



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Petra Stanić

**ISTRAŽIVANJE PRIRODE π -INTERAKCIJA
I MULTICENTRIČNIH VEZA IZMEĐU
ORGANSKIH RADIKALA**

DOKTORSKI RAD

Mentor: dr. sc. Krešimir Molčanov

Zagreb, 2024.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Petra Stanić

**STUDY OF THE NATURE OF π -
INTERACTIONS AND MULTICENTRIC
BONDING BETWEEN ORGANIC RADICALS**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor: dr. Krešimir Molčanov

Zagreb, 2024

Pisanje ove disertacije završavam, a čitanje započinjem zahvalom...

„Tvoj uspjeh nije samo tvoja zasluga već i zasluga svih ljudi koji su vjerovali u njega, bili ti podrška i navijali za tebe na ovom putovanju. Zato ga osijeti, zbog toga budi ponosna na sebe i budi ponosna na sve te ljude.“ – Karlitica

Najprije se zahvaljujem svom mentoru dr.sc. Krešimiru Molčanovu na prilici, ukazanom povjerenju, mentorstvu, pomoći, prenesenom znanju i stečenom iskustvu tijekom izrade ove disertacije i tijekom mog rada na IRB-u.

Hvala svim suradnicima s IRB-a, PMF-a, Sveučilišta u Göttingenu te sinkrotrona ESRF koji su doprinijeli pisanju ove disertacije. Zahvaljujem se na svim mjerenjima koja su upotpunila i obogatila ovo istraživanje.

Hvala cijelom Laboratoriju za kemijsku i biološku kristalografiju na pomoći i podršci kroz odgovore na kristalografska i ne-kristalografska pitanja, a najviše na uvijek ugodnoj radnoj atmosferi.

Hvala članicama komisije, izv. prof. Vladimiru Stilinoviću, dr. sc. Marijani Jurić i dr. sc. Jasminki Popović na utrošenom vremenu, pregledu disertacije i svim savjetima.

Hvala kolegama i profesorima s Kemijskog odsjeka, a posebno bendu JDA end D' Pipl na probama i razgovorima koji u bili prva stanica na ovom putovanju.

Punog srca zahvaljujem se svim svojim prijateljima, posebno Migici, Žiži, Cimi, Ysabeau, Nineku, Valentini, Vladičici, Sli i Karlitici koji su uvijek uz mene, koji me bodre i ohrabruju i koji su uvijek motivacija u osobnom i poslovnom razvoju.

Za kraj, najviše se zahvaljujem mojim najmilijima, mami, tajki, sekici i kunjadu. Hvala vam i ovdje na beskrajnoj i безусловnoj ljubavi, podršci, motivaciji, ulaganju i vjerovanju u moj uspjeh.

Zahvalna i ponosna na sve....

Ova disertacija izrađena je na Zavodu za fizičku kemiju Instituta Ruđer Bošković u Laboratoriju za kemijsku i biološku kristalografiju pod vodstvom dr. sc. Krešimira Molčanova u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom „Multicentrične kovalentne veze i pi-interakcije određuju fizička svojstva kristala organskih radikala“ (IP-2019-04-4674).

SADRŽAJ

SAŽETAK	XIII
ABSTRACT	XV
§ 1. UVOD	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	4
2.1. π-Interakcije	4
2.1.1. <i>Nearomatski sustavi – π-interakcije između planarnih nearomatskih konjugiranih prsteva</i>	7
2.1.2. <i>Palačinka-veza – multicentrična veza između planarnih organskih radikala</i>	9
2.2. π-Interakcije u funkcionalnim materijalima	14
2.3. Rentgenska difrakcija pri ekstremnim uvjetima	15
2.3.1. <i>Rentgenska difrakcija pri visokom tlaku</i>	16
2.4. Određivanje elektronske strukture spojeva rentgenskom difrakcijom	20
2.4.1. <i>Model neovisnog atoma – sferno utočnjavanje kristalne strukture</i>	21
2.4.2. <i>Multipolarni model atoma – multipolarno utočnjavanje kristalne strukture</i>	22
2.4.3. <i>Kvaliteta utočnjenog modela i interpretacija rezultata</i>	25
2.4.4. <i>Topološka analiza elektronske gustoće</i>	30
2.5. Mjerenje električnih svojstava materijala impedancijskom spektroskopijom	34
2.6. Magnetska svojstva materijala i mjerenje magnetizacije	37
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	41
3.1. Opis polaznog materijala	41
3.2. Priprava istraživanih spojeva	42
3.2.1. <i>Priprava DDQ·I</i>	43
3.2.2. <i>Priprava TCNQ₅·2·MeCN i TCNQ·2·I</i>	43
3.2.3. <i>Priprava TCNQ₂·3 i TCNQ₄·3·MeCN</i>	43
3.2.4. <i>Priprava TMPD·Cl·4 i prekrystalizacija TMPD</i>	44
3.3. Karakterizacija pripremljenih spojeva - instrumentne metode	44
3.3.1. <i>Rentgenska strukturna analiza</i>	44
3.3.2. <i>Temperaturno ovisna rentgenska strukturna analiza</i>	45
3.3.3. <i>Rentgenska strukturna analiza pri visokom tlaku</i>	46
3.3.4. <i>Difrakcijska mjerenja pri visokoj rezoluciji i određivanje elektronske gustoće</i>	47
3.3.5. <i>Razlikovna pretražna kalorimetrija</i>	49
3.3.6. <i>Mjerenja električne vodljivosti</i>	49
3.3.7. <i>Mjerenje magnetizacije</i>	49
3.3.8. <i>Računalne metode</i>	50

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	52
4.1. Kristalna struktura soli DDQ·1 i utjecaj multicentrične dvoelektronske veze na svojstva kristala.....	53
4.1.1. Kristalna struktura i odlike pakiranja soli <i>DDQ·1</i>	53
4.1.2. Temperaturno ovisna difrakcijska mjerenja	56
4.1.3. Analiza temperaturno ovisnog reverzibilnog faznog prijelaza	60
4.1.4. Difrakcija rentgenskog zračenja pri visokom tlaku	62
4.1.5. Električna i magnetska svojstva soli <i>DDQ·1</i>	65
4.2. Detaljna analiza palačinka-veze u dimerima, trimerima i tetramerima radikala TCNQ⁻ metodama rentgenske strukturne analize i kvantne kristalografije.....	69
4.2.1. Kristalne strukture i odlike pakiranja soli <i>TCNQ₅·2₂·MeCN</i> , <i>TCNQ₂·I</i> , <i>TCNQ₂·3</i> i <i>TCNQ₄·3·MeCN</i>	70
4.2.2. Temperaturno ovisna difrakcijska mjerenja za soli <i>TCNQ₅·2₂·MeCN</i> i <i>TCNQ₂·3</i>	81
4.2.3. Kvantna kristalografija i utočnjavanje elektronske gustoće za soli <i>TCNQ₅·2₂·MeCN</i> i <i>TCNQ₄·3·MeCN</i>	85
4.3. Analiza dimera radikal-kationa TMPD⁺ u kokristalu soli TMPD·Cl·4 metodama rentgenske strukturne analize i kvantne kristalografije	118
4.3.1. Kristalno pakiranje kokristala soli <i>TMPD·Cl·4</i>	118
4.3.2. Molekulska struktura radikal kationa	122
4.3.3. Topologija elektronske gustoće kokristala soli <i>TMPD·Cl·4</i>	126
4.3.4. Temperaturno ovisna rentgenska strukturna analiza.....	133
§ 5. ZAKLJUČAK.....	135
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	140
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	143
§ 8. DODATAK	150
§ 9. ŽIVOTOPIS	198



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

ISTRAŽIVANJE PRIRODE π -INTERAKCIJA I MULTICENTRIČNIH VEZA IZMEĐU ORGANSKIH RADIKALA

Petra Stanić

Institut Ruđer Bošković, Bjenička cesta 54, HR-10 000, Zagreb, Hrvatska

Istraživanje prirode π -interakcija u sklopu ove disertacije obuhvaća sintezu soli organskih radikala i pripremu jediničnih kristala te strukturnu analizu i analizu elektronske gustoće dobivenih spojeva. U ovom radu proučene su i opisane π -interakcije i multicentrične veze između prstena planarnih organskih radikala (*palačinka-veze*) u oligomerima radikal-aniona i radikal-kationa. Priroda multicentrične veze istražena je rentgenskom strukturnom analizom u jediničnim kristalima pri ekstremnim uvjetima (visokom tlaku i temperaturi) i metodama kvantne kristalografije (određivanjem gustoće naboja). Pretpostavljena fizička svojstva soli 5,6-diklor-2,3-dicijanosemikinona i 2-amino-5-metil-*N*-metilpiridinijevog jodida proučavana su i potvrđena mjerenjima električne vodljivosti impedancijskom spektroskopijom i magnetizacije SQUID-magnetometrom. Visoka temperatura utjecala je na rast udaljenosti između prstena radikala i rast parametara jedinične ćelije kristala. Pod utjecajem visokog tlaka smanjuju se udaljenosti između prstena radikala što ukazuje na jačanje *palačinka-veze*. Nadalje, topološka analiza elektronske gustoće u tri pripravljena sustava potvrdila je prisutnost multicentrične *palačinka-veze* kovalentnog karaktera između prstena radikal-aniona i radikal-kationa.

(218 stranica, 103 slike, 33 tablice, 148 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: kristalografija/multicentrična veza/ π -interakcije/*palačinka-veza*

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

Rad prihvaćen: 4. rujna 2024.

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Vladimir Stilinović
2. dr. sc. Jasminka Popović, znanstveni savjetnik
3. dr. sc. Marijana Jurić, znanstveni savjetnik



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

STUDY OF THE NATURE OF π -INTERACTIONS AND MULTICENTRIC BONDING BETWEEN ORGANIC RADICALS

Petra Stanić
Bijenička cesta 54, 10 000, Zagreb

The study of the nature of π -interaction in this dissertation includes the synthesis organic radical salts, preparation of single crystals, and structural analysis and analysis of charge density. In this work, π -interactions and multicentre bonds between planar organic radicals (*pancake bonds*) were studied and described in oligomers of radical anions and radical cations. The nature of the multicentre bond was investigated by means of X-ray structural analysis of single crystals under extreme conditions (high pressure and temperature) and quantum crystallography methods (refinement of the charge density). The assumed physical properties of 2,3-dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone salt with 2-amino-5-methyl-*N*-methylpyridinium were confirmed by measurements of electrical conductivity by impedance spectroscopy and magnetization by SQUID. High temperature affects the growth of the distance between radical rings and growth of the cell parameters of the crystal. With high pressure distances between radical rings decrease, which indicates strengthening of the *pancake bond*. Topological analysis of the electron density in three prepared systems confirmed presence of multicentre *pancake bonds* between the rings of radical anions and radical cations and its covalent character.

(218 pages, 103 figures, 33 tables, 148 references, original in Croatian)

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

Keywords: crystallography/multicentric bond/ π -interactions/*pancake bond*

Supervisor: Dr. Krešimir Molčanov, Senior Research Associate

Thesis accepted: September 4th 2024

Reviewers:

Dr. Vladimir Stilinović, Associate Professor
Dr. Jasminka Popović, Senior Scientist
Dr. Marijana Jurić, Senior Scientist

§ 1. UVOD

Supramolekulska kemija opisuje međumolekulske sile i interakcije i temelji se na proučavanju spontanog udruživanja molekulskih komponenti u kompleksne supramolekulske strukture. Izučavanjem međumolekulskih interakcija i načina povezivanja molekula nekovalentnim interakcijama moguće je dizajnirati sustave definiranih i željenih svojstava. Supramolekulskom kemijom u čvrstom stanju bavi se kristalno inženjerstvo. Iako su međumolekulske interakcije slabije i manje usmjerene od kovalentnih unutarmolekulskih interakcija, imaju dovoljnu energiju za usmjeravanje molekulskih vrsta kako bi se stvorio funkcionalni motiv u čvrstom stanju. Održivost supramolekulskih struktura koje se očituje u svojstvima poput tališta, vrelišta i topljivosti, kao i specifična svojstva poput električne vodljivosti, magnetizma i optičkih i katalitičkih svojstava ovise o jačini i ukupnom doprinosu svih prisutnih međumolekulskih interakcija u kristalu.¹

Međumolekulske interakcije uglavnom su nekovalentne interakcije koje se javljaju pod utjecajem međumolekulskih sila koje djeluju ovisno o prirodi atoma i molekula. Nekovalentne interakcije dijele se na izotropne i anizotropne, te na slabije i jače. Van der Waalove sile te elektrostatske višepolarne interakcije čine skupinu izotropnih neusmjerenih međumolekulskih interakcija, dok vodikova i halogenska veza čine skupinu anizotropnih usmjerenih međumolekulskih interakcija. Najslabije međumolekulske interakcije su disperzijske interakcije, zatim elektrostatske interakcije, a najjače su vodikova i halogenska veza.²⁻⁴ π -interakcije obično se svrstavaju u slabije međumolekulske interakcije elektrostatske prirode. S obzirom na znanstvena istraživanja posljednjih 15-ak godina i na širok raspon energija, jakosti i svojstava π -interakcija, sve se više ističe njihova važnost u kristalnom inženjerstvu i supramolekulskoj kemiji.^{5,6} Ove vrste interakcija su do sada opsežno proučavane između aromatskih sustava, ali zahvaljujući novijim istraživanjima, danas je poznato da one mogu biti znatno jače te da aromatičnost nije nužan uvjet za ostvarivanje interakcije. Interakcije planarnih organskih konjugiranih π -elektronskih sustava imaju ključnu ulogu u kristalima organskih vodiča i magnetskim materijalima, molekulskim magnetima.⁷⁻⁹ Organski magnetski i električki vodljivi materijali zasnivaju se na organskim radikalima ili sustavima s prijenosom naboja u kojima je dominantna interakcija π -interakcija između radikala.¹⁰ Nespareni elektron radikala služi kao prenositelj naboja. U takvim se sustavima događa prijenos naboja između molekule

elektron-donora i molekule elektron-akceptora.¹¹ Interakcije π -sustava mogu biti slabe, karaktera sličnim disperzijskim interakcijama, no mogu biti i jake karaktera sličnim kovalentnim vezama. Najslabije π -interakcije su one između delokaliziranih π -sustava, aromatskih sustava, a njihova energija je uglavnom $< 1 \text{ kcal mol}^{-1}$. Nadalje, jače su one između djelomično delokaliziranih ili potpuno nedelokaliziranih sustava, poput kinona, a najjače one između planarnih radikala čija energija može biti i veća od 15 kcal mol^{-1} . Najjače se π -interakcije u novije vrijeme nazivaju *palačinka-veze* (engl. *pancake bonds*) i predstavljaju specifičan i zanimljiv tip interakcije.^{6,12}

Kristalne strukture rezultat su kompeticije i suradnje međumolekulskih interakcija.¹³ Jedna od najmoćnijih metoda koja omogućava detaljnu analizu rasporeda i povezivanja molekula u sve tri dimenzije u čvrstom stanju je rentgenska strukturna analiza.¹⁴ Pored toga, suvremene računalne metode upotpunjuju predviđanje kristalne strukture, omogućavaju bolje razumijevanje strukture i predviđanje specifičnih fizičkih i kemijskih svojstava kristala.¹⁵ Spoj računalnih tehnika i eksperimentalnih rezultata pruža bolji i detaljniji uvid u prirodu međumolekulskih interakcija i zanimljivih makroskopskih svojstava koja iz njih proizlaze. Rentgenskom strukturnom analizom („klasičnim“ sfernim utočnjavanjem) dobivamo raspodjelu atoma u kristalu i izgled molekula. Također, difrakcijom rentgenskih zraka pri različitim temperaturama ili pri visokom tlaku, moguće je pratiti stabilnost kristala i promjene u strukturi pod utjecajem temperature i tlaka. Pored svega toga, određivanjem gustoće naboja iz difrakcije rentgenskih zraka u kristalu (engl. *X-ray charge density*), moguće je detaljnije analizirati kristalnu strukturu.^{16,17} Snimanjem kristala pri visokoj rezoluciji, minimalno $0,5 \text{ \AA}$, i pri niskoj temperaturi (100 K ili manje) dobivamo veći skup podataka pomoću kojih možemo utočniti stukturu spoja multipolarnim modelom te na taj način točnije prikazati raspodejelu elektronske gustoće u molekuli i detaljnije proučiti međumolekulske interakcije u kristalu.¹⁵

Cilj ove disertacije je detaljno proučiti prirodu π -interakcija i djelomično kovalentnih multicentričnih dvoelektronskih veza (*palačinka-veza*) između planarnih organskih radikala te njihov utjecaj na fizička svojstva soli organskih radikala. Njihovo ponašanje pri ekstremnim uvjetima proučavat će se temperaturno ovisnom difrakcijom i difrakcijom pri visokom tlaku. Uz to, kvantno-kristalografski pristup dati će uvid u elektronske strukture radikala. Iz kristalografskih podataka pri ekstremnim uvjetima dobit ćemo uvid u dinamiku elektrona odgovornih za stvaranje *palačinka-veza*.

Prema postavljenoj cilju odabrano je nekoliko sustava planarnih organskih radikala pogodnih za istraživanje π -interakcija i *palačinka-veza*. Priređen je niz kristala soli tetracijanokinodimetanskog radikal-aniona (TCNQ) i različito supstituiranih semikinonskih radikal-aniona (5,6-diklor-2,3-dicijanosemikinon) s organskim kationima (uglavnom različito supstituiranim *N*-metiliranim i *N*-etiliranim piridinima) te također sustav *N,N,N',N'*-tetrametil-*p*-fenilendiamina (TMPD) s 2,5-diklorhidrokinonom. Za detaljno istraživanje odabrani su sustavi zanimljive kristalne strukture i oni sustavi čija struktura upućuje na moguća električna i magnetska svojstva. Utjecaj temperature i visokog tlaka na π -interakcije i *palačinka-veze* do sada je slabo istražen. Samo je nekoliko primjera detaljnih istraživanja ovih interakcija između planarnih organskih radikala. Prema dosadašnjim saznanjima, pretpostavlja se da se povišenjem temperature povećava udaljenost između prstena radikala te da *palačinka-veze* slabe, dok se s povećavanjem tlaka udaljenost smanjuje i *palačinka-veze* jačaju.

Iz predloženog istraživanja očekuje se detaljna studija o prirodi π -interakcija i *palačinka-veze* koja će dovesti do novih spoznaja o tim interakcijama i omogućiti dizajn novih molekularnih materijala temeljenih na organskim radikalima s mogućnošću ugađanja električnih i magnetskih svojstava. Ovakvo istraživanje važno je zbog svog fundamentalnog i primjenjivog karaktera. Proučavanje π -interakcija na razini elektronske gustoće daje nove informacije o karakteru veze i pomiče granice dosadašnjeg shvaćanja kemijske veze. S druge strane, poluvodiči i magnetski materijali temeljeni na organskim radikalima, predstavljaju alternativu konvencionalnim organskim poluvodičima budući da tvore stabilne kristale, sirovine su lako dostupne i niske cijene, a priprava kristala je jednostavna.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

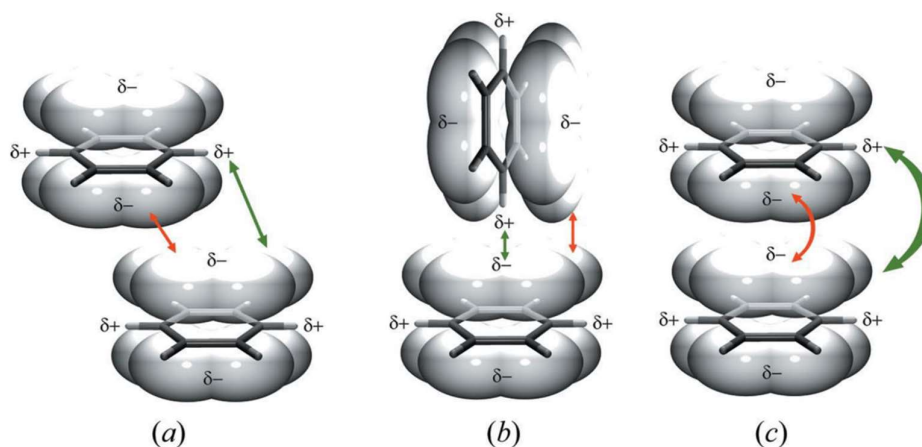
2.1. π -Interakcije

π -interakcije široka su skupina međumolekulskih interakcija poznatijih kao interakcije između aromatskih π -elektronskih sustava.¹⁸ Mnogi znanstvenici predlažu užu klasifikaciju s obzirom na komponente sustava kojima se pripisuje takva međumolekulska interakcija.¹⁸⁻²¹ π -interakcije između aromatskih sustava dobro su poznate i najistraženije. Istraživane su na sustavima poput porfirina, benzena, toluena i sličnih spojeva u čvrstom i tekućem stanju eksperimentalnim i teorijskim metodama.^{18,22,23} Prisutne su u kristalima malih molekula, ali i u biološkim sustavima i u strukturama makromolekula.^{24,25} U biološkim sustavima najpoznatiji primjer jest povezivanje baza u uzvojnici DNA što je prepoznato još u Watson-Crickovom modelu dvostruke uzvojnice.^{26,27} Novija istraživanja proširuju granice prirode π -interakcija na druge sustave, djelomično aromatske i potpuno nearomatske, poput kinona i semikinona te organskih nabijenih i neutralnih radikala.⁶ Interakcije π -sustava pokrivaju širok raspon energija što znači da mogu biti i slabe, jakosti i karaktera sličnog disperzijskim interakcijama, a mogu biti i jake s djelomičnim karakterom kovalentne veze. Interakcije između potpuno delokaliziranih π -sustava (aromatskih sustava) najslabije su π -interakcije, energije <1 kcal mol⁻¹, dok su one između djelomično delokaliziranih ili potpuno nedelokaliziranih sustava, poput kinona znatno jače, a najjače su između planarnih radikala čija energija zna biti i veća od 15 kcal mol⁻¹.^{6,12} Kristalnim inženjerstvom moguće je usmjeravati i kontrolirati π -interakcije. Također, kemijske modifikacije ili neki vanjski utjecaji (temperatura, tlak, električno ili magnetsko polje) mogu pridonijeti dobivanju željenih struktura. Sve navedeno ističe važnost i ulogu π -interakcija u znanosti o materijalima i istraživanju sustava koji podržavaju ostvarivanje π -interakcija poput nanostrukture ugljika, fulerena, nanocjevčica i grafena te ostalih funkcionalnih materijala.⁶

Prvi značajan model π -interakcija između aromatskih prstena postavili su 1990. godine Hunter i Sanders opisavši kako dolazi do π -interakcija između dva prstena porfirina, koje su značajke takvih interakcija i kakav je njihov ukupni energijski doprinos.²⁸ Privlačne π -interakcije između aromatskih sustava najprije su bile opažene između parova baza s ulogom u stabilizaciji dvostruke uzvojnice DNA,²⁹ u interakcijama DNA i lijekova,^{29,30} potpomaganju

pakiranja aromatskih molekula u kristalu,³¹ tercijsnoj strukturi proteina,³² kompleksiranju mnogih sustava domaćin-gost,³³ interakcije porfirina itd.^{34,35}

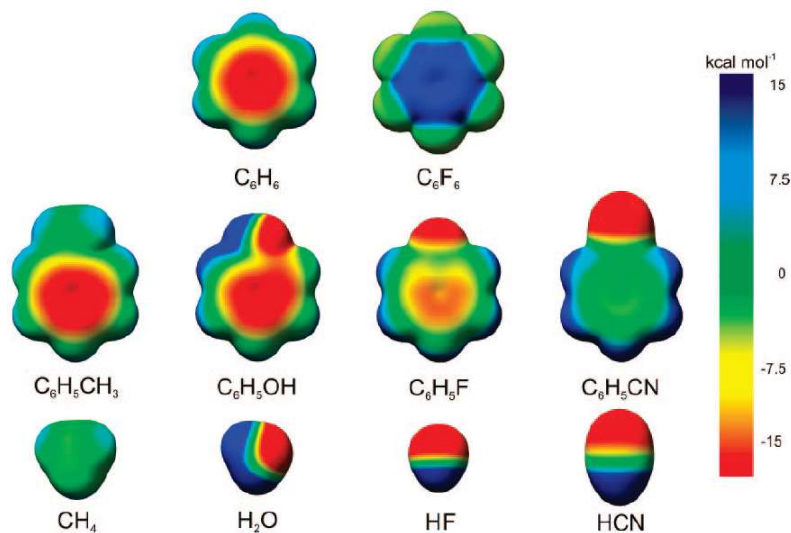
U to vrijeme još nije postojao niti jedan detaljan model koji bi opisao takva eksperimentalna opažanja i omogućio razumijevanje i predviđanje takvih interakcija. Hunter i Sanders aproksimirali su aromatski prsten kao električni kvadrupol (slika 1), te su pokazali da je glavna komponenta π -interakcija zapravo interakcija između električnih kvadrupola. Ovaj model bio je u skladu s eksperimentalnim istraživanjima interakcija molekula porfirina u otopini i čvrstom stanju (u kristalima). Model je ukazivao da je geometrija π - π interakcije kontrolirana elektrostatskim interakcijama, ali da ukupni energijski doprinos proizlazi i iz ostalih faktora, van der Waalsovih interakcija i efekta solvatacije. Prema modelu, π -interakcija nastaje kada privlačna sila π -elektronskog oblaka jednog prstena i σ -okosnice drugog nadvlada odbijanje π -elektronskih oblaka.²⁸



Slika 1. Prikaz kvadrupolnog modela slaganja aromatskih prstena prema Hunteru i Sandersu. Energijski povoljniji načini slaganja: (a) paralelno posmaknuto i (b) T-oblik, te (c) energijski najnepovoljniji način slaganja, licem u lice.⁶

Modelom su postavili i opisali tri različite geometrije slaganja porfirinskih prstena: slaganje licem u lice, paralelno posmaknuto i T-oblik (slika 1). Hunter i Sandersov model, poznat i kao polarni/ π model, ukazuje da π -elektronska gustoća na većini aromatskih prstena stvara dva kvadrupolna momenta s parcijalnim negativnim nabojem iznad i ispod ravnine prstena i parcijalno pozitivnom periferijom. Stoga je prema modelu preferirano posmaknuto slaganje, a ne licem u lice kako bi se očekivalo prema nazivu π -interakcije. Slaganje licem u lice energijski

je najnepovoljniji slučaj budući da su zbog orijentacije molekula i raspodjele elektronske gustoće odbijanja najjača.²⁸ Nadalje, model predviđa drugačiji ishod ukoliko je primjerice aromatska okosnica bogata elektron-odvlačećim supstituentima. U tom slučaju, slaganje licem u lice bilo bi povoljno s obzirom na manjak elektronske gustoće u središnjem dijelu sustava. Tada se takva interakcija opisuje kao aromatska interakcija donor-akceptor. Posljedica takvog slaganja licem u lice je i interakcija orbitala sustava što može doprinijeti svojstvima poput prijenosa naboja.¹⁸ Model se kasnije unaprijeđivao i istraživanja su pokazala utjecaj supstituenata i utjecaj otapala odnosno efekta solvatacije i desolvatacije. Elektrostatske interakcije usmjeravaju molekule i stabiliziraju sustav, a dodatno su jače ukoliko su π -sustavi koji sudjeluju u interakciji djelomično polarizirani. Polarna otapala povoljno utječu na ostvarivanje π -interakcija između aromatskih sustava zbog desolvacijskog efekta jer guraju molekule blizu jednu drugoj. S druge strane, utjecaj elektrostatskih interakcija povezan je s utjecajem otapala jer je elektrostatski efekt jači u nepolarnim otapalima. Spomenuta aromatska interakcija donor-akceptor proučena je na primjeru heksafluorobenzena. Wheeler, Swager i Houk^{36,37} te Sinnokrot i Sherrill³⁸ su eksperimentalno i teorijski detaljno istražili utjecaj supstituenata na slaganje aromatskih prstena proučavanjem, između ostalih, fluorom supstituiranih benzena i njegovih derivata (slika 2). Kod supstituiranih benzena istaknuta je direktna interakcija između atoma supstituenata koja doprinosi bliskom i stabilnijem kontaktu prstena.¹⁸ Dosadašnja istraživanja pokazuju i ulogu π -interakcija u kinetici nukleacije tijekom kristalizacijskih eksperimenata prilikom slaganja aromatskih sustava gdje se ističu većim utjecajem od vodikovih veza. Istraživanjem su zaključili da relativna brzina nukleacije ne ovisi o desolvataciji monomera (jednog prstena), nego da je direktno povezana s brzinom rasta kristala i da ovisi o jačini aromatskih π -interakcija, a brzina rasta kristala i jakost interakcije ovise o otapalu.^{6,39}



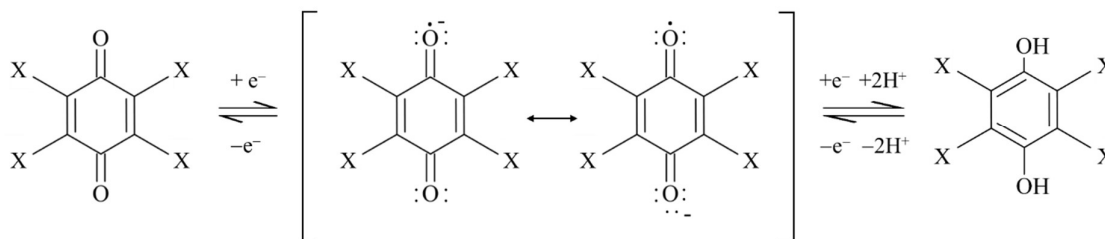
Slika 2. Dijagrami elektrostatskog potencijala molekule benzena, perfluorobenzena, nekih monosupstituiranih benzena i istih supstituenata izračunato pomoću B3LYP/6-31G(d) prema istraživanju Wheelera i Houka o utjecaju supstituenata na π -interakcije u dimerima istraživanih sustava.³⁶

2.1.1. Nearomatski sustavi – π -interakcije između planarnih nearomatskih konjugiranih prsteva

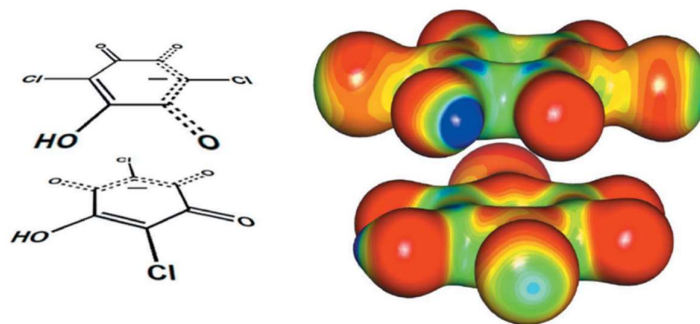
Novijim istraživanjima pokazano je da π -interakcije mogu biti znatno jače te da aromatičnost nije nužan uvjet za slaganje prstena u stupce, što je otvorilo novo i do sada nedovoljno istraženo polje.⁶ Pored interakcija između aromatskih sustava, moguća su hetero π -slaganja koji uključuju nearomatske skupine. Puno je takvih primjera, poput interakcije aromatskog prstena i skupine X–H koja je usmjerena prema centroidu aromatskog prstena, interakcije aromatskog prstena i iona ili slobodnog elektronskog para. Jedna od takvih interakcija uočena je na primjeru dimera N_2 i prstena pirola, koji je stabiliziran interakcijom π -pirol $\cdots\pi$ -(N_2) koja je energijski jača od vodikove veze.⁴⁰ Još složenija interakcija uključuje slobodni elektronski par koji se nukleofilno donira u praznu π^* -orbitalu. Interakcije između slobodnog para karbonilne skupine i π -sustava imaju značajnu ulogu u stabilizaciji konformacija proteina.⁶ Mnogi sustavi koji nisu aromatski, a nisu ni anti-aromatski mogu se također slagati putem π -interakcija. To su nabijeni i nenabijeni kinoni, razne vrste nearomatskih konjugiranih prstena i metal-kelatni prsteni.⁶ Teorijska istraživanja Blooma i Wheelera isključila su aromatičnost kao nužan uvjet za nastanak π -

interakcije te pokazala da se povoljnije π -interakcije događaju upravo između nearomatskih poliena u odnosu na aromatske.^{21,41}

Kristali sastavljeni od planarnih organskih konjugiranih π -elektronskih sustava zanimljivi su jer mogu biti vodiči ili molekularni magneti. Molčanov i suradnici posljednjih desetak godina istražuju različite sustave soli kinona u kojima je dominirajuća međumolekulska interakcija π -interakcija.^{6,42-46} Analiza gustoće naboja iz podataka dobivenih difrakcijom rentgenskog zračenja omogućila je detaljnu studiju ovakvih interakcija i otkrila dokaze za postojanje snažne π -interakcije između nearomatskih sustava poput gore navedenih.⁴⁶ Kinoidni prsteni nisu aromatski budući da se unutar prstena razlikuju jednostruke i dvostruke C–C veze (slika 3). Elektrostatski potencijal unutar prstena nije ravnomjerno raspoređen, u molekuli se nalaze područja bogata elektronima i područja siromašna elektronima te se stoga struktura kinona ne može opisati na razini kvadrupolnog modela. Elektronska gustoća kinona opisuje se multipolarnim modelom, tretirajući atome kao seriju multipola. Upravo takva raspodjela elektrostatskog potencijala u prstenu kinona omogućuje maksimalno elektrostatsko privlačenje dvaju prstena i određuje njihovu orijentaciju (slika 4).⁶



Slika 3. Mehanizam redukcije kinona. Semikinonski radikal (sredina) je stabilni međuprodukt redukcije kinona (lijevo) do hidrokinona (desno). X = Cl, Br, CN.¹⁵



Slika 4. Elektrostatski potencijal u dimeru kloranilatnog aniona mapiran na izopovršinu $0,35 e \text{ \AA}^{-3}$. Elektronima bogato područje prikazano je crvenom i narančastom bojom dok je elektronima siromašno područje plave i zelene boje (crveno $-0,35 e \text{ \AA}^{-1}$, plavo $0,35 e \text{ \AA}^{-1}$).⁶

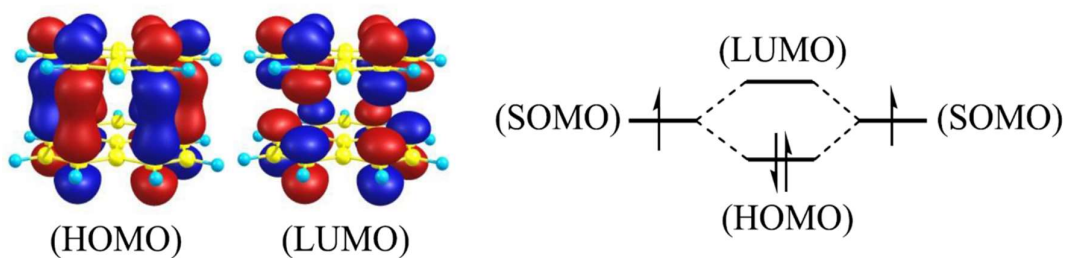
2.1.2. Palačinka-veza –multicentrična veza između planarnih organskih radikala

Prethodno je spomenuta važna uloga planarnih organskih konjugiranih π -elektronskih sustava u kristalnom inženjerstvu. Neki od njih su derivati tetratiafulvalena i tetraselenafulvalena,^{47,48} verdazili,⁴⁹ fenalenili,⁵⁰ ditiiazoli, bisditiiazoli, diselenadiazoli, ditiatetracijanopirazin^{51–53} te supstituirani (semi)kinoni. Posebno zanimljiva skupina radikala su semikinoni, organski radikali izvedeni iz kinona. Kinoni s četiri elektronegativna supstituenta (poput halogena) tvore naročito stabilne radikale, od kojih neki mogu tvoriti i stabilne kristale. Uz to su lako dostupni, niske su cijene i vrlo jednostavne pripreve što ih čini izvrsnim sirovinama za pripremu novih funkcionalnih materijala.¹²

Slaganje planarnih organskih radikala u dimere najjači je tip π -interakcije. π -Interakcije između radikala uključuju interakciju između spinova nesparenih elektrona. Sparivanje spinova daje znatan doprinos ukupnoj energiji interakcije. Sparivanje spinova, također, podrazumijeva kovalentni karakter interakcije, uključuje preklapanje SOMO-orbitala (engl. *Single Occupied Molecular Orbital*) dvaju susjednih radikala prilikom čega nastaje nova HOMO-orbitala (eng. *Highest Occupied Molecular Orbital*) u kojoj dolazi do sparivanja dva slobodna elektrona od svakog radikala koji sudjeluju u interakciji. Eksperimentalno se sparivanje spinova vidi po dijamagnetskim (ili antiferomagnetskim) svojstvima. Snažna i kratka interakcija između planarnih organskih radikala koja uključuje opisane pojave u novije se vrijeme naziva *palačinka-vezom*. Dalje, udaljenosti između prstena radikala u smjeru π -slaganja u slučaju *palačinka-veze* manje su od sume van der Waalsovih (vdW) udaljenosti najbližih atoma dvaju

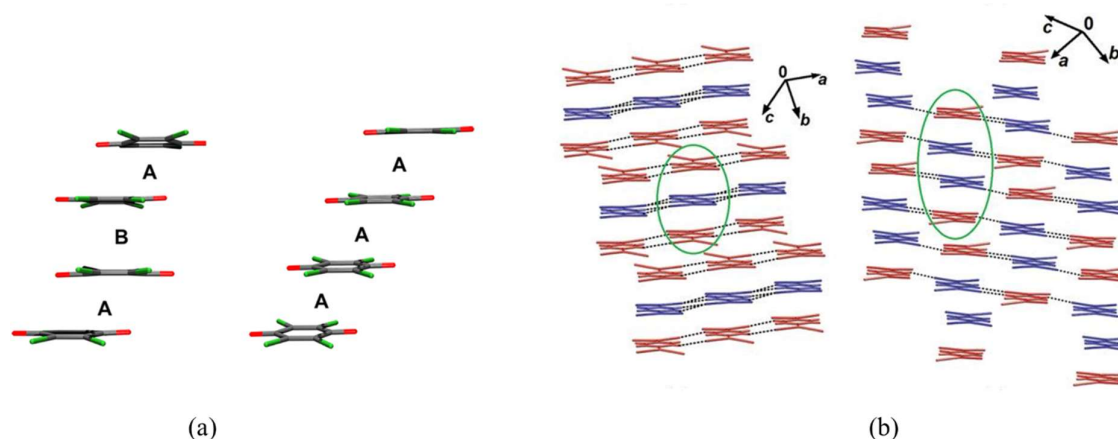
prstena što dodatno ukazuje na kovalentni karakter interakcije. Stabilizacija zbog preklapanja SOMO-orbitala dovodi do direktnog preklapanja atoma s jakim orijentacijskim usmjerenjem.⁵⁴

Kod radikala preferentno dolazi do π -interakcija u korist maksimalnog multicentričnog preklapanja između susjednih molekula te udaljenosti kraće od vdW udaljenosti, zbog čega je najčešći tip slaganja onaj u stupce s deformacijom Peierlsovog tipa, u stupce dimera vezane *palačinka-vezama*. Jedinke koje sudjeluju u jakoj *palačinka-vezi* orijentirane su tako da preklapanje SOMO-orbitala bude što veće, a posljedica je snižena energija HOMO-orbitale. SOMO–SOMO stabilizacija najjednostavnije se prikazuje dijagramom molekulskih orbitala (slika 5). Dva sparena elektrona dijele multicentričnu veznu orbitalu stoga se ova veza opisuje kao dvo-elektronska multicentrična veza kovalentnog karaktera ($2e/mc$).⁵⁴ Ključan je i oblik SOMO orbitale za određivanje geometrije π -interakcije koja proizlazi iz vezne SOMO–SOMO-interakcije.¹ Opisana privlačna elektrostatska interakcija jača je i prevladava energiju vdW-interakcija. Snažna privlačna interakcija između dva ista naboja, između dva aniona može biti iznenađujuća. Interakcija SOMO–SOMO slabija je od elektrostatskog odbijanja; ono je pak kompenzirano protuionima (tj. utjecajem kristalnog polja). Dodatno, disperzijske interakcije također pomažu držati anione zajedno. Eksperimentalni dokazi koji upućuju na postojanje *palačinka-veze* i prema kojima se ista razlikuje od tipičnih vdW-interakcija stoga su: direktni međumolekulski kontakti s udaljenostima kraćim od sume vdW-radijusa, geometrija π -slaganja koja omogućava da se atomi slažu iznad atoma, za razliku od geometrije vdW-interakcija u kojima se atomi slažu iznad središta prstena ili iznad kemijske veze te male promjene u planarnosti prstena radikala (savijanje prstena) kao posljedica stabilizacije SOMO–SOMO.^{55,56}



Slika 5. Prikaz veznog i protuveznog preklapanja orbitala SOMO u dimeru fenalenilnih radikala (lijevo) i dijagram preklapanja molekulskih orbitala u slučaju *palačinka-veze* (desno).⁵⁶

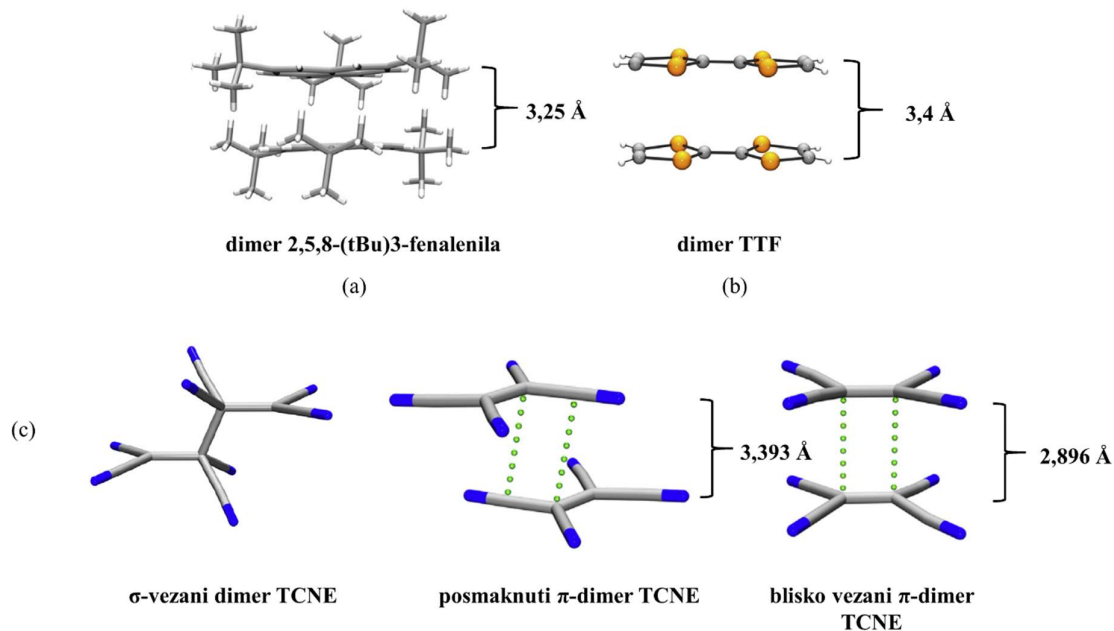
Planarni se radikali mogu slagati u stupce na dva najčešća načina: *i*) u stupce s deformacijom Peierlsovog tipa, tj. s naizmjeničnim dugim ($> 3,5 \text{ \AA}$) i kratkim ($< 3,2 \text{ \AA}$) udaljenostima između ravnina prstena, odnosno stupce spomenutih dimera povezanih *palačinka-vezom* i *ii*) stupce ekvidistantnih radikala (tipična udaljenost između ravnina prstena $< 3,3 \text{ \AA}$) (slika 6a). Stupci *i*) termodinamički su stabilniji zbog blisko vezanih dimera radikala sa sparenim spinovima. Kristali s takvim stupcima su stoga dij magnetski (osnovno stanje dij magnetsko singletno) i izolatori. Neobično kratka i jaka *palačinka-veza* prisutna u dimerima radikala pokazala je prema kvantno-mehaničkim modelima djelomičnu kovalentnu prirodu s energijom od -8 do $-20 \text{ kcal mol}^{-1}$.^{6,12,55,57} Ekvidistantni stupci *ii*) rjeđi su, a s obzirom na relativno kratku međuravninsku udaljenost i relativno nisku energijsku barijeru, slobodni elektroni radikala mogu skakati od jednog prstena do drugog i tako duž cijelog ekvidistantnog stupca. Ovakav način slaganja rezultira uglavnom antiferomagnetskim svojstvima materijala i omogućava električnu vodljivost duž stupca.⁶ Udaljenost između prstena radikala u ekvidistantnom stupcu kraća je od zbroja vdW-radijusa atoma ugljika, ali je duža od udaljenosti između prstena u dimeru radikala. Ipak, novija istraživanja pokazala su da se HOMO-orbitala u ovakvom tipu slaganja zapravo proteže kroz cijeli ekvidistantni stupac radikala i ima karakter spomenute *palačinka-veze*, odnosno dijelomični kovalentni karakter.¹⁵



Slika 6. Primjeri načina slaganja semikinonskih radikala; (a) dimeri radikal-aniona tetraklorsemikinona ($\text{Cl}_4\text{Q}^{\bullet-}$) u jednom polimorfu soli sa *N*-metilpiridinijevom kationom (lijevo) i ekvidistantni stupac radikal-aniona $\text{Cl}_4\text{Q}^{\bullet-}$ (desno) u drugom polimorfu soli¹⁵ i (b) načini slaganja radikal-aniona $\text{TCNQ}^{\bullet-}$ u trimere (lijevo) u soli TCNQ i *N,N'*-dimetil-4,4'-bipiridinijevog kationa i tetramere (desno) u soli TCNQ i 4-benzoil-*N*-metilpiridinijevog kationa u dvodimenzijske (2D) slojeve poput cigli u zidu.⁵⁸

Pored navedenih najčešćih tipova slaganja, planarni organski radikali u krutinama mogu se također slagati u trimere ili tetramere djelomično nabijenih radikala (ukupni naboj oligomera -2) (slika 6b). U tom slučaju, dva elektrona raspoređena su između tri ili četiri prstena radikala i radi se o dvo-elektronskoj multicentričnoj ($2e/mc$) *palačinka-vezi* koja se proteže duž stupca.⁵⁹ Interakcije u trimerima i tetramerima, iako s istim osnovnim singletnim stanjem, slabije su od interakcija u dimerima. Molčanov i suradnici proučavali su niz soli radikal-aniona TCNQ⁻ u kojima su prisutne *palačinka-veze* unutar oligomera. Potvrdili su karakteristike poluvodiča kod 2D-slojeva dimera, trimera ili tetramera radikal-aniona, blisko složenih u slojeve poput cigli u zidu. Specifičan raspored oligomera u kristalnoj strukturi i blisko pakiranje zaslužni su za zanimljiva svojstva kristala poput električne vodljivosti i magnetskog uređenja u ravnini 2D-slojeva.⁵⁸

Snažna asocijacija planarnih organskih radikala u obliku *palačinka-veze* događa se i između neutralnih i između nabijenih radikala, radikal-aniona i radikal-kationa. Naravno, oblik i geometrija prstena te elektronska struktura utječu na ostvarivanje *palačinka-veze*. Istraživanja snažnih π -interakcija do sada su uglavnom bila teorijska, ali sve je više eksperimentalnih potvrda *palačinka-veze* koje dopunjavaju teorijske pretpostavke.⁵⁵ Jedan od prototipova istraživanih sustava radikala povezanih *palačinka-vezom* je fenalenil, neutralni radikal sa jednim nesparenim π -elektronom delokaliziranim preko šest od 13 π -centara. Derivati fenalenila tvore stabilne dimere povezane π -interakcijama koji predstavljaju ključan sinton u strukturama kristala organskih visoko vodljivih materijala koji pokazuju zanimljiva magnetska i optička svojstva povezana s diradikaloidnim singletnim osnovnim stanjem te niskim singlet-singlet i singlet-triplet pobuđivanjem. U takvim dimerima *palačinka-veza* je u obliku dvoelektronske 12-centrične veze ($2e/12c$).⁵⁶ Još jedan od najistraženijih sustava u kojima je prisutna *palačinka-veza* i ujedno sustav u kojem je zabilježena najkraća takva veza od 2,801 Å je dimer radikal-aniona tetracijanoetilen (TCNE⁻). Prva računalna analiza *palačinka-veze* provedena je upravo na dimeru TCNE. Pokazano je da se radi o dvoelektronskoj četverocentričnoj vezi, a kovalentni karakter potvrđen je prisutstvom dviju veznih kritičnih točkaka između radikala i izmjerenom energijom interakcije od $-14 \text{ kcal mol}^{-1}$.⁶⁰ Najpoznatiji primjer dimera radikal-kationa i donora u sustavima s prijenosom naboja je dimer tetratiafulvalena (TTF⁺). Radikal-kation TTF⁺ tvori stabilne dimere u krutom stanju i stabilne kristale visoko vodljivih soli poput soli s tetracijanokinodimetanskim radikal-anionom.^{55,61} Na slici 7 prikazani su spomenuti najpoznatiji primjeri *palačinka-veza*.



Slika 7. Dimeri triju skupina radikala: (a) neutralni radikal 2,5,8-(tBu)3-fenalenila tvori dimere povezane *palačinka-vezom*, (b) radikal-kation $\text{TTF}^{+\bullet}$ tvori π -dimere i (c) radikal-anion, $\text{TCNE}^{\bullet-}$ može tvoriti σ -vezane dimere, posmaknuti π -dimer, ili blisko vezani π -dimer.⁵⁵

Soli semikinonskih radikal-aniona kao skupina zanimljivih spojeva za proučavanje π -interakcija i *palačinka-veze* do sada su najslabije istraženi. Spomenuta istraživanja Molčanova i suradnika u novije vrijeme upotpunjena su određivanjem elektronske gustoće difrakcijom rentgenskih zraka na monokristalu što omogućuje detaljnu analizu međumolekulskih interakcija u kristalu pa tako i potvrdu karaktera *palačinka-veze*. Prvo takvo eksperimentalno istraživanje provedeno je na kristalima soli tetraklorsemikinonskog radikal-aniona (Cl_4Q^-) i *N*-metilpiridinijskoga kationa. Proučavana su dva polimorfa sustava. Analizom utočnjene gustoće naboja u strukturi jednog polimorfa, potvrđen je kovalentni karakter interakcije između radikala Cl_4Q^- . Unutar dimera pronađeno je sedam kritičnih točaka veze (3,-1) maksimalne elektronske gustoće $0,095 e \text{ \AA}^{-3}$ te dvije kritične točke kaveza. U slučaju drugog polimorfa, maksimalna elektronska gustoća duž ekvidistantnog stupca radikala iznosi $0,05 e \text{ \AA}^{-3}$. Pronađene su četiri kritične točke (3,-1). Uz to, kvantno-kemijskim računom pokazano je da se orbitala HOMO u oba polimorfa proteže između prstena radikala što pokazuje da se i u slučaju ekvidistantnog stupca radikala radi od *palačinka-vezi*. Negativni naboj delokaliziran je po cijelom prstenu

semikinonskog radikala. Potvrđeno je da atomi klora na okosnici radikala imaju važnu ulogu u stabilizaciji zbog induktivnog utjecaja.¹⁵ Navedeni primjeri potiču na daljnje istraživanje ovih interakcija, njihove prirode i mogućnosti ugađanja kristalizacije s ciljem pripreve materijala željene strukture.

2.2. π -Interakcije u funkcionalnim materijalima

Organski radikali kemijske su vrste s neparenim elektronom koji se nalazi u orbitali HOMO zbog čega su vrlo reaktivni i lako se uključuju u kemijske reakcije. Struktura organskih radikala može se modificirati i stabilizirati dodavanjem raznih velikih supstituenata te tako smanjiti njihovu reaktivnost. Poigravanjem s elektronskom gustoćom i pojačavanjem delokalizacije nesparenog elektrona preko cijelog kostura molekule također se može stabilizirati radikal.⁶²

Slaganje planarnih organskih radikala već duže vrijeme uključeno je u dizajn organskih (polu)vodiča i magnetskih materijala.⁶³ Prisutnost slobodnog elektrona i sparivanje istih u novoj orbitali ključna je prednost sustava zaslužna za jačinu interakcije i svojstva sustava. Dizajn novih organskih (polu)vodiča usmjeren je uglavnom k snižavanju energijskog rascijepa HOMO–LUMO koji određuje svojstva sustava poput električne vodljivosti, no postoje i ostali jednako važni faktori kao što je priroda samog radikala, odnosno njegova elektronska struktura. U dosadašnjim istraživanjima koja se odnose na spomenute semikinone, tetratiafulvalene i tetraselenafulvale je pokazano da se na elektronsku strukturu radikala i raspodjelu elektrona u molekuli može utjecati uvođenjem elektron-odvlačećih ili elektron-donirajućih supstituenata.^{47,78} U skladu s dosadašnjim spoznajama, supstituenti koji potiču delokalizaciju elektrona u molekuli i stabiliziraju radikal također djeluju i na povećanje energijskog rascijepa HOMO-LUMO snižavanjem energije LUMO-orbitale.

Električna vodljivost sustava zahtjeva mogućnost skoka elektrona s jednog radikala na drugi duž stupca radikala. Stoga idealni sustav radikala predstavlja kontinuirani stupac s dovoljno kratkim udaljenostima između prstena kako bi elektron mogao prelaziti s jednog radikala na drugi. Takvo svojstvo omogućeno je duž stupca ekvidistantnih radikala s udaljenostima između prstena manjom od 3,3 Å. Elektronska struktura ovakvog stupca radikala u skladu je s strukturom 1D poluvodiča s energijskom barijerom za skok elektrona uglavnom manjom od 1 eV. Uspoređujući neutralne i ionske radikale i njihove stupce, neutralni radikali pokazali su se kao bolji (polu)vodiči. Izmjerene vodljivosti sustava ionskih radikala su uglavnom manje od 10^{-6} S cm⁻¹ dok stupci neutralnih radikala pokazuju vodljivosti do 10^{-1} S cm⁻¹.¹² Također,

organski radikali, iako češće ionski, preferiraju slaganje u dimere upravo zbog sparivanja elektrona i stvaranja snažne *palačinka-veze*. Ovakvi sustavi su dijamagnetski i izolatori pa nisu poželjni u dizajnu funkcionalnih materijala. Dizajn organskih poluvodiča najčešće je usmjeren na sustave s prijenosom naboja te na neutralne radikale.¹⁰ Međutim, dimeri radikala povezanih *palačinka-vezom* odličan su teren za istraživanje neobično jake i specifične međumolekulske interakcije. Takvo istraživanje fundamentalne je prirode jer pomiče granice definicije kemijske veze s obzirom da *palačinka-veze* imaju znatan kovalentni karakter.

