-Alder reactions with activated and nonactivated dienes*, autori T. Poljak, **K. Molčanov**, D. Margetić, I. Habuš.

24. XVII. International Conference „Horizons in Hydrogen Bond Research”, Petrograd, Rusija, 02.–08.09.2007. s posterom *Proton transfer phenomena in crystals of alkali hydrogenchloranilates: semiquinone-like structures*, autori **K. Molčanov**, B. Kojić-Prodić, D. Hadži.
25. CECP 2008 „Central European Conference on Photochemistry”, Bad Hofgastein, Austrija, 10.–14.02.2008. s posterom *Intramolecular photocyclization of new dithiophene-substituted o-divinylbenzenes*, autori D. Vidaković, **K. Molčanov**, B. Kojić-Prodić, M. Šindler-Kulyk.
26. 17. Slovensko-hrvatski kristalografski sastanak, Ptuj, Slovenija, 19.–22.06.2008. s predavanjem *Strong $\pi\cdots\pi$ interactions in crystals of chloranilic acid and its alkali salts compete with hydrogen bonds*, autori **K. Molčanov**, B. Kojić-Prodić, A. Meden.
27. Fifth European Congress of Mathematics, Amsterdam, Nizozemska, 14.–18.07.2008. s posterom *Mutual Benefit – Teaching and Popularisation of Mathematics via Chemistry*, autori F. M. Brückler, V. Stilinović, Ž. Bilać, **K. Molčanov**.
28. XXII IUPAC Symposium on Photochemistry 2008, Göteborg, Švedska, 28.07.–01.08.2008. s posterom *Photochemical and thermal transformations of ω,ω' -aryl/heteroaryl/alkyl substituted butadienes*, autori I. Škorić, F. Pavošević, **K. Molčanov**, B. Kojić-Prodić, M. Šindler-Kulyk.

Sudjelovanja na međunarodnim školama

1. 39. International School of Crystallography „Engineering of Crystalline Materials Properties: State-of-the-Art in Modelling, Design, Applications”, Erice, Italija, 07.–17.06.2007.