Cilj dizajna poluvodiča temeljenih na organskim radikalima je smanjiti udaljenost između prstena radikala te tako omogućiti prijenos elektrona i stabilizirati ekvidistantne stupce radikala. Uz to bi trebalo izbjeći formiranje dimera i sparivanje spinova. Stabilizacija antiferomagnetskih stupaca ekvidistantnih radikala ovisi o međumolekulskim silama i steričkim utjecajima u kristalnoj strukturi. Svojstva radikala mogu se ugađati ugrađivanjem odgovarajućih supstituenata.⁶² Nadalje, sterički utjecaj kationa utječe na udaljenost između prstena radikala pa tako i na energijsku barijeru i izmjenu elektrona. U kristalnom inženjerstvu poluvodiča građenih od organskih radikala umjesto malih sferičnih alkalijskih kationa, odabiru se veći, planarniji organski heteroaromatski kationi koji su veličinom i oblikom slični semikinonima. Do sada su stabilni kristali dobiveni samo s takvim kationima.¹⁰ Stoga je potrebno detaljno istražiti veliki broj različitih sustava organskih radikala kako bi se otkrili uvjeti koji stabiliziraju ekvidistantne stupce i preferentno potiču njihovo stvaranje. Iako je povezivanje radikala u izolirane oligomere nepoželjno za dizajn novih vodljivih materijala, termodinamički je stabilnije i često je očekivano. Prethodno spomenuto istraživanje oligomera, dimera, trimera i tetramera povezanih *palačinka-vezom*, predlaže nove strategije dizajna organskih vodiča koje bi doprinijele slaganju radikala u 2D-slojeve blisko vezanih oligomera čije pakiranje omogućuje prijenos naboja.⁵⁸

2.3. Rentgenska difrakcija pri ekstremnim uvjetima

U znanosti uvjeti izvođenja eksperimenata koji se razlikuju od atmosferskih uvjeta [1 bar, 20° C (293 K)] pri kojima živimo svakoga dana, smatraju se ekstremnim uvjetima. Razvoj znanosti i tehnologije omogućio je proučavanje materijala pri različitim uvjetima. Kako bismo u potpunosti ispitali molekulske materijale i njihova svojstva u čvrstom stanju potrebno je odrediti njihovu kristalnu strukturu dok su podvrgnuti uvjetima različitima od atmosferskih. Usavršavanje opreme za izvođenje difrakcijskih eksperimenata, poput sustava za hlađenje i

zagrijavanje uzorka, ćelija za snimanje pri visokom tlaku, detektora, goniometara te razvoj sinkrotronskih i neutronske izvora zračenja, doprinijelo je razvoju novih metoda istraživanja kristala.⁶⁴⁻⁶⁷ Danas je moguće prikupljati difrakcijske podatke s različitim valnim duljinama zračenja i dizajnirati eksperiment prema onome što se želi pratiti u strukturi, primjerice promjene na kristalima ovisne o temperaturi ili (visokom) tlaku.

Promjenom temperature prikupljanja difrakcijskih podataka može se pratiti stabilnost kristala i uočiti temperaturno ovisne fazne promjene. Snižavanjem temperature smanjuju se atomske vibracije, tako da se dobivaju precizniji strukturni podaci. Također pri nižim temperaturama moguće je kristalizirati i analizirati sustave koji su pri atmosferskim uvjetima u tekućem ili plinovitom stanju ili nestabilni.^{65,68} Mjerenja pri visokom tlaku, pored strukturnih promjena poput faznog prijelaza, konformacijskih transformacija, polimerizacije i promjene svojstava uzorka, mogu potaknuti i kemijsku reakciju u kristalu.⁶⁵ Obje metode koriste se i za izučavanje međumolekulskih interakcija i utjecaja temperature i tlaka na povezivanje molekula u kristalu.⁶⁹ S obzirom na moguće informacije o materijalima koje daju, navedene metode smatraju se moćnima i važnima u svim poljima istraživanja tvari u čvrstom stanju (u kemiji, supramolekularnoj kemiji, fizici, astrofizici, geologiji, itd).⁶⁵ Uz sve navedeno, metode renege difrakcije pri ekstremnim uvjetima idealne su za proučavanje prirode π -interakcija i *palačinka-veze* u kristalima organskih radikala.

2.3.1. Rentgenska difrakcija pri visokom tlaku

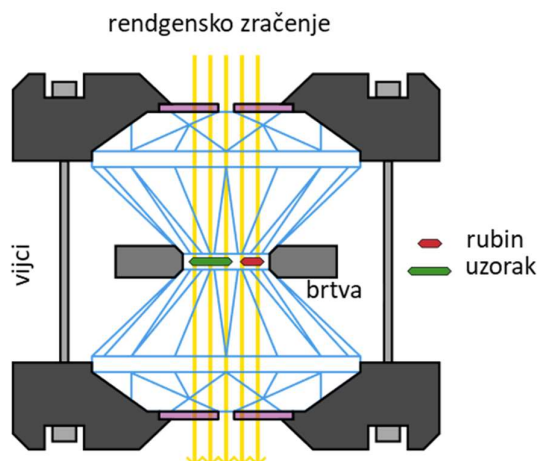
Visokim tlakom može se utjecati na međuatomske udaljenosti što može dovesti do strukturnih i elektronskih faznih promjena čak i kod najjednostavnijih kemijskih sustava. Takve promjene mogu pretvoriti izolatore u supravodljive metale, plinove u obojene kristale s neobičnim međumolekulskim vezama ili alkalijske metale u prozirne izolatore. Također, visoki tlak može stabilizirati makromolekule i strukture proteina.^{70,71} Što je veći tlak tijekom eksperimenta, postižu se veće strukturne promjene u kristalu. Moćni utjecaj tlaka na promjene u kristalima dugo je bio podcijenjen, no posljednjih tridesetak godina sve se više koristi i to ponajviše zahvaljujući razvoju kristalografije.⁷² Za snimanje rentgenske difrakcije na monokristalu pri visokom tlaku koristi se dijamantna ćelija (engl. *diamond anvil cell*, DAC), koju su 1958. godine razvili Jamieson i Weir i njihovi suradnici,^{65,73,74} kada su i izveli prvi eksperiment. Petnaestak godina kasnije započelo je i komercijalno korištenje dijamantne ćelije i razvoj difrakcijskih tehnika pri visokom tlaku. Razvoj ćelije i korištenje sinkrotronskog zračenja

omogućilo je snimanje uzoraka pri jako visokim tlakovima do 400 GPa^{75,76} i istraživanje kompleksnijih materijala u geološke i tehnološke svrhe. Ova moćna metoda razvija se i dalje, doprinoseći otkrićima novih materijala.⁷²

Najčešće korištena dijamantna ćelija za snimanje jediničnih kristala pri visokom tlaku je ćelija Merrill-Bassett (slika 8).⁷⁷ Sastoji se od dva dijamanta koja služe za tlačenje uzorka, metalnih nosača dijamanta i brtve (tanka metalna pločica) s izbušenom rupicom za uzorak (slika 9).⁷⁸ Dijamanti se zbog svoje iznimne tvrdoće koriste kao materijali pogodni za tlačenje uzorka. Osim toga, prednosti dijamanta su slaba apsorpcija rentgenskog zračenja kratke valne duljine (linearni apsorpcijski koeficijent $\mu_{\text{dijamant}}(\text{MoK}\alpha) = 0,202 \text{ mm}^{-1}$), odlična propusnost vidljivog zračenja te dobra propusnost zračenja UV- i IR-valnih duljina.⁷²



Slika 8. Merrill-Bassettova dijamantna ćelija (lijevo) i dijamantna ćelija s plinskom membranom i berilijevim pločama (desno).⁶⁵



Slika 9. Shematski prikaz dijamentne ćelije.⁷²

Dijamante drže berilijski diskovi koji su pričvršćeni na čelične nosače sa stožastim otvorima na sredini kroz koje se vide dijamanti i propušta rentgensko zračenje tijekom eksperimenta. Čelični nosači u kojima su pričvršćeni dijamanti su odvojivi, a spajaju se vijcima. Brtva se smješta između dijamanata, a uzorak u rupicu na brtvi u koju se dodaje i medij za hidrostatski tlak. Promjer rupe na brtvi može biti 50–200 μm .⁶⁵ Metalna brtva ima višestruku ulogu jer omogućava snimanje jediničnih kristala kao i korištenje hidrostatskog medija kako bi se postigli veći hidrostatski tlakovi i osigurala bolja difrakcija uzorka, te štiti i daje potporu vrhovima dijamanata kako bi se postigli veći tlakovi u ćeliji.⁷² Brtva može biti od željeza, volframa ili nekakve čvrste metalne legure.⁶⁵ Kada je ćelija zatvorena, brtva s uzorkom nalazi se između dva dijamanta, kao što je prikazano na slici 9. Kao mediji za hidrostatski tlak koriste se smjese alkohola ili smjese alkohola i vode, a mogu se koristiti i kristalni plinovi, argon, neon ili helij, koji se unose u ćeliju pod visokim tlakom ili ohlađeni kao tekućina. Smjese alkohola i vode su kvazi-hidrostatski mediji i omogućavaju prikupljanje podataka pri tlaku 10–16 GPa, dok plinovi omogućavaju prikupljanje podataka do 50 GPa.⁷² Odabir medija je važan; ovisi o tlaku kojeg se želi postići u ćeliji i o tlaku pri kojem medij kristalizira te o topljivosti uzorka koji se u njemu mjeri. Metalni nosači dijamanata zatežu se vijcima čime se učvršćuje aparatura, pritišće brtva i postiže tlak u ćeliji. Tlak koji se može postići u ćeliji ovisi o dimenzijama brtve i promjeru odrezanih vrhova dijamanata. Difrakcijska mjerenja provode se puštanjem snopa rengenskog

zračenja kroz otvore na ćeliji tako da prolaze kroz dijamante između kojih je uzorak. Kada se želi postići veći tlak unutar ćelije, vijci se dodatno zategnu i ponovi se snimanje.^{65,72}

Tijekom prikupljanja difrakcijskih podataka u dijamantnoj ćeliji pod tlakom, između svakog povećanja tlaka i ponovnog snimanja važno je izmjeriti tlak. Tlak uzorka nije moguće odrediti izravno iz sile primijenjene zatezanjem vijaka i poprečnog presjeka rupe u brtvi zbog utjecaja trenja i elastičnih deformacija.⁷² Do danas je razvijeno nekoliko tehnika kojima je moguće točnije izmeriti tlak u ćeliji, a koriste se ovisno o detektoru, eksperimentu, sustavima koji se proučavaju i dostupnoj aparaturi. Metoda mjerila fiksne točke (engl. *fixed-point scale*) koristi poznate vrijednosti tlaka za točku smrzavanja i točke faznog prijelaza u čvrstom stanju za neki od standarda (dekan, kloroform, heksan, etanol, silicij, cinkov(II) selenid, cinkov(II) sulfid, galijev(III) fosfid i natrijev klorid). Metoda unutarnjeg difrakcijskog standarda (engl. *internal diffraction standard*) određuje tlak prema poznatoj jednadžbi stanja prikupljanjem difrakcijskih podataka jediničnog kristala standarda ili standarda u prahu tijekom prikupljanja difrakcijskih podataka za analizirani uzorak. Ova metoda prikladna je za difraktometre s dvodimenzijskim detektorom. Standardi koji se koriste za ovu metodu su rubin, natrijev klorid, cezijev klorid, kalcijev fluorid, ili kvarc (silicijev(IV) oksid) te magnezijev oksid. Također, za mjerenja pri visokim temperaturama kao standardi koriste se praškasti uzorci metala zlata, platine, paladija ili aluminijska. Metoda koja je olakšala korak baždarenja tlaka jest fluorescencijska tehnika (engl. *fluorescence technique*) mjerenja batokromnog $R_{1,2}$ -dubletnog pomaka kristala rubina. Mali kristal rubina stavlja se zajedno s uzorkom u rupu na brtvi te se spektroskopski mjeri promjena karakteristične fluorescencije pod utjecajem tlaka. Mjerenje fluorescencije rubina provodi se brzo, korištenjem klasičnog Ramanovog spektrometra ili sličnih malih spektrometara dizajniranih za baždarenje tlaka. Za eksperimente pri višim temperaturama koristi se standard $SrB_4O_7:Sm^{2+}$ na čiji batokromni pomak nije toliko osjetljiv na temperaturu mjerenja. Kalibraciju tlaka moguće je provoditi i pomoću infracrvenih mjerača tlaka (engl. *infrared pressure gauges*). Kao mjerači tlaka u ovoj metodi koriste se otopine nitratnih i nitritnih iona (ca. 3%) u natrijevom bromidu.⁶⁵

Zbog konstrukcije dijamantne ćelije i nepotpunog seta podataka koje je zbog toga moguće prikupiti, rješavanje kristalnih struktura zahtjeva dodatnu obradu ukupnih podataka u usporedbi s rješavanjem struktura pri atmosferskom tlaku. Kristal je "zarobljen" u dijamantnoj ćeliji i moguće ga je vidjeti samo kroz otvore (prozore) ćelije te stoga nije moguće snimiti sve reflekske. Također, pri početku rješavanja strukture intenziteti refleksa kristala unutar dijamantne ćelije

moraju se korigirati za efekte Lorentzove polarizacije, apsorpciju otvora dijamantne ćelije, apsorpciju kristala i zasjenjenje uzorka kristala zbog brtve. Potpunost podataka prilikom difrakcije pri visokom tlaku ovisi o simetriji kristala i Laueovoj grupi, njegovoj orijentaciji u ćeliji te veličini prozora dijamantne ćelije kroz koje se propušta rentgensko zračenje. Za rješavanje struktura mogu se koristiti standardne metode, Pattersonova metoda kao i direktne metode.⁶⁵

2.4. Određivanje elektronske strukture spojeva rentgenskom difrakcijom

Difrakcija rentgenskih zraka u jediničnom kristalu veoma je pouzdana metoda i jedna od najboljih za karakterizaciju kristalne tvari. Tom metodom pretpostavljamo kristalnu strukturu i položaje atoma i procjenjujemo međuatomske interakcije. Da bi se zaista dobili podaci o elektronskoj gustoći oko atoma prilikom ostvarivanja kemijske veze ili pod utjecajem međumolekulskih sila, potrebno je dublje pogledati u kristal. Zbog toga se danas često koristi i još uvijek usavršava metoda rentgenske difrakcije pri visokoj rezoluciji, odnosno određivanje elektronske gustoće rentgenskom difrakcijom, koja daje uvid u elektronsku strukturu na subatomske razini. Određivanje elektronske gustoće rentgenskom difrakcijom spada u područje kvantne kristalografije. Navedena metoda omogućava istraživanje raspodjele elektronske gustoće u molekuli, kovalentne kemijske veze, nevezne elektronske gustoće oko atoma, prijenosa naboja u kristalu, specifične vrste veze poput multicentrične veze itd. Kako bi se elektronska gustoća mogla što bolje utočniti, za ovu metodu nužno je prikupiti difrakcijske podatke pri rezoluciji od minimalno 0,5 Å.^{16,79–81} Podaci visoke rezolucije važni su jer omogućavaju preciznije određivanje položaja jezgre atoma i parametara atomskih pomaka koji ovise o elektronima unutarne ljuske.⁷⁹ Za razliku od klasičnog utočnjavanja kristalne strukture, kada se atomi aproksimiraju kao kuglice, ovdje se atome tretira kao nizove multipola te tako modelira njihovo odstupanje od sferičnosti koje je posljedica interakcije među atomima. Multipolarnim utočnjavanjem dolazimo do elektronske strukture kristala, a topološka analiza dobivenih rezultata omogućava bolje razumijevanje međuatomskih i međumolekulskih interakcija.^{16,80,81} Pored visoke rezolucije kvantna kristalografija zahtjeva „savršen jedinični kristal“ bez nereda u strukturi i koji nije srašten, a da bi se smanjile termičke vibracije atoma, difrakcijski podaci moraju se prikupljati pri temperaturi od najviše 100 K. U sljedećim poglavljima opisana su načela rješavanja i utočnjavanja elektronske gustoće kao i interpretacija elektronske strukture i interakcija između atoma.

2.4.1. Model neovisnog atoma – sferno utočnjavanje kristalne strukture

Rengenska difrakcija u jediničnom kristalu temelji se na usporedbi računatih strukturnih faktora atoma (jednadžba 1) i opaženih strukturnih faktora atoma dobivenih iz intenziteta i prostornog rasporeda difraktiranih zraka:

$$F_{\text{calc}}(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{N_{\text{at}}} f_j(\vec{H}) T_j(\vec{H}) \exp(2i\pi\vec{H} \cdot \vec{r}_j). \quad (1)$$

Za atom j $f_j(\vec{H})$ predstavlja atomski faktor raspršenja, \vec{H} je vektor raspršenja, $T_j(\vec{H})$ je Debye-Wallerov faktor koji ovisi o parametrima temperaturnog pomaka atoma, a \vec{r}_j je radij-vektor frakcijskih koordinata atoma.⁷⁹

S obzirom na nekoliko nedostataka metode (izostanak informacije o fazi, eksperimentalne pogreške i konačnog broja opaženih refleksa) računati strukturni faktori utočnjavaju se metodom najmanjih kvadrata prema opaženim strukturnim faktorima kako bi se dobio što bolji model strukture. Elektronska gustoća dobiva se iz atomskih faktora raspršenja Fouriereovom transformacijom. Da bi kristalna struktura bila zadovoljavajuća, razlika između računatih i opaženih strukturnih faktora mora biti minimalna (faktor neslaganja R idealno 2–5%). Model neovisnog atoma ili sferni model atoma (engl. *Independent Atom Model, IAM*) je najčešće korišten model prilikom određivanja kristalne strukture iz podataka dobivenih difrakcijom rentgenskih zraka u jediničnom kristalu. Difrakcijski podaci uglavnom se prikupljaju do rezolucije od 0,7–0,8 Å s kojima se dovoljno precizno mogu odrediti položaji atoma u kristalu. Atomi se ovim modelom utočnjavaju kao kuglice jer se njihova elektronska gustoća opisuje kao slaganje sferičnih gustoća. Položaji maksimuma elektronske gustoće (engl. *electron density distribution, EDD*) unutar jedinične ćelije interpretiraju se kao položaji jezgara atoma u molekuli. Prilikom utočnjavanja, moguće je mijenjati 9 parametara po atomu kako bi se smanjila razlika strukturnih faktora: tri parametra položaja atoma (x , y , i z) i šest parametara koji definiraju elipsoid pomaka (U_{ij}) za atome koji nisu atomi vodika. Navedeni parametri opisuju sferni oblik atoma (slika 10). Kemijske veze između atoma i položaji nevezanih elektronskih parova nisu direktno vidljivi iz rezultata ovakvog utočnjavanja. Veze između atoma pretpostavljaju se na temelju udaljenosti između maksimuma elektronske gustoće. Kemijskom intuicijom i pomoću specijaliziranih programa za utočnjavanje i vizualizaciju, procjenjuje se vjerodostojnost modela i utočnjene strukture.^{17,79,81}

2.4.2. Multipolarni model atoma – multipolarno utočnjavanje kristalne strukture

Iako se modelom neovisnog atoma dovoljno dobro mogu opisati položaji atoma i molekula u kristalu, sferni prikaz elektronske gustoće nije realan jer se elektronska gustoća oko atoma deformira zbog interakcija sa susjednim atomima, odnosno zbog sudjelovanja atoma u kemijskoj vezi. Stvarni prikaz elektronske gustoće odstupa od sferičnog. Krajem 70-ih godina prošlog stoljeća Niels Hansen i Philip Coppens su razvili multipolarni model atoma.^{82,83} Ovaj model nadovezuje se na sferni, a kao ulazne podatke koristi sferno utočnjenju kristalnu strukturu. Model razdjeljuje atomsku elektronsku gustoću $\rho(\mathbf{r})$ u tri komponente: sfernu gustoću unutrašnjih elektrona $\rho_c(\mathbf{r})$, sfernu gustoću valentnih elektrona $\rho_v(\kappa\mathbf{r})$ i nesfernu gustoću valentnih elektrona $\rho_d(\kappa'\mathbf{r})$ (jednadžba 2):

$$\rho_{\text{atom}}(\mathbf{r}) = \rho_c(\mathbf{r}) + P_v \kappa^3 \rho_v(\kappa\mathbf{r}) + \rho_d(\kappa'\mathbf{r}), \quad (2)$$

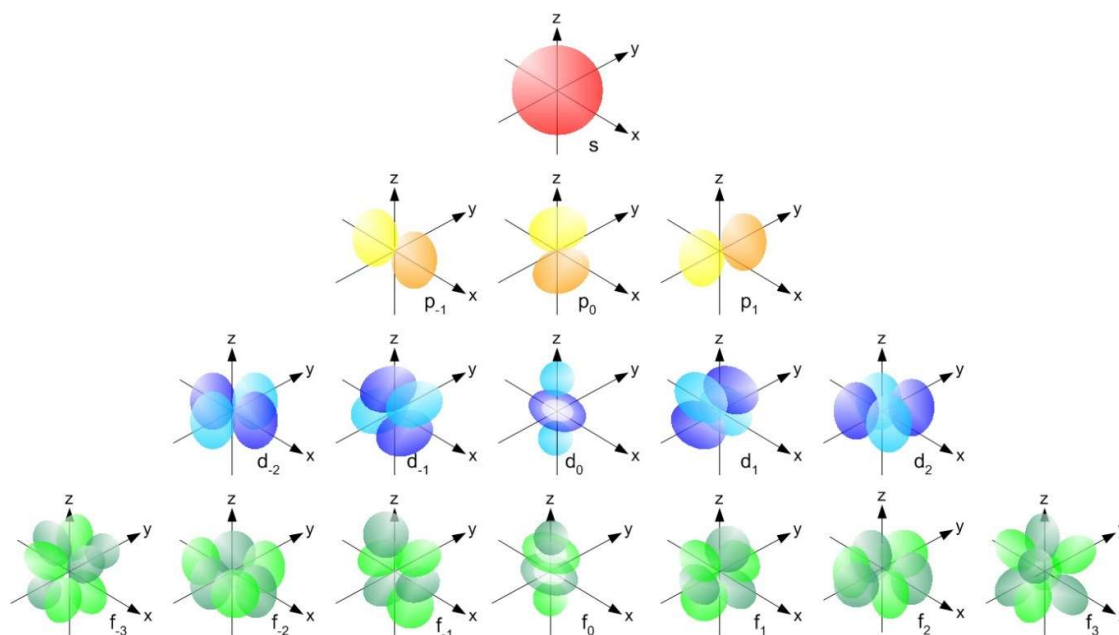
gdje κ i κ' predstavljaju radijalne parametre koji opisuju ekspanziju ili kontrakciju sferne i nesferne gustoće valentnih elektrona, a P_v je populacija valentne ljuske.^{16,17}

Vrijednosti $\rho_c(\mathbf{r})$ i $\rho_v(\kappa\mathbf{r})$ izračunate su iz Hartree-Fockovih (HF) ili relativističkih HF atomskih valnih funkcija te su dostupne u literaturi.¹⁷ $\rho_c(\mathbf{r})$ sferno je uprosječena elektronska gustoća izračunata pomoću teorijskih valnih funkcija osnovnog stanja elektronske konfiguracije za nepromijenjeni izolirani atom. Unutarnji elektroni uglavnom ne sudjeluju u međuatomskim vezama pa se, prema Hansenovom i Coppensovom modelu, utočnjavaju sferno s nepromjenivim brojem elektrona. Funkcija $\rho_v(\kappa\mathbf{r})$ sferno je uprosječena, kao i $\rho_c(\mathbf{r})$, iz odgovarajućih valentnih orbitala atomske valne funkcije, te ovisi o parametru κ koji opisuje ekspanziju ($\kappa < 1$) ili kontrakciju ($\kappa > 1$) valentne ljuske bliže jezgri.⁷⁹

Nesferna gustoća valentnih elektrona $\rho_d(\kappa'\mathbf{r})$ opisuje se sfernim harmonicima (multipolima) koji puno bolje opisuju raspodjelu elektronske gustoće oko atoma prema sljedećoj jednadžbi:

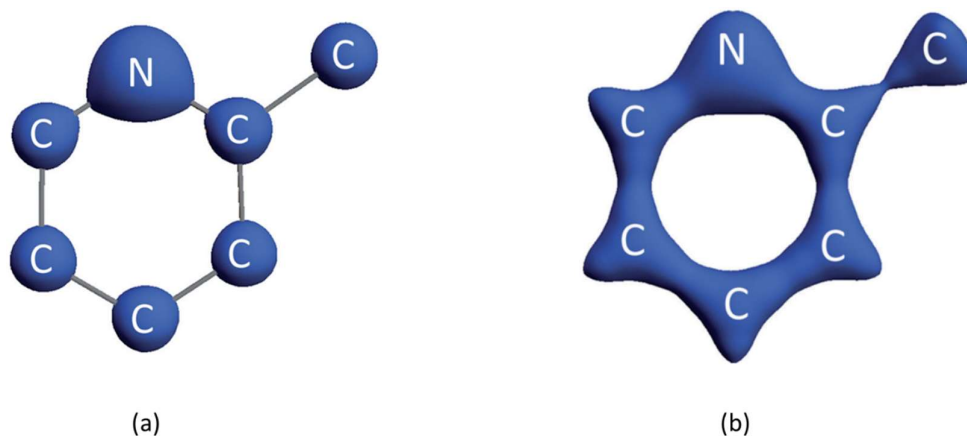
$$\rho_d(\kappa'\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \kappa'^3 R_l(\kappa'\mathbf{r}) \sum_{m=0}^l P_{lm} y_{lm\pm}(\theta, \varphi), \quad (3)$$

gdje su P_{lm} populacije multipola, $R_l(\kappa'\mathbf{r})$ radijalne funkcije gustoće (po Slateru), a $y_{lm\pm}(\theta, \varphi)$ sferni harmonici (indeksi l i m kutni su i azimutni brojevi funkcija sfernih harmonika). Parametar κ' opisuje promjenu nesferne gustoće elektrona na jednak način kao parametar κ .¹⁷



Slika 10. Prikaz sfernih harmonika. Prvi red ($l = 0$) predstavlja monopol, drugi ($l = 1$) dipole, treći ($l = 2$) kvadrupole i četvrti ($l = 3$) oktupole.⁸⁴

Atomi vodika utočnjavaju se kao dipoli, odnosno opisuju dipolnim funkcijama ($l = 1$). Atomi elemenata druge periode utočnjavaju se kao oktupoli ($l = 3$) dok se atomi elemenata d -bloka i ostali teži atomi utočnjavaju kao heksadekapoli ($l = 4$) (slika 10).¹⁶ Populacija valentne ljuske, P_v te parametri κ i κ' optimiziraju se metodom najmanjih kvadrata prema izmjerenim strukturnim faktorima. Multipolarnim modelom ukupno se utočnjava 36 parametara gustoće naboja za atome koji nisu vodici, računajući gore navedenih 9 parametara za model neovisnog atoma. Na slici 11 prikazana je usporedba rezultata modela neovisnog atoma i multipolarnog modela utočnjavanja prikazom izopovršine elektronske gustoće $\rho(\mathbf{r})$ koordiniranog pikolinskog prstena u oba slučaja utočnjavanja.^{17,81}



Slika 11. Izopovršina elektronske gustoće $\rho(r)$ koordiniranog pikolinskog prstena (a) modeliranog modelom neovisnog atoma (IAM) i (b) modeliranog multipolarnim modelom (MM).¹⁷

Prema svemu navedenom, utočnjavanje elektronske gustoće pomoću funkcija sfernih harmonika predstavlja jedan od najvrijednijih alata u supramolekularnoj kemiji i kristalnom inženjerstvu. Budući da su za multipolarno utočnjavanje potrebni difrakcijski podaci visoke kvalitete, njihovo prikupljanje zahtjeva kvalitetni kristal koji difraktira pri visokoj rezoluciji (minimalno 0,5 Å) i specifične uvjete prikupljanja podataka (niska temperatura 30–100 K i atmosferski tlak). Eksperimentalno određivanje elektronske gustoće je stoga izazovno i nije uvijek izvedivo za sve kristale. Kada nije moguće prikupiti dovoljno kvalitetne difrakcijske podatke, za određivanje elektronske gustoće naboja može se koristiti i metoda prenošenja multipola (engl. *transferable aspherical atom model*, TAAM).^{85,86} Metoda TAAM modelira elektronsku gustoću atoma koristeći baze podataka s informacijama o prosječnim vrijednostima multipola i κ -parametara za atome sa sličnom okolinom. Oslanja se na princip da se atomi sa sličnom okolinom ponašaju slično te je raspodjela elektronske gustoće oko atoma posljedično slična.^{85,86} Postoji nekoliko baza podataka koje se koriste za utočnjavanje metodom TAAM čiji su podaci izračunati kvantno-kemijskim računom ili usrednjeni iz skupa eksperimentalnih podataka.^{87,88,89} Ipak, za potpuno opisivanje kemijske veze, međumolekulskih interakcija i ostalih detalja kristalne strukture, multipolarno utočnjavanje daje najpouzdaniju informaciju.

2.4.3. Kvaliteta utočnjelog modela i interpretacija rezultata

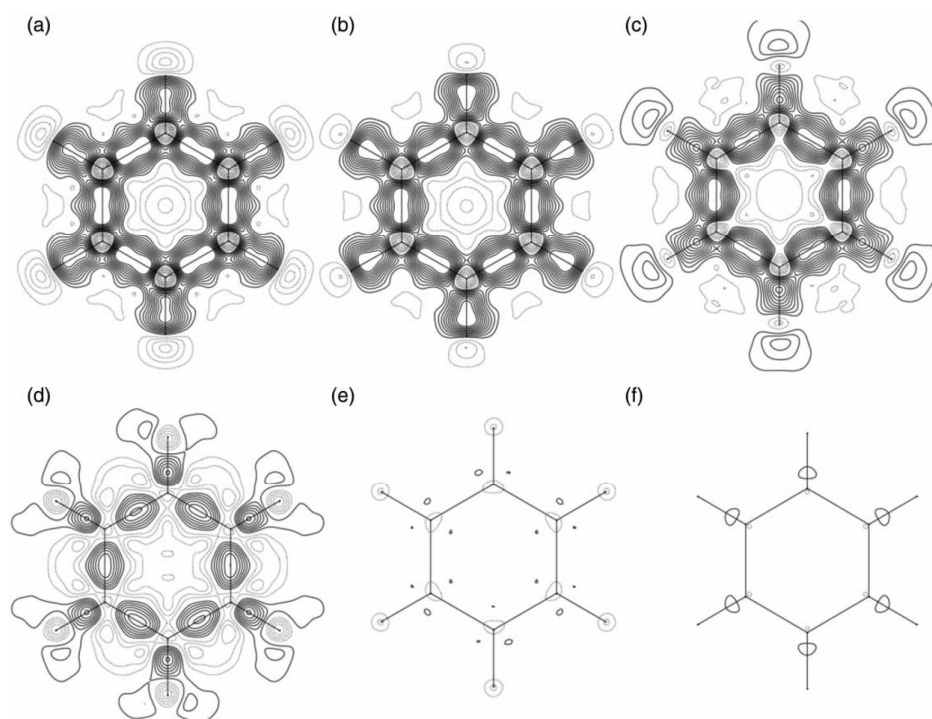
Tijekom multipolarnog utočnjavanja potrebno je provjeravati elektronsku gustoću na nekoliko načina kako bi se procijenilo o kvaliteti modela.

Rezidualna gustoća predstavlja razliku između računate i opažene elektronske gustoće. Rezidualna gustoća naboja računa se prema jednadžbi 4:

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

Parametri F_{calcd} i φ_{calcd} predstavljaju računati strukturni faktor i fazu za svaki refleks hkl , a F_{obs} je opaženi strukturni faktor. Elektronska gustoća je dobro utočnjena kada je razlika ($F_{\text{obs}} - F_{\text{calc}}$) minimizirana. Raspodjela rezidualne gustoće trebala bi biti sasvim nasumična bez izraženih maksimuma.¹⁷

Pierro Machi u svom preglednom članku detaljno opisuje eksperimentalno i teorijsko multipolarno utočnjavanje te na primjeru utočnjavanja kristalne strukture molekule benzena pokazuje razliku u modelima utočnjavanja (slika 12).¹⁶ Na slici se može primijetiti postupno smanjenje značajki rezidualne gustoće kao i faktora neslaganja R (dano u opisu slike) s povećavanjem razine utočnjavanja (od funkcije monopola do funkcije heksadekapola).



Slika 12. Rezidualne elektronske gustoće molekule benzena dobivene iz teorijskih strukturnih faktora: (a) nakon utočnjavanja modelom IAM ($R = 0,0234$), (b) nakon monopolnog utočnjavanja za $l=0$ ($R= 0,0221$), (c) dipolnog utočnjavanja za $l = 1$ ($R = 0.0195$), (d) kvadrupolnog utočnjavanja za $l = 2$ ($R = 0.0135$), (e) oktupolnog utočnjavanja za $l = 3$ ($R = 0.0051$) i (f) nakon potpunog multipolarnog utočnjavanja i utočnjavanja parametara κ i κ' , heksadekapolnog utočnjavanja za $l = 4$ ($R = 0.0031$). Pozitivne vrijednosti rezidualne gustoće prikazane su kao pune linije, negativne vrijednosti kao točkaste. Konture predstavljaju gustoću od $0,1 e \text{ \AA}^{-3}$.¹⁶

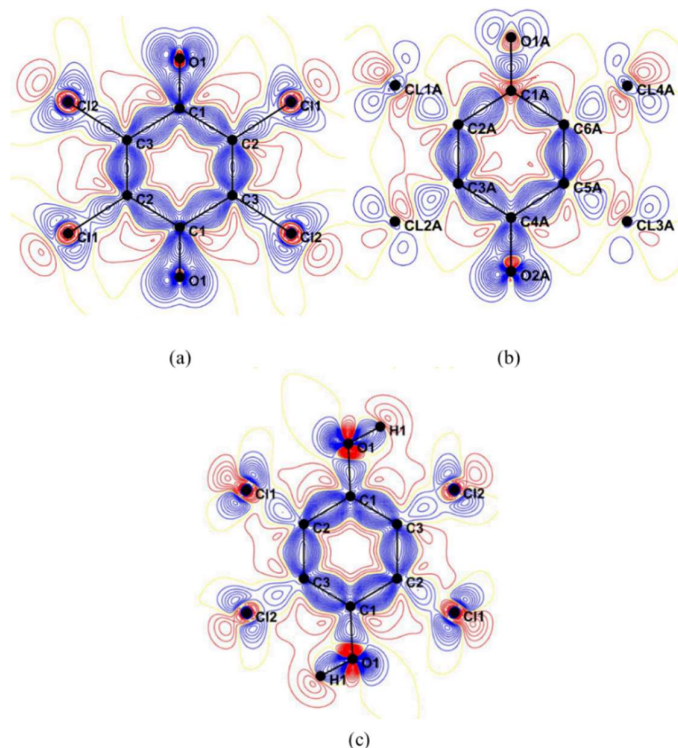
Rezidualna gustoća nakon utočnjavanja modelom IAM najizraženija je budući da model ne uzima u obzir elektronsku gustoću u vezama. U područjima molekule koja odgovaraju kemijskoj vezi visoka je pozitivna rezidualna gustoća. S druge strane, multipolarnim utočnjavanjem rezidualna se gustoća smanjuje na minimalnu i uglavnom je nasumično raspoređena (eksperimentalni šum) i kao takva pokazatelj je kvalitete modela.^{16,17}

Statička deformacijska gustoća $\Delta\rho_{\text{static}}(\mathbf{r})$ (jednadžba 5) predstavlja razliku termalno uprosiječene gustoće multipolarnog modela $\rho_{\text{MM}}(\mathbf{r})$ i sferne gustoće prema modelu neovisnog atoma $\rho_{\text{IAM}}(\mathbf{r})$. Provjerom mape statičke deformacijske gustoće, vide se sferne i nesferne

promjene valentne elektronske gustoće. Izraz statička koristi se zato što se $\rho_{\text{static}}(\mathbf{r})$ dobiva direktno iz Hansen-Coppensovog modela ne uzimajući u obzir parametre atomskog pomaka stoga dobivena mapa odgovara molekuli koja je potpuno statična, tj. atomi se ne gibaju.^{16,17}

$$\Delta\rho_{\text{static}}(\mathbf{r}) = \rho_{\text{MM}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{IAM}}(\mathbf{r}) \quad (5)$$

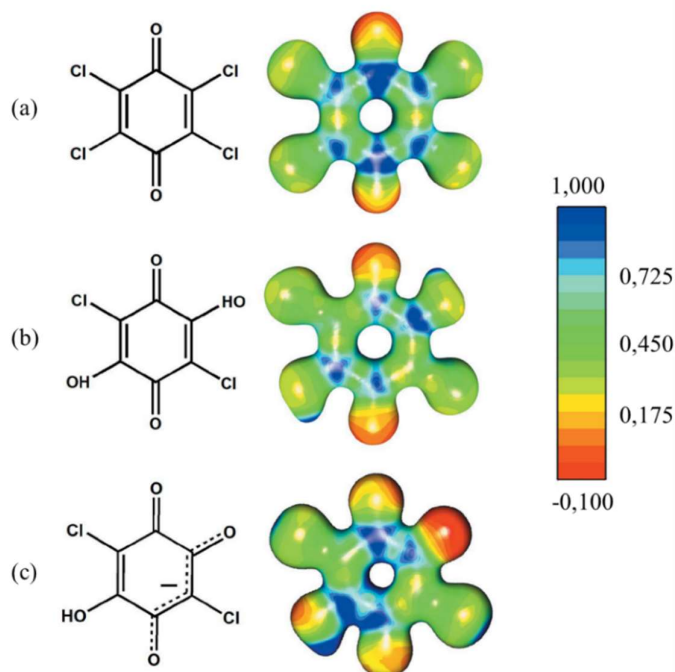
Na slici 13 prikazana je statička deformacijska gustoća tetraklorsemikinona, tetraklorsemikinonskog radikal-aniona i tetraklorhidrokinona nakon multipolarnog utočnjavanja.¹⁵ Jasno se vide konture molekule i nakupine elektronske gustoće prema kojima se može se definirati elektronska gustoća koja je sadržana u kemijskoj vezi kao i slobodni elektronski par oko atoma.



Slika 13. Prikaz statičke deformacijske gustoće tetraklorsemikinona, tetraklorsemikinonskog radikal-aniona i tetraklorhidrokinona nakon multipolarnog utočnjavanja. Konture predstavljaju elektronsku gustoću od $0,05 e \text{ \AA}^{-3}$; pozitivna gustoća prikazana je plavim linijama, negativna crvenim linijama, a žute točkaste linije predstavljaju područja gdje je gustoća jednaka nuli.¹⁵

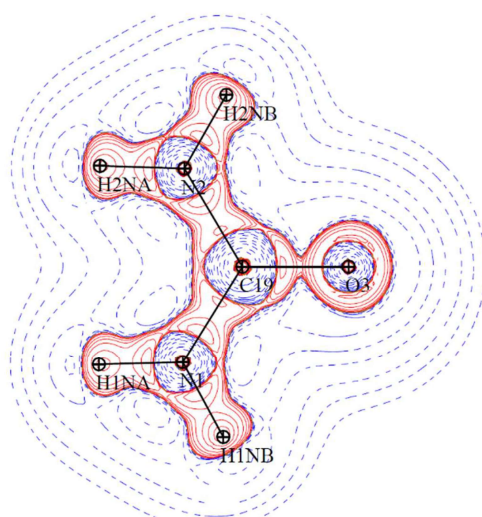
Provjere elektronske gustoće pomoću mapa rezidualne i deformacijske gustoće pokazuju kvalitetu modela i u konačnici elektronske strukture, a iz rezultata dobivenih dobrim postavljanjem i utočnjavanjem modela mogu se dobiti vrijedne informacije o interakcijama unutar kristala.

Elektrostatski potencijal (engl. *electrostatic potential, ESP*) pruža informacije o kemijskoj reaktivnosti i međumolekulskim interakcijama. Elektrostatski potencijal u određenoj točki u prostoru definiran je kao energija potrebna za dovođenje pozitivne jedinice naboja od beskonačne udaljenosti u tu točku. Računa se kao prostorni integral ukupne elektronske gustoće podijeljene s udaljenosti.^{17,79} Grafički se može prikazivati na više načina. Često se koristi prikaz mapiranog ESP-a na izopovršinu elektronske gustoće gdje su jasno vidljivi pozitivni i negativni dijelovi molekule, odnosno nukleofilna i elektrofilna područja molekule, kao potencijalna reakcijska mjesta ili moguće σ - i π -šupljine odgovorne za ostvarivanje jakih međumolekulskih interakcija (slika 14).^{6,79}



Slika 14. Elektrostatski potencijali mapirani na izopovršinu elektronske gustoće od $0,5 \text{ \AA}^{-3}$ za (a) tetraklorokinon, (b) neutralnu kloranilnu kiselinu i za (c) hidrogenkloranilatni anion. Elektrostatski potencijali nalaze se u rasponu se od $-0,1 e \text{ \AA}^{-1}$ (crveno) do $1,0 e \text{ \AA}^{-1}$ (tamno plavo).⁶

Nadalje, Laplasijan ukupne elektronske gustoće drugi je način prikaza raspodjele elektronske gustoće. Laplasijan je druga derivacija elektronske gustoće po svim koordinatama. Područja negativnog Laplasijana odgovaraju lokaliziranom negativnom naboju. Slika 15 prikazuje Laplasijan ukupne elektronske gustoće za molekulu uree gdje se jasno razlučuju negativna područja, označena crvenim linijama i pozitivna područja označena plavim isprekidanim linijama.⁷⁹ Također, iz Laplasijana mogu se razlikovati tipovi kemijske veze, kovalentna, polarna i ionska veza.



Slika 15. Laplasijan ukupne elektronske gustoće za molekulu uree (konture $2, 4, 8 \cdot 10^n e \text{ \AA}^{-5}$, $n = -1, 0, 1, 2$); plave isprekidane linije – pozitivna područja, crvene pune linije – negativna područja.⁷⁹

Kao direktni dokazi kemijske veze i ostalih interakcija, u riješenoj i utočnjennoj elektronskoj strukturi traže se kritične točke. Kritične točke (engl. *critical points, CP*) su područja u prostoru u kojima je gradijent jednak nuli, a to mogu biti maksimumi, sedlaste točke ili minimumi. Kritične točke dijele se na kritične točke jezgre, veze, prstena i kaveza. Analiza kritičnih točaka bit će detaljnije opisana u poglavlju 2.4.4. *Topološka analiza elektronske gustoće*.⁷⁹

2.4.4. Topološka analiza elektronske gustoće

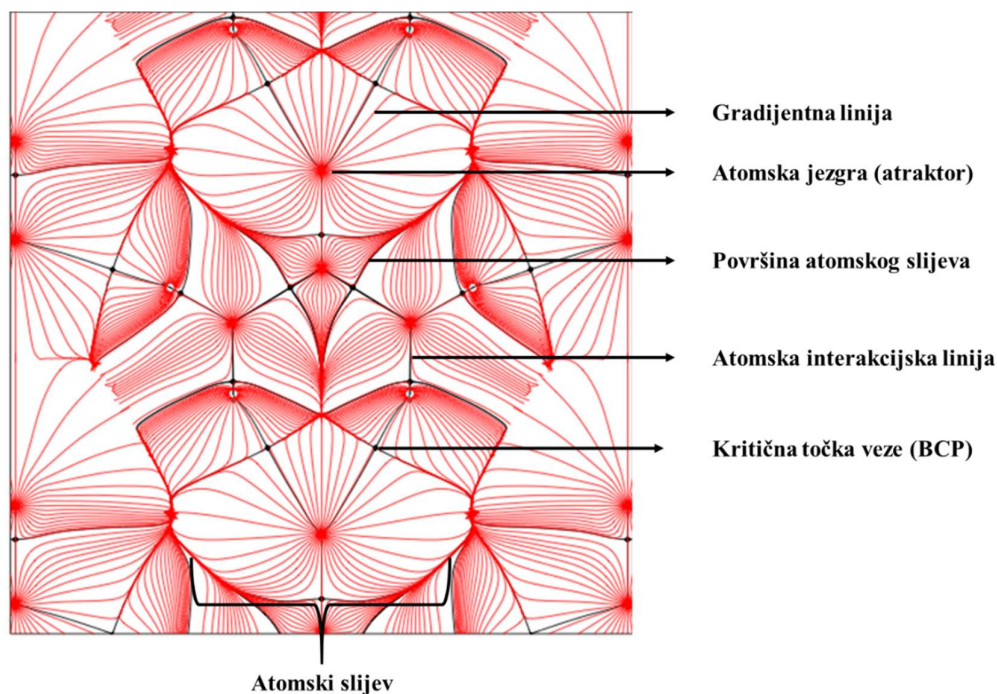
Ranije je naglašena važnost kombinacija kvantne i eksperimentalne kemije u istraživanju kristala sa zanimljivim fizikalnim svojstvima. Poveznica između te dvije grane kemije je kvantna teorija atoma u molekulama (engl. *Quantum Theory of Atoms In Molecules, QTAIM*) koju je uveo i razvio Richard Bader. Metoda QTAIM ima važnu primjenu u analizi elektronske gustoće unutar molekula koje čine kristal, a rezultati se obrađuju topološkom analizom koja otkriva raspored (oblik, topologiju) elektronske gustoće. Prema Baderu topološki atom nema unaprijed određeni oblik već je njegov oblik određen raspodjelom elektronske gustoće u molekuli i ovisi o molekuli i njenom okruženju. Točna analiza elektronske gustoće i njenih derivacija definira oblik atoma i molekula i prema tome može opisati kemijske veze i njihovu prirodu, je li veza kovalentna ili ionska, te je li dvostruka ili trostruka ili delokalizirana. Ova teorija omogućila je detaljno istraživanje povezivanja atoma u molekulama, ali i detaljnu analizu jakih međumolekulskih interakcija za koje je pokazano da mogu imati djelomični kovalentni karakter. Metoda QTAIM omogućava direktnu usporedbu teorijske topološke analize s elektronskom gustoćom dobivenom iz ekperimentalnih rezultata difrakcije rentgenskih zraka u jediničnom kristalu te tako potvrdu pretpostavljene prirode kemijske veze u stvarnom sustavu.^{17,90}

Topologijom elektronske gustoće dominiraju jezgre koje se ističu glavnom topološkom značajkom, lokalnim maksimumom (najvećom gustoćom naboja) koji određuje položaj jezgre.⁹¹ Matematički, elektronska gustoća oko atoma $\rho(\mathbf{r})$ je skalarno polje. Topologija elektronske gustoće opisuje se analizom vektorskog polja gradijenta elektronske gustoće, $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Komponente gradijenta su prve derivacije gustoće po svakoj od dimenzija prostora (jednadžba 6).

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) = i \frac{\partial\rho}{\partial x} + j \frac{\partial\rho}{\partial y} + k \frac{\partial\rho}{\partial z} \quad (6)$$

Linije gradijenta (gradijentni putevi, trajektorije) prate najveći porast $\rho(\mathbf{r})$, odnosno počinju u minimumu (ili nekoj sedlastoj točki), a završavaju u maksimumu (ili nekoj sedlastoj točki) gustoće naboja koji pripada istoj domeni, odnosno završavaju na koordinatama atomske jezgre (slika 16). Svaka linija gradijenta svojstvena je jednoj atomskoj jezgri, ne potiče iz druge jezgre i ulijeva se u isti maksimum, zbog čega je moguće definirati granice atomske domene, zone

nultog toka. Zone nultog toka omeđuju prostor, atomski slijev (engl. *atomic basin*), koji definira oblik topološkog atoma. Površinu atomskog slijeva ne presjecaju ni jedne druge linije gradijenta. Integriranjem elektronske gustoće po volumenu atomskog slijeva dobiva se populacija toploškog atoma i moguće je izračunati formalni parcijalni naboj atoma.



Slika 16. Prikaz topološke analize elektronske gustoće metodom QUTAIM.^{92,93}

Početna i završna točka linije gradijenta su ekstremi funkcije $\rho(\mathbf{r})$, minimum i maksimum, i zovu se kritične točke (engl. *Critical Points*, CP). U tim točkama gradijent je nula [$\nabla\rho(x; y; z) = 0$]. Postoje četiri tipa takvih točaka – kritične točke jezgre: veze, prstena i kaveza, ovisno o prirodi ekstrema. Priroda ekstrema može se opisati pomoću derivacija gustoće drugog reda koje čine Hessovu matricu.

$$H(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (7)$$

Vlastite vrijednosti Hessove matrice u kritičnim točkama $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ ($\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$) opisuju zakrivljenost $\rho(\mathbf{r})$. Kritične točke određene su redom m koji predstavlja broj vlastitih vrijednosti različitih od nule i n , zbrojem predznaka vlastitih vrijednosti. Za Hessovu matricu reda 3, moguća su četiri tipa kritičnih točaka (tablica 1). Kritična točka jezgre (3,-3) je lokalni maksimum, odnosno maksimum s obzirom na sve tri koordinate prostora (engl. *Nuclear Position, NP*). Kritična točka veze (engl. *Bond Critical Point, BCP*) (3,-1) je sedlasta točka i minimum s obzirom na jednu koordinatu, a maksimum s obzirom na dvije koordinate (ima dvije negativne i jednu pozitivnu vlastitu vrijednost). Ova kritična točka nalazi se između dva atoma koji sudjeluju u kemijskoj vezi. Linije gradijenta koji prate kritičnu točku veze od položaja kritične točke prema jezgrama atoma zovu se putevi veze (engl. *Bond Path, BP*). Povezivanjem kritičnih točaka i položaja jezgre putevima veze dobivaju se konture molekule. Prema metodi QTAIM postojanje kritičnih točaka veze i puteva veze potvrđuju postojanje kemijske veze. Kritična točka prstena (engl. *Ring Critical Point, RCP*) javlja se u središtu prstenastih sustava (npr. benzenski prsten) i također je sedlasta točka, minimum s obzirom na dvije koordinate, a maksimum s obzirom na jednu. Konačno, minimum s obzirom na sve tri koordinate predstavlja lokalni minimum elektronske gustoće tj. kritičnu točku kaveza (engl. *Cage Critical Point, CCP*). Ova kritična točka javlja se uvijek unutar strukture kaveza.⁸¹

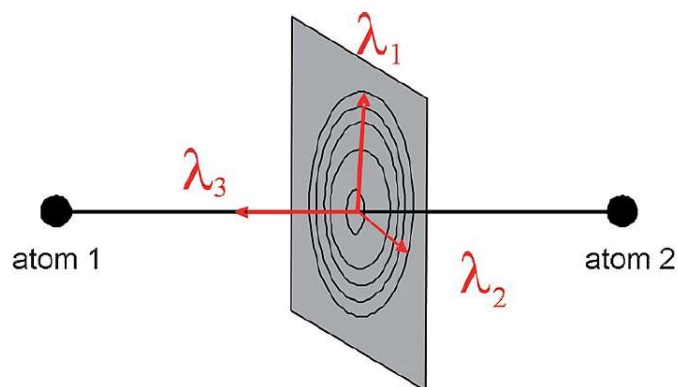
Tablica 1. Podjela i karakteristike kritičnih točaka u $\rho(\mathbf{r})$.

Tip kritične točke	Topologija u $\rho(\mathbf{r})$	(m, n)	λ_i	Interpretacija
položaj jezgre	lokalni maksimum	(3,-3)	svi $\lambda_i < 0$	atom
kritična točka veze	maksimum u dva smjera, minimum u jednom smjeru	(3,-1)	dva $\lambda_i < 0$ jedan $\lambda_i > 0$	kemijska veza
kritična točka prstena	maksimum u jednom smjeru, minimum u dva smjera	(3,+3)	jedan $\lambda_i < 0$ dva $\lambda_i > 0$	središte prstena
kritična točka kaveza	lokalni minimum	(3,+1)	svi $\lambda_i > 0$	središte kaveza

Pored kritičnih točaka, za dodatnu klasifikaciju veze potrebno je analizirati Laplasijan, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$. Topologija ukupne elektronske gustoće određena je uglavnom doprinosom unutarnjih elektrona zbog čega je teško odrediti položaj sparenih elektrona u kemijskoj vezi i slobodnih elektronskih parova. Vrijednost Laplasijana pokazuje je li naboj lokalno pojačano prisutan ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$) ili lokalno smanjen ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$). Negativan Laplasijan predstavlja koncentraciju naboja valentne ljuske (engl. *valence shell charge concentration, VSCC*), tj. položaj veznih elektronskih parova

ili slobodnih neveznih parova elektrona. Nakupljanje elektronske gustoće u području kemijske veze i vezne kritične točke posljedica je preklapanja valentnih ljuski odnosno, VSCC susjednih atoma. Kovalentne veze često se nazivaju interakcije otvorene ljuske upravo zbog opisanog preklapanja. U slučaju polarne kovalentne veze vezna kritična točka ne nalazi se na sredini veznog puta nego je pomaknuta prema elektropozitivnijem atomu. Nadalje, preklapanje VSCC ne događa se kod nastajanja ionske veze. Kod ionske veze Laplasijan je pozitivan ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$). Vezna kritična točka je u tom slučaju više pomaknuta prema elektropozitivnom atomu i opaža se samo jedna koncentracija naboja valentne ljuske oko elektronegativnog atoma. Ionske interakcije nazivaju se i interakcije zatvorene ljuske. Zaključno, negativna vrijednost Laplasijana ukazuje na kovalentnu vezu, dok pozitivna vrijednost Laplasijana ukazuje na ionsku vezu. Ipak, klasifikaciju veze prema Laplasijanu treba analizirati detaljnije i prema okolini. Za jako polarne i slabe veze, vezna kritična točka pokazuje neodređenost položaja i vrijednost $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ može biti bliska nuli stoga se treba uzeti u obzir raspodjela Laplasijana duž cijelog puta veze. Također, vrijednosti gustoće naboja, Hesseove matrice i Laplasijana karakteristične su za različite međuatomske interakcije te se usporedbom navedenih vrijednosti mogu razlikovati kovalentne od međumolekulskih interakcija. Kod kovalentnih interakcija gustoća naboja jako je visoka, a vrijednosti Laplasijana prepoznatljivo negativne. Kod vodikovih veza gustoća naboja je niska, a Laplasijan pozitivan.^{81,90}

Spomenuta zakrivljenost gustoće naboja u kritičnim točkama povezana je s oblikom veze što može dodatno pomoći u klasifikaciji analizirane veze. Vlastite vrijednosti Hesseove matrice u kritičnim točkama veze opisuju zakrivljenost $\rho(\mathbf{r})$. Kako bi se pratila zakrivljenost gustoće naboja uvedena je mjera elipsoidnog karaktera ili eliptičnost. Prema slici 17, λ_1 i λ_2 okomite su na os veze između atoma i negativne su. λ_1 je uvijek veća ili jednaka λ_2 toga je eliptičnost uvijek prema $\epsilon = |\lambda_2/\lambda_3 - 1|$ pozitivna ili jednaka nuli. Kovalentna jednostruka σ -veza je valjkastog oblika i eliptičnost je jednaka nuli. Dvostuke kovalentne veze su elipsoidnog oblika, a eliptičnost veća od nule, dok je eliptičnost za trostruke veze blizu nule. Prema navedenom, iz eliptičnosti se može zaključiti i o redu veze.^{17,81}

Slika 17. Prikaz prostornog rasporeda vlastitih vrijednosti.^{17,81}

2.5. Mjerenje električnih svojstava materijala impedancijskom spektroskopijom

Impedancijska spektroskopija (IS) otkriva kinetičke i mehaničke podatke elektrokemijskih sustava i koristi se za istraživanje korozije, kemijskih senzora i biosenzora, u znanosti o poluvodičima, u razvoju tehnologija pretvorbe i skladištenja energije, u neinvazivnoj dijagnostici itd. Koristi se za analizu prijenosa naboja (kod čvrstih i tekućih materijala kao nosilaca naboja; ionskih, elektronsko-ionskih vodiča, poluvodiča, dielektrika) koji se najčešće modelira kao ekvivalentni strujni krug idealnih otpornika i kondenzatora.^{94,95} Električna svojstva materijala ovise o njegovom sastavu i rasporedu komponenti, a svojstvo električne vodljivosti javlja se kao posljedica gibanja elektrona i/ili iona. Materijali se prema sposobnosti provođenja električne struje dijele na vodiče, poluvodiče i izolatore.^{95,96}

Impedancijska spektroskopija temelji se na pobuđivanju elektrokemijskog sustava u ravnoteži pomoću primjene sinusoidalnog signala, izmjeničnog napona ili izmjenične struje, u širokom rasponu frekvencija i praćenju sinusoidalnog odziva, struje ili napona sustava, prema primijenjenoj pobudi. IS je metoda „funkcije prijenosa“ jer modelira izlazni signal prema ulaznom signalu u širokom rasponu frekvencija. Elektrokemijski sustav koji se proučava linearno je vremenski nepromjenjiv, što znači da je izlazni signal linearno povezan s ulaznim signalom te da se sustav ne mijenja tijekom vremena.^{94,95,97}

Impedancijska mjerenja provode se u ćeliji koja se sastoji od dvije identične elektrode i nosača na koji se smješta kristal tako da se pričvrsti za elektrode. Cijela ćelija s uzorkom smješta se u inertnu atmosferu koja može biti reducirajuća, oksidirajuća ili u vakuum. Prilikom eksperimenta uzorak se pobuđuje preko elektroda poznatom strujom ili naponom i mjeri se

odgovor rezultatnog napona ili struje na tu pobudu. Najčešće korišten način pobude u impedancijskoj spektroskopiji je direktno određenom frekvencijom. Odgovor koji se bilježi je amplituda i pomak u fazi rezultatne struje pri frekvenciji izvođenja mjerenja. Električna svojstva mjerenog materijala mogu se ispitati mijenjanjem tri neovisne veličine: temperature, frekvencije i atmosfere.^{94,95}

Izmjenični napon [$U(t)$] određene frekvencije koji djeluje na sustav elektroda-uzorak prema jednadžbi 8, uzrokuje struju [$I(t)$] koja je pomaknuta u fazi u odnosu na primijenjeni napon (jednadžba 9) (slika 18). Električna impedancija [$Z^*(\omega)$] definira se prema Ohmovom zakonu kao omjer primjenjenog napona i rezultatne struje (jednadžba 10). Zbog fazne razlike između napona i struje, impedancija je kompleksna veličina (jednadžba 11).^{94,95}

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t) \quad (8)$$

U_0 je maksimalna vrijednost napona, ω je kutna frekvencija ($\omega=2\pi f$), a t vrijeme.

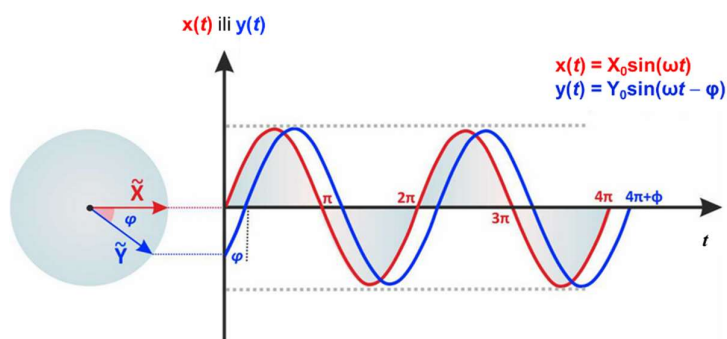
$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (9)$$

$I(t)$ je rezultatna struja, a I_0 maksimalna vrijednost struje. θ je fazna razlika između napona i struje, koja za idealni otpornik iznosi 0.

$$Z^*(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)} \quad (10)$$

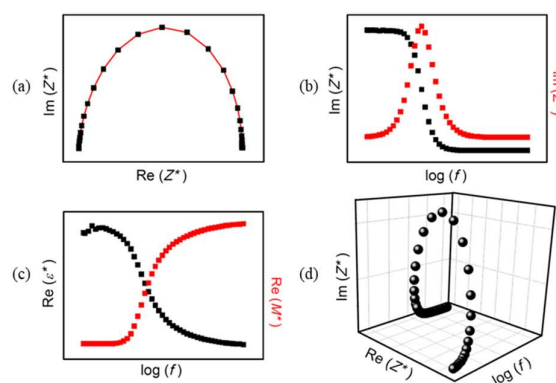
$$Z^*(\omega) = |Z^*| \exp(i\theta) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (11)$$

Modul impedancije je $|Z^*(\omega)| = U_0(\omega)/I_0(\omega)$.



Slika 18. Primjenjeni napon i struja za računanje kompleksne impedancije Z^* [$x(t)$ predstavlja $U(t)$, a $y(t)$ predstavlja $I(t)$, φ je fazna razlika].⁹⁴

Eksperimentalni podaci dobiveni impedancijskom spektroskopijom mogu se prikazati na nekoliko načina; u kompleksnoj ravnini, spektroskopskim prikazom, kombiniranim spektroskopskim prikazom ili trodimenzijskim prikazom (slika 19). Osim relativno, empirijskim ekvivalentnim krugom koji pretpostavlja impedanciju, eksperimentalna impedancija može se analizirati i izravnim matematičkim modelom koji daje teorijsku impedanciju. Modeliranjem ekvivalentnog kruga eksperimentalna impedancija aproksimira se kao impedancija ekvivalentnog kruga. Kako bi se podaci dobiveni impedancijskom spektroskopijom simulirali na model ekvivalentnog kruga, koriste se specijalizirani programi, poput programa *Zview*. Za uporedbu podataka koristi se kompleksna nelinearna metoda najmanjih kvadrata (engl. *Complex Nonlinear Least Square Fitting, CNLS*).^{94,95}



Slika 19. Prikaz eksperimentalnih podataka dobivenih impedancijskom spektroskopijom na nekoliko načina: (a) prikaz u kompleksnoj ravnini, (b) spektroskopski prikaz, (c) kombinirani spektroskopski prikaz i (d) trodimenzijski prikaz.⁹⁵

2.6. Magnetska svojstva materijala i mjerenje magnetizacije

Makroskopska magnetska svojstva materijala posljedica su interakcije magnetskih momenata atoma (orbitalni i spinski magnetski moment) i vanjskog magnetskog polja. Magnetska svojstva iskazuju se fizikalnom veličinom koja se naziva magnetizacija (M). Magnetizacija je zapravo srednja gustoća magnetskih momenata.⁹⁸

Magnetizam se opisuje ponašanjem materijala, odnosno gibanjem električnih naboja u magnetskom polju. Gibanje električnih naboja stvara induciranu struju koja stvara magnetski dipolni moment suprotno od smjera vanjskog magnetskog polja. Pod utjecajem vanjskog magnetskog polja događa se promjena orbitalnog magnetskog momenta. Dijamagneti su materijali koji se sastoje od molekula sa sparenim elektronima. Ukupan spinski magnetski moment dijamagneta jednak je nuli zbog čega su magnetska svojstva određena orbitalnim magnetskim momentom. Dijamagnetizam je slabi oblik magnetizma, prisutan u svim tvarima i opaža se samo pod utjecajem vanjskog magnetnog polja. Pokazuje slabi efekt, često je nadjačan ostalim efektima pa se za dijamagnetične tvari smatra da nisu magnetične. Materijali koji se sastoje od molekula s nesparenim elektronima imaju različito ponašanje kada su izloženi magnetskom polju ovisno o orijentaciji magnetskih momenata: paramagnetsko ili feromagnetsko te dodatno antiferomagnetsko i ferimagnetsko kao podskupine feromagnetskog ponašanja materijala.^{95,98,100}

Paramagnetski materijali imaju nasumce orijentirane atomske magnetske momente. Atomi u paramagnetskim materijalima imaju stalni magnetski dipolni moment (različit od nule). Vanjsko magnetsko polje utječe na magnetske momente paramagneta tako da se isti orijentiraju paralelno i u smjeru vanjskog magnetnog polja. Kada su magnetski momenti nesparenih elektrona međusobno paralelni, materijal je feromagnet. Elektroni feromagneta imaju ukupni magnetski moment. Antiferomagnetski materijali imaju nesparene elektrone s jednakim magnetskim momentom koji su orijentirani antiparalelno, tako da se njihovi momenti poništavaju, a ukupni moment jednak je nuli. Kod ferimagnetskih materijala nespareni elektroni imaju magnetske momente nejednakih iznosa i orijentirane antiparalelno, te je ukupni magnetski moment veći od nule.⁹⁸

Magnetizacija paramagnetskih i dijamagnetskih materijala javlja se kada je tvar izložena vanjskom magnetnom polju. Feromagnetizam i antiferomagnetizam kao posljedice djelovanja magnetskih momenata atoma, imaju magnetizaciju i kada je vanjsko magnetsko polje nula.

Kada je tvar izložena vanjskom magnetskom polju, osjeća magnetsku indukciju, odnosno javlja se inducirano magnetsko polje (B) (jednadžba 12). Inducirano magnetsko polje zbroj je komponente vanjskog magnetskog polja i doprinosa materijala (jednadžba 13).

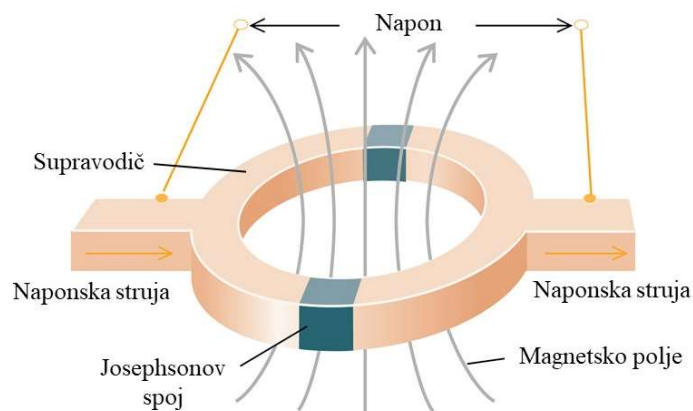
$$B = \mu_r \mu_0 H \quad (12)$$

$$B = \mu_r \mu_0 H = \mu_0 H \left(1 + \frac{M}{H}\right) = \mu_0 H + \mu_0 M \quad (13)$$

U navedenim jednadžbama μ_r je relativna permeabilnost materijala, μ_0 permeabilnost vakuuma, ($\mu_0 H$) je doprinos vanjskog magnetskog polja, a ($\mu_0 M$) doprinos materijala.

Ovisno o doprinosu materijala (o predznaku doprinosa), ukupna indukcija je manja ili veća od indukcije vanjskog magnetskog polja. Smanjenje ukupne indukcije vidljivo je kod dijamagnetskih materijala jer magnetizacija ima suprotni smjer vanjskog magnetskog polja (negativna komponenta). Kod materijala koji se sastoje od molekula s nesparenim elektronima, do magnetizacije dolazi u smjeru vanjskog magnetskog polja (pozitivna komponenta) pa ukupna indukcija raste. Inducirano magnetsko polje tvari ovisi o temperaturi jer termičko gibanje utječe na usmjeravanje magnetskih momenata.⁹⁸

Za istraživanje magnetskih svojstava tvari i novih materijala, važna je magnetska susceptibilnost materijala i njena ovisnost o temperaturi mjerenja u vanjskom magnetskom polju. U svrhu znanstvenih istraživanja za karakterizaciju magnetskog ponašanja materijala koristi se SQUID (*Superconducting QUantum Interference Device*) magnetometar. SQUID-magnetometar sastoji se od dva supravodiča odvojena tankim izolacijskim slojevima, odnosno dvama paralelnim Josephsonovim spojevima (slika 20). Koristi se u istraživanju materijala zato što je osjetljiv na jako slaba magnetska polja i magnetske tokove. SQUID mjeri promjenu magnetskog toka kroz SQUID-prsten. Osjetljivost instrumenta leži u poveznici makroskopske veličine poput naboja i kvanta elementarnog magnetskog toka prema jednadžbi 14 $\Phi_0 = \frac{h}{2e}$ (14), gdje je Φ_0 magnetki tok, h Planckova konstanta, a e naboj elektrona. SQUID-magnetometar pretvara magnetski tok u napon iz čega se može odrediti magnetsko polje. Ovakav magnetometar koristi metodu vibrirajućeg uzorka (engl. *Vibrational Sample Magnetometer, VSM*).¹⁰⁰ Vibracija uzorka uzrokuje promjenu magnetskog toka. Struja koja se inducira zbog te promjene, proporcionalna je magnetskom momentu uzorka u smjeru polja.^{95,101}

Slika 20. Shema magnetometra SQUID.¹⁰²

Magnetsku susceptibilnost moguće je odrediti prema jednadžbi 15, iz magnetizacije χ i primjenjenog magnetskog polja H .

$$M = \chi H \quad (15)$$

Vrijednost χ i temperaturna ovisnost $\chi(t)$ razlikuju se kod različitih materijala. Kod dijamagnetskih materijala χ je negativna vrijednost i takvi materijali ne pokazuju temperaturnu ovisnost susceptibilnosti. Paramagnetski materijali pokazuju malu i pozitivnu vrijednost χ koja pada porastom temperature. Velike vrijednosti χ očekuju se za feromagnetske materijale, a male χ za antiferomagnetske materijale. Kod feromagnetskih materijala χ opada s porastom temperature dok kod antiferomagnetskih materijala raste.^{96,98}

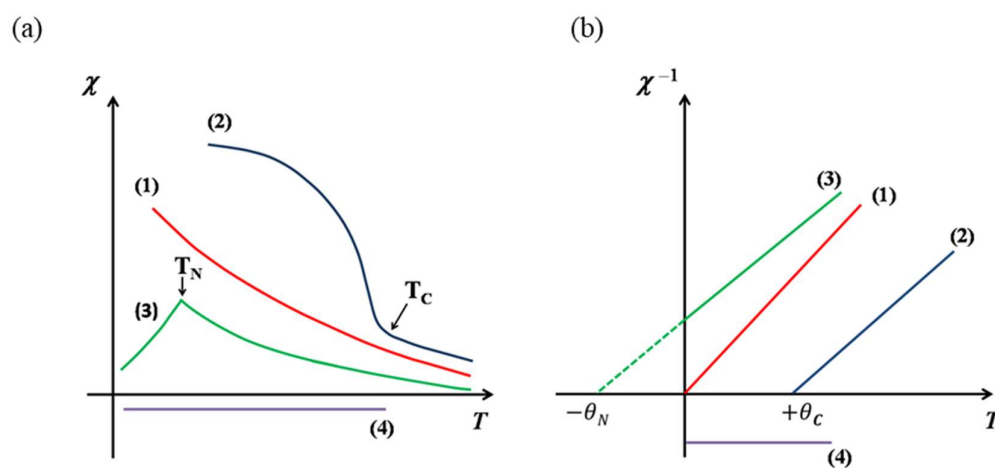
Paramagnetski se materijali pri visokim temperaturama uglavnom ponašaju po Curievom zakonu, prema čemu je magnetska susceptibilnost obrnuto proporcionalna temperaturi (jednadžba 16) jer se inducirano magnetsko polje smanjuje povećanjem temperature. Općenito za materijale vrijedi Curie-Weissov zakon (jednažba 17), koji bolje opisuje mjerene podatke.

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (16)$$

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_P} \quad (17)$$

C je Curieva konstanta, T apsolutna temperatura, a θ_p Weisseova konstanta (paramagnetska temperatura).

Za feromagnetske i antiferomagnetske materijale ne vrijedi Curie ili Curie-Weisov zakon. Pri niskim temperaturama dolazi do magnetskog uređenja kao posljedica interakcije spinskih magnetskih momenata nesparenih elektrona. Povišenjem temperature unosi se nered u paralelnu odnosno antiparalelnu orijentaciju spinova nesparenih elektrona. Kod feromagnetskih materijala povišenjem temperature dolazi do pada χ dok kod antiferomagnetskih materijala χ raste. Za feromagnetske i antiferomagnetske materijale važne su kritične temperature. Iznad feromagnetske Curieve temperature, T_c , feromagnet se ponaša u skladu sa Curievim zakonom, kao paramagnet. Iznad tzv. Neelove temperature T_N , antiferomagnetski materijal također se ponaša kao paramagnet. Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti za različite vrste materijala prikazana je na slici 21.^{95,98}



Slika 21. (a) Temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti χ i (b) recipročne magnetske susceptibilnosti χ^{-1} za različite materijale [(1) paramagnetske, (2) antiferomagnetske, (3) feromagnetske i (4) dijamagnetske)].⁹⁵

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

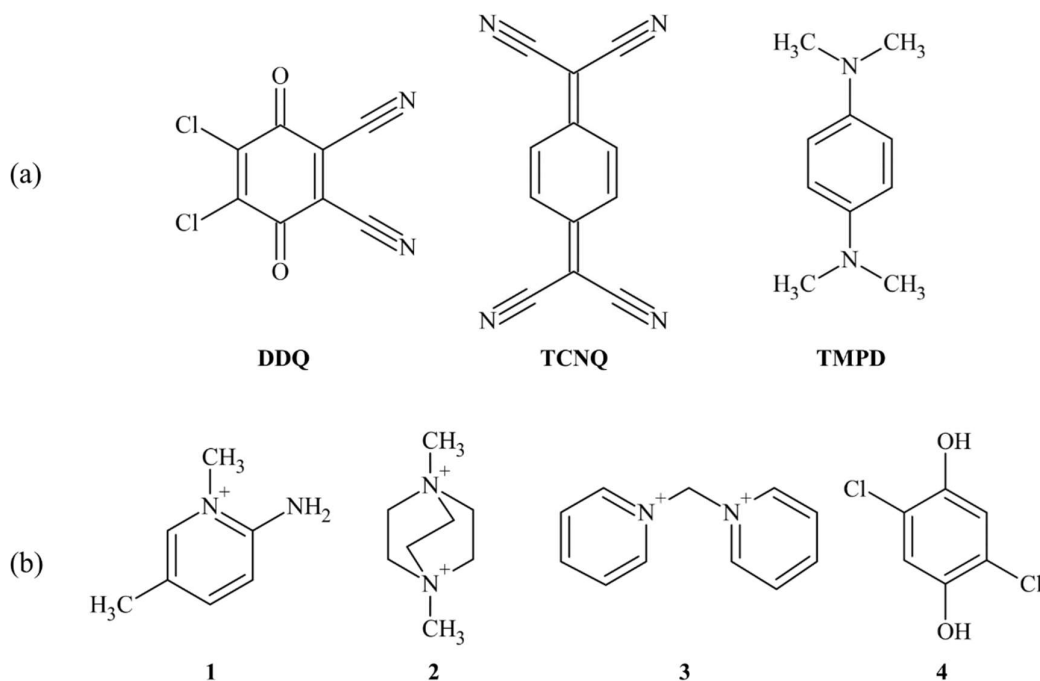
3.1. Opis polaznog materijala

Za pripravu kristala organskih radikala korišteni su komercijalno dostupni (Kemika, Merck, Sigma, Alfa Aesar) reaktanti i otapala bez prethodnog pročišćavanja. Jodidne soli korištene za redukciju kinona u radikale i kao izvor protuiona sintetizirane su na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu (izv. prof. dr. sc. Vladimir Stilinović, Zavod za opću i anorgansku kemiju).

Za pripravu istraživanih sustava korišteni su sljedeći kinoni: 2,3-diklor-5,6-dicijanosemikinon (**DDQ**), 7,7,8,8-tetracijanokinodimetan (**TCNQ**) i *N,N,N',N'*-tetrametil-*p*-fenilendiamin (**TMPD**) te sljedeće jodidne soli: 2-amino-5-metil-*N*-metilpiridinijev jodid (**1**), 1,4-dimetil-1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktanijev jodid (**2**) i 1,1'-metilendipiridinijev jodid (**3**), a za pripravu kokristala soli s **TMPD** korišten je reaktant 2,5-diklorhidrokinon (**4**). **TMPD** se u prisutnosti elektron-akceptora lako oksidira u radikal-kation **TMPD^{•+}** semikinoidne strukture. U tablici 2 dan je pregled molarnih masa korištenih kemikalija. Molekulske strukture kinona, semikinona i kationa upotrebljenih za pripravu željenih spojeva prikazane su na slici 22.

Tablica 2. Pregled polaznih spojeva i otapala te njihovih molarnih masa.

Spoj	<i>M</i> /g mol ⁻¹
2,3-diklor-5,6-dicijano-1,4-benzokinon (DDQ)	227,00
tetracijanokinodimetan (TCNQ)	204,19
<i>N,N,N',N'</i> -tetrametil- <i>p</i> -fenilendiamin (TMPD)	164,25
2-amino-5-metil- <i>N</i> -metilpiridinijev jodid	250,07
1,4-dimetil-1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktanijev jodid	396,05
1,1'-metilendipiridinijev jodid	426,03
2,5-diklorhidrokinon	178,99
tetrabutilamonijev jodid	321,32
aceton	58,08
acetonitril	41,05



Slika 22. Molekulske formule korištenih reaktanata: a) kinoni **DDQ**, **TCNQ** i **TMPD**; b) kationi jodidnih soli 2-amino-5-metil-*N*-metilpiridinijev jodid (**1**), 1,4-dimetil-1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanijev jodid (**2**), 1,1'-metilendipiridinijev jodid (**3**) i 2,5-diklorhidrokinon (**4**).

3.2. Priprava istraživanih spojeva

Soli organskih radikala i **TMPD**-a pripremljene su metodom kristalizacije iz otopine, evaporacijom otapala pri sobnoj temperaturi. Korišten je postupak poznat iz literature¹⁰³; u zasićenu otopinu kinona doda se suvišak krute jodidne soli. Bistre otopine reaktanata ostave se pri sobnoj temperaturi prekrivene parafilmom s nekoliko malih rupica do nastanka kristala. Uspješnost reakcije moguće je pretpostaviti prema boji reakcijske smjese. Prilikom redukcije kinona i nastanka radikala ili prilikom nastanka kompleksa s prijenosom naboja, otopina jako potamni. Najčešće, otopina potamni odmah po potpunom otapanju reaktanata i kristali nastanu kroz nekoliko minuta do par sati. Kada je reakcija sporija, kristali nastaju kroz nekoliko dana, a nekada je potrebno dodati još jodidnih iona kako bi se potaknula reakcija redukcije kinona. U slučaju ovog rada, kao dodatni izvor jodida korišten je kruti tetrabutilamonijev jodid. Uspješnost kristalizacije i rast kristala u svim slučajevima praćeni su laboratorijskom stereolupom Leica Wild M3C.

3.2.1. Priprava **DDQ·1**

Kruti DDQ (*ca.* 50 mg) otopi se u hladnom acetonu (40 ml, 5 °C) u staklenoj laboratorijskoj čaši do zasićenja otopine. U takvu otopinu DDQ-a se potom doda suvišak krutog 2-amino-5-metil-*N*-metilpiridinijeva jodida (**1**). Otopina se miješa do potpunog otapanja. Bistra otopina reaktanata ostavi se stajati na sobnoj temperaturi prekrivena parafilmom s nekoliko rupica do nastanka kristala. Crni kristali spoja **DDQ·1** nastali unutar 24 sata odvoje se dekantiranjem preostale matičnice te se posuše na zraku.

3.2.2. Priprava **TCNQ₅·2₂·MeCN** i **TCNQ·2·I**

Kruti TCNQ (*ca.* 10 mg) otopi se u hladnom acetonitrilu (10 ml, 5 °C) u laboratorijskoj čaši do zasićenja otopine. U pripravljenu otopinu se doda u suvišku krutog 1,4-dimetil-1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktanijski jodid (**2**). S obzirom da se **2** slabije otapa u acetonitrilu, suvišak dodane soli ne otopi se u potpunosti. Čaša s reakcijskom smjesom ostavi se stajati na sobnoj temperaturi prekrivena parafilmom izbušenim rupicama. U otopinu TCNQ i jodidne soli nakon nekoliko sati doda se kruti tetrabutilamonijev jodid (oko 10 mg) kako bi se dodatno potakla reakcija redukcije TCNQ u prisutnosti jodidnih iona. Nakon nekoliko dana iz reakcijske smjese nastaju crni kristali. Kristali su odvojeni iz matičnice dekantiranjem i posušeni su na zraku. Rentgenskom strukturnom analizom potvrđeno je da su iz iste reakcijske smjese nastali kristali **TCNQ₅·2₂·MeCN** i **TCNQ·2·I**.

3.2.3. Priprava **TCNQ₂·3** i **TCNQ₄·3·MeCN**

U hladnom acetonitrilu (10 ml, 5 °C) otopi se TCNQ do zasićenja (*ca.* 10 mg). U laboratorijsku čašu sa zasićenom otopinom TCNQ-a doda se u suvišku jodidne soli 1,1'-metilendipiridinijeva jodida (**3**). Pripremljena bistra otopina ostavi se na sobnoj temperaturi prekrivena parafilmom s rupicama. U otopinu TCNQ i jodidne soli nakon nekoliko sati doda se kruti tetrabutilamonijev jodid (10 mg) kako bi se dodatno potakla reakcija redukcije TCNQ u prisutnosti jodidnih iona. Nakon nekoliko dana dekantiranjem matičnice odvoje se crni kristali produkata i posuše se na zraku. I u ovom slučaju, rentgenskom strukturnom analizom potvrđeno je da su iz iste reakcijske smjese nastala dva kristala **TCNQ₂·3** i **TCNQ₄·3·MeCN**.

3.2.4. Priprava **TMPD·Cl·4** i prekrystalizacija TMPD

Neutralni TMPD (*ca.* 20 mg) otopi se u hladnom etanolu (10 ml). Otopina se profiltrira i ostavi se otvorena pri sobnim uvjetima. Preko noći iskristaliziraju prozirni žuto-narančasti kristali TMPD-a. Kokristal soli TMPD-a i 2,5-diklorhidrokinona (**4**) dobije se prilikom pokušaja pripreve kompleksa s prijenosom naboja iz korištenih reaktanata. Umjesto očekivanog produkta, dobiveni su crni kristali kokristala soli TMPD^{+} i kloridnog iona te 2,5-diklorhidrokinona, **TMPD·Cl·4**. Kruti **4** (*ca.* 20 mg) otopi se u hladnom acetonu (10 ml, 5°C) u staklenoj laboratorijskoj čaši. U pripremljenu otopinu doda se kruti TMPD (*ca.* 20 mg). Otopina se miješa do potpunog otapanja reaktanata. Reakcijska smjesa prekrije se parafilmom s nekoliko rupica i ostavi na sobnoj temperaturi. Crni kristali spoja **TMPD·Cl·4** nastanu preko noći. Dobiveni kristali izdvoje se iz matičnice dekantiranjem i posuše na zraku.

3.3. Karakterizacija pripremljenih spojeva - instrumentne metode

Pripremljeni sustavi organskih radikala strukturno su okarakterizirani metodom difrakcije rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu. Kako bi se detaljno istražile π -interakcije, provedena su difrakcijska mjerenja pri ekstremnim uvjetima (pri različitim temperaturama i pri visokom tlaku) te difrakcijska mjerenja pri visokoj rezoluciji kako bi se prikupili detaljni podaci potrebni za utočnjavanje elektronske gustoće spojeva. S obzirom na stabilnost i svojstva pripremljenih i analiziranih kristala neki od kristala istraženi su razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (engl. *Differential Scanning Calorimetry*; DSC), impedancijskom spektroskopijom te mjerenjem magnetizacije pomoću SQUID-magnetometra (engl. *Superconducting QUantum Interference Device*).

3.3.1. Rentgenska strukturna analiza

Osnovna strukturna karakterizacija za sve pripremljene spojeve metodom difrakcije rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu provedena je korištenjem instrumenata dostupnih na Institutu Ruđer Bošković. Jedinični kristali spojeva izdvoje se iz kristalizacijske posude dekantiranjem matičnice, posuše na zraku i pričvrste na staklenu iglicu pomoću silikonske masti. Pripremljeni uzorak učvrsti se na goniometarsku glavu četverokružnog difraktometra. Za mjerenja su korišteni difraktometri Laboratorija za kemijsku i biološku kristalografiju,

Oxford Diffraction Xcalibur Nova R difraktometar (s mikrofokusnom bakrenom cijevi) opremljen kriostatom Oxford Instruments CryoJet i difraktometar s dvostrukim izvorom (mikrofokusnom molibdenskom i bakrenom cijevi) Rigaku Oxford Diffraction Synergy S opremljen kriostatom Oxford Cryosystems Series 800. Za redukciju prikupljenih podataka i numeričku korekciju apsorpcije korišten je programski paket CrysAlis PRO.¹⁰⁴ Za rješavanje i utočnjavanje kristalnih struktura korištena su programska sučelja WinGX¹⁰⁵ i Olex.¹⁰⁶ Sve strukture riješavane su direktnim metodama pomoću programskog paketa SHELX (programima SHELXS ili SHELXT).¹⁰⁷ Strukturni modeli riješenih struktura utočnjavani su prema metodi najmanjih kvadrata s vrijednostima F^2 programom SHELXL¹⁰⁸. Svi atomi osim atoma vodika utočnjeni su anizotropno, dok su atomi vodika pronađeni u diferencijskoj Furierovoj mapi te fiksirani na idealnim položajima (koristeći naredbu DFIX u programu SHELXL). Za izračun molekulskih geometrija i geometrija međumolekulskih kontakata korišten je program PLATON^{109,110} dok je program CCDC-Mercury¹¹¹ korišten za vizualizaciju i analizu kristalnih struktura te izradu slika molekulskih struktura i kristalnog pakiranja.

Difrakcijski eksperimenti za soli **DDQ·1**, **TCNQ₅·2₂·MeCN** i **TCNQ·2·I** provedeni su na Oxford Diffraction Xcalibur Nova R difraktometru pri sobnoj temperaturi [293(2) K]. Strukture su riješene pomoću programskog paketa SHELXS97¹¹² i utočnjene programom SHELXL-2017.¹⁰⁸

Difrakcijski podaci za rješavanje i utočnjavanje struktura soli **TCNQ₂·3** i **TCNQ₄·3·MeCN** i kokristala soli **TMPD·Cl·4** prikupljeni su pomoću difraktometra Rigaku Oxford Diffraction Synergy S pri sobnoj temperaturi [293(2) K]. Strukture su riješene pomoću programskog paketa SHELXT¹⁰⁷ i utočnjene pomoću programa SHELXL-2017.¹⁰⁸

3.3.2. *Temperaturno ovisna rentgenska strukturna analiza*

Temperaturno ovisna difrakcijska mjerenja provedena su na Institutu Ruđer Bošković na difraktometru Rigaku Oxford Diffraction Synergy S korištenjem rentgenskog zračenja $CuK\alpha$ za sustave **DDQ·1**, **TCNQ₅·2₂·MeCN**, **TCNQ₂·3** i **TMPD·Cl·4**. Uzorci su pripremljeni i pričvršćeni na nosač prethodno opisanim postupkom (3.3.1. *Rentgenska strukturna analiza*). Difrakcijski podaci prikupljeni su u temperaturnom rasponu od 80 K do 400 K, povišenjem ili sniženjem temperature i razlikom od 30 K između svaka dva snimanja. Temperatura snimanja postignuta je regulacijom struje dušika direktno na uzorak pomoću kriostata. Za svaki sustav praćene su promjene u kristalu uzrokovane promjenom temperature promatranjem snimke

kristala te rješavanjem i utočnjavanjem strukture snimljene pri određenoj temperaturi. Strukture su riješene direktnim metodama pomoću programskog paketa SHELX (programom SHELXS ili SHELXT).¹⁰⁷ Strukturni modeli utočnjavani su metodom najmanjih kvadrata s vrijednostima F^2 programom SHELXL.¹⁰⁸ Svi atomi osim vodika utočnjeni su anizotropno, dok su atomi vodika pronađeni u diferencijskoj Furierovoj mapi te fiksirani na idealnim položajima (koristeći naredbu DFIX u programu SHELXL). Molekulske geometrije računane su programom PLATON^{109,110} dok su za prikaz utočnjenih struktura te analizu pakiranja i međumolekulskih kontakata korišteni programi ORTEP-3¹¹⁴ i Mercury.¹¹¹ U poglavlju 8. *Dodatak* u tablicama D1, D5, D6 i D10 dani su kristalografski podaci i podaci mjerenja, a elipsoidi pomaka prikazani su na slikama D1, D2, D5-D14 i D15-D17.

Za sustav **DDQ·1** temperaturno ovisna mjerenja provedena su povećavanjem temperature i snižavanjem temperature pri 13 različitih temperatura. Snimljeni su podaci pri sljedećim temperaturama (u oba smjera snimano je pri istim temperaturama): 80 K, 100 K, 120 K, 150 K, 180 K, 210 K, 240 K, 270 K, 293 K, 310 K, 340 K, 370 K i 400 K. Kristal je bio stabilan u cijelom temperaturnom rasponu snimanja. Strukture su riješene pomoću programskog paketa SHELXS97¹¹² i utočnjene pomoću SHELXL-2017.¹⁰⁸

Za spojeve **TCNQ₅·2₂·MeCN** i **TCNQ₂·3** prikupljeni su podaci pri 12 različitih temperatura: 80 K, 120 K, 150 K, 180 K, 210 K, 240 K, 270 K, 293 K, 310 K, 340 K, 370 K i 400 K. Kristal spoja **TCNQ₅·2₂·MeCN** je bio stabilan tijekom svih mjerenja. Kristal spoja **TCNQ₂·3** također je bio stabilan u cijelom rasponu snimanja, no struktura pri 400 K riješena je i utočnjena uz viši faktor neslaganja (R). Strukture su riješene pomoću programskog paketa SHELXT¹⁰⁷ i utočnjene pomoću SHELXL-2017.¹⁰⁸

Za spoj **TMPD·Cl·4** provedena su temperaturno ovisna mjerenja pri 12 različitih temperatura: 80 K, 100 K, 120 K, 150 K, 180 K, 210 K, 240 K, 270 K, 293 K, 310 K i 340 K. Kristal je bio stabilan do temperature snimanja 370 K pri kojoj se raspada. Strukture su riješene pomoću programskog paketa SHELXT¹⁰⁷ i utočnjene pomoću SHELXL-2017.¹⁰⁸

3.3.3. Rentgenska strukturna analiza pri visokom tlaku

Difrakcijska mjerenja pri visokom tlaku provedena su za sustav **DDQ·1**. Mjerenja su provedena na sinkrotronu ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) u Grenoblu u Francuskoj (ID15B Beamline, dr. sc. Tomasz Poręba) pri sobnoj temperaturi. Temperaturno ovisna

difrakcijska mjerenja pri visokom tlaku nije bilo moguće provesti zbog eksperimentalnih ograničenja. Uzorak približnih dimenzija $0,04 \text{ mm} \times 0,04 \text{ mm} \times 0,01 \text{ mm}$ postavljen je u komoru za uzorak ($350 \mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$) izbušenu laserom u brtvi od nehrđajućeg čelika smještenu unutar dijamantne ćelije. Kao medij za prijenos tlaka korišten je helij koji je unesen u komoru za uzorak pri tlaku od 1400 bar. Za provjeru tlaka korištena je spektroskopska metoda mjerenja fluorescencije rubina. Podaci su prikupljeni pri 12 različitih hidrostatskih tlakova od 0,36 GPa do zaključno 4,67 GPa (0,36 GPa, 0,51 GPa, 0,92 GPa, 1,51 GPa, 2,04 GPa, 2,53 GPa, 3,13 GPa, 3,92 GPa, 4,67 GPa) Difrakcijski podaci prikupljeni su na detektoru Eiger2 X 9M CdTe (Dectris) s valnom duljinom $30 \text{ keV}/0,40991 \text{ \AA}$ i strategijom prikupljanja podataka ω -scan ($\pm 32^\circ$). Strukture su riješene programom SHELXT¹⁰⁷, a utočnjene programom SHELXL-2017.¹⁰⁸ Strukturni modeli utočnjeni su prema metodi najmanjih kvadrata programom SHELXL.¹⁰⁸ Svi atomi osim vodika utočnjeni su anizotropno, dok su atomi vodika pronađeni u diferencijskoj Furierovoj mapi utočnjeni te fiksirani na idealnim položajima (koristeći naredbu DFIX u programu SHELXL). Za podatke prikupljene pri 3,92 GPa i 4,67 GPa, radikal-anion DDQ utočnjen je kao kruto tijelo (korištenjem komandi SIMU i DELU u programu SHELXL-2017).¹⁰⁸ Molekulske geometrije računane su programom PLATON^{109,110} dok su za prikaz utočnjenih struktura te analizu pakiranja i međumolekulskih konatakata korišteni programi ORTEP-3¹¹⁴ i Mercury.¹¹¹ Kristalografski podaci i podaci mjerenja prikazani su u poglavlju 8. *Dodatak* u tablici D2 dok su elipsoidi pomaka prikazani su na slici D3.

3.3.4. Difrakcijska mjerenja pri visokoj rezoluciji i određivanje elektronske gustoće

Difrakcijska mjerenja pri visokoj rezoluciji za sustave **TCNQ₅·2·MeCN** i **TCNQ₄·3·MeCN** provedena su na sinkrotronu ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) u Grenobleu u Francuskoj, na Beamline BM20 (dr. sc. Christoph Hennig). Podaci su prikupljeni na detektoru Pilatus3 X 2M (Dectris) s valnom duljinom $20000 \text{ eV}/0,6200926 \text{ \AA}$. Valna duljina zračenja je bila ugođena na energiju od 20000 eV. Parametri geometrije detektora kalibrirani su s *PyFAI*¹¹⁵ korištenjem praškastog uzorka NIST 660b standarda LaB₆. Eksperimentalni su podaci programom Pylatus,¹¹⁶ a obrađeni su programom *SNBL ToolBox* (Dyadkin et al., 2016) i CrysAlisPro,¹⁰⁴ do maksimalne rezolucije od 0,5 Å. Za sustav **TCNQ₄·3·MeCN** difrakcijska mjerenja za određivanje gustoće naboja napravljena su na Institutu Ruđer Bošković na difraktometru Rigaku Oxford Diffraction Synergy S korištenjem rentgenskog zračenja MoK α do maksimalne rezolucije snimanja od 0,5 Å. Redukcija podataka i apsorpcijska korekcija

načinjene su pomoću programskog paketa *CrysAlis PRO*.¹⁰⁴ Urednjavanje refleksa za odgovarajuće prostorne gurpe načinjen je programom SORTAV.¹¹⁷

Stukture su riješene programom SHELXS-2017¹⁰⁸ i sferno utočnjene programom SHELXL-2017.¹⁰⁷ Multipolarno utočnjavanje provedeno je programom MoPro¹¹⁸ korištenjem svih refleksa F^2 do $s = 1,0 \text{ \AA}^{-1}$. Pri multipolarnom utočnjavanju strukture spoja **TCNQ₅·2₂·MeCN**, atomi klora modelirani su kao heksadekapoli. Tijekom multipolarnog utočnjavanja struktura spojeva **TCNQ₅·2₂·MeCN**, **TCNQ₄·3·MeCN** i **TMPD·Cl·4**, atomi kisika, dušika i ugljika modelirani su kao oktupoli dok su atomi vodika modelirani kao dipoli. Nisu korištena veća ograničenja (*restraints*) osim za multipole i kappa parametre koji su ograničeni na slične vrijednosti za kemijski ekvivalentne atome. Vibracije atoma C14A i C16A u **TCNQ₅·2₂·MeCN** te vibracije atoma N2B, C8B, N7, C14 i C25 u **TCNQ₄·3·MeCN** modelirane su anharmonijski korištenjem Gram-Chalierovih koeficijenata četvrtog reda (oznake atoma dane su na slikama 58 i 64 u poglavlju 4.2.3. *Kvantna kristalografija i utočnjavanje elektronske gustoće za soli TCNQ₅·2₂·MeCN i TCNQ₄·3·MeCN*). U **TMPD·Cl·4** vibracije atoma klora utočnjene su anharmonijski korištenjem Gram-Chalierovih koeficijenata trećeg reda. Anizotropni parametri atoma vodika izračunati su pomoću servera SHADE3¹¹⁹ te su fiksirani tijekom multipolarnog utočnjavanja tako da je veza C–H na okosnici aromatskog prstena fiksirana na duljinu do 1,077(2) Å, a veza C–H metilne skupine na duljinu do 1,083(2) Å. U korištenom programu, MoPro,¹¹⁸ izračunate su geometrije i gustoća naboja. Za analizu, vizualizaciju i prikaz elektronske gustoće korišten je program MoProViewer¹²⁰, kao i ORTEP-3¹¹⁴ i Mercury.¹¹¹ U poglavlju 8. *Dodatak* u tablici D12 prikazani su kristalografski podaci i detalji utočnjavanja svih struktura, a na slikama D18-D24 prikazani u rezultati multipolarnog utočnjavanja struktura (mape rezidualne i deformacijske gustoće). Topološka analiza redova veze određena je prema jednadžbi¹²¹:

$$n_{topo} = a + b\lambda_3 + c(\lambda_1 + \lambda_2) + d\rho_{cp} \quad (18)$$

Koeficijenti a , b , c i d preuzeti su iz literature: za veze C–C $a = -0,522$, $b = -1,695$, $c = 0,000$ i $d = 8,473$ ¹²² za veze C–N $a = -0,284$, $b = 0,331$, $c = 0,559$ i $d = 6,569$;¹²² za veze C–H $a = -0,153$, $b = 0,481$, $c = 0,983$ i $d = 8,087$;¹²³ za veze C–O $a = 0,776$, $b = 0,267$ i $c = 0$ i $d = 0$.¹²²

3.3.5. Razlikovna pretražna kalorimetrija

S obzirom na strukturu i promjene analiziranih kristala, spoj **DDQ·1** istražen je razlikovnom pretražnom kalorimetrijom pomoću instrumenta Netzsch DSC 214 Polyma u dinamičkom načinu rada dostupnog na Institutu Ruđer Bošković, Zavod za kemiju materijala (dr. sc. Lidija Androš-Dubraja, Laboratorij za sintezu novih materijala). Instrument je kalibriran sa sljedećim standardima: adamantan, In, Sn, Bi, Zn i CsCl. Uzorak je vagan u aluminijskoj posudici koja je po završetku vaganja poklopljena aluminijskim poklopcem i hermetički zatvorena. Provedena su dva ciklusa mjerenja pri zagrijavanju i hlađenju od 93 do 293 K uz stalan protok dušika, brzinom zagrijavanja 5, 10 i 20 K min⁻¹.

3.3.6. Mjerenja električne vodljivosti

Prema kristalnoj strukturi pretpostavljeno je da će spoj **DDQ·1** pokazivati poluvodička svojstva, stoga je dodatno istražen impedancijskom spektroskopijom pomoću instrumenta dostupnog na Institutu Ruđer Bošković, Zavod za kemiju materijala (dr. sc. Ana Šantić, Laboratorij za funkcionalne materijale). Električna svojstva kristala mjerena su pomoću dielektričnog analizatora Novocontrol Alpha-N. Mjerenja su provedena u rasponu frekvencija od 0,01 Hz do 1 MHz i temperatura od -40°C do 60°C te od 20°C do 70°C. Električna vodljivost mjerena je u jediničnom kristalu u smjeru slaganja radikal-aniona DDQ u stupce (kristalografski smjer [010]). Električni kontakti, srebrne elektrode, pričvršćene su pomoću srebrne paste na suprotne strane kristala (na plohe {010}). Impedancijski spektri analizirani su modeliranjem ekvivalentnog kruga korištenjem složene nelinearne prilagodbe najmanjih kvadrata programom Z-View.

3.3.7. Mjerenje magnetizacije

Magnetska svojstva za sustav **DDQ·1** ispitana su mjerenjem magnetizacije pomoću SQUID-magnetometra MPMS3 na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu (prof. dr. sc. Damir Pajić, Dario Barišić, Fizički odsjek PMF-a, Sveučilište u Zagrebu). Praškasti uzorak soli **DDQ·1** snimljen je u temperaturnom intervalu od 1,8 do 370 K u primjenjenom magnetskom polju H do 70 kOe. Za mjerenje magnetizacije korištena je metoda VSM (engl. *Vibration Sample Magnetometer*) s promjenom brzine 1 K/min kako bi se dobila

krivulja ovisnosti $M(T)$. Prikaz ovisnosti magnetizacije o primijenjenom polju zahtijevao je stabilizaciju polja u svakoj točki kako bi se smanjio pozadinski šum. Uzorci su snimani u polipropilenskoj ampuli. Da bi se dobio magnetski moment čistog uzorka, ampula je prethodno snimljena prazna, potom je od ukupnog magnetskog momenta dobivenog snimanjem ampule ispunjene prahom uzorka oduzet magnetski moment prazne ampule pri svim snimanim temperaturama. Ovisnosti primijenjenog polja o magnetizaciji mjerene su pri nekoliko stabilnih temperaturama čime je potvrđena linearna ovisnost $M(H)$. Ovisnost magnetizacije o temperaturi mjerena je pri polju od 10 kOe te je izračunata molarna susceptibilnost u obliku $\chi(T)$.

3.3.8. Računalne metode

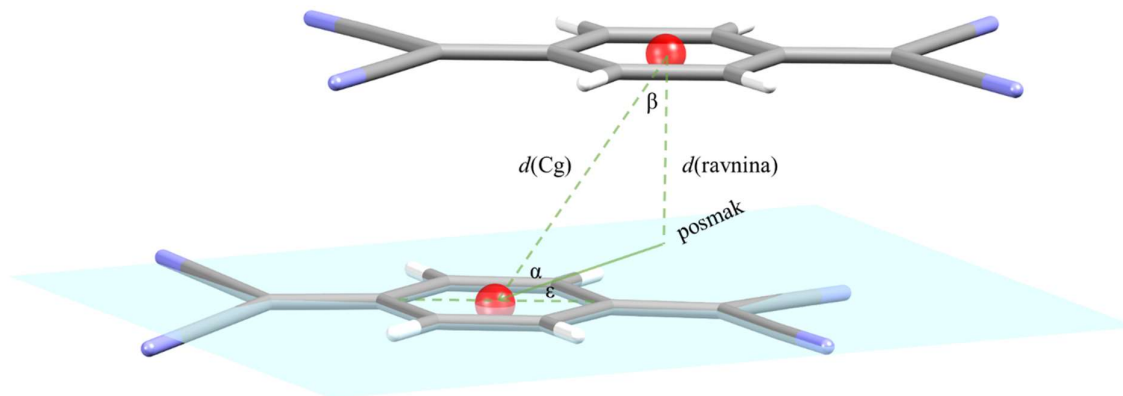
Računanje struktura elektronske vrpce za sustav **DDQ·1** provedeno je u suradnji s dr. sc. Annom Krawczuk, Institut za anorgansku kemiju Sveučilišta u Göttingenu (Njemačka). Strukture elektronskih vrpce računane su za atmosferski tlak i za najviši tlak pri kojem su difrakcijski podaci prikupljeni, 4,67 GPa. U oba računa vrpce su modelirane bez ograničavanja spina koristeći hibridni funkcional PBE0 s disperzijskom korekcijom Grimme D3 disperzijskom korekcijom,¹²⁴ na razini teorije pob–DZVP u programu CRYSTAL17.¹²⁵ Atomske koordinate i parametri jediničnih ćelija preuzeti su iz difrakcijskih podataka i zamrznuti su tijekom modeliranja. Prema Monkhorst–Packovoj metodi generirana je matrica $3 \times 3 \times 3$ k -točaka u recipročnom prostoru.¹²⁶ Uvjeti za konvergenciju samouskladnog polja (self-consistent field, SCF) postavljeni su na 10^{-8} energetske razlike između dva uzastopna ciklusa.¹²⁷

Spoj **TMPD·Cl·4**, također je istražen računalnim metodama u suradnji s dr. sc. Ivanom Nikšić-Franjić, Institut Ruđer Bošković u Zagrebu. Kvantno-kemijski račun načinjen je za molekularni kluster dimera radikal-kationa TMPD^{+} povezanih *palačinka-vezom*, dva kloridna aniona i četiri molekule 2,5-diklorohidrokinona. Atomske koordinate i parametri jediničnih ćelija preuzeti su iz difrakcijskih podataka i nisu optimizirani. DFT-račun proveden je korištenjem Minnesota hibridnog meta-GGA funkcionala, M06-2X¹²⁸ uz Grimmeov GD3 model za opis disperznih interakcija.¹²⁴ Korišten je Popleov 6-31G(d) osnovni skup proširen setom d-polarizacijskih funkcija na teškim atomima.^{129,130} DFT-mreža sastojala se od 99 radialnih ljuski i 590 kutnih točaka po ljusci (ultrafina mreža), koja je pokazala da je dovoljno gusta da isključi pogreške povezane s mrežom uočene na nekoliko članova seta Minnesota.³⁷ Za sve račune korišten je program Gaussian 16, Rev. C01.¹³² Grafovi molekularskih orbitala priređeni su pomoću programskog paketa GaussView 6 s konstantnim parametrima:

izopovršina = 0,01 a.u. i gustoća = 0,0004 a.u. optimirane geometrije su potvrđene svim stvarnim vibracijskim frekvencijama.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovoj disertaciji proučavana je priroda π -interakcija i multicentrične kovalentne veze u kristalima organskih radikala. U tu svrhu pripravljena je i okarakterizirana serija novih sustava u čvrstom stanju, a odabrano je njih pet za opis načina slaganja radikala u strukturi i za istraživanje svojstava koje određuju π -interakcije. Za detaljnu analizu korištene su kristalografske metode koje su omogućile pregled kristalnih struktura i međumolekulskih interakcija. Za kvalitativnu karakterizaciju korištena je metoda difrakcije rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu. Za ispitivanje stabilnosti multicentrične veze pri ekstremnim uvjetima kristali su snimani pri različitim temperaturama, u velikom temperaturnom rasponu (80 K – 400 K), a jedan od sustava istražen je i rentgenskom strukturnom analizom pri visokom tlaku. Kvantna kristalografija omogućila je uvid u najfinije detalje struktura te analizu elektronske strukture radikala i multicentrične veze među njima na subatomskej razini. *Palačinka-veza* i π -interakcije u proučavanim kristalnim strukturama opisane su prema prethodno definiranim parametrima koji su prikazani na slici 23.^{133,134} Nadalje, za sustave koji su prema molekularnoj i kristalnoj strukturi i geometriji π -interakcija ukazivali na moguća zanimljiva svojstva poput električne vodljivosti ili magnetizma, provedena je analiza svojstava korištenjem impedancijske spektroskopije za mjerenje električne vodljivosti te SQUID-magnetometra za mjerenje magnetizacije. Kvantno kemijskim računom potvrđeni su eksperimentalni rezultati i omogućena je dodatna analiza električnih svojstava pod tlakom za sustav **DDQ·1** budući da je eksperimentalna izvedba takve analize zahtjevna. Također, rezultati za sustav **TMPD·Cl·4** potvrđeni su i dodatno objašnjeni kvantno-kemijskim računom. U ovom poglavlju istraživani sustavi podijeljeni su i opisani u tri cjeline: 2.1. *Kristalna struktura soli **DDQ·1** i utjecaj multicentrične dvoelektronske veze na svojstva kristala*, 2.2. *Detaljna analiza palačinka-veze u dimerima i trimerima TCNQ^{•-} radikal-aniona metodama rentgenske strukturne analize i kvantne kristalografije* i 2.3. *Analiza dimera radikal-kationa TMPD^{•+} u kokristalu soli **TMPD·Cl·4** metodama rentgenske strukturne analize i kvantne kristalografije*.



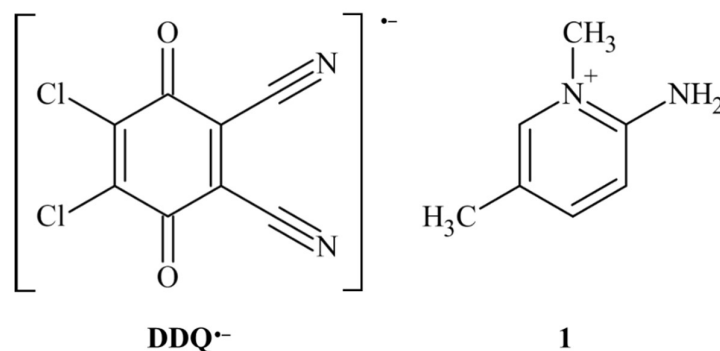
Slika 23. Definicija geometrijskih parametara kojima se opisuje π -interakcija između dvaju prstena radikala. Parametri su izračunati pomoću programa PLATON;^{109,110} $d(\text{Cg})$ je udaljenost između dvaju središta susjednih prstena, $d(\text{ravnina})$ je udaljenost između središta jednog prstena i ravnine drugog prstena, α je kut između ravnina susjednih prstena, β je kut između $d(\text{Cg})$ i $d(\text{ravnina})$, ε je smjer longitudinalnog posmaka od molekulske osi $\text{C}=\text{C}\cdots\text{C}=\text{C}$ prema supstituentu najvišeg prioriteta prema CIP-pravilima (Cahn-Ingold-Prelogova pravila).¹³³

4.1. Kristalna struktura soli DDQ·1 i utjecaj multicentrične dvoelektronske veze na svojstva kristala

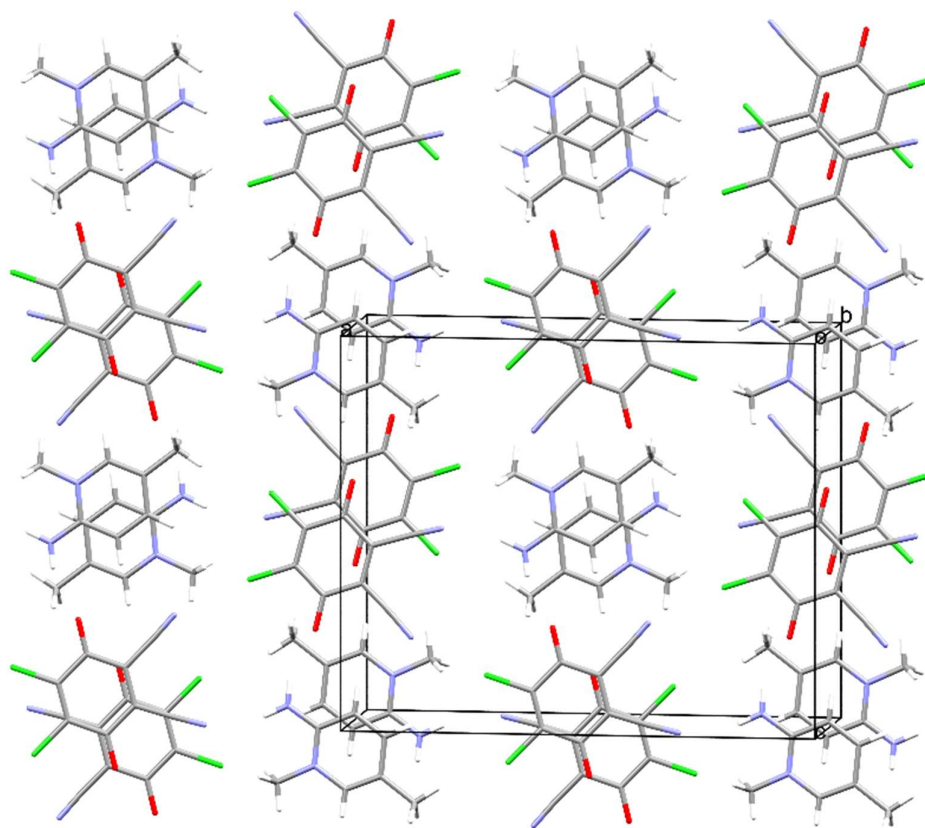
4.1.1. Kristalna struktura i odlike pakiranja soli DDQ·1

Sol DDQ·1 kristalizira sa stehiometrijom 1:1 (slika 24). Prema stehiometriji formalni naboj jedinki $\text{DDQ}^{\cdot-}$ u strukturi je -1 . Kristalno pakiranje temelji se na strukturi utočnjenoj s difrakcijskim podacima prikupljenima pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku. Karakteriziraju ga kontinuirani odvojeni stupci aniona i kationa koji se pružaju duž kristalografskog smjera $[010]$ i slažu u uzorak nalik na šahovsku ploču. Radikal-anioni $\text{DDQ}^{\cdot-}$ slažu se u ekvidistantni stupac s jednakim udaljenostima između susjednih prstena radikala, raspoređenima cik-cak duž stupca. Radikali u stupcu su međusobno antiparalelno orijentirani i longitudinalno posmaknuti duž osi $\text{O}=\text{C}\cdots\text{C}=\text{O}$. Longitudinalni posmak između ekvidistantnih paralelnih prstena radikal-aniona $\text{DDQ}^{\cdot-}$ u DDQ·1 iznosi $2,185 \text{ \AA}$ dok je međuravninska udaljenost $3,240 \text{ \AA}$. Longitudinalni (uzdužni) posmak koji je uglavnom priustan u svim slučajevima dvo-elektronske multicentrične veze ($2e/mc$) omogućava bliski kontakt između elektronima bogatog atoma kisika jednog prstena i elektronima siromašnog atoma ugljika

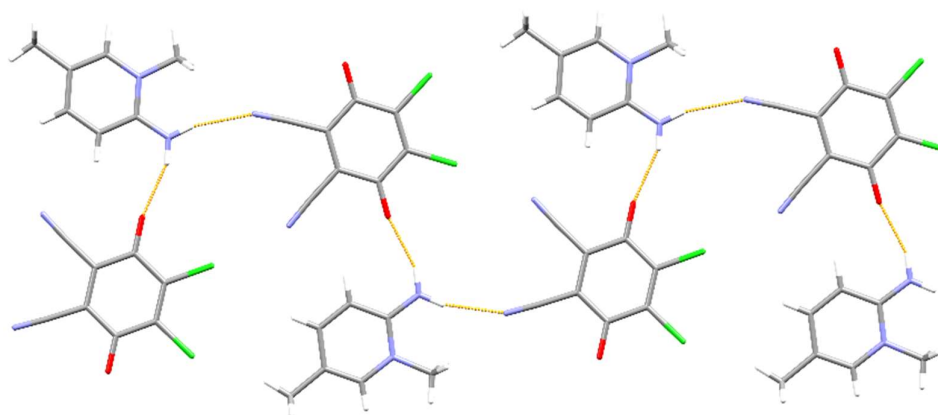
drugog prstena i na taj se način smanjuje odbijanje između dva negativna naboja. Prethodno je pokazano da i ekvidistantni način slaganja prstena radikala u stupce posjeduje nezanemarliv kovalentni doprinos te da se takva interakcija također može smatrati slabom vezom $2e/mc$.^{6,12,15} Opisana geometrija i struktura stupca radikala potvrđuje da se radi o vezi $2e/mc$, a s obzirom da je interakcija slabija nego ona u dimeru radikala, udaljenost između ravnina prstena očekivano je duža. Kationi se također slažu u stupce antiparalelno kako bi se omogućilo što bolje dipolarno privlačenje, a smanjilo elektrostatsko odbijanje. Nadalje, između stupaca aniona i kationa prisutne su srednje jake vodikove veze $N-H\cdots O$ i $N-H\cdots N$. Amino skupina jednog kationa povezana je dvjema vodikovim vezama s atomom kisika (O1) jednog radikal-aniona DDQ^- i atomom dušika (N2) drugog radikal-aniona DDQ^- iz različitih stupaca (oznake atoma dane su na slici D1 u poglavlju 8. *Dodatak*). Ovim načinom povezivanja stvaraju se cik-cak lanci koji se protežu u smjeru [100] i koji se slažu u smjeru [010] i stvaraju slojeve paralelne s kristalografskom ravninom (001). Slojevi su povezani slabim vodikovim vezama $C-H\cdots O$, $C-H\cdots N$ i $C-H\cdots Cl$ (tablica 3). Slika 25 prikazuje kristalno pakiranje spoja $DDQ\cdot 1$, a slika 26 prikazuje povezivanje molekula vodikovim vezama u sloj.



Slika 24. Molekulske formule komponenti soli $DDQ\cdot 1$; radikal-anion 5,6-diklor-2,3-dicijanosemikinona (DDQ^-) i 2-amino-5-metil-*N*-metilpiridinijev kation (**1**).



Slika 25. Kristalno pakiranje molekula u kristalu spoja **DDQ·1** prikazano u smjeru [010].



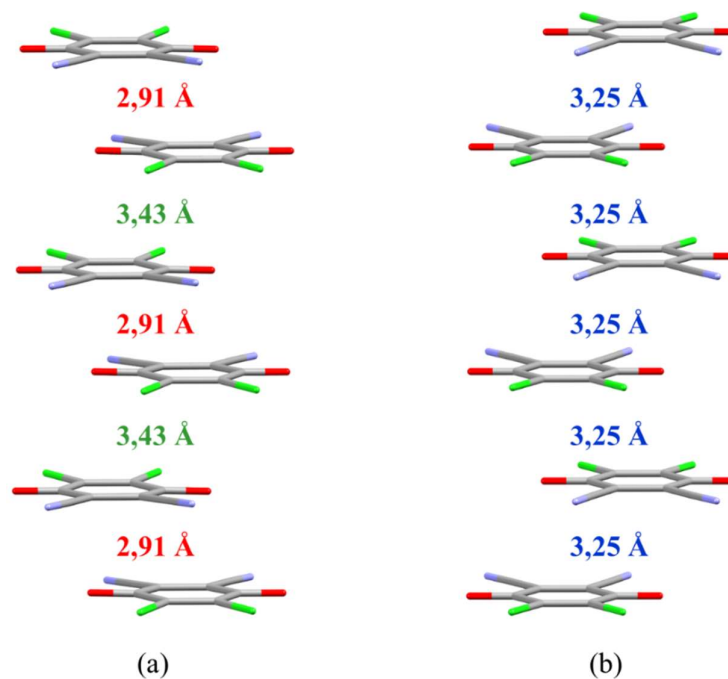
Slika 26. Vodikove veze između radikal-aniona $\text{DDQ}^{\cdot-}$ i kationa **1** koje se pružaju duž smjera [100] prikazane su narančastom bojom.

Tablica 3. Geometrijski parametri vodikovih veza u strukturi spoja **DDQ·1**.

Vodikova veza	$D-H / \text{Å}$	$H \cdots A / \text{Å}$	$D \cdots A / \text{Å}$	$D-H \cdots A / ^\circ$	Simetrijski operator na A
N4-H4A \cdots N2	0,86	2,23	3,071(5)	165	$1+x,y,z$
N4-H4B \cdots O1	0,86	2,09	2,911(5)	159	$1/2+x,1/2-y,3/2-z$
C10-H13 \cdots O2	0,93	2,55	3,283(5)	136	$1/2+x,1/2-y,3/2-z$
C13-H13 \cdots O2	0,93	2,23	3,125(5)	163	$1/2+x,1/2-y,1/2-z$
C14-H14A \cdots C11	0,96	2,73	3,670(5)	168	–

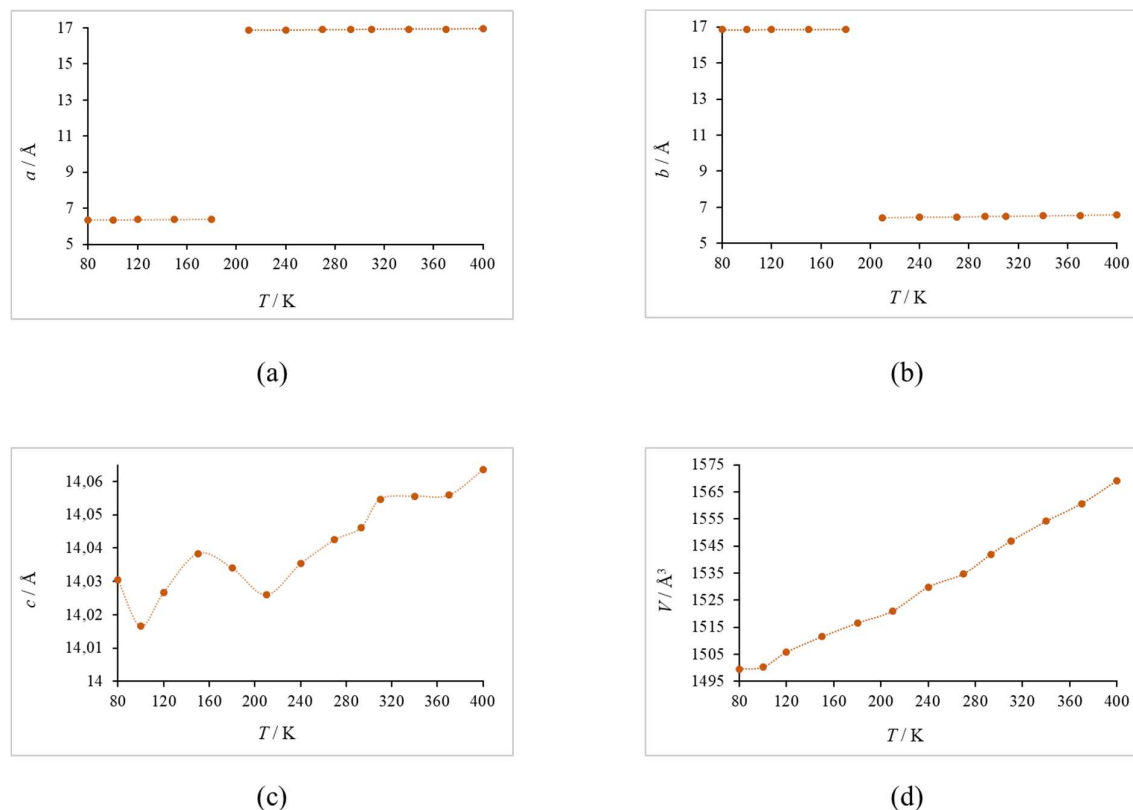
4.1.2. Temperaturno ovisna difrakcijska mjerenja

Kristalografski podaci prikupljeni pri različitim temperaturama (80–400 K) za sustav **DDQ·1** upućuju na reverzibilni fazni prijelaz. Rješavanjem struktura uočene su dvije faze, nisko temperaturna faza (**NT**-faza), te visokotemperaturna faza (**VT**-faza). Fazni prijelaz se prema difrakcijskim podacima događa u rasponu temperature 150–240 K. **NT**- i **VT**-faze se razlikuju po kristalnom pakiranju. Također, da se radi o faznom prijelazu vidljivo je i iz promjena parametara jediničnih ćelija. U fazi **NT** prisutni su dimeri radikala $DDQ^{\cdot-}$ povezani *palaičinka-vezom*. U **VT**-fazi radikal-anioni $DDQ^{\cdot-}$ slažu se u ekvidistantne stupce, s jednakom udaljenosti između dva susjedna radikala duž stupca. Na slici 27 prikazana su dva načina slaganja radikal-aniona u **NT**- i **VT**-fazi.



Slika 27. Dva načina slaganja radikal-aniona $\text{DDQ}^{\bullet-}$ u spoju $\text{DDQ}\cdot\mathbf{1}$ u (a) NT-fazi pri 80 K i (b) VT-fazi pri 293 K. U NT-fazi bliski kontakt koji predstavlja *palačinka-vezu* unutar dimera radikala označen je crvenom bojom dok je dulji nevezni kontakt označen zelenom bojom. U VT-fazi udaljenost između ravnina prstena je jednaka te predstavlja slabu *palačinka-vezu* s uređenjem dugog doseg i označena je plavom bojom.

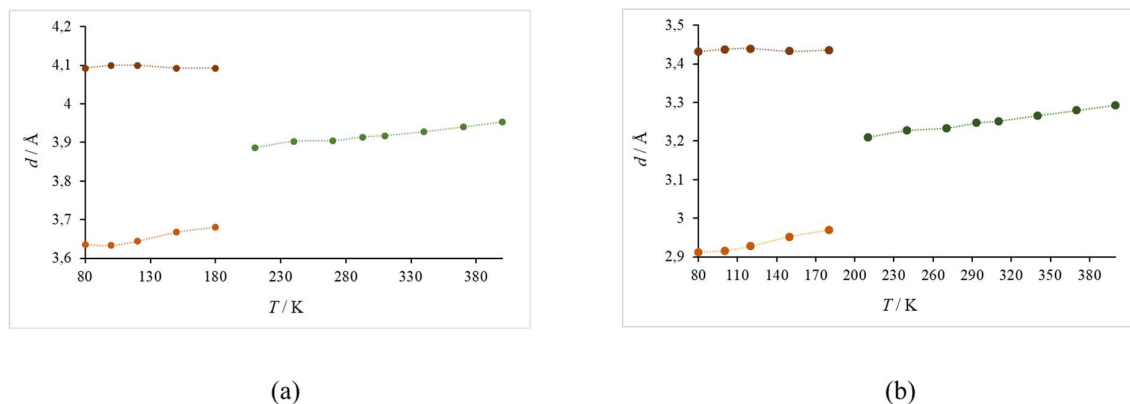
Promjene parametara jedinične ćelije u ovisnosti o temperaturi prikazane su na slici 28. S obzirom na prisutnu faznu promjenu, u grafovima ovisnosti duljine parametara jedinične ćelije o temperaturi vidljive su nagle razlike s porastom temperature što dodatno potvrđuje promjenu u strukturi. U rasponu temperature 180–220 K duljine osi a i b osi se diskontinuirano povećaju dok duljina osi c varira u cijelom temperaturnom rasponu snimanja. Volumen ćelije relativno se ravnomjerno mijenja i linearno povećava porastom temperature.



Slika 28. (a)–(c) Promjena parametara jedinične ćelije (a , b i c) i (d) volumena (V) spoja **DDQ·1** s temperaturom.

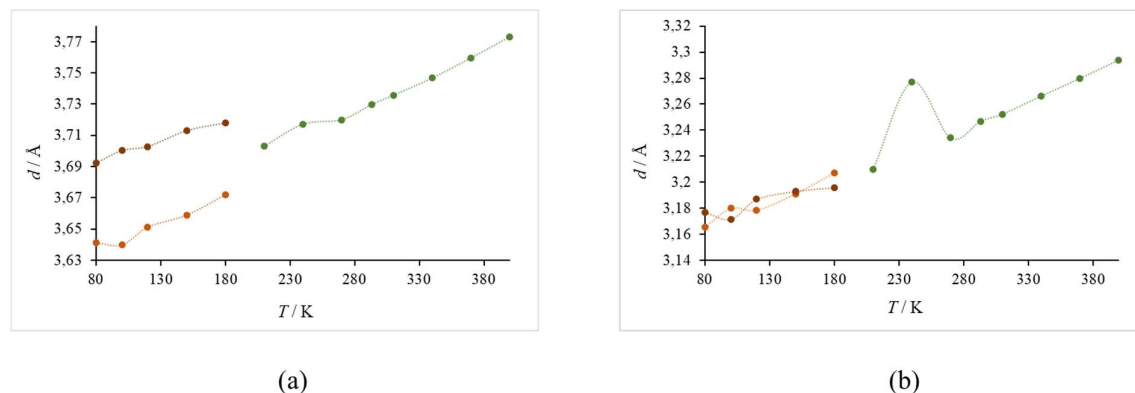
U svim strukturama riješenima i utočnjenima prema podacima snimljenima pri temperaturama ispod 180 K, između radikal-aniona DDQ^- ostvaruju se dva simetrijski neekvivalentna kontakta, duž stupca radikala DDQ^- izmjenjuju se kraći i dulji kontakt između radikala. Geometrijski parametri π -interakcija dani su u tablici D3 u poglavlju 8. *Dodatak*. Kraća udaljenost odgovara *palačinka-vezi* dok dulja udaljenost predstavlja nevezni kontakt π -interakcijama između aromatskih prstena. Udaljenost između ravnina prstena radikala povećava se s temperaturom; pri temperaturi od 80 K unutar dimera ona iznosi 2,9121(11) Å i povećava se do 2,969(2) Å pri 180 K (povećanje za 0,057 Å). Promjena temperature tijekom difrakcijskih mjerenja utječe i na stupce kationa prisutne u strukturi. Jedinke kationa u NT-fazi, slično se slažu kao i jedinke radikal-aniona DDQ^- ; kraća i dulja udaljenost između centroida prstena izmjenjuju se duž stupca kationa **1**. S porastom temperature, udaljenosti između centroida prstena ravnomjerno i blago rastu. Suprotno tome, udaljenosti između ravnina prstena

neravnomjerno se mijenjaju porastom temperature što može biti posljedica promjene posmaka molekula. Promjene udaljenosti između ravnina prstena i udaljenosti između središta prstena u DDQ^- i kationu **1** u ovisnosti o temperaturi u rasponu od 80 K do 180 K prikazane su na slikama 29 i 30. Za nevezni kontakt između dimera nije zabilježena velika promjena u duljini.



Slika 29. Promjena udaljenosti između: (a) središta prstena i (b) ravnina prstena radikal-aniona $\text{DDQ}^{\bullet-}$ u $\text{DDQ}^{\bullet-}\mathbf{1}$ s temperaturom; tamnonarančastom bojom označene su udaljenosti između dimera, svijetlije narančastom bojom *palachinka-veza* unutar dimera u **NT**-fazi, zelenom bojom označene su udaljenosti između prstena radikal-aniona u ekvidistantnom stupcu u **VT**-fazi.

U strukturama riješenima i utočnjenima prema podacima snimljenima iznad 210 K prisutan je jedan simetrijski ekvivalentan kontakt koji se kontinuirano povećava povećanjem temperature. U rasponu zagrijavanja 210–400 K udaljenost između prstena radikala $\text{DDQ}^{\bullet-}$ raste za 0,07 Å odnosno za 2,2%. Zbog smanjenja longitudinalnog posmaka s porastom temperature, udaljenost između centroida susjednih prstena slabije se povećava s povećanjem temperature u odnosu na porast udaljenosti između ravnina prstena. Prilikom rješavanja struktura, pri temperaturi polimorfne promjene, prema diferencijskoj Fourierovoj mapi uočeno je da je metilna skupina C14 u strukturnom neredu preko dva položaja. U visokotemperaturnoj fazi nije uočen taj nered. U **VT**-fazi također su zabilježene promjene u stupcima kationa koji i ovdje prate način slaganja radikal-aniona $\text{DDQ}^{\bullet-}$. Duž stupca kationa također je prisutna jedna udaljenost. Udaljenost između centroida prstena u stupcu kationa ravnomjerno se povećava, za razliku od udaljenosti između ravnina prstena (slike 29 i 30). Na slici 30, na grafu (b) primjećuje se skok u udaljenosti između ravnina prstena kationa pri temperaturi od 240 K što se vjerojatno događa zbog savijanja prstena i slaganja molekula u novu fazu.



Slika 30. Promjena udaljenosti između: (a) središta prstena i (b) ravnina prstena kationa **1** u soli **DDQ·1** s temperaturom; tamnonarančastom bojom označene su kraće udaljenosti, svijetlije narančastom bojom dulje udaljenosti u **NT**-fazi kristala, zelenom bojom označene su udaljenosti između prstena kationa u **VT**-fazi.

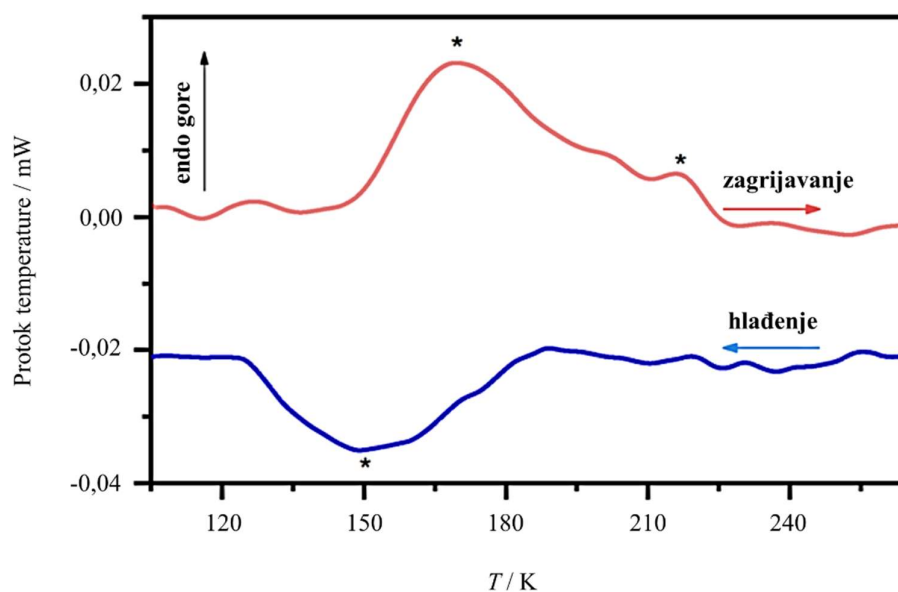
4.1.3. Analiza temperaturno ovisnog reverzibilnog faznog prijelaza

Analizom riješenih struktura spoja **DDQ·1** iz podataka prikupljenih pri različitim temperaturama, vidljiv je fazni prijelaz iznad 180 K. Promjena koja se javlja u strukturi istraživanog spoja utječe na uređenost dugog dosega stupca radikala te se radikali pod utjecajem temperature pomiču i slažu u stupac dimera izmjenjujući kraću i dulju udaljenost između prstena radikala. Ovakva promjena naziva se spin-Peierlsova transformacija koja je poznata od ranije u kalijevoj soli radikal-aniona tetraklorsemikinona.¹³⁵ Ovakva fazna promjena je pojava koja se događa dinamikom izmjene parova (engl. *pair-exchange dynamic*). Primijećena je kod kristalnih struktura pri višim temperaturama te iz rezultata analize uzorka diferencijskom pretražnom kalorimetrijom.

Budući da je kristal sniman pri različitim temperaturama, grijanjem i hlađenjem, uočeno je dodatno zanimljivo opažanje opisane fazne promjene. Naime, u visokotemperaturnoj fazi spoj **DDQ·1** kristalizira u obliku jediničnog kristala u rompskom sustavu i u prostornoj grupi *Pnma*. Pri nižim temperaturama kristal se razdvaja u sraslac monoklinskog sustava u prostornoj grupi *P2₁/n* u dvije podjednake domene zaokrenute za 180° oko kristalografske osi *a*. Utočnjavanje programom SHELXL dalo je parametar skaliranja komponenti (engl. *bach scale factor parameter*) od 0,50±0,01. Tijekom zagrijavanja dvije domene ponovno se spajaju u jednu rompske ćelije. Ovo „spajanje“ kristala može se objasniti kompleksnim mehanizmom prilikom

kojeg se događa rekristalizacija koju je teško potvrditi samo iz difrakcijskih podataka. No, moguće je da u VT-fazi postoje dvije domene, ali dolazi do preklapanja difrakcijskih uzoraka domena zbog visoke simetrije zbog čega su vidljive kao jedna domena.

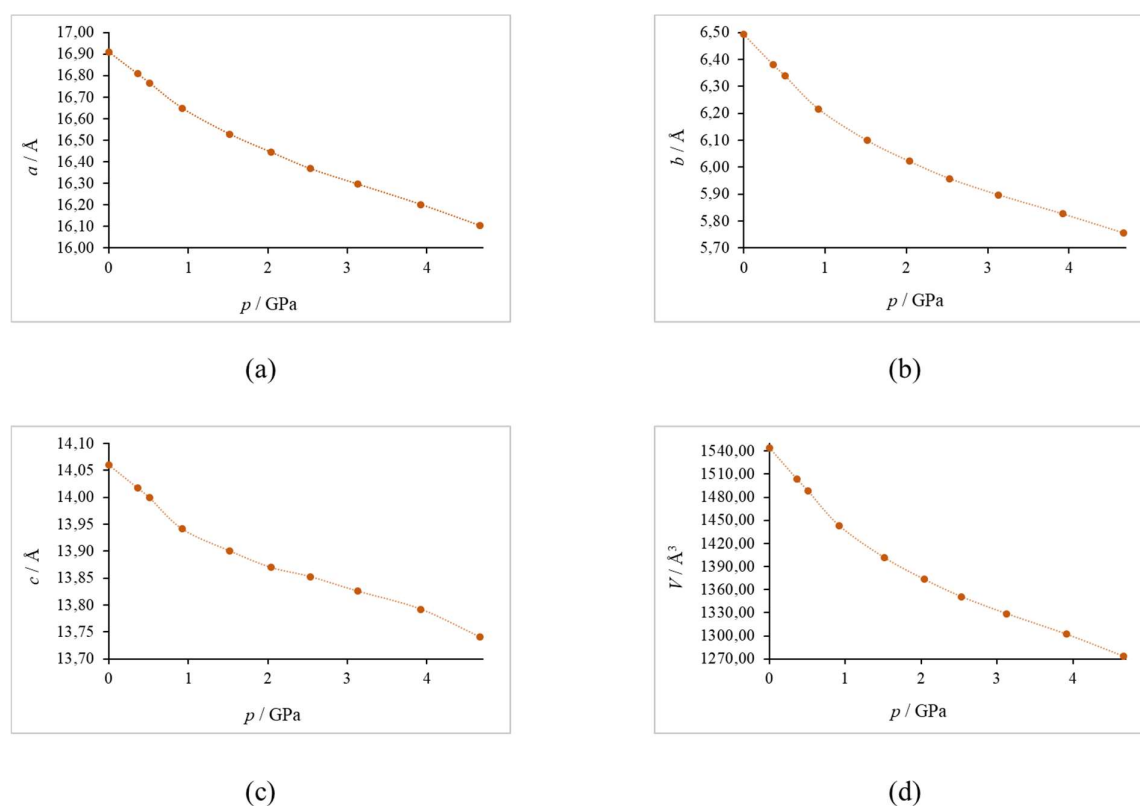
Proučavanjem kristala metodom razlikovne pretražne kalorimetrije potvrđena je reverzibilna fazna promjena u čvrstom stanju, iz jediničnog kristala u jedinični kristal, unutar raspona temperature 150–240 K. Ovaj podatak objašnjava loše difrakcijske podatke u tom temperaturnom rasponu zbog strukturne transformacije i promjene simetrije te je u skladu s pretpostavljenim mehanizmom promjene (dinamikom izmjene parova). Tijekom zagrijavanja kristalnog uzorka primjećuju se dva endotermna maksimuma pri temperaturama od 169 K i 216 K. Tijekom hlađenja uzorka primjećuje se samo jedan široki egzotermni maksimum pri temperaturi od 150 K (slika 31). Opažena dva maksimuma tijekom zagrijavanja mogu biti rezultat postupnog uređivanja strukture. Postupna promjena i širok temperaturni raspon u kojem se događa mogu ukazivati na to da u tom rasponu dio kristala gubi uređenje dugog dosega.



Slika 31. DSC-krivulje spoja **DDQ·1** dobivene zagrijavanjem uzorka (crvena) i hlađenjem uzorka (plava). Zvezdicom su označeni u maksimumi.

4.1.4. Difrakcija rentgenskog zračenja pri visokom tlaku

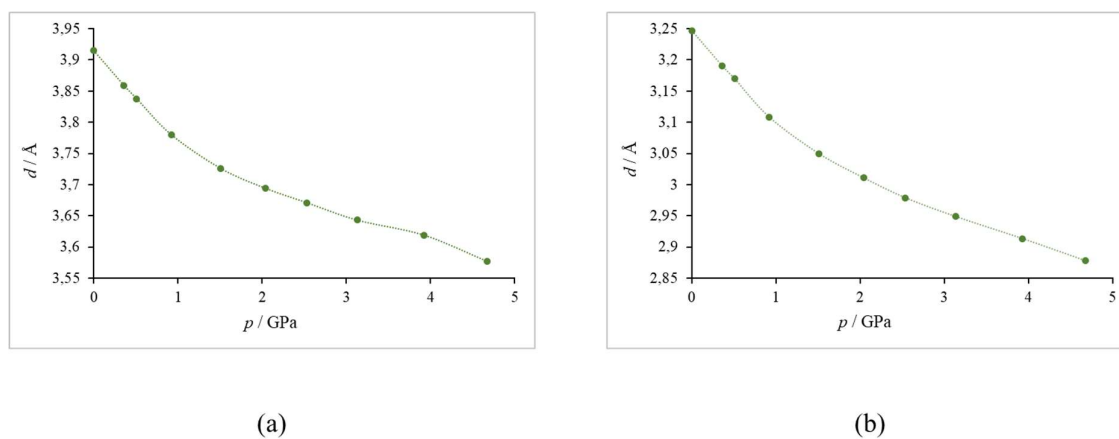
Kada se kristal soli **DDQ·1** podvrgne visokom tlaku, parametri jedinične ćelije mijenjaju se jednolično bez prisutne fazne promjene. Kristal je stabilan te je sniman do tlaka od 4,67(3) GPa. Tijekom snimanja pri svim tlakovima stabilna je **VT**-faza sustava u kojoj se $\text{DDQ}^{\cdot-}$ slažu u stupac ekvidistantnih radikala. Daljnjim povećanjem tlaka, kristalografski podaci gube kvalitetu i strukture se ne mogu odrediti. Najveći utjecaj promjene tlaka od atmosferskog tlaka do 4,67(3) GPa primjećuje se na kristalografskoj osi b , koja se smanji za 11,4% (slika 32), a odgovara smjeru pružanja stupca radikala $\text{DDQ}^{\cdot-}$.



Slika 32. (a)–(c) Promjena parametara jedinične ćelije (a , b i c) i (d) volumena (V) spoja **DDQ·1** s tlakom.

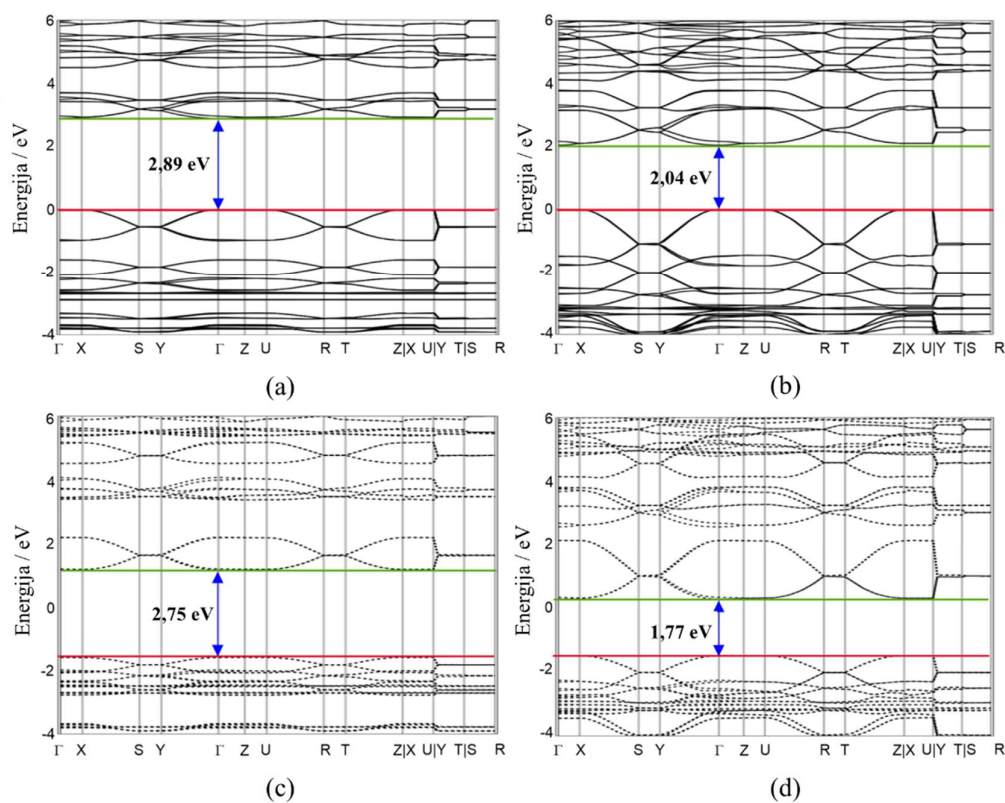
Primjena tlaka na kristal utjecala je na smanjenje međuravninske udaljenosti i udaljenosti između centroida prstena radikal-aniona $\text{DDQ}^{\cdot-}$. Geometrijski parametri π -interakcija pri različitim tlakovima dani su u tablici D4 u poglavlju 8. *Dodatak*. Navedena promjena najbolje je uočljiva promatranjem promjene međuravninske udaljenosti (duž kristalografskog smjera

[010]). Udaljenost između radikala DDQ^- smanjena je s 3,2472 Å pri atmosferskom tlaku na 2,8777 Å pri konačnom tlaku od 4,67(3) GPa (smanjenje za 0,37 Å, odnosno 11,4%). Ovakvo ponašanje π -interakcija unutar stupca ekvidistantnih radikala potvrđuje da *palačinka-veza* jača s porastom tlaka, što je prethodno već primijećeno u sličnim sustavima.^{69,136} Udaljenost između centroida prstena smanji se za 8,6% pod utjecajem tlaka. Slika 33 prikazuje promjenu udaljenosti između ravnina prstena i udaljenosti između središta prstena u radikal-anionu DDQ^- u ovisnosti o tlaku unutar dijamantne ćelije. Također, uz navedena smanjenja udaljenosti, povećava se i kut β (kut između $d(\text{Cg})$ i $d(\text{ravnina})$ prema slici 23). Najmanja promjena uočava se u promjeni longitudinalnog posmaka koji se smanji za 2,8%. Mali utjecaj tlaka na longitudinalni posmak je očekivan budući da takav raspored smanjuje odbijanja između prstena i jača *palačinka-vezu*; kako se udaljenost između prstena smanjuje, očekuje se jača interakcija. Tijekom svih mjerenja, ravnine prstena DDQ^- su paralelne ($\alpha = 0^\circ$) dok je međusobna orijentacija prstena antiparalelna ($\delta = 180^\circ$). Uspoređujući s dosadašnjim rezultatima, smanjenje udaljenosti između ekvidistantnih radikala pod utjecajem tlaka veće je nego smanjenje udaljenosti između prstena povezanih *palačinka-vezom* u dimeru, a manje nego smanjenje nevezne udaljenosti između dimera.⁶⁹ Prema tome, može se zaključiti da je veza između radikala unutar ekvidistantnog stupca slabija od veze u dimeru povezanim *palačinka-vezom*, ali jača od neveznog kontakta između dimera.



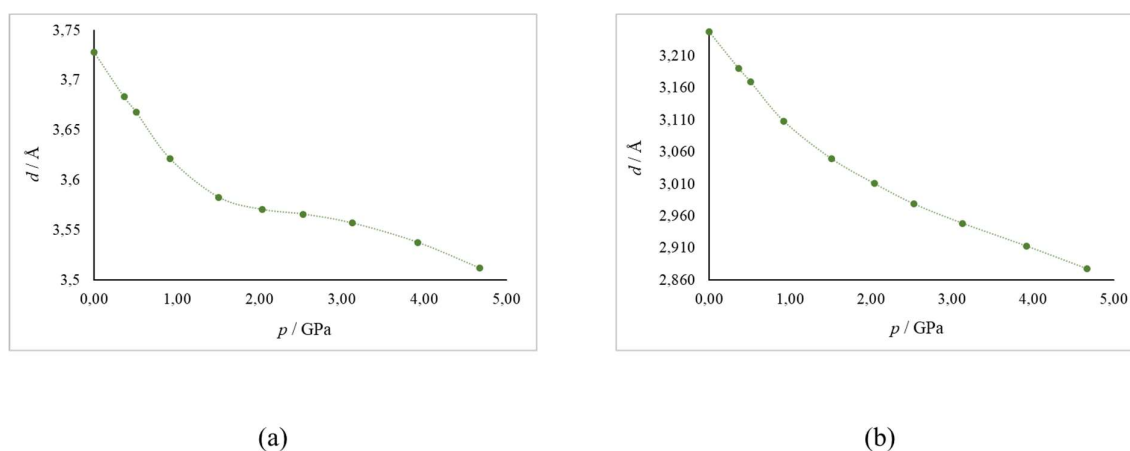
Slika 33. Promjena udaljenosti između (a) središta prstena i (b) ravnina prstena DDQ^- u spoju DDQ^-1 s tlakom.

Također, tijekom prikupljanja difrakcijskih podataka pri visokom tlaku, 1D lanac radikal-aniona DDQ^- uglavnom je nepromijenjen, osim udaljenosti među radikalima. Smanjenje udaljenosti između prstena radikala uzrokuje jaču interakciju te je za očekivati da će pod utjecajem tlaka jačati i električna svojstva kristala. To možemo povezati i sa smanjenjem energijske barijere za skok elektrona s jednog prstena na drugi i izduživanjem vodljive i valentne vrpce. Izvedba eksperimenta koji bi to pokazao veoma je zahtjevna. Za ovaj slučaj, teorijski je potvrđena pretpostavka. Računanje elektronskih vrpce dobra je aproksimacija utjecaja visokog tlaka na vodljiva svojstva kristala.¹³⁷ Kvantno-kemijskim računom je pokazano da su svojstva električne vodljivosti ovakvih sustava pod utjecajem tlaka izraženija (slika 34).



Slika 34. Elektronske vrpce za spoj **DDQ·1** pri atmosferskom tlaku (a) i (c) i pri tlaku 4,67 GPa (b) i (d). Pune linije pod (a) i (b) predstavljaju polarizaciju spina α , a isprekidane pod (c) i (d) polarizaciju spina β . Osi na kojima je prikazana energija pomaknute su prema gore za 2,70 eV za mjerenja pri atmosferskim uvjetima i za 3,10 eV pri 4,67 GPa kako bi se Fermijeva razina postavila u ishodište ($E = 0$).¹³⁸

Zabilježen je i utjecaj visokog tlaka na stupce kationa prisutne u strukturi. Kao i kod stupca radikala $DDQ^{\cdot-}$, jednake promjene u udaljenosti među ravninama prstena primjećuju se i u stupcima kationa. Veća razlika primjećuje se u udaljenosti između cetroida prstena zbog većeg posmaka i većeg kuta δ . Povećanjem tlaka do 4,67 (3) GPa, longitudinalni posmak se povećava za 10,0%, dok se udaljenosti između centroida prstena povećavaju za 5,8% tako kompenzirajući povećana odbijanja između aromatskih sustava. Slika 35 prikazuje promjenu udaljenosti između središta prstena i udaljenosti između ravnina prstena kationa **1** u spoju **DDQ·1** u ovisnosti o tlaku.

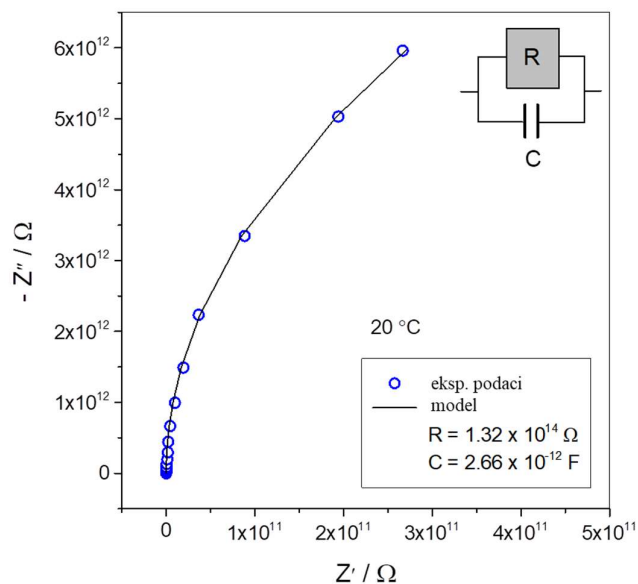


Slika 35. Promjena udaljenosti između (a) središta prstena i (b) ravnina prstena kationa **1** u spoju **DDQ·1** s tlakom.

4.1.5. Električna i magnetska svojstva soli **DDQ·1**

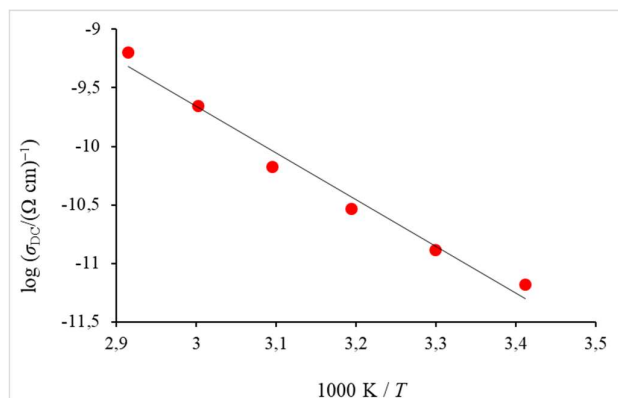
Električna vodljivost za kristal soli **DDQ·1** mjerena je impedancijskom spektroskopijom u jediničnom kristalu u smjeru pružanja stupaca $DDQ^{\cdot-}$ duž najdulje osi kristala. Kompleksni impedancijski dijagram pri svim mjerenim temperaturama pokazuje slabu vodljivost kristala koja se očituje u luku pri visokim vrijednostima impedancije. Pri svim temperaturama mjerenja, dobiveni su slični dijagrami. Idealni očekivani dijagram za bolju vodljivost sustava, impedanciju bi prikazivao kao polukrug. Eksperimentalni podaci o impedanciji interpretirani su kao impedancija ekvivalentnog kruga koji se sastoji od paralelno spojenih električnih elemenata, idealnih pasivnih otpornika i kondenzatora (paralelni RC krug). Otpor kruga povezuje se s vrijednošću električne otpornosti materijala (provodnosti).⁹⁵ Slika 36 prikazuje

kompleksni dijagram impedancije za spoj **DDQ·1** pri temperaturi od 20°C te odgovarajući ekvivalentni krug.



Slika 36. Kompleksni impedancijski dijagram pri temperaturi 20°C jediničnog kristala spoja **DDQ·1** te odgovarajući ekvivalentni krug.¹³⁹

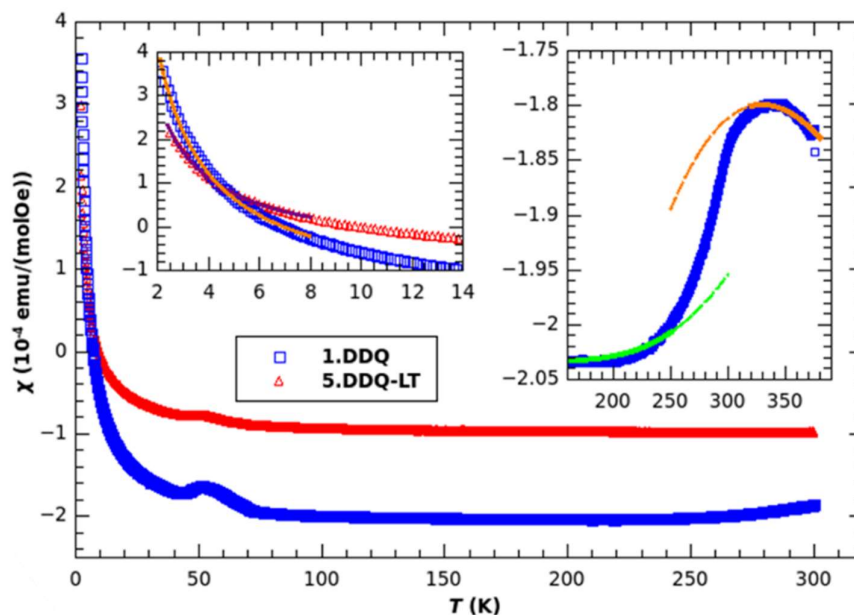
Parametri postavljenog sustava elektroda-uzorak, otpornost (R) i kapacitet (C) računati su pomoću kompleksne nelinearne metode najmanjih kvadrata (engl. *Complex Nonlinear Least Square* – CNLS) pomoću progama Z-View. Električna istosmjerna provodnost za svaku temperaturu računata je iz vrijednosti otpornosti (R) i dimenzija elektroda (A je područje elektrode i d je duljina jediničnog kristala) prema prema izrazu: $\sigma_{DC} = \frac{d}{A \cdot R}$ i pri 20°C iznosi $6,63 \times 10^{-12} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ što je nešto niža vrijednost, ali očekivana s obzirom na veću međuravninsku udaljenost između prstena radikal-aniona (3,24 Å). Istosmjerna vodljivost pokazuje Arrheniusovu ovisnost o temperaturi i ima karakterističnu energiju aktivacije. Energija aktivacije E_{DC} određena je iz nagiba $\log(\sigma_{DC})$ u odnosu na $1000/T$ prema izrazu $\sigma_{DC} = \sigma_0 \exp(-\frac{E_{DC}}{k_B T})$, gdje je σ_0 predeksponencijalni faktor, k_B Boltzmanova konstanta, a T temperatura (K), te iznosi 0,79 eV (slika 37).



Slika 37. DC-vodljivost kao funkcija recipročne vrijednosti temperature za jedinični kristal spoja **DDQ·1**.¹³⁹

Molarna magnetska susceptibilnost mjerena je SQUID-magnetometrom u temperaturnom rasponu 1,8–300 K na praškastom uzorku soli **DDQ·1**. Susceptibilnost za sustav **DDQ·1** pokazuje dijamagnetično ponašanje u širokom temperaturnom području s prosječnom vrijednosti $2,03 \times 10^{-4}$ emu/mol. Ovakvo svojstvo kristala posljedica je strukture i snažne antiferomagnetske interakcije dvaju spinova između susjednih prstena radikala u stupcu. Susceptibilnost se povećava pri nižim temperaturama. Ovisnost susceptibilnosti o temperaturi prati Curieov zakon o paramagnetizmu pri temperaturama ispod 8 K. Ovaj doprinos može se pripisati paramagnetskim onečišćenjima (0,31%) u obliku ugrađenih molekula ili atoma u strukturi. Također, onečišćenja mogu proizaći iz defekata u kristalu i slično, koji mogu odvojiti puteve magnetske interakcije između dva susjedna radikala ili raspasiti spinove. Također, pri 52 K krivulja ovisnosti molarne magnetske susceptibilnosti o temperaturi pokazuje skok u obliku maksimuma koji odgovara apsorpciji kisika (kruti kisik ima antiferomagnetsku promjenu pri temperaturi 53 K). Ovakav doprinos kisika poznat je u slabo magnetskim materijalima poput dijamagneta i paramagneta.¹⁴⁰ Nadalje, krivulja pokazuje nagli porast pri temperaturi većoj od 260 K što može predstavljati rasparivanje spinova uslijed visoke temperature. Krivulja počinje rasti pri temperaturi od 200 K. Unutarnja interakcija promjene dimera u stupac dobivena je pomoću Bleaney-Bowersove jednadžbe, u rasponu temperature 200–260 K te je dobivena vrijednost $J = -1930$ K. Iznad temperature 320 K, podaci su modelirani za lanac spinova te je pomoću Bonner-Fisherove jednadžbe dobivena vrijednost interakcije izmjene unutar lanca, $J = -509$ K (slika 38). Prema dobivenim podacima, prijelaz

iz dimera u ekvidistantni lanac u kontekstu magnetskih svojstava nije homogen i događa se unutar velikog temperaturnog raspona što se slaže s kristalografskim podacima koji također pokazuju polimofrnu promjenu opisanu ranije u poglavljima 4.1.2. i 4.1.3.



Slika 38. Temperaturna ovisnost molarne magnetske susceptibilnosti za spoj **DDQ·1** (označeno plavom bojom). Lijevo umetnuti graf prikazuje ovisnost pri niskim temperaturama i najbolju prilagodbu eksperimentalnih podataka Curijevom zakonu. Desno umetnuti graf prikazuje područje visoke temperature i područje prijelaza iz dimera radikala $\text{DDQ}^{\cdot-}$ povezanih *palačinka-vezom* u ekvidistantni stupac. Osi na umetnutim grafovima prikazuju iste fizikalne veličine kao i osi na velikom grafu.¹³⁹

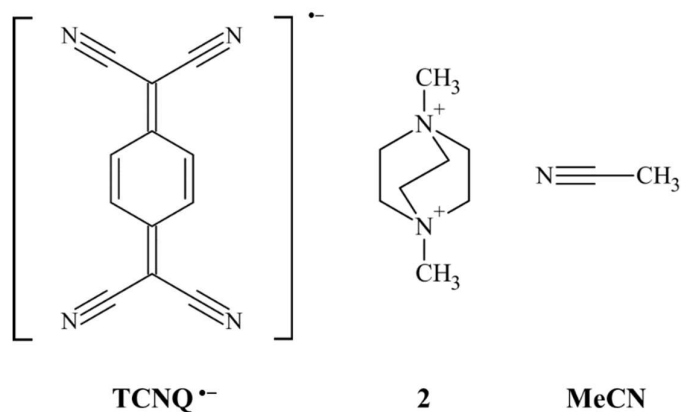
4.2. Detaljna analiza palačinka-veze u dimerima, trimerima i tetramerima radikala TCNQ⁻ metodama rentgenske strukturne analize i kvantne kristalografije

Radikal-anion TCNQ⁻ jedan je od najstabilnijih organskih radikala. Snažan je elektron-akceptor i stoga pogodan za pripravu kristala soli. Jedinke radikala TCNQ⁻ u solima mogu se također slagati u ekvidistantne stupce, dimere, trimere, tetramere, a rijetko i u pentamere. U takvim spojevima, prema stehiometriji, jedinke TCNQ⁻ često ne nose puni naboj; formalni naboj radikal-aniona TCNQ⁻ prema stehiometriji u solima je najčešće $-1/2$ ili $-2/3$, što ukazuje na djelomični radikalni karakter jedinki. Semikinoni, poput radikal-aniona DDQ⁻, prisutnog u prethodno opisanoj strukturi spoja **DDQ·1**, nose cijeli naboj (uglavnom -1) i češće se slažu u dimere ili ekvidistantne stupce. S druge strane, radikal-anioni TCNQ⁻ se češće slažu u trimere ili tetramere. Zbog delokalizacije π -elektrona i negativnog naboja molekule, dvostruke veze su uglavnom dulje, a jednostruke veze uglavnom kraće u usporedbi s istim vezama u neutralnoj molekuli TCNQ.⁵⁸ U ovom odlomku opisane su kristalne strukture različitih soli radikal-aniona TCNQ⁻ u kojima su prisutni i objašnjeni neki od načina slaganja radikal-aniona TCNQ⁻.

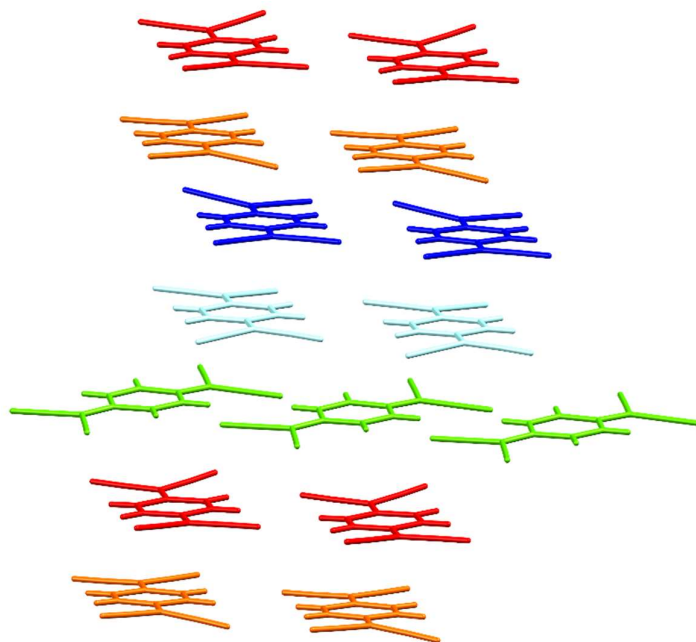
Prilikom kristalizacije spojeva **TCNQ₅·2₂·MeCN** i **TCNQ₂·3** u istoj kristalizacijskoj posudi u oba slučaja došlo je do nastanka dvaju različitih spojeva. Izdvojena su i okarakterizirana još dva spoja, **TCNQ·2·1** i **TCNQ₄·3·MeCN**. U sljedećem odlomku opisane su kristalne strukture svih priređenih spojeva s TCNQ. Opisane strukture i kristalna pakiranja spojeva **TCNQ₅·2₂·MeCN**, **TCNQ·2·1** i **TCNQ₂·3** u odlomku 4.2.1. temelje se na strukturama utočnjenim s difrakcijskim podacima prikupljenim pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku. Za opis strukture spoja **TCNQ₄·3·MeCN** u odlomku 4.2.1. korištena je struktura utočnjena prema podacima snimljenim pri temperaturi 100 K na sinkrotronu ESRF u Grenobleu u Francuskoj (detalji snimanja dani su u poglavlju 3.3.4. *Difrakcijska mjerenja pri visokoj rezoluciji i određivanje elektronske gustoće*). Kristali spojeva **TCNQ₅·2₂·MeCN** i **TCNQ₂·3** dodatno su istraženi temperaturno ovisnom rentgenskom strukturnom analizom, dok su kristali spojeva **TCNQ₅·2₂·MeCN** i **TCNQ₄·3·MeCN** istraženi i metodama kvantne kristalografije te im je određena i utočnjena elektronska struktura što je omogućilo detaljnu analizu *palačinka-veze* između radikal-aniona TCNQ⁻ u strukturama.

4.2.1. Kristalne strukture i odlike pakiranja soli $\text{TCNQ}_5 \cdot 2_2 \cdot \text{MeCN}$, $\text{TCNQ} \cdot 2 \cdot \mathbf{1}$, $\text{TCNQ}_2 \cdot 3$ i $\text{TCNQ}_4 \cdot 3 \cdot \text{MeCN}$

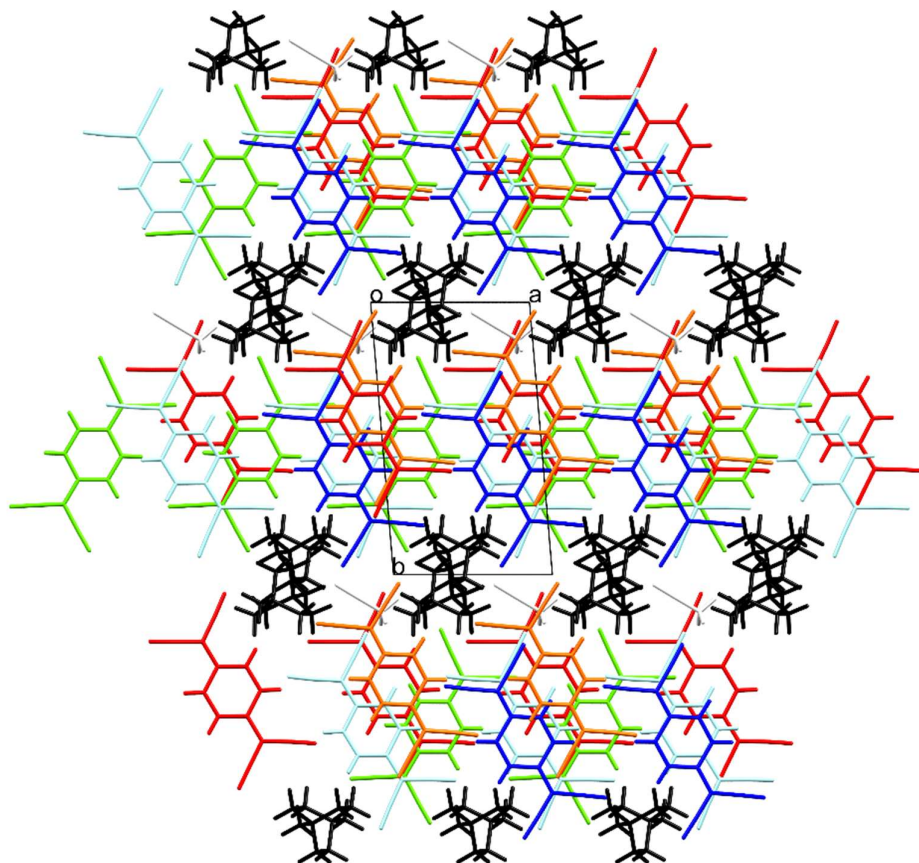
Asimetrična jedinica spoja $\text{TCNQ}_5 \cdot 2_2 \cdot \text{MeCN}$ sadrži pet molekula radikal-aniona TCNQ^- , dva simetrijski neovisna 1,4-dimetil-1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktanijska kationa (**2**), te jednu molekulu acetonitrila (slika 39). Kristalno pakiranje soli je kompleksno. Pet simetrijski neovisnih jedinki TCNQ^- označene su A, B, C, D i E. Dva simetrijski neovisna kationa **2** označeni su kation **2A** i **2B**. Četiri radikal-aniona TCNQ^- slažu se u podjedinicu ABCD u kristalografskom smjeru [001]. Slika 40 prikazuje slojeve radikal-aniona u strukturi spoja $\text{TCNQ}_5 \cdot 2_2 \cdot \text{MeCN}$. Formalni naboj jedinki TCNQ^- prema stehiometriji soli je $-4/5$. Molekulske geometrije ukazuju da je ukupni naboj blizu -1 za četiri od pet jedinki TCNQ (A, B, C i D), dok je jedinica E neutralnog naboja ili jako blizu neutralnog. Procjena naboja jedinki samo iz geometrije nije pouzdana jer *palačinka-veza* i molekulska okolina uzrokuju deformacije molekulske strukture^{58,63,141} te je stoga naboj jedinki potrebno istražiti kvantno-kemijskim računom ili difrakcijom pri visokoj rezoluciji te utočnjavanjem elektronske gustoće.¹⁴² Kontakti između jedinki A i B te C i D prema geometriji (slika 23) odgovaraju *palačinka-vezi*, dok je kontakt B–C dulji i može se interpretirati kao nevezni kontakt između dimera. Neutralne jedinice TCNQ E, povezuju se vodikovim vezama i vežu se u lanac paralelan [100]. Ovakvi lanci umeću se između tetramera ostalih jedinki TCNQ , ABCD. Molekulska os $\text{C}=\text{C} \cdots \text{C}=\text{C}$ jedinice TCNQ E nije paralelna s osima ostalih radikala nego zakrenuta za otprilike 60° . Lanac E stvara slabe π -interakcije s radikalima A i D. Detaljnom analizom udaljenosti između prstena radikala, uočena su dva kontakta A–E različite duljine, dulji $5,4027(14)$ Å i kraći $4,8163(14)$ Å. Zbog različite orijentacije jedinice radikal-aniona TCNQ E u odnosu na ostale anione, isti se nalazi otprilike između dva susjedna stupca dimera iznad svoje ravnine te tako ostvaruje kontakt s oba bliska radikal-aniona TCNQ A. S radikal-anionima TCNQ D ostvaruje se samo jedan kontakt duljine $4,0806(14)$ Å. Nadalje, slojevi TCNQ -radikala paralelni su s ravninom (010) između kojih se nalaze slojevi kationa i molekula otapala acetonitrila. Cijela struktura učvršćena je isprepletenom mrežom vodikovih veza $\text{C}-\text{H} \cdots \text{N}$ (tablica 4). Na slici 41 prikazano je kristalno pakiranje molekula u spoju $\text{TCNQ}_5 \cdot 2_2 \cdot \text{MeCN}$.



Slika 39. Molekulske formule komponenti soli $\text{TCNQ}_5 \cdot 2_2 \cdot \text{MeCN}$; radikal-anion 7,7,8,8-tetracijanokinodimetana ($\text{TCNQ}^{\bullet-}$), 1,4-dimetil-1,4-diazabiklo[2.2.2]oktanijev kation (2) i molekula acetonitrila.



Slika 40. Prikaz slojeva radikal-aniona TCNQ u strukturi spoja $\text{TCNQ}_5 \cdot 2_2 \cdot \text{MeCN}$ paralelnih s ravninom (010). Molekula radikal-aniona TCNQ A označena je tamnocrvenom bojom, B narančastom bojom, C tamnoplavom bojom, D svijetloplavom bojom i E zelenom bojom. Anioni A i B te C i D formiraju dimere povezane palačinka-vezom.

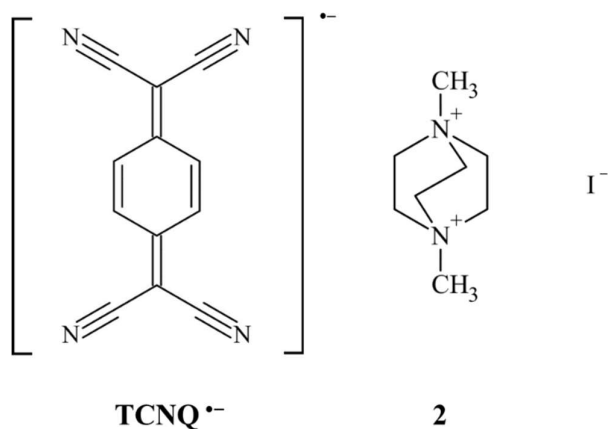


Slika 41. Kristalno pakiranje molekula u kristalu spoja $\text{TCNQ}_5 \cdot 2 \cdot \text{MeCN}$ prikazano u smjeru [001]. Radikal-anion TCNQ A označen je tamnocrvenom bojom, B narančastom bojom, C tamnoplavom bojom, a D svijetloplavom bojom. Radikal-anion TCNQ E označen je zelenom bojom, kationi **2** označeni su crnom bojom, a molekule acetonitrila svjetlosivom bojom.

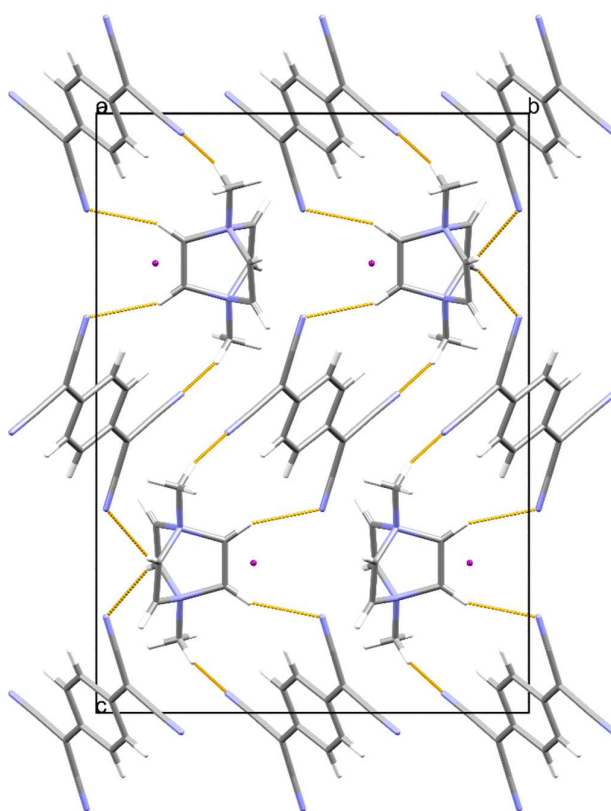
Tablica 4. Geometrijski parametri vodikovih veza u strukturi spoja $\text{TCNQ}_5 \cdot 2_2 \cdot \text{MeCN}$.

Vodikova veza	D–H / Å	H···A / Å	D···A / Å	D–H···A / °	Simetrijski operator na A
C13B–H13C···N4D	0,97	2,56	3,498(4)	162	$x, y, 1+z$
C13B–H13D···N7	0,97	2,60	3,458(6)	148	$x, -1+y, z$
C14A–H14A···N2A	0,97	2,54	3,407(3)	150	$-1+x, 1+y, z$
C14B–H14C···N2D	0,97	2,60	2,994(4)	105	x, y, z
C15A–H15B···N3C	0,97	2,55	2,982(4)	107	x, y, z
C16B–H16D···N3E	0,97	2,47	3,324(4)	147	$1+x, -1+y, z$
C17A–H17A···N2B	0,97	2,41	3,293(4)	151	$x, 1+y, z$
C17B–H17D···N3D	0,97	2,56	3,454(3)	153	$1+x, -1+y, z$
C19B–H19E···N7	0,96	2,57	3,429(5)	150	$x, -1+y, z$
C20A–H20A···N2A	0,63	2,62	3,475(4)	149	$-1+x, 1+y, z$
C22–H22C···N3A	0,98	2,62	3,355(4)	132	$-1+x, y, z$

Asimetrična jedinica soli $\text{TCNQ} \cdot 2 \cdot \text{I}$ sastoji se od pola molekule **2** koja je C_2 -simetrije (kroz sredinu veze C15–C15' prolazi os simetrije drugog reda), pola jodidnog iona koji također leži na osi simetrije drugog reda te pola centrosimetrične jedinice TCNQ^- (slika 42). Formalni naboj jedinki TCNQ^- prema stehiometriji je $-1/2$. Kristalno pakiranje spoja uključuje izolirane radikale TCNQ^- povezane slabim interakcijama koje ne doprinose *palачinka-vezi*. Prsteni radikal-aniona međusobno su paralelni. Iako udaljenost između ravnina prstena koja odgovara najbližem kontaktu između jedinki TCNQ^- u strukturi iznosi 3,225(3) Å, ona također uključuje veliki longitudinalni posmak od oko 7 Å. Direktnih interakcija molekula s jodidnim ionom nema. Jodidni ioni smještaju se u međuprostore unutar mreže koju čine kationi i TCNQ^- . Kationi i jedinice TCNQ^- povezani su dvjema simetrijski neekvivalentnim slabim vodikovim vezama C–H···N. Geometrijski parametri navedenih vodikovih veza dani su u tablici 5, a povezivanje molekula prikazano je na slici 43.



Slika 42. Molekulske formule komponenti soli **TCNQ·2·I**; radikal-anion 7,7,8,8-tetracijanokinodimetana (**TCNQ^{•-}**), 1,4-dimetil-1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanijev kation (**2**) i jodidni anion.

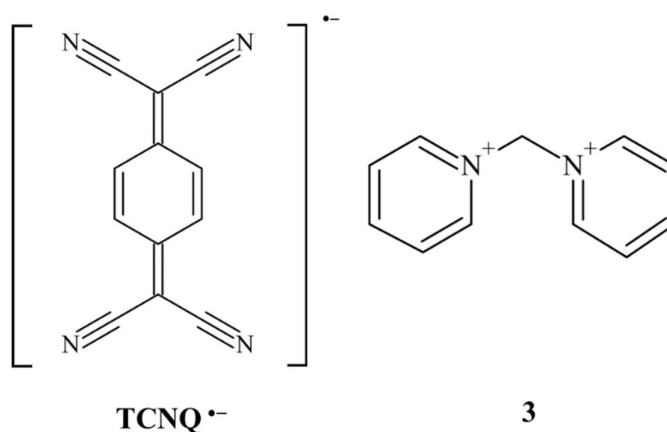


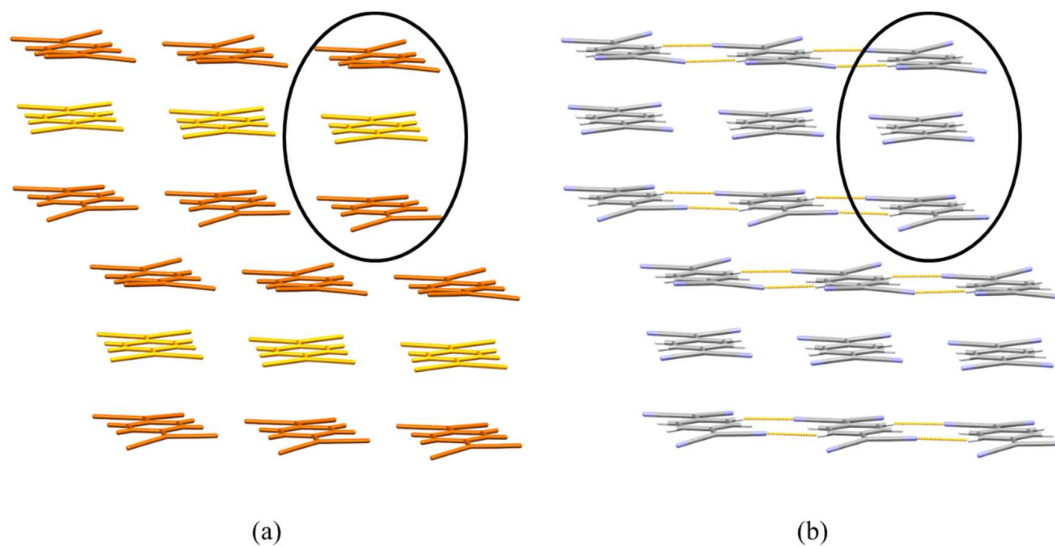
Slika 43. Pakiranje molekula spoja **TCNQ·2·I** u kristalnu strukturu u smjeru [100]. Vodikove veze C–H···N između aniona i kationa označene su narančastom bojom. Jodidni ioni prikazani su kao ljubičaste sfere proizvoljnog radijusa.

Tablica 5. Geometrijski parametri vodikovih veza u strukturi spoja **TCNQ₂·3**.

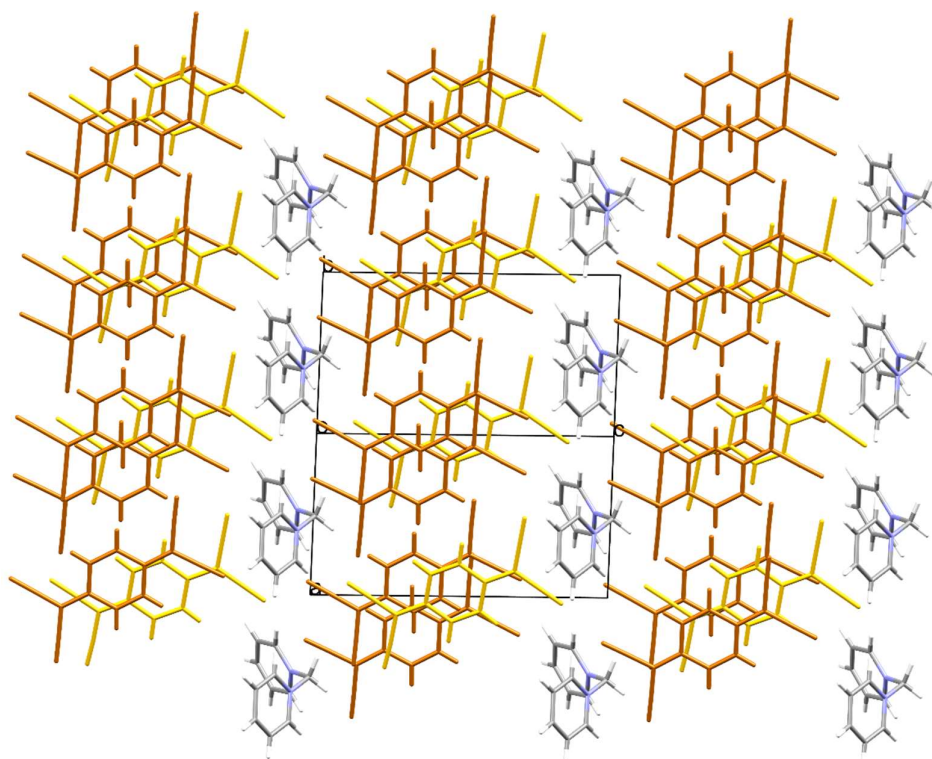
Vodikova veza	D–H / Å	H···A / Å	D···A / Å	D–H···A / °	Simetrijski operator na A
C15–H15···N3	0,93	2,41	3,229(19)	148	$-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$
C19–H19B···N1	0,96	2,49	3,384(15)	155	$3/2-x, -1/2+y, 1/2-z$

Asimetrična jedinica soli **TCNQ₂·3** sastoji se od pola molekule 1,1'-metilendipiridinijeva kationa (**3**) (središnji C-atom metilenske skupine nalazi se na zrcalnoj ravnini), jedne jedinice TCNQ^{•-} na općem položaju te još jedne jedinice TCNQ na zrcalnoj ravnini (slika 44). Prema stehiometriji formalni naboj jedinice TCNQ^{•-} u strukturi je $-2/3$. U strukturi **TCNQ₂·3** prisutni su trimeri radikal-aniona TCNQ^{•-} koji se dalje slažu u 2D sloj kao cigle u zidu. Trimeri se slažu u kristalografskom smjeru [010], a slojevi su paralelni s ravninom (001). Trimer čine radikal-anioni A, B i A. Radikal B je centrosimetričan, dok je simetrija ostala dva C_1 . Slaganje radikal-aniona TCNQ^{•-} u opisane trimere prikazano je na slici 45. Prema geometriji središnji prsten B ima veći negativan formalni naboj, $-0,75$, dok ostala dva imaju nešto manji $-0,50$. Ukupni naboj trimera je $-1,75$ (blizu -2). Bliski stupci trimera povezani su vodikovim vezama C–H···N (tablica 6). Udaljenosti među trimerima relativno su kratke, 3,2432 Å, što ukazuje na moguće interakcije dugog doseg, odnosno moguća poluvodička svojstva kristala.⁵⁸ Kristalno pakiranje je slojevito, izmjenjuju se 2D slojevi trimera TCNQ i kationa **3** koji su također povezani slabim vodikovim vezama C–H···N (tablica 12). Između kationa nema interakcija. Na slici 46 prikazano je kristalno pakiranje spoja **TCNQ₂·3**.

Slika 44. Molekulske formule komponenti soli **TCNQ₂·3**; radikal-anion 7,7,8,8-tetracijanokinodimetana (TCNQ^{•-}) i 1,1'-metilendipiridinijev kation (**3**).



Slika 45. Trimeri radikal-aniona $\text{TCNQ}^{\bullet-}$ u strukturi spoja $\text{TCNQ}_2 \cdot 3$: (a) bez naznačenih vodikovih veza (tamnije narančastom bojom označene su jedinice A, svjetlije narančastom bojom jedinice B) te (b) s označenim vodikovim vezama (narančasto) između susjednih trimera.



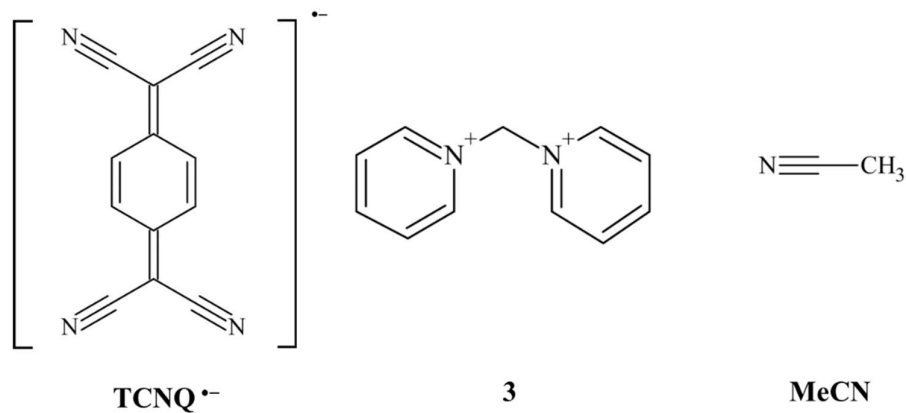
Slika 46. Kristalno pakiranje molekula u spoju $\text{TCNQ}_2 \cdot 3$ prikazano u smjeru [110]; tamnije narančastom bojom označene su jedinice A, svjetlije narančastom bojom jedinice B.

Tablica 6. Geometrijski parametri vodikovih veza u strukturi spoja **TCNQ₂·3**.

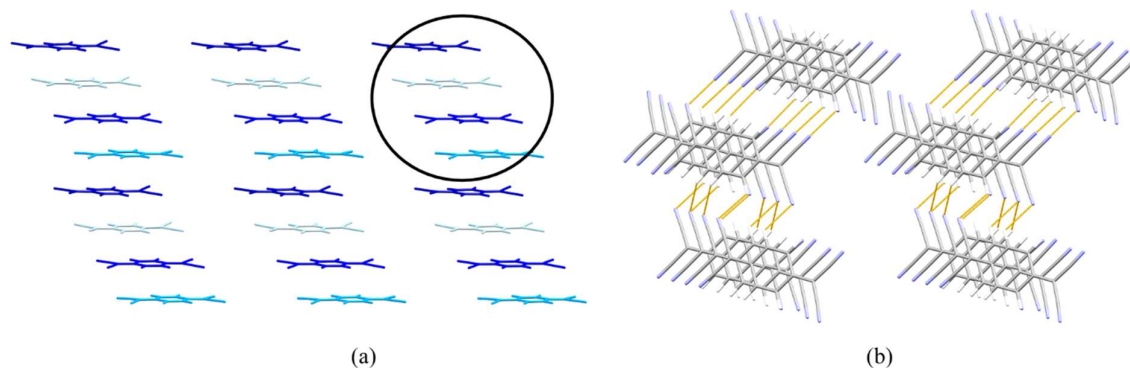
Vodikova veza	D–H / Å	H···A / Å	D···A / Å	D–H···A / °	Simetrijski operator na A
C5A–H5A···N4A	0,93	2,60	3,289(4)	131	1+x, y, z
C10A–H10A···N1A	0,93	2,62	3,304(4)	131	-1+x, y, z
C14–H14···N3B	0,93	2,55	3,434(6)	158	x, y, 1+z
C15–H15···N3A	0,93	2,47	3,231(6)	139	x, 1-y, 1+z
C16–H16···N2A	0,93	2,50	3,390(6)	159	-1/2+x, 1/2+y, z
C17–H17···N2A	0,93	2,47	3,344(7)	156	-1+x, 1-y, z
C18–H18···N2B	0,93	2,50	3,388(6)	160	-1+x, y, z

Spoj **TCNQ₄·3·MeCN** solvat je soli radikal-aniona TCNQ⁻ i kationa **3** i acetonitrila. U asimetričnoj jedinici nalaze se četiri molekule radikal-aniona TCNQ⁻, jedna molekula kationa **3** (dikation) te jedna molekula acetonitrila (slika 47). Formalni naboj jedinki TCNQ⁻ prema stehiometriji je -1/2. U kristalnoj strukturi radikal-anioni slažu se u tetramere ABCD u smjeru [010]. Prema geometriji naboji jedinica koje čine tetramer su: -0,35 (A), -0,51 (B), -0,75 (C) i -0,70 (D). Tetrameri u ovoj strukturi nisu međusobno paralelni. Slažu se jedan na drugi posmaknuto, a takvi se lanci dalje slažu cik-cak načinom u 2D sloj paralelan sa smjerom pružanja tetramera, [010]. Na slici 48 prikazani su tetrameri koje formiraju radikal-anioni TCNQ⁻ u strukturi soli **TCNQ₄·3·MeCN**. Između jedinica tetramera prisutne su nevezne interakcije. Udaljenosti između centroida radikal-aniona unutar tetramera su različite i sve iznose oko 3,8 Å s longitudinalnim posmakom od oko 2 Å. Prosječna udaljenost između ravnina prstena radikala u tetrameru iznosi 3,2 Å. Vrijednosti udaljenosti između prstena radikala prikazane su u poglavlju 8. *Dodatak* u tablici D7. Iako je udaljenost između dva tetramera (A–D) također oko 3,8 Å te sa sličnim posmakom, promatrajući strukturu vide se odvojeni tetrameri budući da su isti međusobno posmaknuti suprotno u odnosu na prstene radikal-aniona unutar tetramera (slika 48). Slojevi tetramera također su posmaknuti lateralno, okomito na smjer slaganja radikala i gusto su poslagnani. Između tetramera prisutne su slabe jednostruke i bifurkirane vodikove veze C–H···N (tablica 7). U šupljinama između slojeva tetramera smješteni su kationi **3** i molekule acetonitrila koji su poredani u 2D lanac također cik-cak

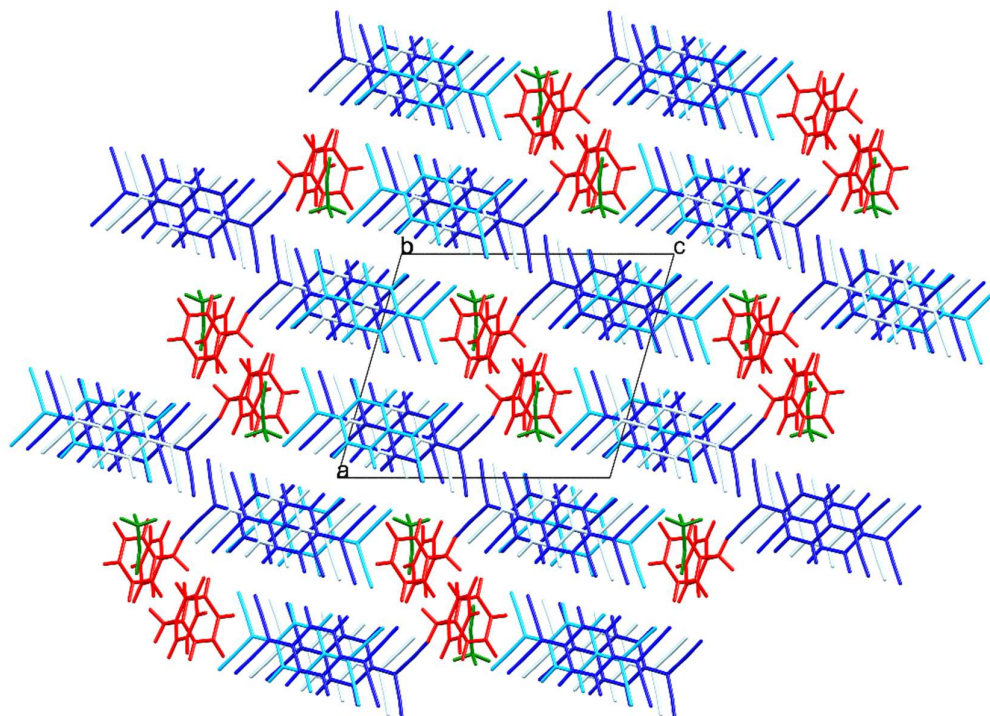
načinom. Molekule u slojevima i slojeve povezuju slabe vodikove veze C–H···N. Slika 49 prikazuje kristalno pakiranje molekula u strukturu spoja **TCNQ₄·3·MeCN**.



Slika 47. Molekulske formule komponenti soli **TCNQ₂·3**; radikal-anion 7,7,8,8-tetracijanokinodimetana (TCNQ^{•-}), 1,1'-metilendipiridinijev kation (**3**) i molekula acetonitrila.



Slika 48. Tetrameri radikal-aniona TCNQ^{•-} u strukturi spoja **TCNQ₄·3·MeCN**; (a) bez naznačenih vodikovih veza (različitim nijansama plave boje označeni su simetrijski neekvivalentni radikal-anioni TCNQ^{•-}) te (b) s označenim vodikovim vezama između slojeva tetramera označene narančastom bojom.



Slika 49. Kristalno pakiranje molekula u spoju $\text{TCNQ}_4 \cdot 3 \cdot \text{MeCN}$ prikazano u smjeru [010]. Simetrijski neovisne molekule radikal-aniona TCNQ^- obojane su različitim nijansama plave, kationi **3** su prikazani crvenom bojom, a molekule acetonitrila zelenom bojom.

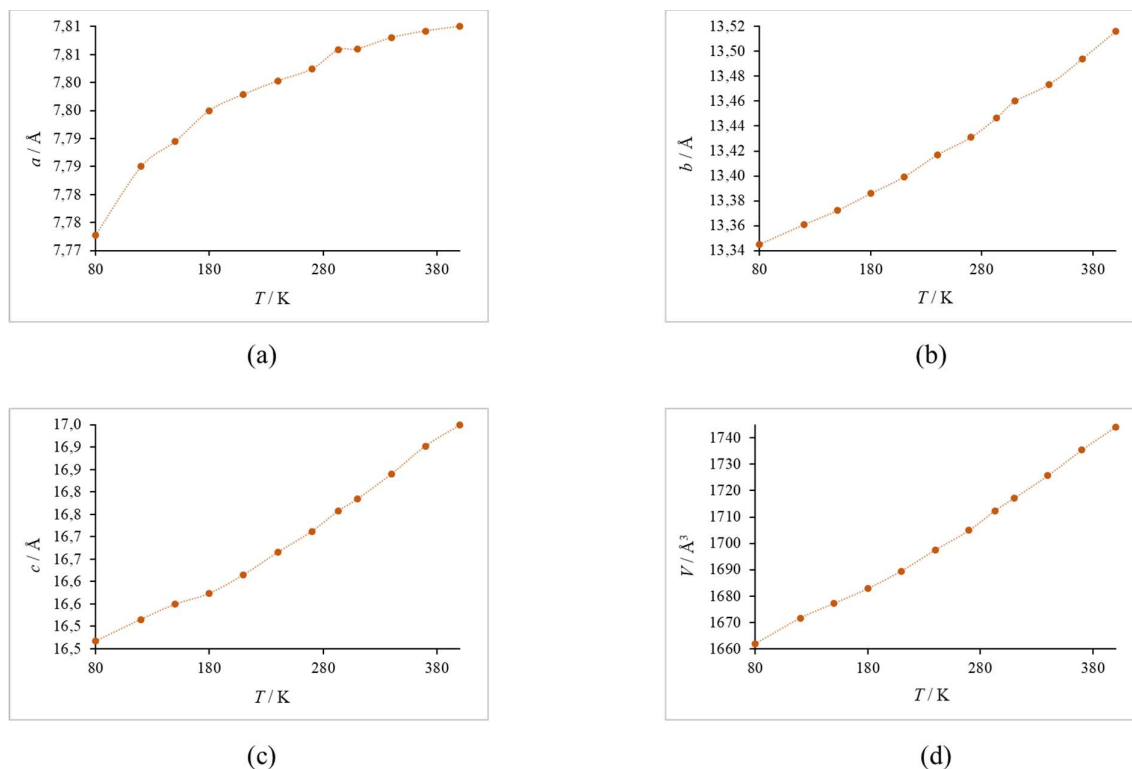
Tijekom kristalizacije spojeva opisanih u ovom poglavlju, dobivena su po dva različita spoja. Također, u oba slučaja ugrađivanjem dodatnog iona ili molekule otapala u kristalnu strukturu dolazi do promjene kristalnog pakiranja i kristalne strukture što je očekivano. Zanimljivost ishoda ovih kristalizacija krije se u izboru kationa za pripravu soli koje sadrže radikal-anion TCNQ^- . U prethodno opisanoj strukturi spoja $\text{DDQ} \cdot \mathbf{1}$, nalazi se planarni kation **1** koji se slaže u stupce kao i radikal-anion DDQ^- . Ovakvo pakiranje poznato je od ranije.⁶³ U oba spoja opisana u ovom poglavlju, kationi nisu planarni, nešto su veći od kationa **1** i sterički utječu na slaganje radikal-aniona TCNQ^- . Također, vodikove veze koje se ostvaruju između aniona i kationa doprinose pakiranju molekula u kristalnu strukturu.

Tablica 7. Geometrijski parametri vodikovih veza u strukturi spoja $\text{TCNQ}_4 \cdot 3 \cdot \text{MeCN}$.

Vodikova veza	D–H / Å	H···A / Å	D···A / Å	D–H···A / °	Simetrijski operator na A
C5A–H5A···N1D	1,08	2,44	3,1755(7)	124	$-x, 1-y, 1-z$
C5D–H5D···N1A	1,08	2,61	3,3387(4)	124	$-x, 1-y, 1-z$
C10A–H10A···N3D	1,08	2,61	3,3245(7)	123	$1-x, 1-y, 1-z$
C10B–H10B···N1C	1,08	2,60	3,2939(7)	121	$1+x, y, -1+z$
C13–H13A···N2A	1,091(7)	2,450(7)	3,5131(7)	164,4(6)	$-x, 1-y, 1-z$
C13–H13C···N7	1,092(6)	2,157(6)	3,1688(11)	153,0(5)	$1+x, y, z$
C14–H14···N1D	1,08	2,52	3,0433(8)	109	x, y, z
C14–H14···N2D	1,08	2,38	3,1983(8)	131	$-x, 1-y, -z$
C17–H17···N4D	1,08	2,49	3,5011(9)	154	$1-x, 1-y, -z$
C19–H19···N2A	1,08	2,58	3,5742(7)	152	$-x, 1-y, 1-z$
C20–H20···N3B	1,08	2,56	3,2914(8)	124	$-1+x, y, z$
C22–H22···N4C	1,08	2,48	3,4009(9)	143	$1-x, 2-y, 1-z$
C23–H23···N1B	1,08	2,42	3,2196(6)	129	x, y, z
C25–H25C···N4B	1,095(10)	2,581(11)	3,2531(10)	118,8(8)	$-1+x, y, 1+z$
C25–H25C···N1C	1,095(10)	2,572(11)	3,5280(12)	145,3(8)	$-x, 2-y, 2-z$
C25–H25D···N1B	1,096(14)	2,587(11)	3,4334(9)	133,4(12)	$-1+x, y, z$
C25–H25D···N2C	1,096(14)	2,497(18)	3,0732(12)	111,5(10)	x, y, z

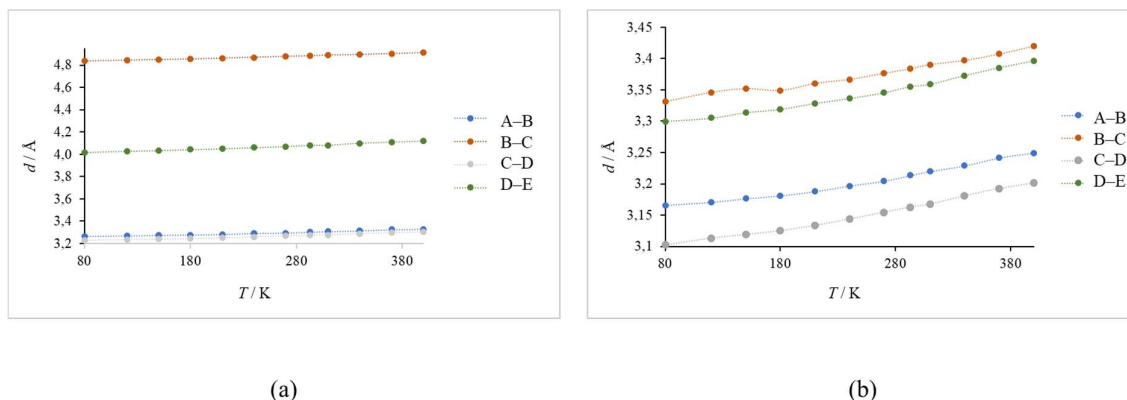
4.2.2. Temperaturno ovisna difrakcijska mjerenja za soli $\text{TCNQ}_5 \cdot 2_2 \cdot \text{MeCN}$ i $\text{TCNQ}_2 \cdot 3$

Utjecaj temperature na strukturu jediničnih kristala spojeva $\text{TCNQ}_5 \cdot 2_2 \cdot \text{MeCN}$ i $\text{TCNQ}_2 \cdot 3$ pokazuje blage i očekivane promjene parametara jedinične ćelije i nešto značajnije promjene udaljenosti između prstena unutar dimera i trimera radikal-aniona (slika 50). Parametri jedinične ćelije spoja $\text{TCNQ}_5 \cdot 2_2 \cdot \text{MeCN}$ uglavnom se linearno povećavaju pod utjecajem temperature. Osi b i c te volumen V prate linearnu ovisnost, dok promjena osi a pot utjecajem temperature snimanja ne prati linearnu ovisnost. Najmanja promjena uočena je kod najkraće osi koja se produži za $0,0372 \text{ \AA}$, a najveća promjena uočena je kod najdulje osi c , $0,7822 \text{ \AA}$. Volumen jedinične ćelije poraste za oko 80 \AA^3 . Kristal spoja $\text{TCNQ}_5 \cdot 2_2 \cdot \text{MeCN}$ stabilan je u cijelom temperaturnom rasponu snimanja. Difrakcijski podaci prikupljeni su pri sljedećim temperaturama: 80 K, 120 K, 150 K, 180 K, 210 K, 240 K, 270 K, 310 K, 340 K, 370 K i 400 K. Sve su strukture uspješno riješene i utočnjene u istoj prostornoj grupi, $P1$.

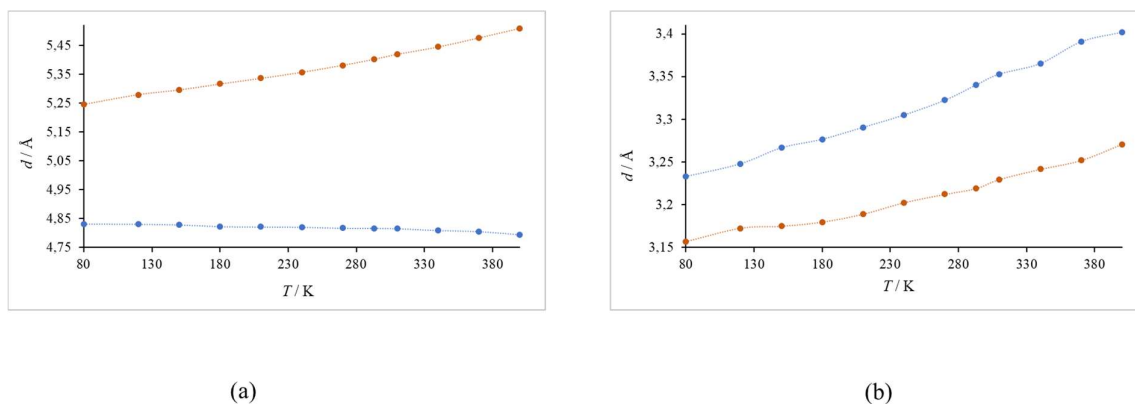


Slika 50. (a)–(c) Promjena parametara jedinične ćelije (a , b i c) i (d) volumena (V) spoja $\text{TCNQ}_5 \cdot 2_2 \cdot \text{MeCN}$ s temperaturom.

U svim riješenim i utočnjenim strukturama nisu se promijenile značajke kristalnog pakiranja opisane u poglavlju 4.2.1. *Kristalne strukture i odlike pakiranja soli TCNQ₅·2₂·MeCN, TCNQ·2·I, TCNQ₂·3 i TCNQ₄·3·MeCN.* Radikal-anioni u TCNQ₅·2₂·MeCN složeni su u dimere A–B i C–D. Udaljenosti između centroida prstena u dimerima povećavaju se porastom temperature ravnomjerno za 0,06–0,07 Å dok se udaljenosti između ravnina prstena povećaju za 0,08–0,09 Å. Udaljenosti između dimera, odnosno udaljenosti između radikal-aniona TCNQ B i TCNQ C također se povećaju s povišenjem temperature za sličnu vrijednost. Najveća promjena uočena je za udaljenosti između radikal-aniona TCNQ D i TCNQ E te TCNQ E i TCNQ A. Udaljenost između centroida radikal-aniona TCNQ D i TCNQ E bilježi porast za 0,1009 Å (pri 80 K iznosi 4,0181(18) Å, a pri 400 K 4,119(3) Å), a udaljenost između ravnina prstena istih jedinki za 0,0962 Å (pri 80 K iznosi 3,29985 Å, a pri 400 K 3,39605 Å). Slika 51 prikazuje utjecaj povišenja temperature na udaljenosti između prstena radikala u strukturama spoja TCNQ₅·2₂·MeCN za udaljenosti unutar dimera, udaljenost između dimera te kontakt između radikal-aniona TCNQ D i TCNQ E. Zanimljiva promjena opažena je u drugom neveznom kontaktu koji se ostvaruje između radikal-aniona TCNQ A i TCNQ E. Prema gore opisanom pakiranju, uočena su dva takva kontakta između navedenih jedinki TCNQ, dulji i kraći. Kraći kontakt se porastom temperature blago smanjuje, dok se dulji kontakt porastom temperature povećava. Prema udaljenostima između centroida prstena, kraći kontakt se smanji za 0,0375 Å dok se dulji kontakt povećava za čak 0,2642 Å. Udaljenosti između ravnina prstena TCNQ A i TCNQ E pokazuju istu promjenu, za kraći kontakt smanjenje za 0,1689 Å, a za dulji kontakt povećanje za 0,1141 Å. S obzirom na zanimljivu promjenu, ovisnost udaljenosti kontakata između prstena TCNQ A i TCNQ E o temperaturi izdvojena je i prikazana na slici 52.



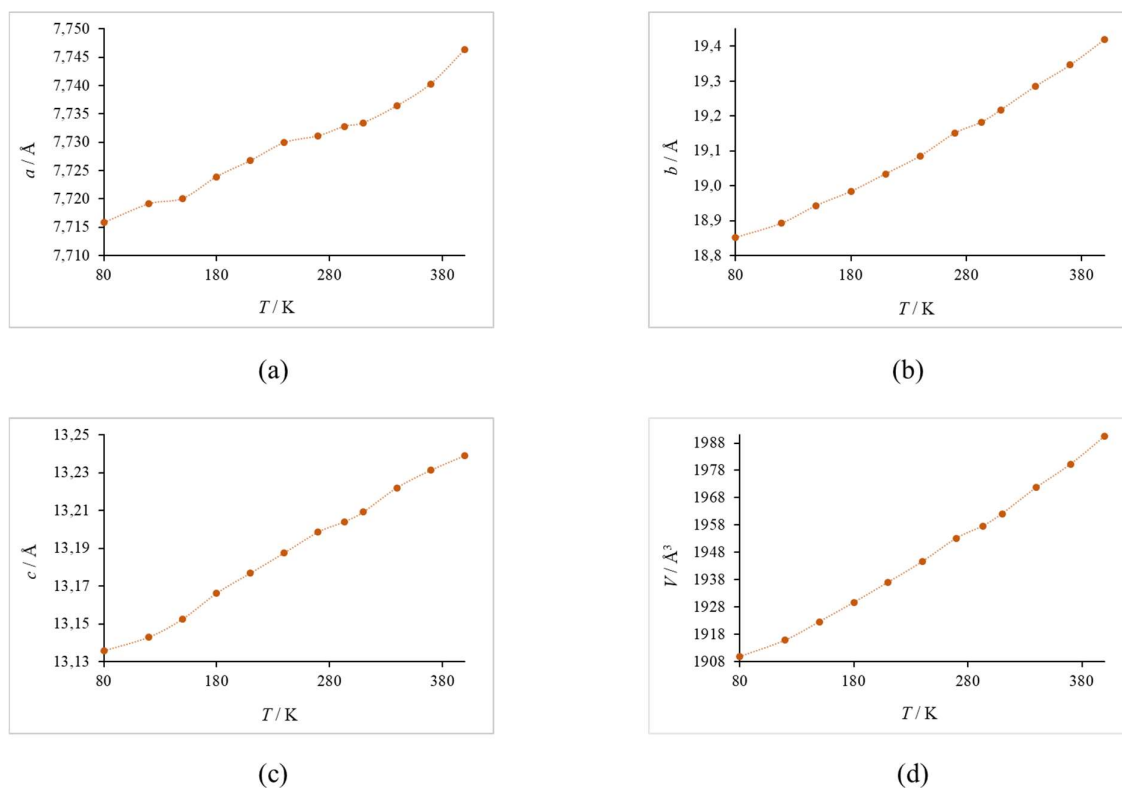
Slika 51. Promjena udaljenosti između: (a) središta prstena i (b) ravnina prstena radikal-aniona $\text{TCNQ}^{\bullet-}$ u $\text{TCNQ}_5 \cdot 22 \cdot \text{MeCN}$ s temperaturom. Prikazane su udaljenosti između jedinki TCNQ A–B (plavo), B–C (narančasto), C–D (sivo) i D–E (zeleno).



Slika 52. Promjena udaljenosti između: (a) središta prstena i (b) ravnina prstena radikal-aniona $\text{TCNQ}^{\bullet-}$ u $\text{TCNQ}_5 \cdot 22 \cdot \text{MeCN}$ s temperaturom. Prikazane su udaljenosti između jedinki TCNQ A–E; plavo je prikazan kraći kontakt, a narančasto je prikazan duži kontakt.

Kristal spoja $\text{TCNQ}_2 \cdot 3$ stabilan je u cijelom temperaturnom rasponu difrakcijskih mjerenja (80–400 K). Prikupljeni su difrakcijski podaci i riješene su kristalne strukture spoja $\text{TCNQ}_2 \cdot 3$ pri sljedećim temperaturama: 80 K, 120 K, 150 K, 180 K, 210 K, 240 K, 270 K, 310 K, 340 K, 370 K i 400 K. Osnovno pakiranje molekula opisano gore zadržano je u svim analiziranim strukturama te nije primjećena velika strukturna promjena. Radikal-anioni $\text{TCNQ}^{\bullet-}$ slažu se u trimere ABA s jednakim udaljenostima A–B i B–A i ne mijenja se način slaganja trimera u 2D

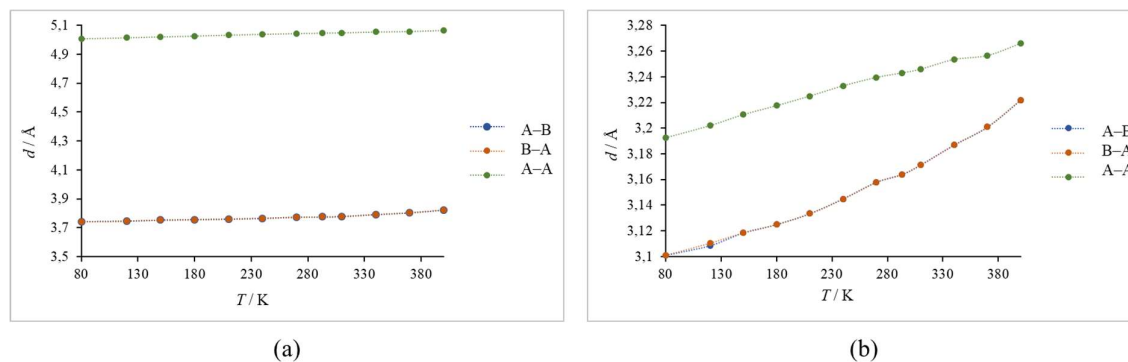
sloj poput cigli u zidu. Parametri jedinične ćelije linearno se povećavaju s povećanjem temperature (slika 53). Kao i u prethodno opisanoj strukturi, najveća promjena vidljiva je u duljini najkraće osi ($0,0305 \text{ \AA}$), a najveća u duljini najduže osi ($1,1032 \text{ \AA}$) dok se volumen poveća također za otprilike 80 \AA^3 .



Slika 53. (a)–(c) Promjena parametara jedinične ćelije (a , b i c) i (d) volumena (V) spoja $\text{TCNQ}_2 \cdot 3$ s temperaturom.

Na slici 54 nalaze se grafovi koji prikazuju utjecaj temperature na udaljenosti između centroida i između ravnina prstena u spoju $\text{TCNQ}_2 \cdot 3$. Povišenjem temperature, udaljenosti između centroida prstena radikal-aniona TCNQ^- povećaju se za $0,08 \text{ \AA}$ unutar trimera, odnosno za $0,058 \text{ \AA}$ između trimera. Udaljenost između centroida prstena unutar trimera uglavnom je duljine $3,7 \text{ \AA}$ – $3,8 \text{ \AA}$, s longitudinalnim posmakom $2,05$ – $2,12 \text{ \AA}$. Najveći utjecaj temperature u ovoj strukturi vidljiv je u promjeni udaljenosti između ravnina prstena. Udaljenosti unutar trimera, A–B, povećaju se s $3,101 \text{ \AA}$ pri 80 K na $3,222 \text{ \AA}$ pri 400 K (za $0,121 \text{ \AA}$, $3,9\%$).

Udaljenost između trimera, A–A, povećava se za 0,074 Å. Kroz sve strukture održane su vodikove veze C–H···N kojima su trimeri međusobno povezani i one između slojeva aniona i kationa.



Slika 54. Promijena udaljenosti između: (a) središta prstena i (b) ravnina prstena radikal-aniona TCNQ^{•-} u spoju TCNQ₂•₃ s temperaturom. Plavom i narančastom bojom označene su udaljenosti između prstena A i B, a zelenom bojom označene su udaljenosti između prstena A i A. Vrijednosti za iste udaljenosti A–B i B–A su preklolopljene.

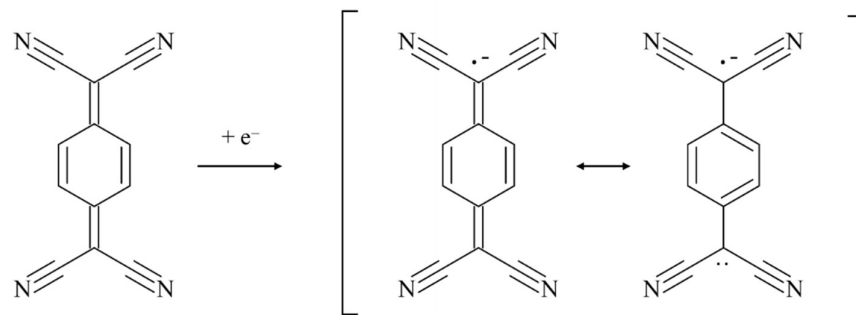
Kao i u slučaju prethodno opisane strukture spoja DDQ•₁, i ovdje je primjećeno povećanje udaljenosti između prstena radikal-aniona s temperaturom. Ovakvo opažanje ukazuje da *palačinka-veze* u dimerima u strukturi spoja TCNQ₅•₂•MeCN i u trimerima u strukturi spoja TCNQ₂•₃ slabe s porastom temperature. No, s obzirom na održanu formu kristala i pakiranje molekula u kristalu moguće je da pretpostavljena svojstva kristala spoja TCNQ₂•₃ neće puno slabjeti povišenjem temperature.

4.2.3. Kvantna kristalografija i utočnjavanje elektronske gustoće za soli TCNQ₅•₂•MeCN i TCNQ₄•₃•MeCN

Asimetrična jedinica spoja TCNQ₅•₂•MeCN ima 8 molekula i preko 150 atoma dok asimetrična jedinica spoja TCNQ₄•₃•MeCN ima 6 molekula i preko 100 atoma. U oba slučaja u jediničnoj ćeliji nalazi se velik broj atoma, što predstavlja velik izazov za utočnjavanje elektronske gustoće metodama kvantne kristalografije.¹⁴³ Strukture utočnjene i opisane u ovom odlomku jedne su od prvih s velikom jediničnom ćelijom za koje je uspješno određena, utočnjena i opisana eksperimentalna elektronska struktura. Shema radikal-aniona TCNQ^{•-} prisutnog u obe strukture prikazana je na slici 55.

Prema geometriji molekula radikal-aniona $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ u $\text{TCNQ}_5 \cdot 2\mathbf{2} \cdot \text{MeCN}$, vidljivo je da je jedinka TCNQ E različita od ostalih simetrijski neekvivalentnih jedinki u strukturi. Jedinke TCNQ A, B, C i D negativnog su naboja, dok je jedinka TCNQ E neutralna. Iz redova veze dobivenih iz toplogije elektronske gustoće, potvrđuje se delokalizacija π -elektrona u molekulama TCNQ. Radikal-anioni TCNQ A, TCNQ B, TCNQ C i TCNQ D slične su geometrije prema duljinama kovalentnih veza i prema redovima veza. U navedenim molekulama, sve veze koje bi u neutralnom TCNQ odgovarale jednostrukim vezama C–C nešto su jače, a sve dvostruke veze C=C su slabije. Slika 58 koja se nalazi niže u ulomku prikazuje elipsoide pomaka radikal-aniona i kationa s oznakama atoma. Veze C2=C3 i C6=C7, izvan prstena, prosječne su duljine 1,425 Å i reda 1,37. Dvostruke veze unutar prstena uglavnom su jednake duljine (1,37 Å) dok su redovi veza različiti (tablica 8). Duljine veza, koje odgovaraju jednostrukim vezama u neutralnom TCNQ, u svim radikal-anionima su slične duljine, prosječno 1,43 Å. Trostruke veze u cijano-skupinama uglavnom su malo dulje od standardnih vrijednosti za takvu vezu i većinom su slične u radikal-anionima TCNQ A, B, C i D. Molekula TCNQ E razlikuje se od ostalih TCNQ prisutnih u strukturi. Sve jednostruke veze su malo dulje, za otprilike 0,02 Å, a dvostruke veze u jedinki TCNQ E su kraće nego u ostala 4 TCNQ radikala. Prema tome, u molekuli TCNQ E nešto je slabija delokalizacija elektronske gustoće. Također, prema redovima veze E djeluje bliže neutralnom što potvrđuje pretpostavljenu elektronsku strukturu iz geometrije (tablica 8).

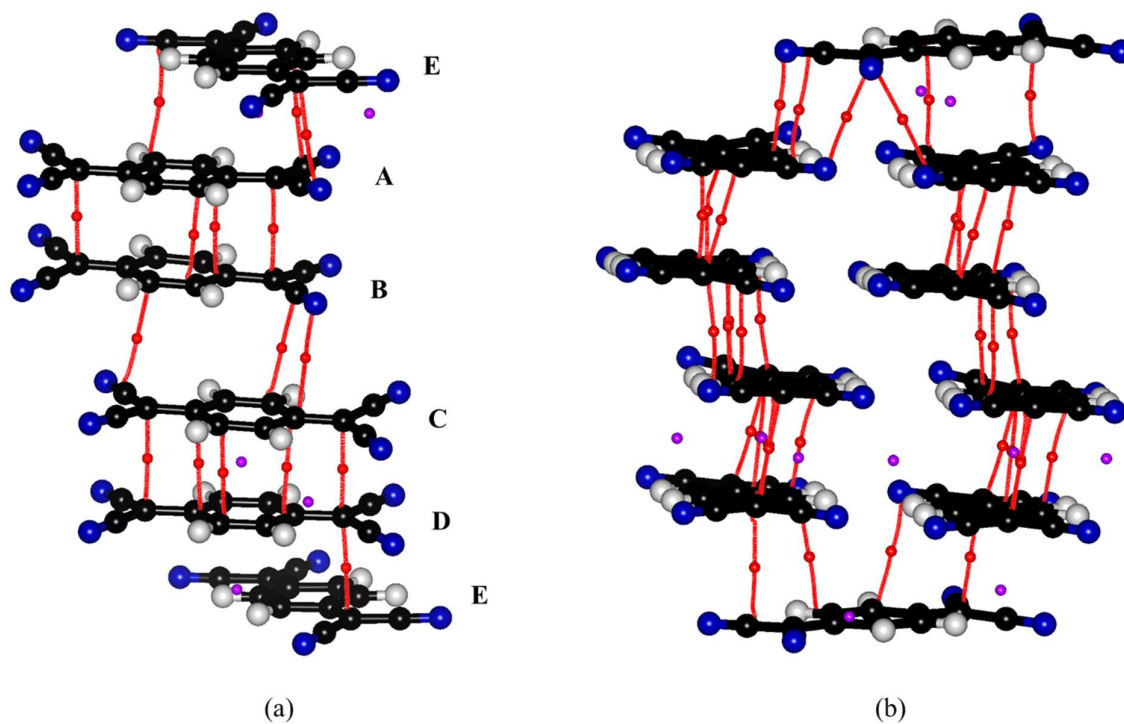
Na raspored molekula u jediničnoj ćeliji i obrazac slaganja radikal-aniona u dimere ili stupce uvelike utječe i prisutni kation. U strukturi spoja $\text{TCNQ}_5 \cdot 2\mathbf{2} \cdot \text{MeCN}$ prisutan je kation $\mathbf{2}$ koji sterički ispunjava prostor jedinične ćelije i tvori vodikove veze s radikal-anionima $\text{TCNQ}^{\cdot-}$. Jake međumolekulske sile određuju smjer gibanja molekula i načine povezivanja molekula međumolekulskim interakcijama. Tako se stvaraju vodikove veze i jake *palačinka-veze* te određuju načini slaganja molekula u jediničnu ćeliju i u kristal.^{2,3,144} Složena kristalna struktura spoja $\text{TCNQ}_5 \cdot 2\mathbf{2} \cdot \text{MeCN}$, neobičan raspored jedinki TCNQ i rezultati topološke analize opisani niže, mogu ukazivati na kompeticiju vodikovih veza i *palačinka-veza* prilikom formiranja kristala. S druge strane, kombinacija vodikovih veza i π -interakcija učvršćuje strukturu spoja $\text{TCNQ}_5 \cdot 2\mathbf{2} \cdot \text{MeCN}$ i omogućava stabilnost kristala pri sobnim uvjetima i različitim temperaturama kako je objašnjeno u prethodnom poglavlju.



Slika 55. Shema radikal-aniona $\text{TCNQ}^{\bullet-}$ u spojevima $\text{TCNQ}_5 \cdot 2_2 \cdot \text{MeCN}$ i $\text{TCNQ}_4 \cdot 3 \cdot \text{MeCN}$.

Nadalje, analiza topologije elektronske gustoće iz utočnjenih podataka dobivenih difrakcijom rentgenskih zraka pri visokoj rezoluciji koristi se kao potvrda prisutnosti *palačinka-veze* između radikal-aniona $\text{TCNQ}^{\bullet-}$ pretpostavljene iz kristalnog pakiranja i geometrije molekula. Na slici 56 prikazane su kritične točke prisutne između molekula radikal-aniona $\text{TCNQ}^{\bullet-}$ u strukturi $\text{TCNQ}_5 \cdot 2_2 \cdot \text{MeCN}$. Između jedinki TCNQ A i TCNQ B prisutno je 6 veznih kritičnih točaka (3,-1) s najvišom elektronskom gustoćom od 0,079 e Å^{-3} . Ostalih pet kritičnih točaka također uključuju visoku elektronsku gustoću za ovakvu interakciju, 0,06–0,07 e Å^{-3} . Pet veznih kritičnih točaka prisutno je između jedinki TCNQ C i TCNQ D s najvišom elektronskom gustoćom 0,068 e Å^{-3} pri jednoj kritičnoj točki (3,-1) i 0,05–0,065 e Å^{-3} pri ostalima. Objave navedene interakcije uključuju dimere radikal-aniona povezane *palačinka-vezom*, što potvrđuju navedene kritične točke i slaganje prstena u kristalnoj strukturi. Pored navedenih kritičnih točaka izdvajaju se i kritične točke između dimera, interakcija između jedinki TCNQ B i TCNQ C. Ovaj kontakt obilježavaju pet veznih kritičnih točaka i najviša elektronska gustoća od 0,044 e Å^{-3} između prstena (ostale kritične točke 0,035–0,044 e Å^{-3}). S obzirom na nižu elektronsku gustoću ova interakcija predstavlja nevezni bliski kontakt između dimera. Također, zabilježene su i kritične točke između krajnjih tetramera radikal-aniona $\text{TCNQ}^{\bullet-}$, kojeg čine dva dimera, i umetnutog lanca jedinki TCNQ E. Između radikal aniona $\text{TCNQ}^{\bullet-}$ D i E prisutno je 5 kritičnih točaka s elektronskom gustoćom uglavnom 0,033–0,049 e Å^{-3} i jedna kritična točka s elektronskom gustoćom 0,064 e Å^{-3} . Prema geometriji i pakiranju radi se o neveznom kontaktu. Između radikal-aniona TCNQ E i TCNQ A prisutno je 8 veznih kritičnih točaka s elektronskom gustoćom između 0,036 i 0,048 e Å^{-3} te se i ovdje izdvaja jedna kritična točka s višom elektronskom gustoćom od 0,054 e Å^{-3} . Uspoređujući opisane interakcije, jasno se vidi da

interakcije između jedinki A i B odnosno C i D odgovaraju *palačinka-vezi*, dok su ostale interakcije nevezne ali su posljedica bliskog kontakta prstena. U tablici 9 nalazi se ukupna eksperimentalna elektronska gustoća dobivena multipolarnim utočnjavanjem. Na slikama 57–60 prikazani su rezultati multipolarnog utočnjavanja elektronske gustoće molekula u spoju $\text{TCNQ}_5 \cdot 2 \cdot \text{MeCN}$ (deformacijska gustoća, Laplasijani, elipsoidi pomaka, elektrostatski potencijal svake pojedine molekule i elektrostatski potencijal u dimerima radikal-aniona). Mape deformacijske gustoće radikal-aniona TCNQ^- jasno pokazuju raspodjelu elektronske gustoće u molekulama ističući kemijske veze među atomima i potvrđujući ispravnost utočnjenog modela (slika 57). Mape elektrostatskog potencijala prikazane na slici 59 potvrđuju prepostavku naboja jedinki TCNQ iz geometrije. Kao što je i pretpostavljeno iz redova veze, prema raspodijeli elektrostatskog potencijala TCNQ E djeluje bliže neutralnom za razliku od ostalih jedinki TCNQ. Mape elektrostatskog potencijala radikal-aniona TCNQ A, B, C i D ukazuju da su negativnog naboja s obzirom na zastupljenija područja negativnog elektrostatskog potencijala. Raspodjela elektrostatskog potencijala u dimerima radikala prikazana na slici 60 još jasnije pokazuje razliku radikal-aniona TCNQ E od ostalih. Uz to, radikal-anioni uključeni u dimere povezane *palačinka-vezom* imaju nešto neravnomjerniju raspodjelu elektrostatskog potencijala što uz negatian naboj omogućava jaču interakciju između radikal-aniona odnosno jaču *palačinka-vezu*.



Slika 56. Kritične točke (a) između radikal-aniona $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ u dimerima AB i CD, između dimera te dimera i jedinice TCNQ E u spoju $\text{TCNQ}_5 \cdot 2\text{MeCN}$ i (b) između tetramera jedinice $\text{TCNQ}^{\cdot-}$. Kritične točke (3,-1) prikazane su kao crvene sfere, a kritične točke (3,+3) prikazane su kao ljubičaste sfere; putevi veza prikazani su kao crvene linije.

Tablica 8. Topologija elektronske gustoće radikal-aniona TCNQ^{•-} iz eksperimentalno utočnjene elektronske gustoće multipolarnim utočnjavanjem TCNQ₅·2₂·MeCN.

TCNQ A

Veza	Duljina / Å	Elektronska gustoća / e Å ⁻³	Laplasijan / e Å ⁻⁵	Eliptičnost	Red veze / <i>n</i> _{topo}
N1-C1	1,1707	3,298	-34,50	0,04	1,93
N2-C8	1,1681	3,253	-31,09	0,05	1,94
N3-C9	1,1675	3,390	-37,58	0,01	2,18
N4-C12	1,1711	3,193	-32,55	0,03	1,88
C1-C2	1,4116	1,906	-15,50	0,20	1,14
C2-C3	1,4265	1,995	-18,40	0,26	1,35
C2-C9	1,4146	1,884	-15,19	0,18	1,09
C3-C4	1,4286	1,974	-18,2	0,22	1,28
C3-C10	1,4213	2,003	-19,02	0,26	1,43
C4-C5	1,3737	2,150	-22,16	0,22	1,63
C10-C11	1,3795	2,135	-22,81	0,31	1,74
C5-C6	1,4309	1,925	-16,60	0,21	1,26
C6-C11	1,4224	2,005	-19,26	0,25	1,44
C6-C7	1,4252	1,922	-17,92	0,27	1,38
C7-C8	1,4145	1,935	-15,97	0,21	1,26
C7-C12	1,4136	1,824	-13,41	0,19	1,06
C4-H4	1,0830	1,724	-18,32	0,07	0,86
C10-H10	1,0830	1,772	-20,43	0,06	0,86
C5-H5	1,0830	1,768	-17,54	0,07	0,99
C11-H11	1,0830	1,766	-19,53	0,06	0,90

TCNQ B

Veza	Duljina / Å	Elektronska gustoća / e Å ⁻³	Laplasijan / e Å ⁻⁵	Eliptičnost	Red veze / <i>n</i> _{topo}
N1-C1	1,1674	3,179	-26,95	0,02	1,96
N2-C8	1,1691	3,166	-28,31	0,07	1,90
N3-C9	1,1666	3,293	-34,33	0,03	1,93
N4-C12	1,1689	3,143	-30,66	0,03	1,88
C1-C2	1,4206	1,892	-16,08	0,13	1,19
C2-C3	1,4166	1,961	-17,26	0,20	1,32
C2-C9	1,4182	1,862	-15,40	0,12	1,15
C3-C4	1,4307	2,029	-18,92	0,09	1,34
C3-C10	1,4332	1,997	-17,79	0,12	1,23
C4-C5	1,3746	2,237	-23,19	0,25	1,76
C10-C11	1,3720	2,074	-19,87	0,21	1,43
C5-C6	1,4284	1,961	-18,59	0,15	1,38
C6-C11	1,4352	1,911	-16,61	0,15	1,22
C6-C7	1,4198	2,023	-18,41	0,30	1,43
C7-C8	1,4196	1,934	-14,99	0,15	1,15
C7-C12	1,4167	1,962	-15,54	0,19	1,18
C4-H4	1,0830	1,810	-18,92	0,06	0,96
C10-H10	1,0830	1,622	-14,96	0,09	0,91
C5-H5	1,0830	1,744	-18,04	0,05	0,91
C11-H11	1,0830	1,747	-19,01	0,04	0,91

Tablica 8. Nastavak.

TCNQ C

Veza	Duljina / Å	Elektronska gustoća $/ e \text{ \AA}^{-3}$	Laplasijan $/ e \text{ \AA}^{-5}$	Eliptičnost	Red veze / n_{topo}
N1-C1	1,1670	3,309	-30,24	0,05	1,99
N2-C8	1,1691	3,121	-28,93	0,08	2,11
N3-C9	1,1681	3,157	-32,05	0,08	1,84
N4-C12	1,1671	3,123	-28,98	0,02	1,84
C1-C2	1,4149	1,879	-15,92	0,19	1,19
C2-C3	1,4176	1,916	-17,72	0,26	1,36
C2-C9	1,4190	1,808	-14,15	0,18	1,06
C3-C4	1,4350	1,942	-18,03	0,22	1,33
C3-C10	1,4297	1,930	-17,30	0,15	1,25
C4-C5	1,3707	2,169	-22,78	0,31	1,64
C10-C11	1,3745	1,991	-17,00	0,28	1,40
C5-C6	1,4344	1,858	-16,47	0,22	1,21
C6-C11	1,4313	1,812	-13,81	0,20	1,14
C6-C7	1,4135	2,002	-19,04	0,28	1,41
C7-C8	1,4222	1,875	-13,97	0,18	1,04
C7-C12	1,4204	1,834	-13,82	0,16	1,01
C4-H4	1,0830	1,808	-19,27	0,07	0,98
C10-H10	1,0830	1,709	-17,05	0,04	0,94
C5-H5	1,0830	1,778	-18,68	0,04	0,93
C11-H11	1,0830	1,669	-14,63	0,07	1,03

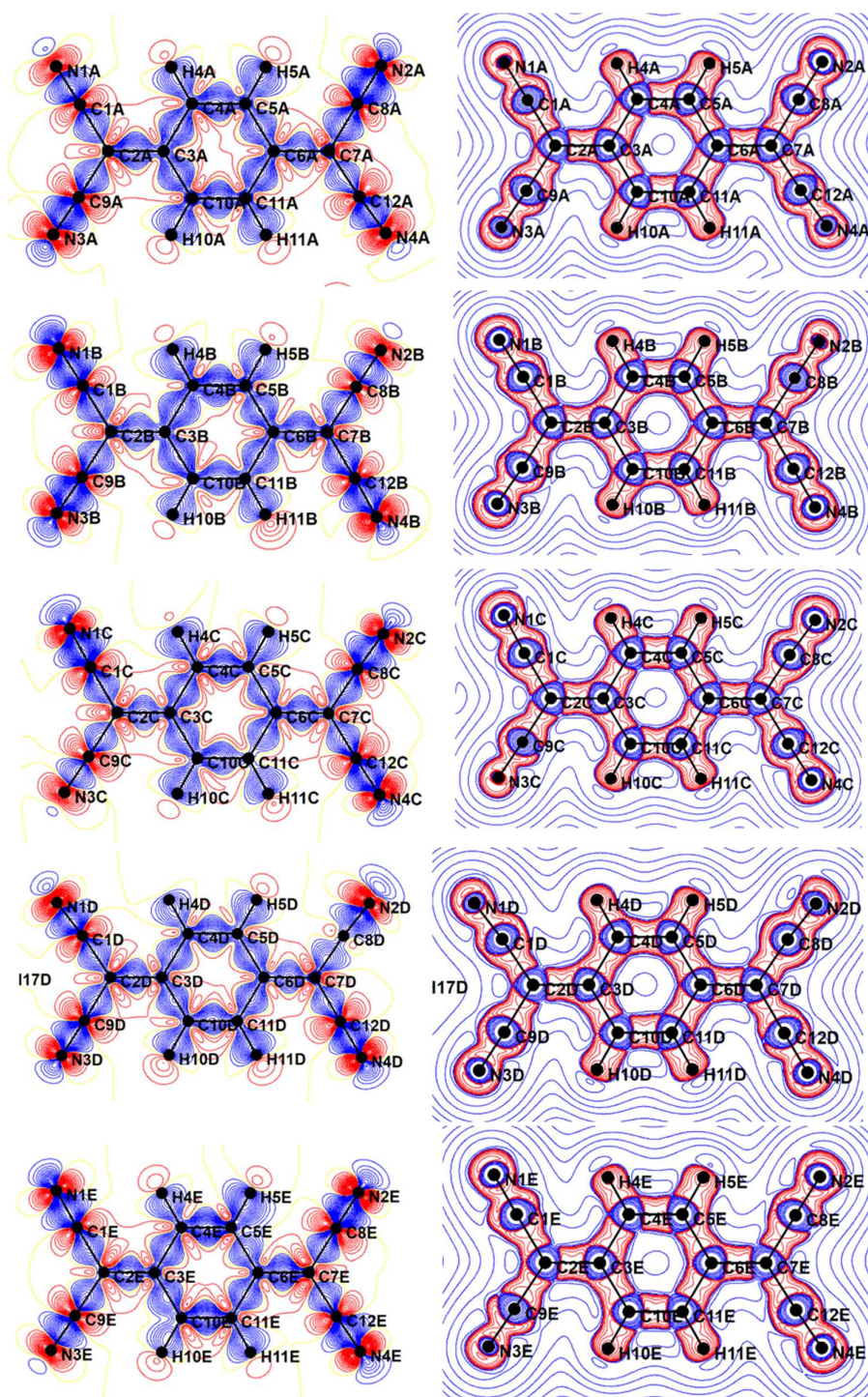
TCNQ D

Veza	Duljina / Å	Elektronska gustoća $/ e \text{ \AA}^{-3}$	Laplasijan $/ e \text{ \AA}^{-5}$	Eliptičnost	Red veze / n_{topo}
N1-C1	1,1704	3,254	-35,86	0,08	1,86
N2-C8	1,1696	2,749	-29,45	0,16	2,11
N3-C9	1,1685	3,115	-30,22	0,01	1,84
N4-C12	1,1688	3,204	-33,70	0,03	1,84
C1-C2	1,4149	1,905	-15,48	0,16	1,14
C2-C3	1,4290	1,903	-18,74	0,16	1,39
C2-C9	1,4138	1,880	-15,14	0,15	1,09
C3-C4	1,4241	1,942	-17,27	0,14	1,30
C3-C10	1,4282	1,913	-16,95	0,20	1,24
C4-C5	1,3803	2,135	-20,05	0,23	1,51
C10-C11	1,3767	2,089	-21,48	0,27	1,51
C5-C6	1,4234	1,964	-17,53	0,15	1,27
C6-C11	1,4283	1,929	-18,02	0,15	1,28
C6-C7	1,4282	1,883	-17,30	0,25	1,31
C7-C8	1,4173	1,831	-13,91	0,05	1,20
C7-C12	1,4145	1,869	-14,41	0,22	1,12
C4-H4	1,0830	1,644	-15,10	0,06	0,92
C10-H10	1,0830	1,789	-20,87	0,03	0,89
C5-H5	1,0830	1,691	-16,86	0,06	0,92
C11-H11	1,0830	1,867	-20,99	0,06	0,99

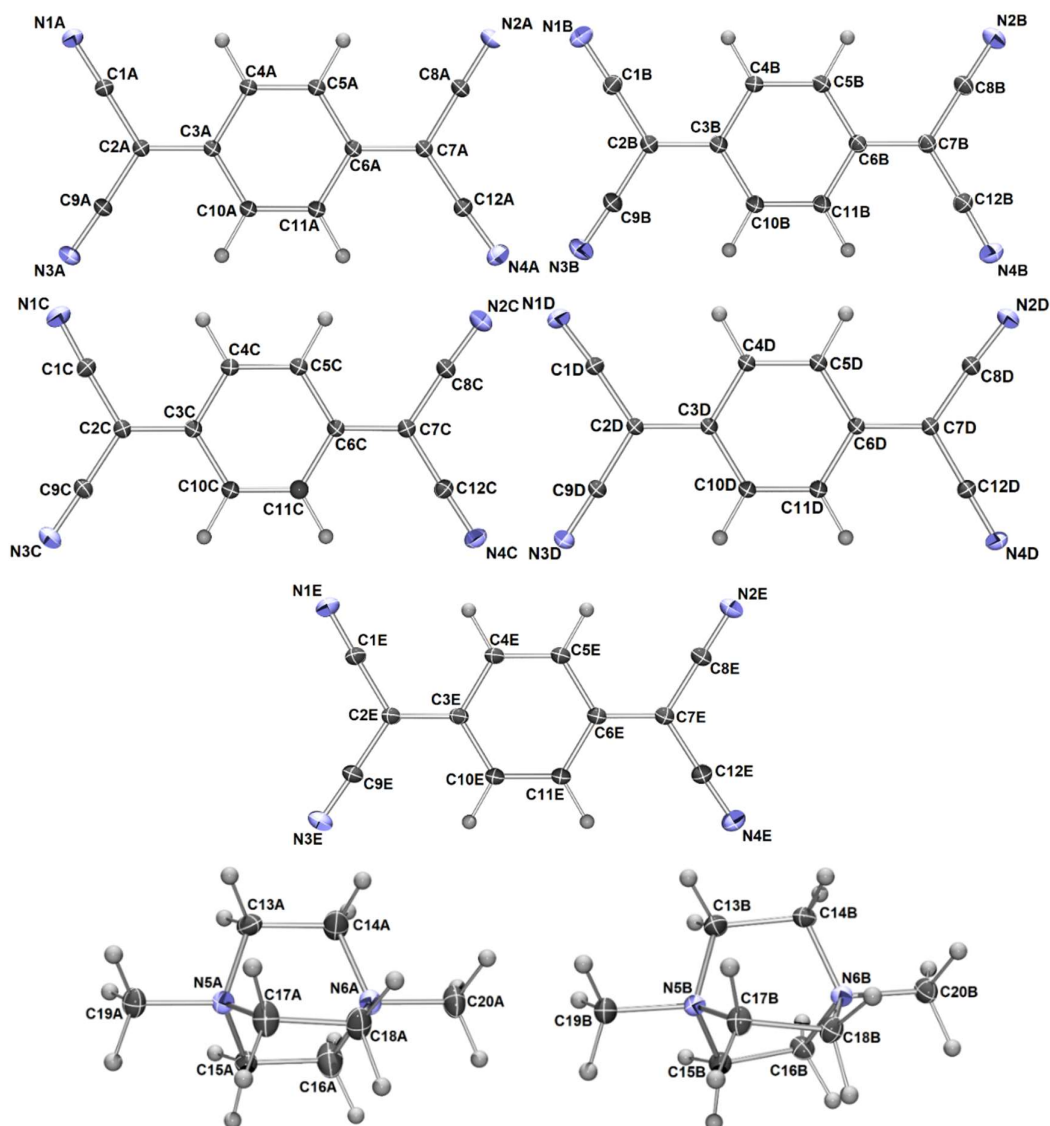
Tablica 8. Nastavak.

TCNQ E

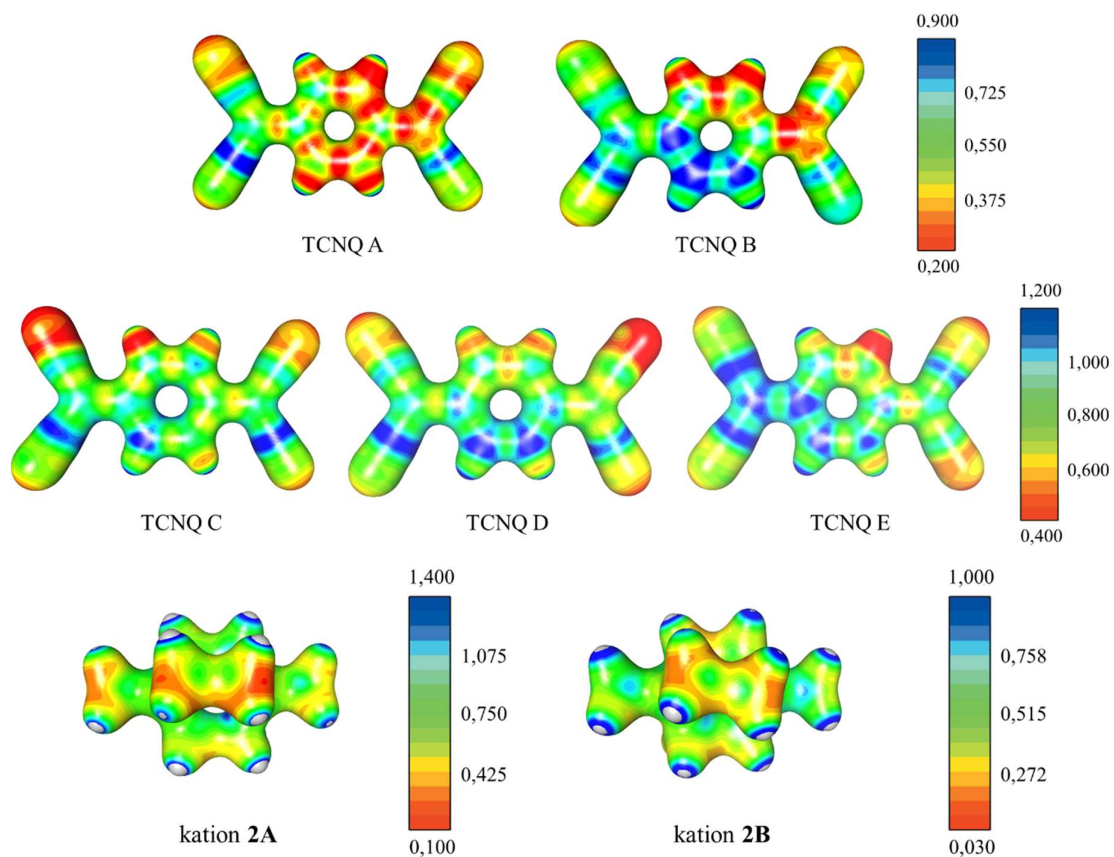
Veza	Duljina / Å	Elektronska gustoća / e Å ⁻³	Laplasijan / e Å ⁻⁵	Eliptičnost	Red veze / n_{topo}
N1-C1	1,1647	3,049	-16,32	0,12	1,99
N2-C8	1,1629	3,391	-39,30	0,04	1,91
N3-C9	1,1637	3,316	-33,90	0,05	1,96
N4-C12	1,1631	3,260	-34,12	0,04	1,90
C1-C2	1,4297	1,833	-14,98	0,14	1,06
C2-C3	1,3909	2,045	-21,41	0,23	1,58
C2-C9	1,4280	1,879	-15,97	0,12	1,14
C3-C4	1,4473	1,909	-17,48	0,19	1,27
C3-C10	1,4471	1,910	-17,74	0,09	1,29
C4-C5	1,3605	2,336	-26,01	0,23	1,86
C10-C11	1,3613	2,282	-25,82	0,29	1,81
C5-C6	1,4469	1,823	-15,73	0,12	1,22
C6-C11	1,4465	1,898	-18,08	0,17	1,29
C6-C7	1,3896	2,169	-23,55	0,26	1,73
C7-C8	1,4277	1,840	-16,19	0,18	1,16
C7-C12	1,4275	1,815	-15,36	0,21	1,15
C4-H4	1,0830	1,724	-19,06	0,06	0,88
C10-H10	1,0830	1,628	-16,99	0,06	0,83
C5-H5	1,0830	1,948	-21,73	0,0002	1,04
C11-H11	1,0830	1,755	-18,68	0,08	0,93



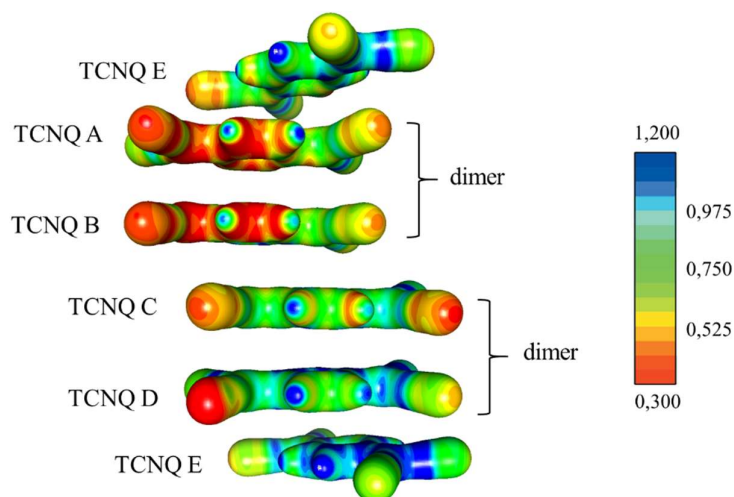
Slika 57. Mape deformacijske gustoće (lijevo) (plavo pozitivna područja, crveno negativna područja, konture na $0,05$ e \AA^{-3}) i mape laplasijana elektronske gustoće (desno) (konture na $2, 4, 8 \cdot 10^n$ e \AA^{-5} , $n = -3 \dots 2$) za pet neekvivalentnih molekula radikal-aniona TCNQ^- u strukturi spoja $\text{TCNQ}_5 \cdot 2 \cdot \text{MeCN}$.



Slika 58. Elipsoidi pomaka pri 100 K za radikal-anion TCNQ⁻ i kation **2** u strukturi spoja TCNQ⁻·2·MeCN (vjerojatnost nalaženja 50%) pri temperaturi 100 K. Atomi vodika prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.



Slika 59. Elektrostatski potencijal mapiran na izopovršinu elektronske gustoće $0,5 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ za za pet neekvivalentnih molekula radikal-aniona $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ i dva neekvivalentna kationa **2** u strukturi spoja $\text{TCNQ}_5 \cdot 2_2 \cdot \text{MeCN}$.



Slika 60. Elektrostatski potencijal u dimerima radikal-aniona $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ strukturi spoja $\text{TCNQ}_5 \cdot 2_2 \cdot \text{MeCN}$ mapiran na izopovršinu elektronske gustoće $0,5 \text{ e } \text{Å}^{-3}$.

Tablica 9. Ukupna elektronska gustoća ρ_{tot} i laplasijan $\nabla^2\rho$ pri kritičnim točkama između radikal-aniona TCNQ⁻ iz eksperimentalno utočnjene elektronske gustoće multipolarnim utočnjavanjem TCNQ₅·2·MeCN.

A···B	Elektronska gustoća ($e \text{ \AA}^{-3}$) ρ_{ep}	Laplasijan ($e \text{ \AA}^{-5}$)	Tip kritične točke	Simetrija na B
TCNQ C···TCNQ D				
C2C···C2D	0,065	0,62	(3,-1)	x, y, z
C3C···C3D	0,068	0,62	(3,-1)	x, y, z
C5C···C5D	0,060	0,56	(3,-1)	x, y, z
C6C···C6D	0,063	0,59	(3,-1)	x, y, z
C7C···C7D	0,061	0,58	(3,-1)	x, y, z
C11C···C11D	0,050	0,53	(3,-1)	$1+x, 1+y, z$
	0,041	0,44	(3,+3)	x, y, z
TCNQ E···TCNQ D				
N2D···C7E	0,049	0,56	(3,-1)	$-1+x, y, 1+z$
N2D···C7E	0,049	0,56	(3,-1)	x, y, z
N2D···C7E	0,049	0,56	(3,-1)	$x, y, 1+z$
C2D···C2E	0,064	0,60	(3,-1)	$x, y, 1+z$
N3D···C4E	0,033	0,36	(3,-1)	$x, y, 1+z$
C7D···C8E	0,049	0,49	(3,-1)	x, y, z
C7D···C8E	0,049	0,49	(3,-1)	$-1+x, y, 1+z$
C5D···C5E	0,044	0,43	(3,-1)	$-1+x, y, 1+z$
C10D···C10E	0,044	0,41	(3,-1)	$x, y, 1+z$
C10D···C10E	0,044	0,41	(3,-1)	$x, y, 1+z$
TCNQ B···TCNQ C				
C3C···N1B	0,040	0,46	(3,-1)	$x, -1+y, z$
C3C···N1B	0,040	0,46	(3,-1)	x, y, z
N4C···C6B	0,041	0,45	(3,-1)	x, y, z
C10C···C1B	0,041	0,42	(3,-1)	$x, -1+y, z$
C10C···C1B	0,041	0,42	(3,-1)	x, y, z
C11C···C4B	0,035	0,36	(3,-1)	$1+x, -1+y, z$
C12C···C5B	0,044	0,44	(3,-1)	$x, -1+y, z$
C12C···C5B	0,044	0,44	(3,-1)	x, y, z
TCNQ A···TCNQ E				
C2E···N1A	0,057	0,61	(3,-1)	$x, -1+y, z$
C2E···N1A	0,057	0,61	(3,-1)	x, y, z
N2E···C5A	0,043	0,48	(3,-1)	$1+x, -1+y, z$
C5E···C9A	0,048	0,45	(3,-1)	$x, -1+y, z$
C5E···C9A	0,048	0,45	(3,-1)	x, y, z
C8E···C8A	0,036	0,38	(3,-1)	$1+x, -1+y, z$
C11E···C10A	0,054	0,49	(3,-1)	x, y, z
C11E···C10A	0,055	0,52	(3,-1)	$x, -1+y, z$
C11E···C10A	0,055	0,52	(3,-1)	x, y, z
C12E···C11A	0,030	0,30	(3,-1)	$x, -1+y, z$
C12E···C11A	0,030	0,30	(3,-1)	x, y, z
C12E···N2A	0,040	0,45	(3,-1)	$1+x, -1+y, z$
	0,035	0,34	(3,+3)	x, y, z

Tablica 9. Nastavak.

A···B	Electronska gustoća ($e \text{ \AA}^{-3}$) ρ_{ep}	Laplasijan ($e \text{ \AA}^{-5}$)	Tip kritične točke	Simetrija na B
TCNQ A···TCNQ B				
C2A···C2B	0,060	0,60	(3,-1)	x, y, z
C3A···C3B	0,067	0,64	(3,-1)	x, y, z
C4A···C4B	0,062	0,59	(3,-1)	$x, -1+y, z$
C4A···C4B	0,062	0,59	(3,-1)	$x, y, 1+z$
C7A···C7B	0,077	0,74	(3,-1)	x, y, z
C1A···N1B	0,037	0,41	(3,-1)	x, y, z
C11A···C6B	0,079	0,75	(3,-1)	x, y, z
C11A···C6B	0,079	0,75	(3,-1)	$x, -1+y, z$

Duljine jednostrukih veza C–C u kationu **2** odgovaraju očekivanim vrijednostima (1,52–1,54 Å). Veze N–C dulje su od standardnih vrijednosti što može biti posljedica složene strukture kationa, odnosno povezivanja dva kraja molekule mostovima N–C–C–N. Redovi svih veza u kationu u spoju **TCNQ₅·2₂·MeCN** su različiti. Detalji topologije elektronske gustoće u kationu **2** dani su niže u tablici 10. Mape elektrostatskog potencijala kationa **2A** i **2B** prikazane su na slici 59. Pozitivniji elektrostatski potencijal izražen je na atomima dušika. Nadalje, analizom topologije elektronske gustoće vodikovih veza uočena je velika skupina kritičnih točaka koje odgovaraju vodikovim vezama (tablica 11). Od 70-ak izdvojenih veznih kritičnih točaka, najviša elektronska gustoća nalazi se u kritičnoj točki vodikove veze C13–H13B···N7 od 0,109 e Å⁻³ između jedne molekule kationa **2** i molekule otapala. Ostale vodikove veze karakterizira elektronska gustoća od uglavnom 0,050–0,070 e Å⁻³. Usporedbom elektronskih gustoća *palačinka-veza* i vodikovih veza u strukturi može se zaključiti o utjecaju kationa na slaganje radikal-aniona TCNQ⁻. Najjače vodikove veze, prema najvećoj elektronskoj gustoći i čija je elektronska gustoća viša nego u *palačinka-vezama* u strukturi spoja **TCNQ₅·2₂·MeCN**, prisutne su između kationa i aniona. Sterički veliki kation **2** neplanarne molekulske strukture u kristalu **TCNQ₅·2₂·MeCN** utječe na ukupni raspored svih molekula, te je za očekivati da će utjecati na slaganje prstena radikal-aniona. Pored toga, radikal-anioni koji sudjeluju u *palačinka-vezi* različiti su od radikal-aniona TCNQ E zbog *palačinka-veze* koja doprinosi raspodjeli elektronske gustoće u molekulama TCNQ⁻ te većoj delokalizaciji kako bi interakcija bila što snažnija

Tablica 10. Topologija elektronske gustoće u jedinkama kationa **2** iz eksperimentalno utočnjene elektronske gustoće multipolarnim utočnjavanjem **TCNQ₅·2₂·MeCN**

Kation 2A

Veza	Duljina / Å	Elektronska gustoća / $e \text{ Å}^{-3}$	Laplasijan / $e \text{ Å}^{-5}$	Eliptičnost	Red veze / n_{topo}
N5–C13	1,5097	1,538	–7,98	0,14	0,92
N5–C15	1,5099	1,500	–11,97	0,03	0,83
N5–C17	1,5026	1,563	–9,90	0,07	0,89
N5–C19	1,5037	1,443	–13,47	0,01	0,77
N6–C14	1,4914	1,692	–9,72	0,10	1,00
N6–C18	1,4992	1,661	–7,86	0,05	1,00
N6–C20	1,5014	1,594	–10,06	0,02	0,93
C13–C14	1,5201	1,560	–6,51	0,22	0,39
C15–C16	1,5151	1,566	–7,92	0,49	0,47
C17–C18	1,5299	1,503	–3,33	0,25	0,91
C13–H13C	1,0920	1,679	–15,53	0,14	0,95
C13–H13D	1,0920	1,450	–11,00	0,09	0,86
C14–H14C	1,0920	1,621	–19,72	0,08	0,75
C14–H14D	1,0920	1,550	–17,41	0,05	0,72
C15–H15C	1,0920	1,683	–15,49	0,20	1,01
C15–H15D	1,0920	1,689	–16,09	0,10	0,99
C16–H16C	1,0920	1,705	–19,30	0,21	0,85
C16–H16D	1,0920	1,761	–16,47	0,25	0,90
C17–H17C	1,0920	1,663	–13,95	0,17	1,00
C17–H17D	1,0920	1,573	–15,37	0,12	0,84
C18–H18C	1,0920	1,698	–15,08	0,14	0,99
C18–H18D	1,0920	1,620	–13,51	0,24	1,00
C19–H19D	1,0950	1,705	–16,90	0,10	0,73
C19–H19E	1,0950	1,838	–18,47	0,09	1,02
C19–H19F	1,0950	1,823	–17,62	0,10	1,04
C20–H20D	1,0950	1,799	–20,10	0,04	0,89
C20–H20E	1,0950	1,837	–19,55	0,03	0,94
C20–H20F	1,0950	1,771	–19,15	0,01	0,86

Tablica 10. Nastavak.

Kation 2B

Veza	Duljina / Å	Elektronska gustoća / $e \text{ Å}^{-3}$	Laplasijan / $e \text{ Å}^{-5}$	Eliptičnost	Red veze / n_{topo}
N5–C13	1,5076	1,520	–9,83	0,19	0,88
N5–C15	1,5085	1,475	–5,48	0,38	0,79
N5–C17	1,5032	1,586	–11,98	0,07	0,90
N5–C19	1,5001	1,491	–11,96	0,07	0,84
N6–C14	1,5103	1,579	–8,09	0,09	0,96
N6–C16	1,5078	1,443	–9,98	0,20	0,83
N6–C18	1,5057	1,509	–9,37	0,09	0,87
N6–C20	1,5035	1,502	–10,95	0,02	0,84
C13–C14	1,5413	1,492	–4,60	0,02	0,35
C15–C16	1,5412	1,560	–3,20	0,13	0,12
C17–C18	1,5362	1,499	–4,70	0,14	0,34
C13–H13C	1,0920	1,666	–14,22	0,21	1,00
C13–H13D	1,0920	1,463	–10,15	0,09	0,91
C14–H14C	1,0920	1,738	–15,95	0,06	0,99
C14–H14D	1,0920	1,600	–14,25	0,05	0,90
C15–H15C	1,0920	1,618	–13,45	0,16	0,97
C15–H15D	1,0920	1,673	–14,10	0,08	0,97
C16–H16C	1,0920	1,756	–16,24	0,09	0,98
C16–H16D	1,0920	1,659	–14,55	0,09	0,93
C17–H17C	1,0920	1,815	–18,97	0,05	0,94
C17–H17D	1,0920	1,670	–14,21	0,03	0,96
C18–H18C	1,0920	1,717	–14,80	0,10	0,99
C18–H18D	1,0920	1,748	–15,85	0,07	1,01
C19–H19D	1,0950	1,788	–17,59	0,02	0,98
C19–H19E	1,0950	1,790	–18,17	0,02	0,97
C19–H19F	1,0950	1,590	–15,48	0,02	0,82
C20–H20D	1,0950	1,635	–13,50	0,09	0,94
C20–H20E	1,0950	1,791	–17,12	0,10	1,00
C20–H20F	1,0950	1,733	–17,30	0,08	0,93

Tablica 11. Topologija elektronske gustoće vodikovih veza iz eksperimentalno utočnjene elektronske gustoće multipolarnim utočnjavanjem $\text{TCNQ}_5 \cdot 2\text{t} \cdot \text{MeCN}$.

$A \cdots B$	Elektronska gustoća ($e \text{ \AA}^{-3}$) ρ_{ep}	Laplasijan ($e \text{ \AA}^{-5}$)	Tip kritične točke	Simetrija na B
C4A–H4A \cdots N3A	0,068	0,78	(3,–1)	$-1+x, y, z$
C4A–H4A \cdots N3A	0,068	0,78	(3,–1)	x, y, z
C4B–H4B \cdots N3B	0,059	0,73	(3,–1)	x, y, z
C4B–H4B \cdots N3B	0,059	0,73	(3,–1)	x, y, z
C4C–H4C \cdots N3C	0,057	0,66	(3,–1)	$-1+x, y, z$
C4C–H4C \cdots N3C	0,057	0,66	(3,–1)	x, y, z
C4D–H4D \cdots N3D	0,074	0,83	(3,–1)	$-1+x, y, z$
C4D–H4D \cdots N3D	0,074	0,83	(3,–1)	x, y, z
C4E–H4E \cdots N3E	0,063	0,76	(3,–1)	x, y, z
C4E–H4E \cdots N3E	0,063	0,76	(3,–1)	$x, y, 1+z$
C5A–H5A \cdots N3A	0,053	0,63	(3,–1)	x, y, z
C5A–H5A \cdots N3A	0,053	0,63	(3,–1)	x, y, z
C5D–H5D \cdots N3D	0,065	0,75	(3,–1)	$-1+x, y, z$
C5D–H5D \cdots N3D	0,065	0,75	(3,–1)	x, y, z
C5E–H5E \cdots N3E	0,055	0,63	(3,–1)	$x, y, 1+z$
C5E–H5E \cdots N3E	0,055	0,63	(3,–1)	x, y, z
C10A–H10A \cdots N2A	0,060	0,71	(3,–1)	$1+x, -1+y, z$
C5A–H5A \cdots N3E	0,053	0,63	(3,–1)	$1+x, 1+y, z$
C10C–H10C \cdots N2C	0,028	0,35	(3,–1)	x, y, z
C10C–H10C \cdots N2C	0,028	0,35	(3,–1)	$x, y, 1+z$
C10D–H10D \cdots N2D	0,052	0,57	(3,–1)	$x, y, 1+z$
C10D–H10D \cdots N2D	0,052	0,57	(3,–1)	$-1+x, y, z$
C10E–H10E \cdots N2E	0,061	0,69	(3,–1)	$-1+x, y, z$
C10E–H10E \cdots N2E	0,061	0,69	(3,–1)	x, y, z
C11A–H11A \cdots N2A	0,068	0,90	(3,–1)	x, y, z
C11B–H11B \cdots N2B	0,046	0,56	(3,–1)	x, y, z
C11B–H11B \cdots N2B	0,046	0,56	(3,–1)	$x, y, 1+z$
C11C–H11C \cdots N2C	0,056	0,59	(3,–1)	$x, y, 1+z$
C11C–H11C \cdots C12C	0,107	1,15	(3,–1)	$1+x, 1+y, z$
C11D–H11D \cdots N2D	0,069	0,81	(3,–1)	x, y, z
C11E–H11E \cdots N2E	0,075	0,86	(3,–1)	$-1+x, y, z$
C13A–H13A \cdots N4A	0,058	0,60	(3,–1)	x, y, z
C13A–H13B \cdots N7	0,058	0,64	(3,–1)	x, y, z
C13A–H13B \cdots N7	0,058	0,65	(3,–1)	$x, y, 1+z$

Tablica 11. Nastavak.

A...B	Electronska gustoća ($e \text{ \AA}^{-3}$) ρ_{ep}	Laplasijan ($e \text{ \AA}^{-5}$)	Tip kritične točke	Simetrija na B
C13B–H13C...N4D	0,109	1,19	(3,–1)	x, y, z
C13B–H13C...N4C	0,058	0,67	(3,–1)	x, y, z
C13B–H13C...N4C	0,058	0,68	(3,–1)	$x, 1+y, z$
C13B–H13C...N4D	0,109	1,19	(3,–1)	$x, 1+y, z$
C13B–H13D...N2C	0,035	0,39	(3,–1)	$1+x, 1+y, z$
C14A–H14A...C12A	0,042	0,39	(3,–1)	$x, y, 1+z$
C14A–H14A...N2A	0,084	0,80	(3,–1)	x, y, z
C14A–H14A...N2A	0,084	0,80	(3,–1)	$x, y, 1+z$
C14A–H14B...N4B	0,058	0,60	(3,–1)	x, y, z
C14A–H14B...N4B	0,058	0,60	(3,–1)	x, y, z
C14B–H14C...N2D	0,054	0,62	(3,–1)	$1+x, 1+y, z$
C14B–H14D...N1E	0,055	0,65	(3,–1)	x, y, z
C14B–H14D...N1E	0,055	0,65	(3,–1)	$x, y, 1+z$
C15A–H15A...N7	0,070	0,78	(3,–1)	$-1+x, y, z$
C15A–H15A...N7	0,070	0,78	(3,–1)	$x, y, 1+z$
C15A–H15B...N3A	0,053	0,65	(3,–1)	$x, -1+y, z$
C15A–H15B...N3A	0,053	0,65	(3,–1)	x, y, z
C15B–H15C...N2C	0,058	0,61	(3,–1)	$1+x, 1+y, z$
C15B–H15D...N2B	0,057	0,66	(3,–1)	x, y, z
C15B–H15D...N2B	0,057	0,66	(3,–1)	$x, y, 1+z$
C15B–H15D...N1C	0,103	1,3	(3,–1)	x, y, z
C15B–H15D...N1C	0,102	1,3	(3,–1)	$x, y, 1+z$
C16A–H16B...N4A	0,038	0,38	(3,–1)	x, y, z
C16A–H16B...N4A	0,038	0,38	(3,–1)	$x, y, 1+z$
C16A–H16A...N1B	0,060	0,63	(3,–1)	$1+x, -1+y, z$
C16B–H16C...N4C	0,076	0,84	(3,–1)	$1+x, -1+y, z$
C16B–H16D...C12D	0,043	0,44	(3,–1)	$1+x, -1+y, z$
C17A–H17A...C1A	0,059	0,52	(3,–1)	$x, -1+y, z$
C17A–H17A...C1A	0,059	0,52	(3,–1)	x, y, z
C17A–H17A...N1B	0,070	0,70	(3,–1)	$x, -1+y, z$
C17A–H17A...N1B	0,070	0,70	(3,–1)	x, y, z
C17A–H17B...N4A	0,041	0,46	(3,–1)	x, y, z
C17B–H17C...N3C	0,052	0,61	(3,–1)	x, y, z
C17B–H17C...N1C	0,042	0,49	(3,–1)	x, y, z
C17B–H17C...N1C	0,042	0,49	(3,–1)	$x, y, 1+z$
C17B–H17D...N3D	0,075	0,78	(3,–1)	x, y, z

Tablica 11. Nastavak.

A...B	Electronska gustoća ($e \text{ \AA}^{-3}$) ρ_{ep}	Laplasijan ($e \text{ \AA}^{-5}$)	Tip kritične točke	Simetrija na B
C17B–H17D...N1D	0,065	0,65	(3,-1)	x, y, z
C18A–H18A...N4B	0,061	0,76	(3,-1)	x, y, z
C18A–H18B...N3B	0,068	0,71	(3,-1)	$x, -1+y, z$
C18A–H18B...N3B	0,068	0,71	(3,-1)	x, y, z
C18A–H18B...N3C	0,051	0,59	(3,-1)	x, y, z
C18B–H18C...N1E	0,061	0,69	(3,-1)	$x, y, 1+z$
C18B–H18C...N3D	0,085	0,98	(3,-1)	x, y, z
C18B–H18D...N1D	0,071	0,83	(3,-1)	x, y, z
C18B–H18D...N1C	0,042	0,48	(3,-1)	x, y, z
C19A–H19A...N7	0,064	0,79	(3,-1)	x, y, z
C19A–H19A...N7	0,064	0,79	(3,-1)	$x, y, 1+z$
C19A–H19B...N1A	0,049	0,55	(3,-1)	$x, -1+y, z$
C19A–H19B...N1A	0,049	0,55	(3,-1)	x, y, z
C19A–H19B...N1E	0,039	0,44	(3,-1)	$-1+x, y, z$
C19B–H19E...N2B	0,043	0,51	(3,-1)	x, y, z
C19B–H19E...N2B	0,043	0,51	(3,-1)	$x, y, 1+z$
C19B–H19F...N1C	0,20	0,24	(3,-1)	x, y, z
C19A–H19C...N4A	0,047	0,56	(3,-1)	x, y, z
C20A–H20B...N3C	0,038	0,47	(3,-1)	x, y, z
C20A–H20C...N1B	0,047	0,57	(3,-1)	$1+x, -1+y, z$
C20B–H20D...N4E	0,048	0,55	(3,-1)	$x, -1+y, 1+z$
C20B–H20D...N4E	0,048	0,55	(3,-1)	$x, 1+y, z$
C20B–H20E...N1E	0,049	0,63	(3,-1)	x, y, z
C20B–H20E...N1E	0,049	0,63	(3,-1)	$x, y, 1+z$
C20B–H20F...N1D	0,057	0,70	(3,-1)	x, y, z
C20B–H20F...N1D	0,057	0,70	(3,-1)	$1+x, 1+y, z$
C22–H22A...N4D	0,074	0,84	(3,-1)	x, y, z
C22A–H22A...C14B	0,070	0,58	(3,-1)	$x, -1+y, 1+z$
C22–H22B...N2E	0,080	0,76	(3,-1)	x, y, z
C22–H22C...N4E	0,083	0,89	(3,-1)	x, y, z
C17A–H17A...C9A	0,058	0,51	(3,-1)	x, y, z
C17A–H17A...C9A	0,058	0,51	(3,-1)	$x, -1+y, z$
C10A–H10A...N2A	0,060	0,71	(3,-1)	$x, y, 1+z$
C16B–H16D...N2D	0,054	0,61	(3,-1)	$1+x, 1+y, z$

Jedinke radikal-aniona TCNQ⁻ u kristalu spoja **TCNQ₄·3·MeCN** slične su prema geometriji i topologiji i odgovaraju očekivanome s obzirom na dosadašnja istraživanja.⁵⁸ Strukture su slične semikinononima s delokaliziranom elektronskom gustoćom kroz cijelu molekulu. Na slikama 61–65 prikazani su rezultati multipolarnog utočnjavanja elektronske gustoće molekula u **TCNQ₄·3·MeCN** (deformacijska gustoća, Laplasijani, elipsoidi pomaka, elektrostatski potencijal svake pojedine molekule i elektrostatski potencijal u tetrameru radikal-aniona). Statičke deformacijske gustoća prikazane na slikama 61 i 62 jasno izražavaju konture molekula aniona i kationa te potvrđuju ispravnost utočnjenog modela. Slika 63 prikazuje elipsoide pomaka radikal-aniona i kationa s oznakama atoma. Prosječni redovi veza u jedinkama TCNQ u strukturi spoja **TCNQ₄·3·MeCN** su za dvostruku vezu izvan prstena (C2=C3 i C6=C7) 1,37–1,28, za dvostruku vezu unutar prstena 1,56–1,62, a za ostale veze 1,02–1,08. Nadalje, prosječni redovi veze za trostruku vezu u cijano skupinama su 1,91–1,92. Detalji topologije elektronske gustoće dani su u tablicama 12 i 13. Prema proučenim redovima veza, prsteni radikala TCNQ⁻ su sličnog naboja, između 0 i –1. Također, u svim prstenima TCNQ slične su duljine veza. Jednostruke veze su kraće i jače od uobičajene veze C–C. Dvostruke veze unutar prstena C4–C5 i C10–C11 uglavnom odgovaraju duljini dvostruke veze C=C. Dvostruke veze izvan prstena, C2=C3 i C6=C7 dulje su od uobičajene dvostruke veze C=C (1,40–1,42 Å). Produljenje veze C=C ukazuje na očekivanu delokalizaciju π -elektrona zbog elektron-odvlačćeg efekta cijano-skupina koje se nalaze na krajevima radikal-aniona TCNQ⁻.⁵⁸ Mape elektrostatskog potencijala jedinki radikal-aniona TCNQ u **TCNQ₄·3·MeCN** također odgovaraju očekivanom. Raspodjela elektrostatskog potencijala uglavnom je jednaka u svim radikal-anionima s istaknutim pozitivnijim dijelovima na mjestu ugljikovih atoma i negativnijim dijelovima na mjestu kemijskih veza i cijano skupina (slika 64). Ovakva raspodjela elektrostatskog potencijala pogoduje slaganju radikal-aniona u tetramere povezane nešto slabijom *palačinka-vezom* nego u dimerima (slika 65).

Tablica 12. Topologija elektronske gustoće radikal-aniona TCNQ⁻ iz eksperimentalno utočnjene elektronske gustoće multipolarnim utočnjavanjem TCNQ₄·3·MeCN.

TCNQ A

Veza	Duljina / Å	Elektronska gustoća / e Å ⁻³	Laplasijan / e Å ⁻⁵	Eliptičnost	Red veze / n _{topo}
N1-C1	1,1681	3,241	-33,55	0,00	1,92
N2-C8	1,1688	3,235	-33,40	0,00	1,91
N3-C9	1,1687	3,241	-33,48	0,00	1,91
N4-C12	1,1692	3,233	-33,46	0,00	1,92
C1-C2	1,4364	1,839	-12,99	0,15	0,99
C2-C3	1,3964	2,110	-19,35	0,29	1,41
C2-C9	1,4366	1,837	-12,94	0,14	0,98
C3-C4	1,4523	1,853	-14,42	0,18	1,05
C3-C10	1,4538	1,856	-14,41	0,17	1,05
C4-C5	1,3673	2,252	-22,51	0,26	1,63
C10-C11	1,3700	2,241	-22,21	0,27	1,61
C5-C6	1,4508	1,867	-14,63	0,17	1,07
C6-C11	1,4542	1,847	-14,25	0,18	1,04
C6-C7	1,4026	2,043	-18,39	0,25	1,34
C7-C8	1,4381	1,863	-12,65	0,16	0,98
C7-C12	1,4336	1,842	-13,25	0,13	1,00
C4-H4	1,0830	1,666	-16,50	0,05	0,87
C10-H10	1,0830	1,667	-16,52	0,03	0,87
C5-H5	1,0830	1,668	-16,53	0,04	0,87
C11-H11	1,0830	1,667	-16,54	0,05	0,87

Tablica 12. Nastavak.

TCNQ B

Veza	Duljina / Å	Elektronska gustoća / $e \text{ Å}^{-3}$	Laplasijan / $e \text{ Å}^{-5}$	Eliptičnost	Red veze / n_{topo}
N1-C1	1,1688	3,227	-32,577	0,00	1,92
N2-C8	1,1706	3,221	-32,777	0,00	1,91
N3-C9	1,1700	3,212	-32,688	0,00	1,91
N4-C12	1,1702	3,214	-32,516	0,00	1,91
C1-C2	1,4297	1,854	-13,357	0,15	1,01
C2-C3	1,4160	2,031	-17,576	0,29	1,29
C2-C9	1,4311	1,872	-13,55	0,14	1,03
C3-C4	1,4455	1,883	-14,99	0,15	1,10
C3-C10	1,4446	1,886	-15,11	0,17	1,04
C4-C5	1,3786	2,205	-21,50	0,26	1,56
C10-C11	1,3748	2,223	-21,90	0,26	1,57
C5-C6	1,4430	1,906	-15,49	0,18	1,13
C6-C11	1,4441	1,888	-15,25	0,18	1,11
C6-C7	1,4157	2,033	-17,81	0,29	1,30
C7-C8	1,4279	1,867	-13,70	0,14	1,04
C7-C12	1,4275	1,882	-13,81	0,15	1,05
C4-H4	1,0830	1,666	-16,47	0,05	0,87
C10-H10	1,0830	1,668	-16,49	0,03	0,87
C5-H5	1,0830	1,672	-16,61	0,03	0,87
C11-H11	1,0830	1,670	-16,53	0,06	0,87

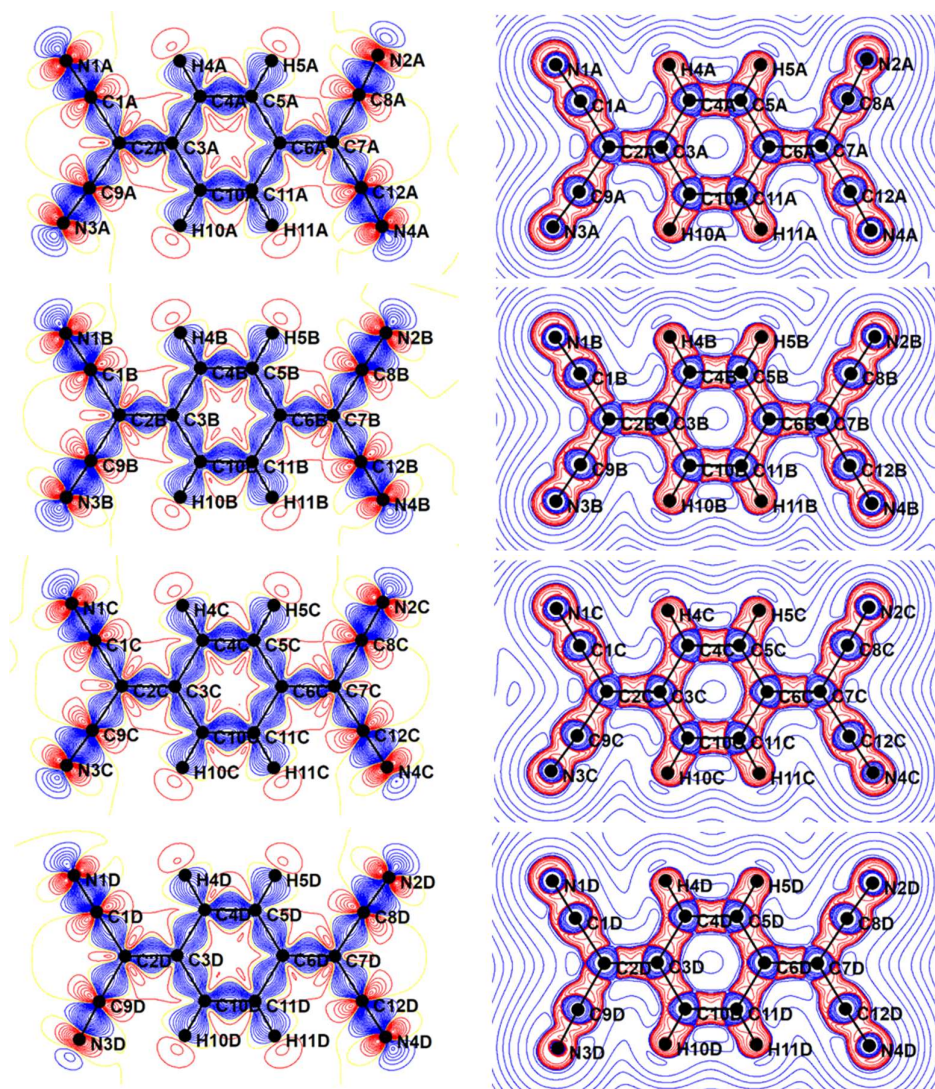
TCNQ C

Veza	Duljina / Å	Elektronska gustoća / $e \text{ Å}^{-3}$	Laplasijan / $e \text{ Å}^{-5}$	Eliptičnost	Red veze / n_{topo}
N1-C1	1,1689	3,233	-33,06	0,00	1,92
N2-C8	1,1715	3,224	-33,36	0,00	1,91
N3-C9	1,1712	3,235	-33,79	0,00	1,91
N4-C12	1,1675	3,240	-32,87	0,00	1,93
C1-C2	1,4316	1,858	-13,32	0,14	1,01
C2-C3	1,4071	2,074	-18,46	0,29	1,35
C2-C9	1,4320	1,849	-13,20	0,14	1,00
C3-C4	1,4479	1,869	-14,79	0,17	1,08
C3-C10	1,4476	1,877	-14,87	0,17	1,07
C4-C5	1,3733	2,233	-22,03	0,27	1,59
C10-C11	1,3720	2,227	-21,96	0,27	1,59
C5-C6	1,4487	1,869	-14,78	0,17	1,08
C6-C11	1,4481	1,868	-14,76	0,18	1,08
C6-C7	1,4072	2,071	-18,42	0,29	1,35
C7-C8	1,4357	1,848	-13,13	0,14	0,95
C7-C12	1,4340	1,849	-13,20	0,15	1,00
C4-H4	1,0830	1,667	-16,60	0,05	0,86
C10-H10	1,0830	1,667	-16,61	0,05	0,86
C5-H5	1,0830	1,666	-16,58	0,04	0,86
C11-H11	1,0830	1,668	-16,62	0,05	0,86

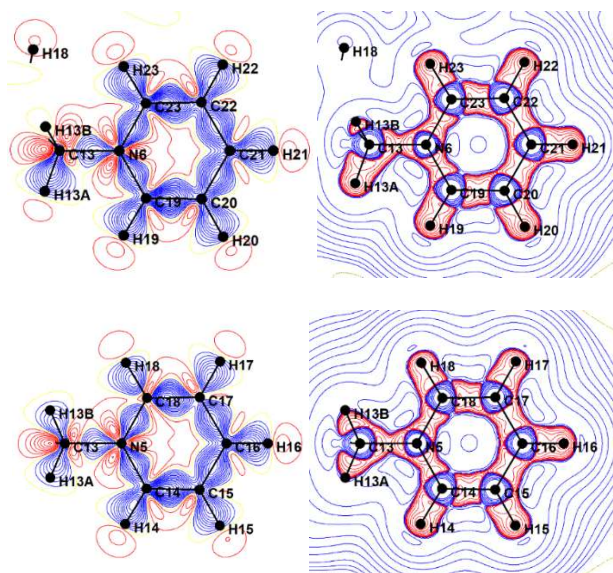
Tablica 12. Nastavak.

TCNQ D

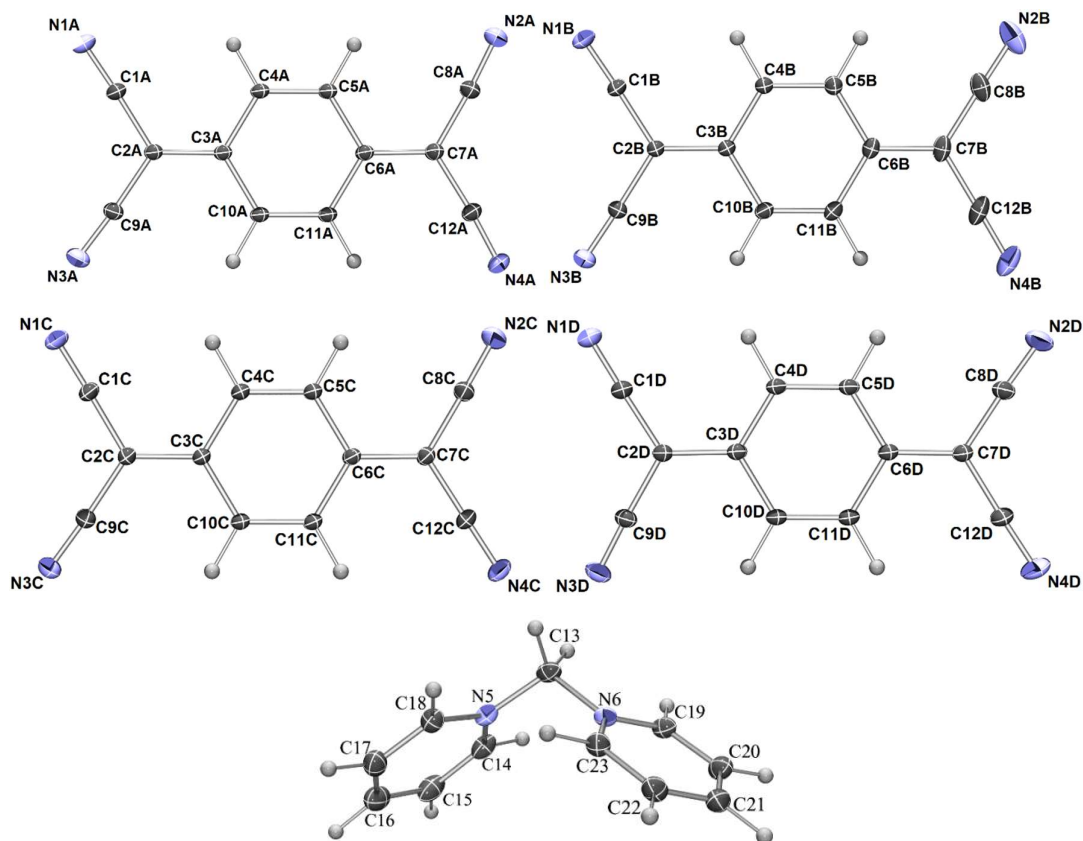
Veza	Duljina / Å	Elektronska gustoća / $e \text{ Å}^{-3}$	Laplasijan / $e \text{ Å}^{-5}$	Eliptičnost	Red veze / n_{topo}
N1–C1	1,1699	3,220	–32,67	0,00	1,92
N2–C8	1,1695	3,222	–32,79	0,00	1,91
N3–C9	1,1724	3,209	–32,95	0,00	1,90
N4–C12	1,1708	3,218	–32,77	0,00	1,91
C1–C2	1,4229	1,881	–13,94	0,15	1,06
C2–C3	1,4198	2,010	–17,26	0,30	1,27
C2–C9	1,4274	1,866	–13,64	0,15	1,03
C3–C4	1,4413	1,898	–15,49	0,18	1,13
C3–C10	1,4403	1,906	–15,65	0,18	1,14
C4–C5	1,3763	2,225	–21,90	0,27	1,60
C10–C11	1,3781	2,219	–21,77	0,27	1,57
C5–C6	1,4432	1,892	–15,37	0,18	1,12
C6–C11	1,4446	1,905	–15,49	0,18	1,12
C6–C7	1,4134	2,031	–17,79	0,29	1,30
C7–C8	1,4309	1,861	–13,41	0,15	1,00
C7–C12	1,4289	1,861	–13,54	0,15	1,03
C4–H4	1,0830	1,667	–16,67	0,05	0,86
C10–H10	1,0830	1,665	–16,63	0,05	0,86
C5–H5	1,0830	1,667	–16,67	0,05	0,86
C11–H11	1,0830	1,663	–16,60	0,06	0,86



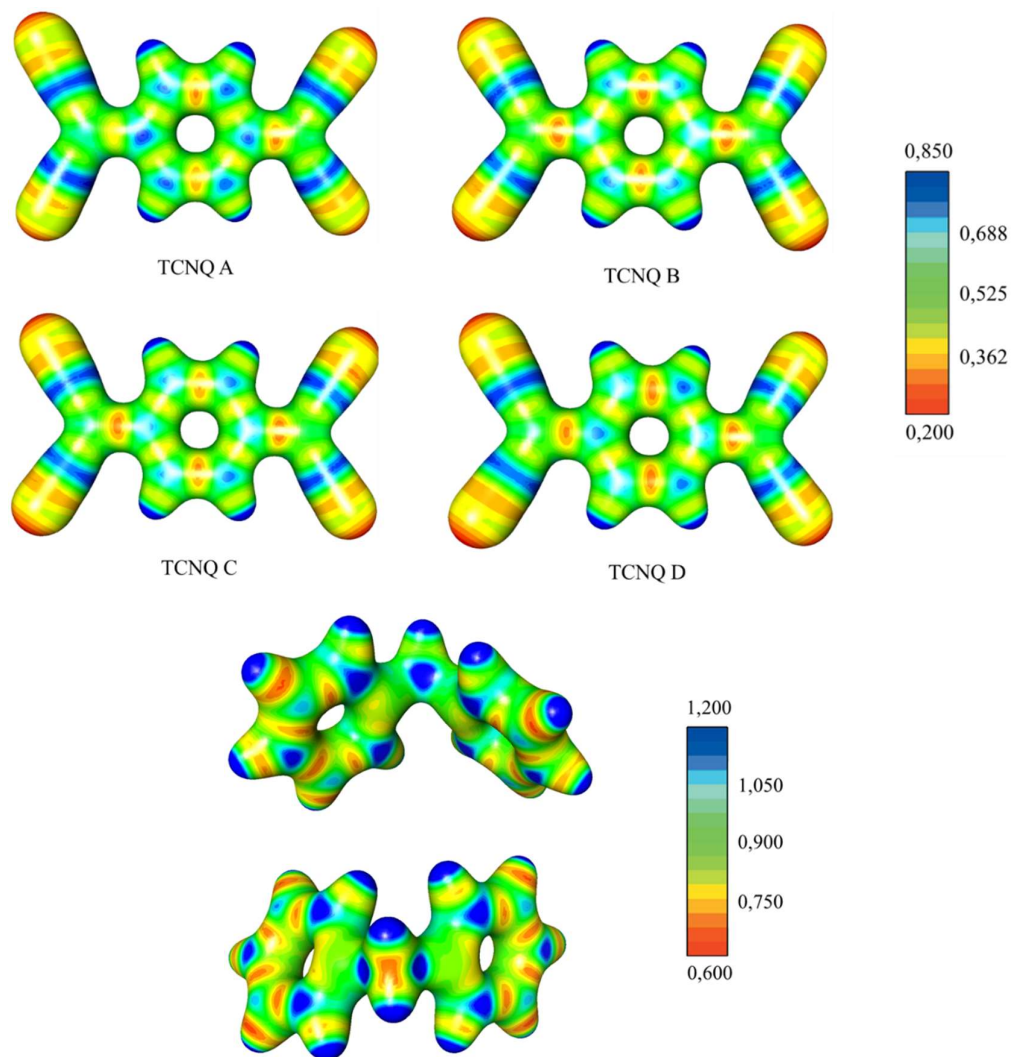
Slika 61. Mape deformacijske gustoće (lijevo) (plavo – pozitivna područja, crveno – negativna područja, konture na $0,05 e \text{ \AA}^{-3}$) i mape laplasijana elektronske gustoće (desno) (konture na 2, 4, $8 \cdot 10^n e \text{ \AA}^{-5}$, $n = -3 \dots 2$) za pet neekvivalentnih molekula TCNQ u strukturi spoja $\text{TCNQ}_4 \cdot 3 \cdot \text{MeCN}$.



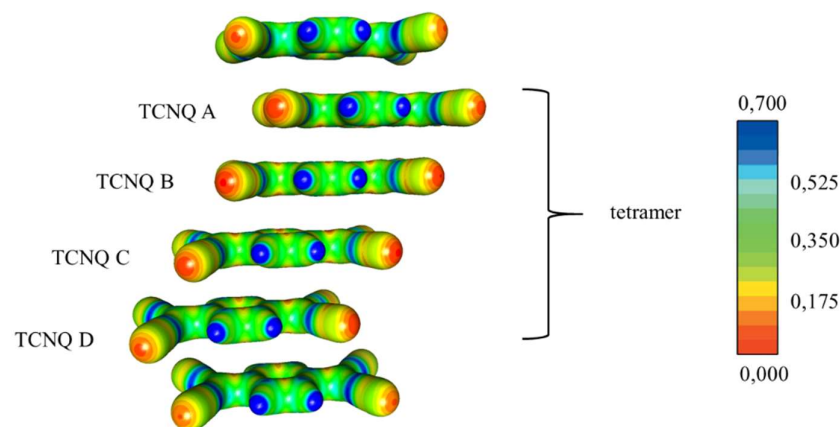
Slika 62. Mape deformacijske gustoće, lijevo (plavo – pozitivna područja, crveno – negativna područja, konture na $0,05 e \text{ \AA}^{-3}$) i mape laplasijana elektronske gustoće, desno (konture na $2, 4, 8 \cdot 10^n e \text{ \AA}^{-5}$, $n = -3 \dots 2$) za dva simetrijski neekvivalentna kationa **3** u strukturi spoja $\text{TCNQ}_4 \cdot 3 \cdot \text{MeCN}$.



Slika 63. Elipsoidi pomaka pri 100 K za radikal-anione $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ i kation **3** u strukturi spoja $\text{TCNQ}_4 \cdot 3 \cdot \text{MeCN}$ (vjerojatnost nalaženja 50%) pri temperaturi 100 K. Atomi vodika prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.

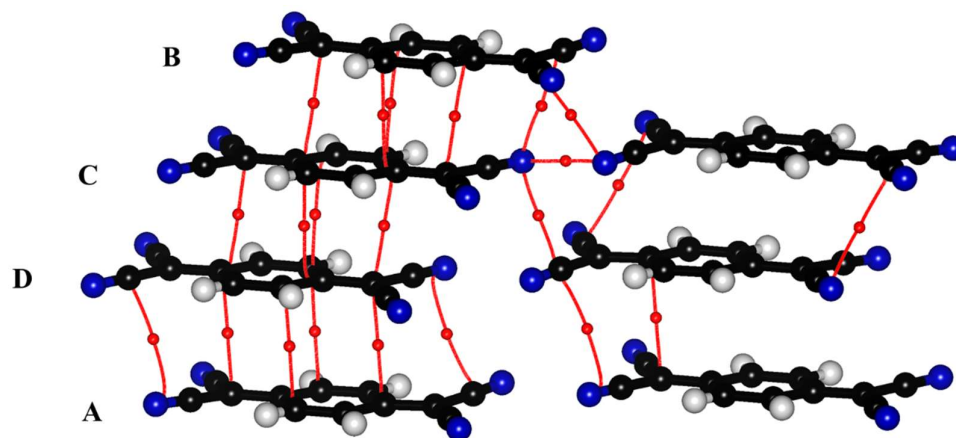


Slika 64. Elektrostatski potencijal mapiran na izopovršinu elektronske gustoće $0,5 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$ za četiri neekvivalentna radikal-aniona $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ i kation **3** u strukturi spoja $\text{TCNQ}_4 \cdot \mathbf{3} \cdot \text{MeCN}$.

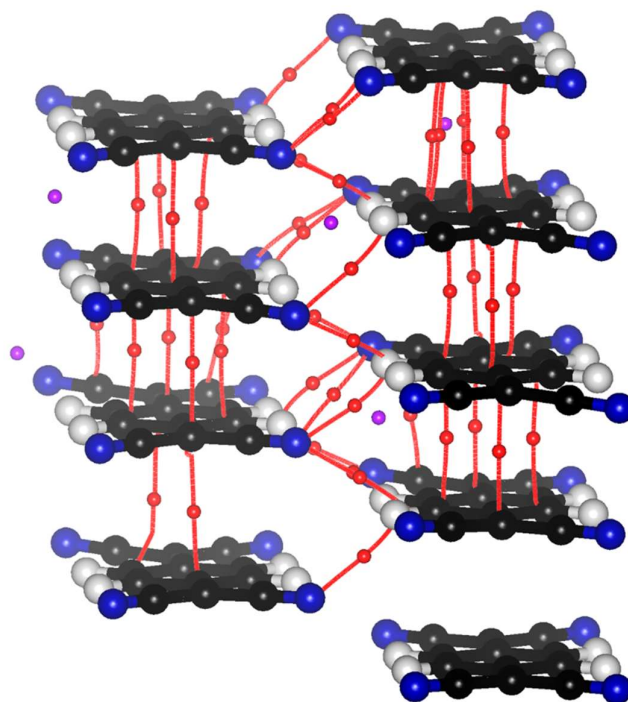


Slika 65. Elektrostatski potencijal mapiran na izopovršinu elektronske gustoće $0,5 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ za tetramer radikal-aniona TCNQ^- u strukturi spoja $\text{TCNQ}_4 \cdot 3 \cdot \text{MeCN}$.

Prema topologiji elektronske gustoće, između dva susjedna radikal-aniona unutar tetramera prisutno je po nekoliko veznih kritičnih točaka (3,-1). U tablici 13 prikazani su detalji topologije elektronske gustoće za sve prisutne kritične točke. Na slici 66 prikazane su kritične točke prisutne između molekula radikal-aniona TCNQ^- u strukturi $\text{TCNQ}_4 \cdot 3 \cdot \text{MeCN}$. Najveća elektronska gustoća uočena je između jedinki TCNQ C i TCNQ D od $0,067 \text{ e } \text{Å}^{-3}$, te $0,063 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ između jedinki TCNQ B i TCNQ C. Između ostalih jedinki TCNQ u tetrameru maksimum elektronske gustoće iznosi oko $0,059 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. Osim kritičnih točaka unutar tetramera, prisutno je 9 kritičnih točaka (3,-1) između tetramera duž pružanja stupca tetramera (kontakt TCNQ A–TCNQ D) s najvišom elektronskom gustoćom $0,056 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. Prema geometriji i strukturi opisanoj gore pretpostavlja se da nema interakcija između tetramera, no prisutne kritične točke između jedinki TCNQ A i TCNQ D ukazuju na dodatne slabije π -interakcije. Ove interakcije mogu biti posljedica slaganja tetramera jedan na drugi i bliskog kontakta jedinki TCNQ A i TCNQ D i mogu ukazivati na interakcije dugog doseg a duž cijelog stupca tetramera. Također, uočene su kritične točke između susjednih tetramera u smjeru okomitom na pružanje stupca tetramera s najvišom elektronskom gustoćom $0,057 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. Ove kritične točke ukazuju da se dvo-elektronska multicentrična veza ($2e/mc$) proširuje kroz cijeli sloj tetramera u dvije dimenzije te na mogući prijenos naboja u dva smjera, duž stupca tetramera i u smjeru okomitom na pružanje stupca tetramera (slika 66).⁵⁸



(a)



(b)

Slika 66. Kritične točke (a) između radikal-aniona TCNQ^- u spoju $\text{TCNQ}_4 \cdot 3 \cdot \text{MeCN}$ i (b) između tetramera radikal-aniona. Kritične točke (3,-1) prikazane su kao crvene sfere, a kritične točke (3,+3) prikazane su kao ljubičaste sfere; putevi veza prikazani su kao crvene linije.

Tablica 13. Ukupna elektronska gustoća ρ_{tot} i laplasijan $\nabla^2\rho$ pri kritičnim točkama između radikal-aniona TCNQ⁻ iz eksperimentalno utočnjene elektronske gustoće multipolarnim utočnjavanjem u spoju TCNQ₄·3·MeCN.

A···B	Elektronska gustoća ($e \text{ \AA}^{-3}$) ρ_{ep}	Laplasijan ($e \text{ \AA}^{-5}$)	Tip kritične točke	Simetrija na B
TCNQ C···TCNQ B				
N2C···C9B	0,026	0,31	(3,-1)	1-x, 2-y, 1-z
C7C···C3B	0,063	0,63	(3,-1)	1-x, 2-y, 1-z
C5C···C11B	0,061	0,61	(3,-1)	1-x, 2-y, 1-z
C6C···C5B	0,058	0,59	(3,-1)	1-x, 2-y, 1-z
C3C···C7B	0,059	0,60	(3,-1)	1-x, 2-y, 1-z
TCNQ C···TCNQ D				
C6C···C7D	0,065	0,66	(3,-1)	x, y, 1+z
C4C···C5D	0,063	0,62	(3,-1)	x, y, 1+z
C10C···C6D	0,061	0,62	(3,-1)	x, y, 1+z
C2C···C3D	0,067	0,63	(3,-1)	x, y, 1+z
TCNQ A···TCNQ C				
C8A···N2C	0,057	0,66	(3,-1)	x, y, z
TCNQ A···TCNQ D				
C2A···C3D	0,054	0,53	(3,-1)	x, y, 1+z
C4A···N1D	0,053	0,65	(3,-1)	1-x, 1-y, -z
C8A···N2D	0,033	0,36	(3,-1)	x, y, 1+z
C6A···C7D	0,056	0,57	(3,-1)	x, y, 1+z
C4A···C5D	0,050	0,49	(3,-1)	x, y, 1+z
C10A···C11D	0,051	0,50	(3,-1)	x, y, 1+z
N3A···C9D	0,028	0,32	(3,-1)	x, y, 1+z
N3A···C11D	0,039	0,49	(3,-1)	1-x, 1-y, -z
C12A···N4D	0,035	0,40	(3,-1)	x, y, z
TCNQ A···TCNQ B				
C2A···C6B	0,058	0,58	(3,-1)	-1+x, y, 1+z
C2A···C6B	0,059	0,57	(3,-1)	1-x, 1-y, -z
C3A···C10B	0,054	0,53	(3,-1)	1-x, 1-y, -z
C12A···N1B	0,023	0,26	(3,-1)	-1+x, y, z
C12B···N1A	0,025	0,30	(3,-1)	-x, 1-y, 1-z
C4B···C10A	0,056	0,54	(3,-1)	-x, 1-y, 2-z
CP između susjednih tetramera				
C8A···N2B	0,057	0,66	(3,-1)	x, y, z
N3D···N2B	0,037	0,44	(3,-1)	x, y, z
C1D···N2B	0,037	0,48	(3,-1)	x, y, z

Prema duljinama veza i redovima veza, veze u kationu odgovaraju pretpostavljenoj strukturi (slika 64). Veze N5–C13 i N6–C13 su jednostruke (red veze 0,95, duljina veze 1,49 Å), dok su ostale veze unutar piridinskih prstena između dvostruke i jednostruke, što je i očekivano budući da se radi o delokaliziranom π -sustavu (prosječni red i duljina veze N=C: 1,20, 1,36 Å; red veze i duljina veze C=C : 1,35–1,57; 1,35–1,40 Å). Detalji topologije elektronske gustoće u kationu

3 dani su niže u tablici 14. Mapa elektrostatskog potencijala kationa **3** prikazana je na slici 64. Pozitivniji elektrostatski potencijal izražen je na atomima dušika i mjestima jednostrukih veza C–C dok je negativniji potencijal izraženiji na mjestima dvostukih veza C=C. Kationi **3** uključeni su u vodikove veze s radikal-anionima TCNQ^{•-}. Za većinu vodikovih veza pretpostavljenih iz kristalnog pakiranja između molekulskih jedinki u kristalu spoja TCNQ₄·**3**·MeCN pronađene su odgovarajuće kritične točke (3, -1). Analizom topologije međumolekulske elektronske gustoće pronađeno je još kritičnih točaka koje odgovaraju vodikovim vezama. Topologija elektronske gustoće vodikovih veza dana je u tablici 15.

Tablica 14. Topologija elektronske gustoće u jedinkama kationa **3** iz eksperimentalno utočnjene elektronske gustoće multipolarnim utočnjavanjem TCNQ₄·**3**·MeCN.

Veza	Duljina / Å	Elektronska gustoća / e Å ⁻³	Laplasijan / e Å ⁻⁵	Eliptičnost	Red veze / n_{topo}
N5–C13	1,4863	1,652	-11,80	0,02	0,95
N5–C14	1,3580	2,198	-23,80	0,17	1,21
N5–C18	1,3665	2,154	-22,06	0,18	1,20
N6–C13	1,4876	1,659	-11,85	0,03	0,95
N6–C23	1,3650	2,172	-22,93	0,17	1,20
N6–C19	1,3607	2,179	-23,49	0,18	1,20
C14–C15	1,3580	2,198	-23,80	0,17	1,51
C15–C16	1,4031	2,065	-18,79	0,16	1,37
C16–C17	1,4072	2,053	-18,46	0,16	1,35
C17–C18	1,3855	2,156	-21,97	0,27	1,57
C19–C20	1,3923	2,130	-21,30	0,28	1,53
C20–C21	1,4018	2,066	-19,00	0,15	1,39
C21–C22	1,4054	2,059	-18,67	0,16	1,37
C22–C23	1,3852	2,155	-22,03	0,27	1,57
C13–H13A	1,0910	1,665	-16,59	0,02	0,84
C13–H13B	1,0910	1,698	-18,33	0,06	0,84
C14–H14	1,0830	1,698	-18,33	0,06	0,83
C15–H15	1,0830	1,682	-17,24	0,01	0,86
C16–H16	1,0830	1,672	-17,92	0,04	0,82
C17–H17	1,0830	1,683	-17,23	0,05	0,86
C18–H18	1,0830	1,697	-18,30	0,06	0,83
C19–H19	1,0830	1,693	-18,21	0,06	0,83
C20–H20	1,0830	1,680	-17,17	0,05	0,86
C21–H21	1,0830	1,669	-17,82	0,04	0,82
C22–H22	1,0830	1,680	-17,19	0,02	0,86
C23–H23	1,0830	1,698	-18,31	0,06	0,83

Tablica 15. Topologija elektronske gustoće vodikovih veza iz eksperimentalno utočnjene elektronske gustoće multipolarnim utočnjavanjem spoja TCNQ₄·3·MeCN.

A···B	Elektronska gustoća ($e \text{ \AA}^{-3}$) ρ_{ep}	Laplasián ($e \text{ \AA}^{-5}$)	Tip kritične točke	Simetrija na B
C4A–H4A···N1C	0,024	0,37	(3,-1)	x, y, z
C4A–H4A···N1D	0,053	0,66	(3,-1)	$-x, 1-y, 1-z$
C4C–H4C···N4B	0,041	0,53	(3,-1)	$-1+x, y, 1+z$
C4D–H4D···N1A	0,040	0,50	(3,-1)	$-x, 1-y, 2-z$
C4B–H4B···N3D	0,025	0,38	(3,-1)	x, y, z
C5A–H5A···N1D	0,077	1,05	(3,-1)	x, y, z
C5C–H5C···N4B	0,050	0,63	(3,-1)	$-1+x, y, 1+z$
C5D–H5D···N1A	0,054	0,75	(3,-1)	x, y, z
C5D–H5D···N1A	0,054	0,75	(3,-1)	$-x, 1-y, 2-z$
C5B–H5B···N3C	0,053	0,71	(3,-1)	x, y, z
C10A–H10A···N3D	0,054	0,73	(3,-1)	$-1+x, y, 1+z$
C10D–H10D···N3A	0,051	0,65	(3,-1)	x, y, z
C10A–H10A···N3D	0,054	0,73	(3,-1)	$1-x, 1-y, -z$
C10A–H10A···N3A	0,028	0,45	(3,-1)	$1-x, 1-y, -z$
C10C–H10C···N2B	0,050	0,61	(3,-1)	$x, y, 1+z$
C10B–H10B···N1C	0,057	0,72	(3,-1)	x, y, z
C11A–H11A···N3D	0,039	0,50	(3,-1)	$-1+x, y, z$
C11C–H11C···N3C	0,038	0,56	(3,-1)	$1-x, 2-y, 2-z$
C11C–H11C···N2B	0,042	0,53	(3,-1)	$x, y, 1+z$
C11B–H11B···N1C	0,043	0,51	(3,-1)	x, y, z

Tablica 15. Nastavak.

A...B	Elektronska gustoća ($e \text{ \AA}^{-3}$) ρ_{ep}	Laplasiian ($e \text{ \AA}^{-5}$)	Tip kritične točke	Simetrija na B
C11D–H11D...N2B	0,041	0,61	(3,-1)	1-x, 1-y, -z
C13–H13A...N4D	0,059	0,75	(3,-1)	x, y, z
C13–H13A...N2A	0,058	0,93	(3,-1)	x, y, z
C13–H13C...N7	0,014	0,15	(3,-1)	1+x, y, -1+z
C14–H14...N1D	0,087	0,97	(3,-1)	x, y, z
C14–H14...N2D	0,080	1,07	(3,-1)	1-x, 1-y, -z
C15–H15...N1A	0,027	0,40	(3,-1)	x, y, -1+z
C17–H17...N4A	0,042	0,53	(3,-1)	x, y, z
C18–H18...N7	0,054	0,69	(3,-1)	-x, 1-y, 1-z
C18–H18...N4A	0,044	0,60	(3,-1)	x, y, z
C19–H19...N2A	0,041	0,68	(3,-1)	x, y, z
C19–H19...N1D	0,05	0,56	(3,-1)	x, y, z
C19–H19...N3B	0,043	0,54	(3,-1)	-1+x, y, z
C20–H20...N3B	0,062	0,81	(3,-1)	x, y, z
C20–H20...N1C	0,039	0,46	(3,-1)	1+x, y, -1+z
C20–H20...C25	0,040	0,41	(3,-1)	1+x, y, z
C22–H22...N1B	0,049	0,60	(3,-1)	x, y, z
C22–H22...N4C	0,058	0,86	(3,-1)	x, y, z
C25–H25C...N1C	0,038	0,64	(3,-1)	x, y, z
C23–H23...C18	0,073	0,81	(3,-1)	-1+x, y, z
C23–H23...C18	0,073	0,81	(3,-1)	1-x, 1-y, -z
C23–H23...C18	0,073	0,81	(3,-1)	1-x, 1-y, -z
C23–H23...C18	0,073	0,81	(3,-1)	-x, 1-y, 1-z

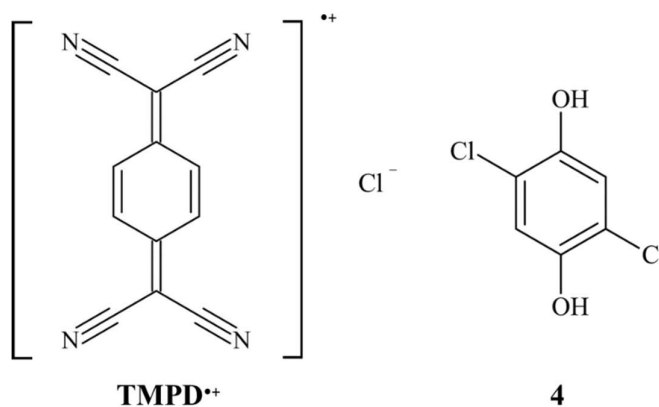
Prema ovdje navedenim podacima i prema već spomenutom u opisu kristalnih struktura, očit je utjecaj kationa na slaganje radikal-aniona i povezivanje π -interakcijama. Uloga kationa u slaganju molekula soli u kristalnu strukturu proučavana je i ranije. Osim stabilizacije nabojem, kationi stabiliziraju i slaganje radikal-aniona u stupce. Poznato je da su u strukturama u kojima se prsteni radikal-aniona slažu u dimere ili trimere, kationi prisutni kao diskretne molekule u pakiranju ili kao parovi dok su u strukturama s ekvidistantnim stupcima radikala prisutni i ekvidistantni stupci kationa.⁶³ Radikal-anioni u strukturi spoja **TCNQ₂·3** slažu se u dimere i interakcija je jača. Nešto slabija delokalizacija uočljiva je kod radikal-aniona TCNQ u strukturi spoja **TCNQ₄·3·MeCN**. Ovdje se radikal-anioni TCNQ slažu u tetramere, interakcija je slabija, ali s obzirom na manji sterički utjecaj kationa, tetrameri prate 2D uređenje slažući se u slojeve što može doprinijeti zanimljivim svojstvima kristala poput poluvodljivosti.

4.3. Analiza dimera radikal-kationa $\text{TMPD}^{•+}$ u kokristalu soli $\text{TMPD}\cdot\text{Cl}\cdot\mathbf{4}$ metodama rentgenske strukturne analize i kvantne kristalografije

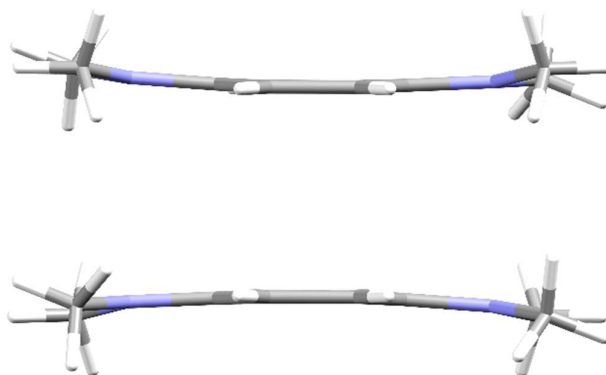
U ovom poglavlju disertacije prikazana je prva detaljna analiza elektronske strukture i *palačinka-veze* između semikinonskih radikal-kationa utočnjavanjem eksperimentalne gustoće naboja. Uz to, za usporedbu i kako bi se načinila što bolja analiza semikinonske strukture kationa, pored utočnjavanja elektronske gustoće spoja $\text{TMPD}\cdot\text{Cl}\cdot\mathbf{4}$, načinjena je i analiza i utočnjavanje elektronske gustoće neutralnog TMPD koji je aromatske strukture.

4.3.1. Kristalno pakiranje kokristala soli $\text{TMPD}\cdot\text{Cl}\cdot\mathbf{4}$

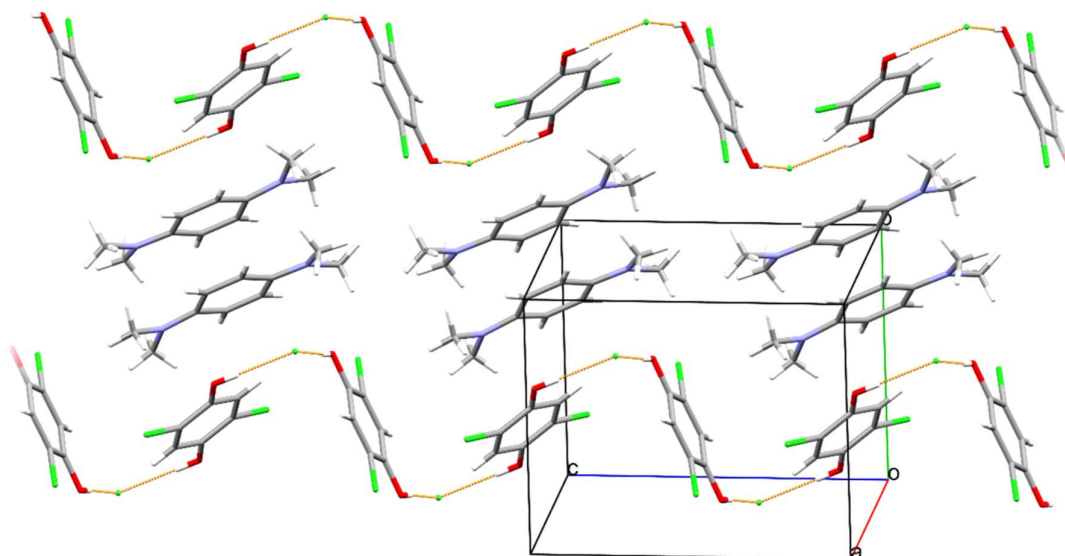
Asimetrična jedinica spoja $\text{TMPD}\cdot\text{Cl}\cdot\mathbf{4}$ sastoji se od radikal-kationa $\text{TMPD}^{•+}$, kloridnog iona i dvije polovice 2,5-diklorhidrokinona (**4**) (slika 67). Najvažnija značajka kristalnog pakiranja spoja $\text{TMPD}\cdot\text{Cl}\cdot\mathbf{4}$ jest dimer radikal-kationa $\text{TMPD}^{•+}$ (slika 68). Prema geometrijskim parametrima, prsteni kationa u dimeru povezani su *palačinka-vezom*, međusobno su paralelni ($\alpha = 0^\circ$) i slažu se longitudinalno posmahnuto (normala na os $\text{N}-\text{C}_{\text{ar}}\cdots\text{C}_{\text{ar}}-\text{N}$, $\varepsilon = 90,0^\circ$) za $0,725 \text{ \AA}$ ($\beta = 13,1^\circ$). Udaljenost između ravnina prstena iznosi $3,2038(7) \text{ \AA}$, a ona između centroida prstena $3,2732(9) \text{ \AA}$. Prsteni su povezani inverzijom po simetrijskom operatoru $1-x, 2-y, -z$. Slika 69 prikazuje slaganje molekula spoja $\text{TMPD}\cdot\text{Cl}\cdot\mathbf{4}$ u slojeve, a slika 70 prikazuje kristalno pakiranje spoja.



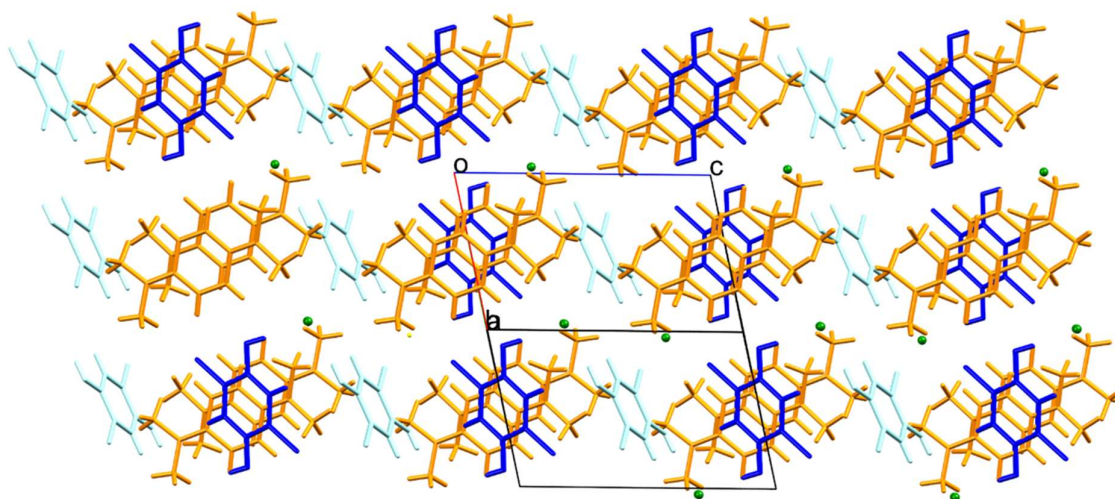
Slika 67. Molekulske formule komponenti soli $\text{TMPD}\cdot\text{Cl}\cdot\mathbf{4}$; radikal-kation N,N,N',N' -tetrametil-*p*-fenilendiamin ($\text{TMPD}^{•+}$), kloridni anion i 2,5-diklorhidrokinon (**4**).



Slika 68. Dimer radikal-kationa TMPD^+ u kristalnoj strukturi kokristala soli $\text{TMPD}\cdot\text{Cl}\cdot\mathbf{4}$ pri temperaturi 293 K (pogled sa strane).



Slika 69. Sloj molekula u kristalu spoja $\text{TMPD}\cdot\text{Cl}\cdot\mathbf{4}$ pri temperaturi 293 K. Prikazani su lanci dimera kationa TMPD^+ i lanci vodikovih veza u kojima sudjeluju kloridni ioni (prikazani sferama proizvoljnog radijusa) i molekula $\mathbf{4}$ paralelni s $[001]$ (vodikove veze su označene narančastom bojom).



Slika 70. Kristalno pakiranje slojeva dimera kationa i lanaca **4** u kokristalu soli **TMPD·Cl·4** pri temperaturi 293 K. Tamnoplavom i svjetloplavom bojom obojane su simetrijski neekvivalente molekule **4**, narančastom bojom obojani su radikal-kationi $\text{TMPD}^{\bullet+}$, a zelenom bojom obojani su kloridni ioni (prikazani sferama proizvoljnog radijusa).

Udaljenost između ravnina prstena u dimeru radikal-kationa duža je u odnosu na udaljenost između ravnina prstena u dimeru radikal-aniona, a slična je udaljenosti među ravninama prstena u stupcu ekvidistantnih semikinonskih radikal-aniona. Stoga se može pretpostaviti da je *palačinka-veza* unutar dimera semikinonskih radikal-kationa u slučaju spoja **TMPD·Cl·4** slabija od *palačinka-veze* unutar dimera radikal-aniona. Udaljenost između prstena radikal-aniona u dimeru uglavnom je manja od 3,2 Å, dok je udaljenost između ekvidistantnih radikala u stupcu oko 3,3 Å.^{6,12} Nadalje, u strukturi **TMPD·Cl·4** molekule **4** i kloridni ioni povezani su naizmjenično vodikovim vezama $\text{O-H}\cdots\text{Cl}$ u cik-cak lanac koji se proteže duž kristalografskog smjera [001]. Dimeri radikal-kationa $\text{TMPD}^{\bullet+}$ ugrađeni su između dva paralelna cik-cak lanca Cl^- -**4** s kojima su povezani vodikovim vezama $\text{C-H}\cdots\text{O}$ te interakcijama $\text{C-H}\cdots\pi$ formirajući slojeve paralelne s kristalografskim smjerom [110]. Opisani slojevi međusobno su povezani vodikovim vezama $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ (slika 69). Geometrijski parametri vodikovih veza u strukturi spoja **TMPD·Cl·4** dani su u tablici 16. Opisano kristalno pakiranje temelji se na strukturama utočnjenima iz difrakcijskih podataka prikupljenih pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku.

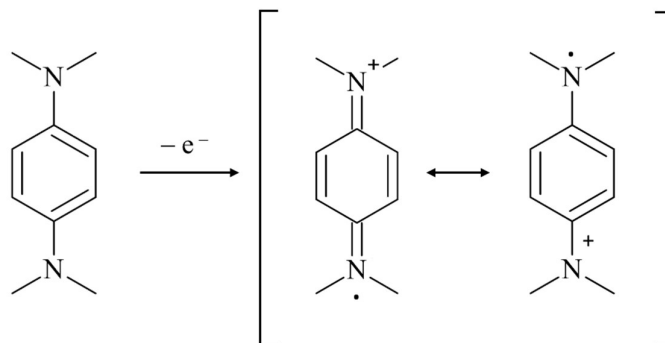
Tablica 16. Geometrijski parametri vodikovih veza u strukturi spoja **TMPD·Cl·4**. Vodikove veze uočene iz toplogije elektronske gustoće, ali koje ne zadovoljavaju geometrijske kriterije, u tablici su upisane u kurzivu. Kontakti koji su nalik vodikovim vezama, ali nemaju odgovarajuću kritičnu točku (3, -1) označeni su u tablici sa zvjezdicom.

Vodikova veza	D-H / Å	H···A / Å	D···A / Å	D-H···A / °	Simetrijski operator na A
O1-H1···Cl1	0,988(6)	2,052(6)	3,0353(5)	173,1(9)	x, y, z
O2-H2A···Cl1	0,988(7)	2,057(7)	3,0410(5)	173,4(8)	x, y, z
<i>C5-H5···O1</i>	<i>1,081(7)</i>	<i>2,787(8)</i>	<i>3,566(4)</i>	<i>128,8(5)</i>	$1-x, 1-y, -z$
<i>C7-H7B···O2</i>	<i>1,090(2)</i>	<i>2,858(2)</i>	<i>3,564(4)</i>	<i>122,45(16)</i>	$x, 1+y, -1+z$
*C7-H7B···Cl1	1,090(2)	2,779(2)	3,8373(3)	163,7(1)	$x, 1+y, -1+z$
C7-H7C···Cl1	1,0883(7)	2,7732(6)	3,7965(3)	156,58(4)	$2-x, 1-y, -z$
C8-H8A···O2	1,085(1)	2,4937(7)	3,2152(4)	122,91(9)	$2-x, 1-y, -z$
<i>C8-H8A···Cl3</i>	<i>1,085(1)</i>	<i>2,9319(4)</i>	<i>3,684(3)</i>	<i>126,63(7)</i>	$x, y, -1+z$
C8-H8C···Cl1	1,088(2)	2,731(1)	3,7345(4)	153,2(2)	$1-x, 1-y, -z$
*C9-H9B···Cl3	1,094(2)	2,813(2)	3,8689(2)	162,12(5)	x, y, z
*C9-H9C···Cl1	1,090(2)	2,658(2)	3,7440(3)	174,08(18)	$x, 1+y, -1+z$
C10-H10A···Cl2	1,0923(9)	2,7393(7)	3,4218(2)	120,22(3)	$-1+x, y, z$
C12-H12···O2	1,073(5)	2,518(5)	3,5222(5)	155,5(4)	x, y, z
<i>C12-H12···Cl1</i>	<i>1,073(5)</i>	<i>2,959(5)</i>	<i>3,687(3)</i>	<i>125,6(4)</i>	x, y, z

4.3.2. Molekulska struktura radikal kationa

Za spoj **TMPD·Cl·4** kvantno-kemijskim računom provjeren je naboj jedinice TMPD. Prema dobivenim rezultatima TMPD se u spoju **TMPD·Cl·4** nalazi u obliku radikal-kationa i nosi naboj +0,927 (blisko naboju +1). Protunaboj nalazi se lokaliziran na kloridnom ionu i prema rezultatu računa iznosi -0,724, te na dvije molekule **4** prisutne u asimetričnoj jedinici; svaka nosi dio ostatka negativnog naboja, -0,120 na jednoj molekuli i -0,083 na drugoj.

Razlika između molekulske strukture neutralnog aromatskog TMPD i semikinoidnog radikal-kationa $\text{TMPD}^{+\bullet}$ je očekivana. Shema semikinoidnog radikal-kationa $\text{TMPD}^{+\bullet}$ prikazana je na slici 71. Uspoređene molekulske strukture neutralnog TMPD i kationa dobivene su rješavanjem i utočnjavanjem kristalnih struktura s podacima prikupljenima pri temperaturi od 100 K. Geometrija semikinoidnog prstena opisana je ranije proučavanjem radikal-aniona tetraklorsemikinona ($\text{Cl}_4\text{Q}^{\bullet-}$) i u ovom slučaju korištena je za opis geometrije radikal-kationa.¹⁵ Neutralna molekula TMPD aromatske je strukture sa svim C–C vezama gotovo jednake duljine od 1,39–1,40 Å. Također, duljina veze $\text{C}_{\text{arom}}\text{--N}$ iznosi 1,44–1,45 Å dok je duljina veze $\text{C--N}_{\text{metil}}$ nešto kraća, 1,41 Å. U spoju **TMPD·Cl·4**, u radikal-kationu $\text{TMPD}^{+\bullet}$ veze C2–C3 i C5–C6 su kraće, duljine otprilike 1,37 Å, dok su ostale četiri veze duljine 1,42–1,43 Å što odgovara strukturi semikinoidnog prstena. Razlika između kationa i neutralnog prstena vidljiva je i u ostalim vezama: veze $\text{C}_{\text{arom}}\text{--N}$ kraće su od iste veze u molekuli neutralnog TMPD i iznose 1,34–1,35 Å. Također, veze $\text{C}_{\text{metil}}\text{--N}$ dulje su za otprilike 0,1 Å. Usporedba molekulskih struktura s danim redovima veza i duljinama veza u neutralnom TMPD i radikal-kationu $\text{TMPD}^{+\bullet}$ prikazana je na slici 72 i u tablicama 17, 18 i 19. Nadalje, u semikinoidnom prstenu geometrija oko atoma dušika odstupa od piramidalnosti. Kut veze $\text{C}_{\text{arom}}\text{--N--C}_{\text{metil}}$ u radikal-u blizak je vrijednosti očekivanih za planarni sp^2 atom dušika. U neutralnom TMPD prepoznatljiv je sp^3 karakter atoma dušika. Također, diedarski kut između glavne ravnine šesteročlanog prstena i ravnine $\text{C}_{\text{metil}}\text{--N--C}_{\text{metil}}$ manji je u radikal-u. Prema podacima iz literature, u seriji spojeva s prijenosom naboja djelomično nabijena molekula TMPD uglavnom je planarne geometrije uz eksperimentalnu pogrešku. Stoga je očekivana vrijednost za navedeni diedarski kut u radikal-u 0° .¹⁴⁵ Zbog bliskog kontakta dvaju prstena u dimeru dolazi do savijanja oba radikal-kationa $\text{TMPD}^{+\bullet}$ kako bi se manjila odbijanja između metilnih skupina s rubova molekula. Ovakvo savijanje prstena radikala primijećeno je i kod radikal-aniona i događa se iz istog razloga (za $2\text{--}4^\circ$) (slika 62).¹⁵

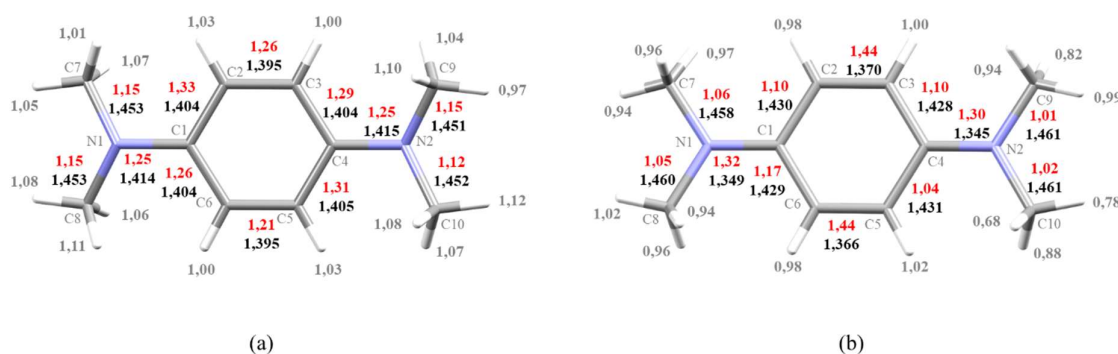
Slika 71. Shema radikal-kationa $\text{TMPD}^{+\cdot}$ u spoju $\text{TMPD}\cdot\text{Cl}\cdot 4$.

Tablica 17. Topologija elektronske gustoće neutralne molekule TMPD dobivene iz eksperimentalno utočnjene elektronske gustoće multipolarnim utočnjavanjem.

Veza	Duljina / Å	Elektronska gustoća $/ e \text{ \AA}^{-3}$	Laplasijan $/ e \text{ \AA}^{-5}$	Eliptičnost	Red veze / n_{topo}
N1-C1	1,4129	2,030	-11,81	0,16	1,25
N1-C7	1,4496	1,863	-9,57	0,04	1,15
N1-C8	1,4534	1,826	-7,59	0,06	1,15
N2-C4	1,4135	2,040	-12,19	0,17	1,25
N2-C9	1,4504	1,828	-8,44	0,08	1,15
N2-C10	1,4496	1,823	-8,38	0,03	1,12
C1-C2	1,4051	2,168	-18,44	0,22	1,33
C2-C3	1,3955	2,140	-17,47	0,20	1,26
C3-C4	1,4045	2,134	-17,87	0,24	1,29
C4-C5	1,4042	2,154	-18,04	0,23	1,31
C5-C6	1,3958	2,123	-16,75	0,16	1,21
C6-C1	1,4043	2,130	-17,55	0,22	1,26
C2-H2	1,077	1,895	-16,50	0,05	1,03
C-H3	1,080	1,890	-16,96	0,03	1,00
C5-H5	1,079	1,897	-15,99	0,04	1,03
C6-H6	1,082	1,857	-15,63	0,04	1,00
C7-H7A	1,093	1,837	-13,74	0,06	1,07
C7-H7B	1,087	1,752	-12,42	0,06	1,01
C7-H7C	1,0890	1,816	-13,50	0,06	1,05
C8-H8A	1,0941	1,798	-12,12	0,07	1,08
C8-H8B	1,093	1,891	-14,31	0,07	1,11
C8-H8C	1,088	1,813	-13,06	0,07	1,06
C9-H9A	1,0952	1,835	-13,00	0,07	1,10
C9-H9B	1,089	1,732	-11,29	0,07	1,04
C9-H9C	1,093	1,803	-13,03	0,06	0,94
C10-H10A	1,095	1,839	-12,59	0,08	1,12
C10-H10B	1,093	1,764	-11,56	0,08	1,07
C10-H10C	1,089	1,8070	-12,53	0,08	1,08

Tablica 18. Topologija elektronske gustoće radikal-kationa $\text{TMPD}^{\bullet+}$ iz eksperimentalno utočnjene elektronske gustoće multipolarnim utočnjavanjem $\text{TMPD}\cdot\text{Cl}\cdot 4$.

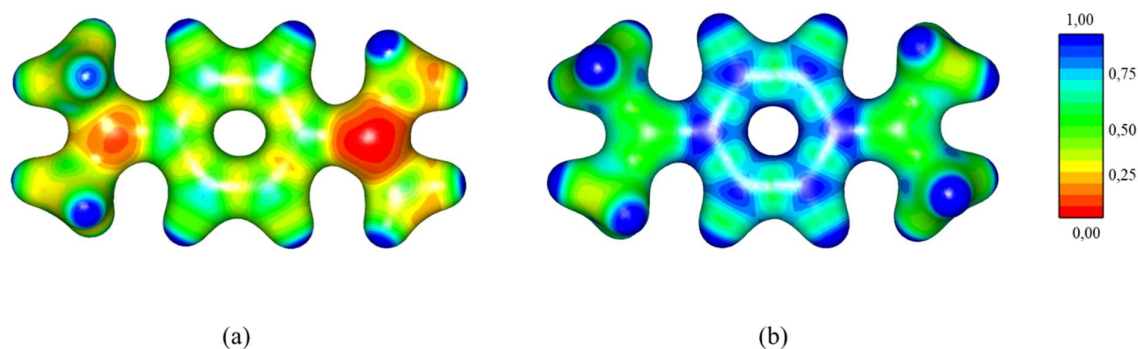
Veza	Duljina / Å	Elektronska gustoća / $e \text{ Å}^{-3}$	Laplasijan / $e \text{ Å}^{-5}$	Eliptičnost	Red veze / n_{topo}
N1–C1	1,3449	2,302	–22,22	0,17	1,32
N1–C7	1,4605	1,793	–12,81	0,09	1,06
N1–C8	1,4589	1,753	–11,29	0,12	1,05
N2–C4	1,3483	2,283	–22,50	0,14	1,30
N2–C9	1,4591	1,687	–10,02	0,09	1,01
N2–C10	1,4558	1,767	–14,48	0,09	1,02
C1–C2	1,4319	1,967	–14,94	0,21	1,10
C2–C3	1,3660	2,208	–18,60	0,30	1,44
C3–C4	1,4303	1,981	–15,35	0,17	1,10
C4–C5	1,4293	1,935	–14,60	0,19	1,04
C5–C6	1,3712	2,218	–19,26	0,26	1,44
C6–C1	1,4267	2,012	–16,03	0,20	1,17
C2–H2	1,079	1,816	–16,99	0,05	0,98
C3–H3	1,080	1,833	–16,77	0,02	1,00
C5–H5	1,081	1,848	–16,55	0,02	1,02
C6–H6	1,081	1,822	–16,89	0,03	0,98
C7–H7A	1,0850	1,763	–16,28	0,12	0,96
C7–H7B	1,091	1,695	–14,89	0,12	0,94
C7–H7C	1,0883	1,753	–14,21	0,13	1,02
C8–H8A	1,085	1,769	–16,66	0,07	0,96
C8–H8B	1,091	1,760	–15,76	0,07	0,98
C8–H8C	1,088	1,794	–15,98	0,07	1,01
C9–H9A	1,089	1,707	–15,44	0,09	0,94
C9–H9B	1,094	1,633	–16,96	0,09	0,82
C9–H9C	1,090	1,752	–15,52	0,09	0,99
C10–H10A	1,0923	1,503	–14,20	0,22	0,78
C10–H10B	1,090	1,565	–19,12	0,20	0,68
C10–H10C	1,0839	1,648	–15,84	0,24	0,88



Slika 72. Prikaz molekulskih struktura (a) neutralnog TMPD i (b) radikal-kationa $\text{TMPD}^{\bullet+}$ s označenim atomima, redovima veza i duljinama veza C–C i C–N. U gornjem redu crvenom bojom označeni su redovi veza, u donjem redu crnom bojom označene su duljine veza u Å. Redovi veza C–H označeni su sivom bojom.

Redovi veza izvedeni iz topologije eksperimentalne elektronske gustoće za neutralni TMPD potvrđuju aromatsku strukturu. Redovi svih veza C–C slični su i iznose 1,21–1,33. Prosječna eliptičnost iznosi 0,22 što je blizu idealne vrijednosti za delokalizirani aromatski prsten (0,23). Redovi veza N–C slični su, no prema vrijednostima iz topologije elektronske gustoće za N–C_{arom}, može se zaključiti da su jače i da imaju veću eliptičnost dok su N–C_{metil} slabije.

Prema redovima veza u semikinonskom prstenu TMPD, dvije kraće veze C2–C3 i C5–C6 su ujedno i jače s prosječnim redom veze 1,44 i prosječnom eliptičnosti 0,28 za razliku od ostalih četiriju veza koje su slabije s redom veze oko 1,10 i eliptičnosti 0,19. (slika 72) Središnji prsten semikinonskog radikala ima dvije jače veze uspoređujući s prstenom aromatske strukture gdje su sve veze približno jednake. Dvije jače veze semikinonskog prstena slabije su nego dvostruka veza C=C. Također, preostale četiri veze slabije su od veza u prstenu aromatske strukture, ali jače od jednostruke veze. Također, u radikal-kationu TMPD⁺ veze C–N_{arom} su jače. Ipak, razlika u jačini veze C–N_{arom} kod neutralnog TMPD i kationa TMPD⁺ nije značajna kao razlika u jačini veze C–O u neutralnom tetraklorsemikinonu Cl₄Q i radikal-anionu Cl₄Q⁻.¹⁵ Nadalje, analizom elektrostatskog potencijala, najveća promjena u strukturi semikinonskog radikal-kationa vidljiva je na atomima dušika (slika 73). Semikinonski prsten odvlači elektronsku gustoću od skupine C_{arom}–N–C_{metil}. Zbog navedenog odvlačućeg efekta, veze C–H metilnih skupina su slabije u radikal-kationu što se može zaključiti i iz reda veze 1,01–0,91. Ovaj efekt ne primjećuje se u vezama C–H semikinonskog prstena.



Slika 73. Raspodjela elektrostatskog potencijala u (a) neutralnom TMPD i (b) radikal-kationu TMPD⁺ mapirana na izopovršinu elektronske gustoće od 0,5 e Å⁻³.

Tablica 19. Kutevi veza i diedarski kutevi na atomima dušika u molekulama neutralnog TMPD i radikal-kationa TMPD^{•+}.

kut	Neutralni TMPD	Radikal-kation TMPD ^{•+}
C1–N1–C7	116,92(3)	120,94(2)
C1–N1–C8	116,72(3)	123,05(3)
C7–N1–C8	114,69(2)	115,36(2)
C4–N2–C9	116,95(3)	121,25(3)
C4–N2–C10	116,82(4)	121,90(3)
C9–N2–C10	114,46(3)	116,17(2)
N1-prsten*	30,57	10,56
N2-prsten*	30,56	11,41

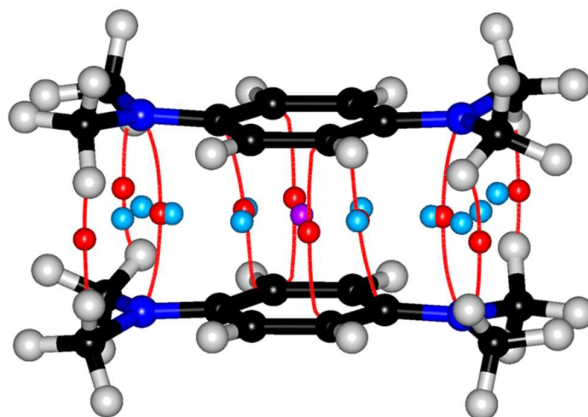
*Diedarski kutevi između ravnine prstena C1→C6 i odgovarajuće ravnine koju čine atomi N1–C7–C8 i N2–C9–C10.

Raspodjela elektrostatskog potencijala u radikal-kationu TMPD^{•+} je relativno ravnomjerna bez izraženih π - ili σ -šupljina. (slika 73) Prema ranije spomenutoj opisanoj geometriji semikinonskog prstena radikala Cl₄Q^{•-}, u radikal-anionu Cl₄Q^{•-} raspodjela elektrostatskog potencijala je neravnomjerna s izraženim velikim π -šupljinama i jakim lokalnim dipolima. Ovakva raspodjela elektronske gustoće unutar radikal-aniona doprinosi jačoj interakciji, odnosno jačoj *palačinka-vezi* i objašnjava zašto je veza u dimeru radikal-kationa TMPD^{•+} slabija.¹⁵

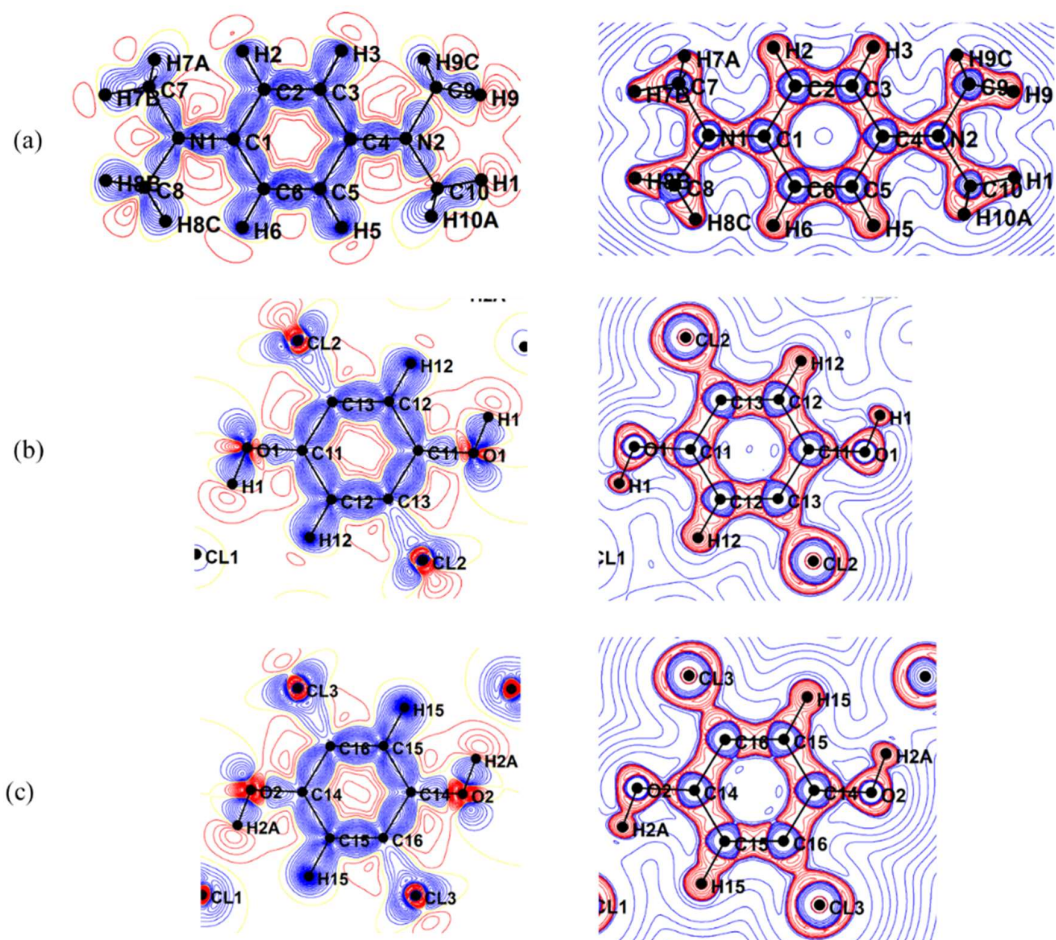
4.3.3. Topologija elektronske gustoće kokristala soli **TMPD·Cl·4**

Utočnjavanjem i analizom eksperimentalne gustoće naboja potvrđene su četiri simetrijski neovisne vezne kritične točke između TMPD^{•+}. Maksimalna elektronska gustoća iznosi 0,055 e Å⁻³ (tablica 20). Lokalni minimum elektronske gustoće, kritična točka kaveza (3,+3), nalazi se otprilike između dva centroida šesteročlanih prstena. Na slici 74 prikazane su kritične točke u dimeru radikal-kationa TMPD^{•+} povezanih *palačinka-vezom*. Rezultati dobiveni analizom elektronske gustoće slažu se s prethodno postavljenim kriterijima za postojanje *palačinka-veze*.^{6,12} Iz prethodnog opisa *palačinka-veze* u dimeru radikal-kationa (geometrija i analiza elektrostatskog potencijala) i iz topologije elektronske gustoće, može se pretpostaviti da je *palačinka-veza* u dimeru radikal-kationa znatno slabija od *palačinka veze* u dimeru semikinonskih radikal-aniona (u dimeru radikal-aniona maksimalna elektronska gustoća može

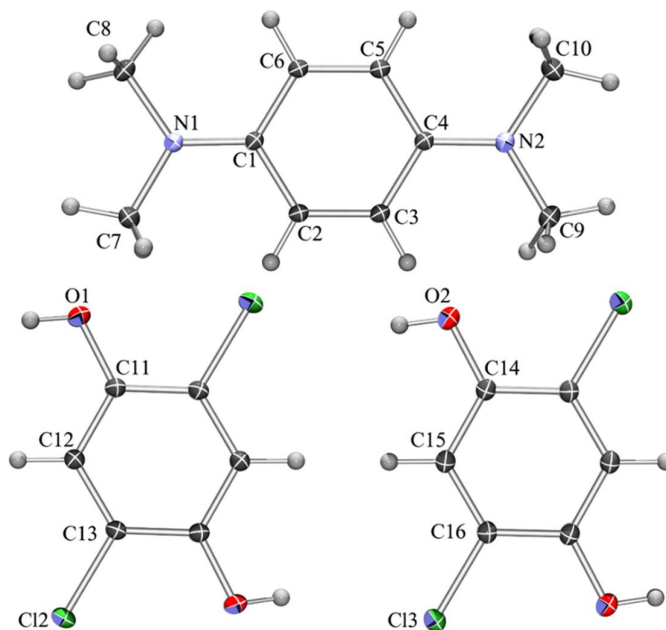
biti i veća od $0,9 \text{ e } \text{Å}^{-3}$).^{15,146} Jedan od razloga velikog razmaka između ravnina kationa u dimeru i relativno slabe *palačinka-veze* jest sterički efekt metilnih skupina koji je donekle ublažen distorzijom metilnih skupina izvan ravnine. Drugi razlog je relativno ravnomjerna raspodjela elektrostatskog potencijala kroz cijelu molekulu radikal-kationa $\text{TMPD}^{\bullet+}$. Prisutnost elektronima bogatih i elektronima siromašnih područja molekule povećava privlačne interakcije, a smanjuje elektrostatsko odbijanje,^{6,12} tako da je u slučaju spoja $\text{TMPD}\cdot\text{Cl}\cdot\mathbf{4}$ i dimera kationa $\text{TMPD}^{\bullet+}$, elektrostatsko odbijanje jače. Longitudinalni posmak smanjuje elektrostatska odbijanja i vjerojatno je posljedica steričkih smetnji metilnih skupina. Kod semikinonskih radikal-aniona longitudinalni posmak je veći, može biti i do $2,0 \text{ Å}$ što dovodi do bliskog kontakta elektronima siromašnih C atoma i elektronima bogatih atoma O u stupcu radikala.^{6,12} Na slikama 75 i 76 prikazani su rezultati multipolarnog utočnjavanja elektronske gustoće molekula u $\text{TMPD}\cdot\text{Cl}\cdot\mathbf{4}$ (deformacijska gustoća, Laplasijani i elipsoidi pomaka).



Slika 74. Kritične točke između radikal-kationa $\text{TMPD}^{\bullet+}$ u dimeru. Kritične točke (3,-1) prikazane su kao crvene sfere, kritične točke (3,+1) prikazane su kao plave sfere, a kritične točke (3,+3) prikazane su kao ljubičaste sfere; putevi veza prikazani su kao crvene linije.



Slika 75. Mape deformacijske gustoće (lijevo) (plavo – pozitivna područja, crveno – negativna područja, konture na $0,05$ e \AA^{-3}) i mape laplasijana elektronske gustoće (desno) (konture na $2, 4, 8 \cdot 10^n$ e \AA^{-5} , $n=-3 \dots 2$) za molekulu radikal-kationa $\text{TMPD}^{\bullet+}$ (a) i dvije simetrijski neekvivalentne molekule 4 (b) i (c) u strukturi $\text{TMPD} \cdot \text{Cl}_4$.



Slika 76. Elipsoidi pomaka pri 100 K za radikal-kation TMPD^{•+} (gore) i dvije neekvivalentne molekule **4** (dolje) u strukturi spoja **TMPD·Cl·4** (vjerojatnost nalaženja 50%) pri temperaturi 100 K. Atomi vodika prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.

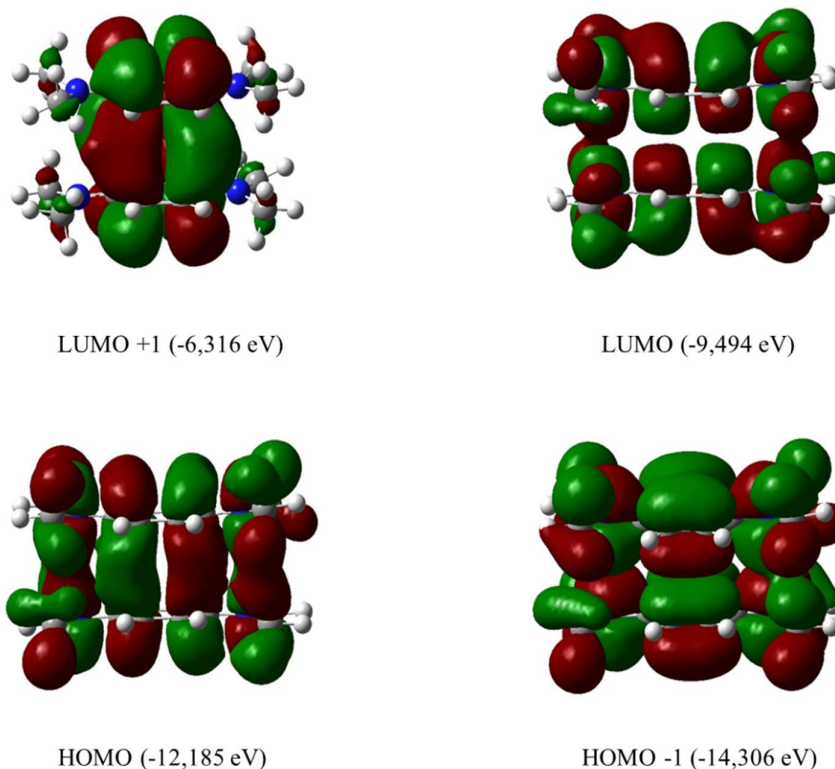
Tablica 20. Ukupna elektronska gustoća ρ_{tot} i laplasijan $\nabla^2\rho$ pri kritičnim točkama između radikal-kationa TMPD⁺ iz eksperimentalno utočnjene elektronske gustoće multipolarnim utočnjavanjem TMPD·Cl·4. Simetrijski operator na B: (i) 1-x, 2-y, -z.

A···B	Electronska gustoća ($e \text{ \AA}^{-3}$) ρ_{cp}	Laplasijan ($e \text{ \AA}^{-5}$)	Tip kritične točke	Simetrija
C3···C6	0,055	0,60	(3,-1)	(i)
C4···C6	0,051	0,56	(3,-1)	(i)
C7···H2	0,041	1,38	(3,-1)	(i)
H9C···H8C	0,041	0,56	(3,-1)	(i)
H10A···H7A	0,037	0,63	(3,-1)	(i)
N1···N2	0,034	0,44	(3,-1)	(i)
	0,036	0,39	(3,+3)	(i)
N1···C6	0,050	0,56	(3,+1)	(i)
N1···C6	0,050	0,56	(3,+1)	(i)
C1···C1	0,035	0,40	(3,+1)	(i)
N1···C4	0,034	0,43	(3,+1)	(i)
N2···C1	0,034	0,44	(3,+1)	(i)
N1···C9	0,027	0,42	(3,+1)	(i)
N2···C8	0,027	0,42	(3,+1)	(i)
N1···C10	0,027	0,41	(3,+1)	(i)
N2···C7	0,027	0,42	(3,+1)	(i)

Prisutnost *palačinka-veze* u dimeru radikal-kationa potvrđena je kvantno-kemijskim računom kojim je dokazano postojanje HOMO-orbitale koja se proteže preko oba prstena radikala (slika 77). Kovalentna interakcija uključuje sparivanje spinova zbog čega se energija interakcije može procijeniti iz razlike energije eksperimentalno utvrđenog singleta te teorijskog tripletnog stanja prema jednadžbi:

$$E_{S-T} = E_{tot}(triplet) - E_{tot}(singlet) \quad (19)$$

Za dimer radikal-kationa TMPD⁺ izračunata je energija interakcije $-3,24 \text{ kcal mol}^{-1}$. Kao što je zaključeno analizom geometrije π -interakcije između kationa, i ovdje se usporedbom s vrijednostima za energiju interakcije između radikal-aniona u dimeru može zaključiti da je *palačinka-veza* u dimeru radikal-kationa po jačini blizu veze unutar ekvidistantnog stupca semikinonskih radikal-aniona ($-2,9 \text{ kcal mol}^{-1}$) nego jačini veze unutar dimera radikal-aniona povezanih *palačinka-vezom* ($-9,4 \text{ kcal mol}^{-1}$).¹⁵ Ovi rezultati potvrđuju pretpostavku iz geometrije i elektronske gustoće: veće međuravninske udaljenosti između prstena radikala znače manju međumolekulsku elektronsku gustoću, a iz toga proizlazi slabija kovalentna komponenta u interakciji.



HOMO-LUMO energijski rascijep: 2,691 eV

Slika 77. Molekulske orbitale unutar dimera radikal-kationa TMPD⁺ povezanih *palačinka-vezom* izračunate prema razini teorije M06-2X-D3/6-31G(d). Izopovršina: 0,01, gustoća: 0,0004.¹⁴⁷

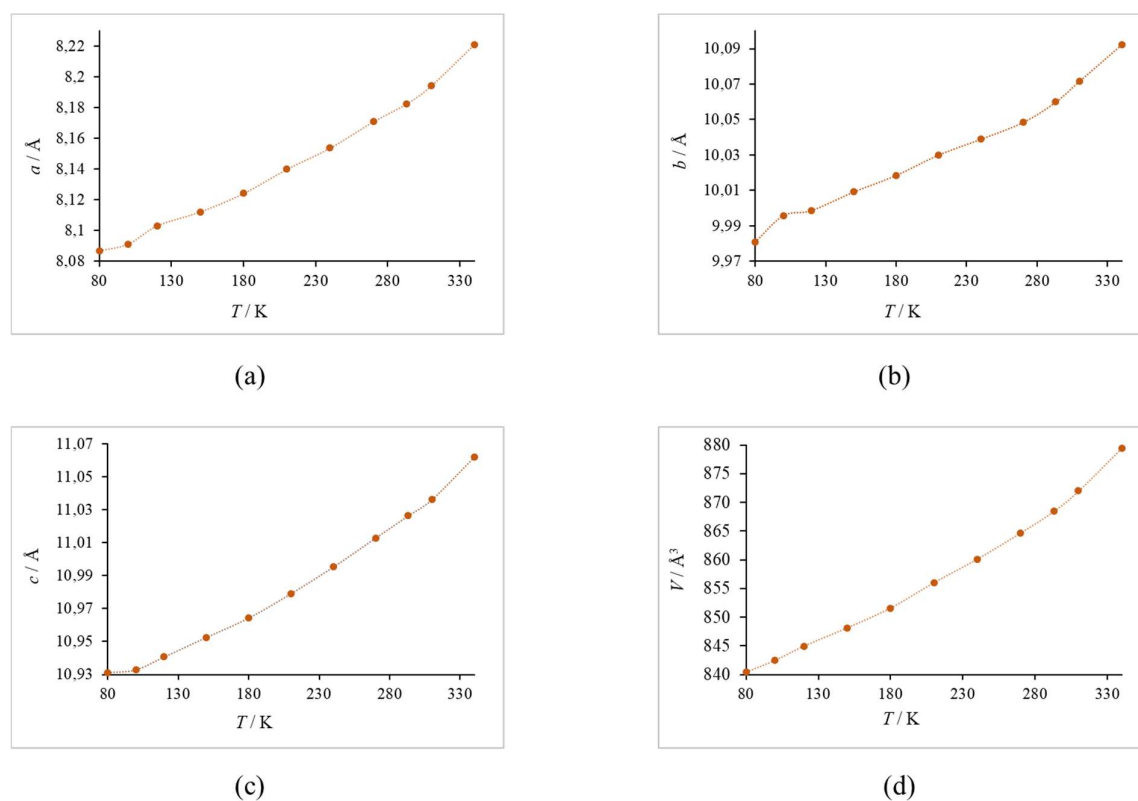
Topologija elektronske gustoće otkriva i 11 veznih kritičnih točaka koje se mogu interpretirati kao vodikove veze (tablica 21). Sedam točaka zadovoljavaju geometrijske kriterije za vodikovu vezu.¹⁴⁸ Preostala tri kontakta mogu se objasniti kao vodikove veze prema geometriji, ali nemaju odgovarajuću kritičnu točku (3,-1). Ova pojava uočena je i ranije i opaža se kod jako slabih vodikove veze.¹⁴⁶ Vodikove veze koje su potvrđene iz topologije elektronske gustoće slabe su vodikove veze s elektronskom gustoćom u kritičnoj točki manjoj od 0,04 e Å⁻³. Pored vodikovih veza uočena je zanimljiva interakcija C-H···π između metilne skupine radikal-kationa TMPD i molekula 4.

Tablica 21. Ukupna elektronska gustoća ρ_{tot} i laplasijan $\nabla^2\rho$ za međumolekulske kontakte koji ne odgovaraju *palačinka-vezi* u strukturi spoja **TMPD·Cl·4**. Vodikove veze koje zadovoljavaju geometrijske kriterije¹⁴⁸ u tablici su označene podebljano.

A···B	Electronska gustoća ($e \text{ \AA}^{-3}$) ρ_{ep}	Laplasijan ($e \text{ \AA}^{-5}$)	Tip kritične točke	Simetrija
vodikova veza				
O2–H2···C11	0,159	2,79	(3,–1)	x, y, z
O1–H1···C11	0,152	2,56	(3,–1)	x, y, z
C8–H8A···O2	0,063	0,92	(3,–1)	$2-x, 1-y, -z$
C10–H10A···C12	0,059	0,70	(3,–1)	$-1+x, y, z$
C12–H12···O2	0,057	0,90	(3,–1)	x, y, z
C8–H8C···C11	0,045	0,74	(3,–1)	$1-x, 1-y, -z$
C7–H7C···C11	0,046	0,69	(3,–1)	$2-x, 1-y, -z$
C8–H8A···C13	0,038	0,50	(3,–1)	$x, y, -1+z$
C12–H12···C11	0,038	0,55	(3,–1)	x, y, z
C7–H7B···O2	0,033	0,48	(3,–1)	$x, 1+y, -1+z$
C5–H5···O1	0,027	0,39	(3,–1)	$1-x, 1-y, -z$
halogenska veza				
C16–Cl3···C11	0,034	0,44	(3,–1)	$-x, 1-y, -z$
C–H··· π				
C9–H9B···C16	0,021	0,38	(3,–1)	x, y, z
C10–H10C···C11	0,035	0,53	(3,–1)	x, y, z
C9–H9A···C13	0,034	0,47	(3,–1)	x, y, z
ostale kritične točke				
H9B···H7C	0,029	0,39	(3,–1)	$1-x, -y, -z$
H3···H2	0,026	0,47	(3,–1)	$1-x, -y, -z$
H8C···H9C	0,042	0,56	(3,–1)	$1-x, 1-y, -z$

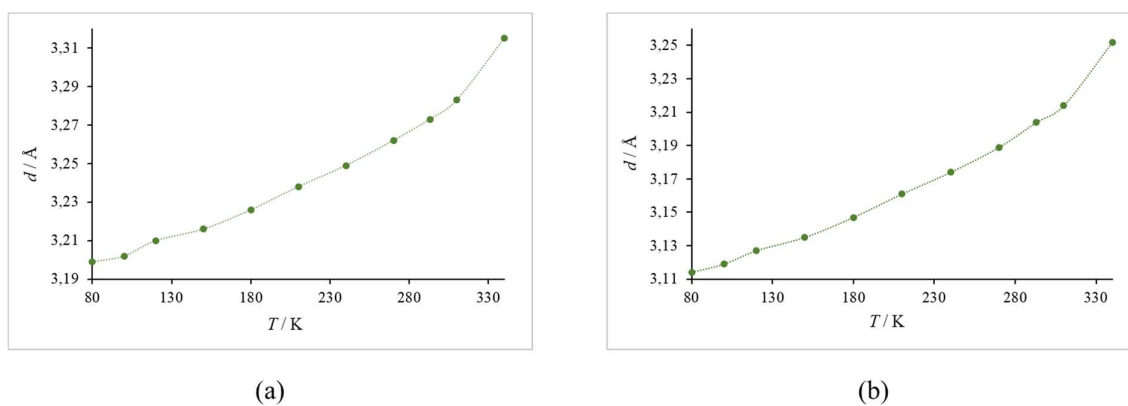
4.3.4. Temperaturno ovisna rentgenska struktorna analiza

Kristalografski podaci temperaturno ovisnih difrakcijskih mjerenja za spoj **TMPD·Cl·4** prikupljeni su u temperaturnom rasponu 80–340 K. Pri višim temperaturama difrakcijski podaci gube kvalitetu i nije moguće odrediti kristalnu strukturu zbog raspada kristala. Porastom temperature parametri jedinične ćelije ravnomjerno se povećavaju. Na slici 78 prikazana je ovisnost parametara jedinične ćelije i volumena o temperaturi. U svim uspješno riješenim i utočnjenim kristalnim strukturama ne mijenjaju se prostorna grupa i pakiranje molekula što upućuje na stabilnost proučavane forme. U svim strukturama prisutni su dimeri radikal-kationa TMPD^{+} te lanci vodikovim vezama povezanih molekula **4** i kloridnih iona.



Slika 78. (a)–(c) Promjena parametara jedinične ćelije (a , b i c) i (d) volumena (V) spoja **TMPD·Cl·4** s temperaturom.

Povećanjem temperature, ravnomjerno se povećavaju i udaljenosti unutar dimera povezanog *palačinka-vezom*, a prsteni radikal-kationa TMPD^{++} ostaju paralelni ($\alpha = 0,00\text{--}0,03^\circ$) (slika 79). Pri temperaturi od 80 K udaljenost između centroida prstena iznosi 3,135 Å i povećava se do 3,199 Å pri 340 K, tj. povećava se za 0,166 Å odnosno 3,63%. Longitudinalni posmak između prstena smanjuje se s povećanjem temperature, pri 80 K iznosi 0,7305 Å ($\beta = 13,2^\circ$), do 340 K smanji se na 0,6439 Å ($\beta = 11,2^\circ$), odnosno smanji se za 11,85%. Udaljenost između ravnina prstena također raste povišenjem temperature; pri 80 K iznosi 3,1139(7) Å, a pri 340 K iznosi 3,2520(7) Å što pokazuje povećanje od 0,138 Å, odnosno 4,43%. Kao i u slučajevima do sada opisanih spojeva, promjena povećanja udaljenosti između prstena radikala povećanjem temperature označava slabljenje *palačinka-veze* unutar dimera kationa, što je i očekivano. U tablici D11 u poglavlju 8. *Dodatak* nalaze se geometrijski parametri π -interakcija u spoju $\text{TMPD}\cdot\text{Cl}\cdot\mathbf{4}$. Uspoređujući utjecaj temperature na dimer radikal-aniona, može se uočiti da se udaljenost između kationa u dimeru povećava više nego udaljenost između radikal-aniona u dimeru. Ovakvo opažanje još jedna je potvrda da je interakcija unutar dimera radikal-kationa slabija od interakcije između radikal-aniona.



Slika 79. Promjena udaljenosti između: (a) središta prstena i (b) ravnina prstena radikal-kationa TMPD^{++} u $\text{TMPD}\cdot\text{Cl}\cdot\mathbf{4}$ s temperaturom.

§ 5. ZAKLJUČAK

Cilj ove disertacije bio je detaljno proučiti prirodu π -interakcija i djelomično kovalentnih multicentričnih dvoelektronskih veza (palačinka-veza) između planarnih organskih radikala te njihov utjecaj na fizička svojstva soli organskih radikala. U svrhu istraživanja priređen je niz jediničnih kristala soli tetracijanokinodimetanskog radikal-aniona ($\text{TCNQ}^{\cdot-}$) i različito supstituiranih semikinonskih radikal-aniona te niz sustava s prijenosom naboja N,N,N',N' -tetrametil-*p*-fenilendiamina (TMPD). Za detaljno istraživanje odabrani su sljedeći spojevi: soli dobivene reakcijom 5,6-diklor-2,3-dicijanosemikinona i 2-amino-5-metil-*N*-metilpiridinijevog jodida (**DDQ·1**) te tetracijanokinodimetana i 1,4-dimetil-1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktanijevog jodida (**TCNQ₅·2₂·MeCN** i **TCNQ·2·I**) i 1,1'-metilendipirinijevog jodida (**TCNQ₂·3** i **TCNQ₄·3·MeCN**) te kokristal soli dobiven reakcijom N,N,N',N' -tetrametil-*p*-fenilendiamina i 2,5-diklorhidrokinona (**TMPD·Cl·4**). Kristali **TCNQ₅·2₂·MeCN** i **TCNQ·2·I** te **TCNQ₂·3** i **TCNQ₄·3·MeCN** nastali su iz iste reakcijske smjese. Sustavi su odabrani s obzirom na zanimljive kristalne strukture i moguća električna i magnetska svojstva pretpostavljena prema strukturi. Istraživanje opisano u ovoj disertaciji jedno je od prvih detaljnih istraživanja multicentrične *palačinka-veze* između planarnih organskih radikala naprednim difrakcijskim tehnikama, pri visokoj temperaturi i visokom tlaku. Pored toga, istraživanje je i dio prvih eksperimentalnih određivanja gustoće naboja na ovakvim sustavima.

Ponašanje priređenih kristala pri ekstremnim uvjetima proučavano je temperaturno ovisnom difrakcijom i difrakcijom pri visokom tlaku. Temperaturno ovisna mjerenja provedena su za **DDQ·1**, **TCNQ₅·2₂·MeCN**, **TCNQ₂·3** i **TMPD·Cl·4** pri temperaturama 80–400 K, dok je difrakcija pri visokom tlaku provedena za sustav **DDQ·1** od atmosferskog tlaka do 4,67(3) GPa.

Elektronske strukture radikala određene su i opisane eksperimentalnim metodama kvantne kristalografije. Elektronska gustoća utočnjena je multipolarnim modelom, a za analizu kemijskih veza i međumolekulskih interakcija provedena je topološka analiza. Eksperimentalna elektronska gustoća određena je za spojeve **TCNQ₅·2₂·MeCN**, **TCNQ₄·3·MeCN** i **TMPD·Cl·4**. U prva dva slučaja radi se o velikim asimetričnim jedinicama i velikim jediničnim ćelijama koje zbog velikog broja parametara za utočnjavanje multipolarno utočnjavanje čine vrlo zahtjevnim. U ovoj disertaciji prvi puta su uspješno riješene i utočnjene elektronske

gustoće ovako velikih sustava. U slučaju **TMPD·Cl·4**, prvi pedena eksperimentalna analiza elektronske gustoće za dimer radikal-kationa.

Temperaturno ovisna mjerenja svih kristala potvrdila su pretpostavku da će s porastom temperature rasti parametri i volumen jedinične ćelije te da će se povećati udaljenosti između prstena radikala.

U spoju **DDQ·1** radikal-anioni $\text{DDQ}^{\cdot-}$ se slažu u ekvidistantne stupce pri sobnoj temperaturi. Poznato je da takvi stupci, ukoliko je udaljenost između radikal-aniona dovoljno kratka, mogu pokazivati svojstvo električne vodljivosti s obzirom na relativno malu energijsku barijeru za skok elektrona s jednog prstena na drugi. Impedancijskom spektroskopijom potvrđena je električna vodljivost **DDQ·1** u smjeru pružanja stupaca radikal-aniona $\text{DDQ}^{\cdot-}$ duž najdulje osi kristala. Kristal **DDQ·1** pokazuje električnu provodnost istosmjerne struje pri 20 °C od $6,63 \times 10^{-12} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Također, mjerenjem molarne magnetske susceptibilnosti pomoću SQUID-magnetometra pokazno je dijamagnetično ponašanje kristala u širokom temperaturnom području s prosječnom vrijednosti $2,03 \times 10^{-4} \text{ emu/mol}$. Dijamagnetično ponašanje sustava posljedica je snažne antiferomagnetske interakcije dvaju spinova između susjednih prstena radikala u stupcu. Tijekom difrakcijskih mjerenja **DDQ·1** pri različitim temperaturama primjećena je temperaturno-ovisna fazna promjena u temperaturnom rasponu 150–240 K. Pri temperaturama nižim od 150 K radikal-anioni $\text{DDQ}^{\cdot-}$ slažu se u stupce s deformacijom Peierlsovog tipa, stupce dimera radikal-aniona $\text{DDQ}^{\cdot-}$, dok su pri temperaturi višoj od 240 K stabilni ekvidistantni stupci radikal-aniona $\text{DDQ}^{\cdot-}$. Ovakva fazna promjena uzrokuje promjenu u električnim i magnetskim svojstvima kristala zbog čega bi slični spojevi mogli imati primjenu u dizajnu molekulskih senzora, elektroničkih sklopki i uređaja za pohranu memorije. Nadalje, porastom tlaka udaljenost između prstena radikala se smanjuju od 3,247 Å pri atmosferskom tlaku do 2,878 Å pri tlaku od 4,67 GPa. Približavanje prstena radikala pri visokom tlaku uzrokuje i reorijentaciju radikal-aniona $\text{DDQ}^{\cdot-}$ i kationa **2** kako bi se smanjila odbijanja. Smanjenjem udaljenosti između radikal-aniona za očekivati je da će jačati *palačinka-veza*. U slučaju spoja **DDQ·1** očekuje se povećanje električne vodljivosti s jačanjem *palačinka-veze*. S obzirom na eksperimentalno zahtjevnu analizu električne vodljivosti pri visokom tlaku, pretpostavka je potvrđena računalnim metodama. Računanje vrpce strukture potvrdilo je da se povećanjem tlaka smanjuje energijska barijera za skok elektrona s jednog prstena na drugi te da tada jača *palačinka-veza*.

Kristalne strukture soli radikal-aniona TCNQ^- pokazale su zanimljive rezultate s obzirom na upotrebu jodidne soli kao izvor kationa. Za pripremu soli korišteni su kationi **2** i **3** i u oba slučaja dobivena su po dva nova spoja. Detaljnije su opisane i istražene strukture spojeva $\text{TCNQ}_5 \cdot 2_2 \cdot \text{MeCN}$, $\text{TCNQ}_2 \cdot 3$ i $\text{TCNQ}_4 \cdot 3 \cdot \text{MeCN}$.

Spoj $\text{TCNQ}_5 \cdot 2_2 \cdot \text{MeCN}$ zanimljive je i kompleksne strukture i u pakiranju se vidi sterički utjecaj velikog kationa. U strukturi je prisutno pet simetrijski neovisnih radikal-aniona TCNQ^- čije molekulske geometrije ukazuju da su 4 jedinice TCNQ (A, B, C, D) formalnog naboja -1 , a jedna blizu neutralnog (E). Nabijene jedinice formiraju dimere povezane *palačinka-vezom* između kojih je slabiji disperzni kontakt kojim su dimeri povezani u tetramere. Analizom topologije elektronske gustoće iz eksperimentalno utočnjene gustoće naboja potvrđena je različita geometrija i naboj jedinice TCNQ^- . Neutralni TCNQ pokazuje slabiju delokalizaciju elektronske gustoće od ostalih jedinice TCNQ^- u asimetričnoj jedinici što objašnjava smještanje istih u izolirane slojeve u strukturi, a ne u oligomere povezane *palačinka-vezom*. Neutralne jedinice TCNQ odvajaju tetramere i slažu se u lance zaokrenute za 60° u odnosu na tetramere. U dimerima između nabijenih jedinice TCNQ^- potvrđena je *palačinka-veza*. U dimerima TCNQ A/TCNQ B prisutno je 6 veznih kritičnih točaka (3, -1) s najvišom elektronskom gustoćom od $0,079 e \text{ \AA}^{-3}$. U dimeru TCNQ C/TCNQ D prisutno je pet veznih kritičnih točaka s najvišom elektronskom gustoćom $0,068 e \text{ \AA}^{-3}$ pri jednoj kritičnoj točki (3, -1) i $0,050\text{--}0,065 e \text{ \AA}^{-3}$ pri ostalima. Analiza kritičnih točaka između jedinice TCNQ A i TCNQ E te TCNQ D i TCNQ E potvrđuje da se u oba slučaja radi o neveznom kontaktu. Struktura $\text{TCNQ}_5 \cdot 2_2 \cdot \text{MeCN}$ dodatno je učvršćena vodikovim vezama između komponenti asimetrične jedinice. Temperaturno ovisna mjerenja za $\text{TCNQ}_5 \cdot 2_2 \cdot \text{MeCN}$ provedena su od 80 do 400 K te su ukazala na iznimnu stabilnost sustava bez velikih strukturnih promjena osim očekivanih kao što je navedeno gore.

U kristalu $\text{TCNQ}_2 \cdot 3$ prisutne su dvije simetrijski neovisne jedinice TCNQ formalnog naboja $-2/3$ koje se slažu u trimere. Udaljenost radikal-aniona unutar trimera relativno je kratka ($3,2432 \text{ \AA}$) i ukazuje na moguća poluvodička svojstva ovog kristala. U ovoj strukturi trimeri se slažu dalje u 2D slojeve. Temperaturno ovisna mjerenja za $\text{TCNQ}_2 \cdot 3$ provedena su također u rasponu temperature 80–400 K. Osnovno pakiranje molekula zadržano je u svim analiziranim strukturama te nije primjećena velika strukturna promjena. U kristalu $\text{TCNQ}_4 \cdot 3 \cdot \text{MeCN}$ radikal-anioni slažu se u tetramere što je nešto rjeđi slučaj povezivanja radikal-aniona *palačinka-vezom* od ostalih mogućih, a uvjetovan je odabirom kationa. U asimetričnoj jedinici prisutna su četiri simetrijski nekvivalentna radikal-aniona TCNQ^- formalnog naboja $-1/2$.

Tetrameri TCNQ⁻ nisu paralelni; slažu se jedan na drugi posmaknuto u lance i dalje cik-cak načinom u 2D slojeve paralelne sa smjerom pružanja tetramera. Pored prisutnih *palačinka-veza* unutar tetramera, između tetramera prisutne su i vodikove veze. Ovakvo pakiranje tetramera može činiti mrežu radikal-aniona koja bi omogućila prijenos elektrona duž 2D sloja. Takvi kristali mogu pokazivati poluvodička svojstva. Pretpostavke o strukturi TCNQ₄·3·MeCN potvrđene su analizom topologije elektronske gustoće. Sve jedinice TCNQ⁻ slične su semikinonima i imaju delokaliziranu elektronsku gustoću kroz cijelu molekulu. Između dva susjedna radikal-aniona TCNQ⁻ unutar tetramera prisutno je po nekoliko veznih kritičnih točaka s elektronskom gustoćom između prstena 0,067 e Å⁻³, 0,063 e Å⁻³ i 0,059 e Å⁻³. Vezne kritične točke nalaze se i između tetramera s najvećom elektronskom gustoćom 0,056 e Å⁻³ što ukazuje i na postojanje slabijih *palačinka-veza* između tetramera.

U kokristalu soli TMPD·Cl·4 prisutni su diskretni motivi dimera radikal-kationa TMPD⁺. Temperaturno-ovisna mjerenja spoja provedena su u rasponu od 80 do 340 K. Porastom temperature parametri jedinične ćelije i udaljenost između prstena radikal-kationa u dimeru ravnomjerno se povećavaju. Analizom eksperimentalno određene elektronske gustoće potvrđena je *palačinka-veza* između dimera i kovalentni karakter interakcije. Između prstena radikal-kationa nalaze se četiri vezne kritične točke i jedna kritična točka kaveza. Najveća elektronska gustoća interakcije iznosi 0,055 eÅ⁻³. Uz topološku analizu izračunata je HOMO-orbitala koja se proteže kroz oba prstena u dimeru, što dodatno potvrđuje *palačinka-vezu*. Prema geometriji, topologiji elektronske gustoće i kvantno-kemijskom računu, *palačinka-veza* u spoju TMPD·Cl·4 slabija je od *palačinka-veze* u dimeru semikinonskih radikal-aniona. Razlog tome je ponajprije relativno ravnomjerna raspodjela elektrostatskog potencijala unutar prstena TMPD, ali i sterički utjecaj metilnih skupina. Također, prema temperaturno-ovisnim mjerenjima porastom temperature udaljenost između kationa u dimeru povećava se više nego udaljenost između semikinonskih radikal-aniona u dimeru porastom temperature ukazujući dodatno na slabiju interakciju u dimeru kationa TMPD.^{15,148}

U ovom radu priređeno je nekoliko kristala soli radikal-aniona i radikal-kationa s različitim organskim kationima. Kombinacijom različitih radikala i različitih organskih kationa, potvrđeni su različiti načini slaganja radikal-aniona i radikal-kationa u stupce povezane π -interakcijama ili *palačinka-vezom* u stupce blisko vezanih dimera (iliti stupce s deformacijom Peierlsovog tipa) u kojima se izmjenjuju dugi i kratki kontakt. Kratki kontakt predstavlja *palačinka-vezu*. Ekvidistantni stupac radikala poželjan je način slaganja sa gledišta kristalnog inženjerstva

funkcionalnih materijala zbog moguće električne vodljivosti i magnetskog uređenja dugog dosega. U ovom radu potvrđena je i moguća pretvorba ekvidistantnih stupaca u stupce dimera povišenjem temperature. Ovakav ishod otvara mogućnost pripreme zanimljivih funkcionalnih materijala koji vođeni faznom pretvorbom pokazuju različita svojstva. Ekvidistantni stupac je vodljiv dok stupac dimera nije. U sustavima radikal-aniona TCNQ⁻ i kationa **2** i **3**, pored gustoće naboja, proučavan je i utjecaj organskog kationa na način povezivanja radikal-aniona. Sterički veći kationi usmjeravaju TCNQ⁻ na neobično povezivanje u nešto rjeđe diskretne oligomere (trimere i tetramere) sa slabim disperzijskim interakcijama ili slabim vodikovim vezama između oligomera. Iako su za dizajn električki vodljivih materijala i materijala s magnetskim uređenjem poželjniji ekvidistantni stupci radikala, pokazano je da trimeri i tetrameri slaganjem u 2D slojeve omogućavaju prijenos naboja u ravnini sloja te tako duž cijelog kristala, što otvara novo područje interesa za razvoj strategije dizajna organskih vodiča koje bi doprinijele takvom slaganju i omogućile sintezu kristala s mogućnošću prijenosa naboja

Rezultati prikazani u ovoj disertaciji dio su rastućeg i opsežnog istraživanja π -interakcija i *palačinka-veza* u organskim sustavima o kojima se do sada ne zna puno. Proučavanje prirode *palačinka-veze* uvodi promjene u shvaćanju granice između kemijske veze i međumolekulske interakcije s obzirom na geometrijske karakteristike i kovalentni karakter interakcije. Dizajn novih funkcionalnih materijala s električnim i magnetskim svojstvima okreće se k jednostavnijim, jeftinijim i stabilnijim sustavima. Ovdje semikinonski radikal-anioni i njihove soli igraju veliku ulogu jer tvore stabilne kristale. Metode korištene za analizu pripremljenih kristala pokazale su se kao izvrsni alati za ovakvo istraživanje jer daju uvid u najfinije detalje strukture molekula koje čine kristal i omogućavaju detaljan opis međumolekulskih interakcija. Također omogućavaju ispitivanje stabilnosti kristala i *palačinka-veze* pri ekstremnim uvjetima visoke temperature i tlaka. Određivanje elektronske gustoće, iako izazovno, pokazalo se kao izvrsna metoda za detaljnu analizu *palačinka-veze* i π -interakcija koja vodi k pretpostavci svojstava istraživanih spojeva uspoređujući rezultate s onima iz dosadašnjih istraživanja.

§ 6. POIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

B	magnetsko polje
BCP	kritične točke veze
BP	putovi veze
C	Curieva konstanta
Cg	središte prsten
Cg–Cg	udaljenost središta jednog prstena do središta drugog prstena
Cl ₄ Q	tetraklorsemikinon
CNLS	kompleksna nelinearna metoda najmanjih kvadrata
CP	kritične točke
DAC	dijamantna ćelija
DDQ	5,6-diklor-2,3-dicijanosemikinon
DFT	diskretna Fouriereova transformacija
DNA	Deoksiribonukleinska kiselina
DSC	razlikovna pretražna kalorimetrija
ESP	elektrostatski potencijal
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
2e/mc	dvo-elektronska multicentrična veza
F_{calcd}	računati strukturni faktor
F_{obs}	opaženi strukturni faktor
$f_j(\vec{H})$	atomski faktor raspršenja za atom j
φ_{calcd}	faza refleksa
θ	fazna razlika između napona i struje
\vec{H}	vektor raspršenja
H	primjenjeno magnetsko polje
HF	Hartree-Fock
HOMO	najviša zaposjednuta molekulska orbitala
IAM	model neovisnog atoma
IS	impedancijska spektroskopija

LUMO	najniža nezaposjednuta molekulska orbitala
$I(t)$	izmjenična struja
I_0	maksimalna vrijednost struje
IR	infra crveno
λ_n	vlastita vrijednost
M	magnetizacija
MM	multipolarni model
MeCN	acetonitril
NT-faza	niskotemperaturna faza
μ_r	relativna permeabilnost materijala
μ_0	permeabilnost vakuuma
NP	položaj jezgre
P_{lm}	populacije multipola
P_v	populacija valentne ljske
QTAIM	kvantna teorija atoma u molekulama
R	faktora neslaganja
RCP	kritična točka prstena
$R_l(\kappa' r)$	radijalne funkcije gustoće (po Slateru)
\vec{r}_j	radij-vektor frakcijskih koordinata atoma
SCF	samouskladno polje
SQUID	Superconducting QUantum Interference Device
SOMO	pojedinačno zauzete molekulske orbitale
$T_j(\vec{H})$	Debye-Wallerov faktor
TAAM	model prenošenja multipola
TCNE	tetracijanoetilen
TCNQ	tetracijanokinodimetan
TMPD	N,N,N',N' -tetrametil- p -fenilendiamin
TTF	tetratiafulvalen
$U(t)$	izmjenični napon
U_0	maksimalna vrijednost napona
U_{ij}	elipsoid pomaka
UV	ultraljubišasto

VSCC	koncentracija naboja valentne ljuske
vdW	van der Waals
VSM	metoda vibrirajućeg uzorka
VT-faza	visokotemperaturna faza
$Z^*(\omega)$	električna impedancija
$Y_{lm\pm}(\theta, \varphi)$	sferni harmonici
κ i κ'	kapa parametri
ρ	elektronska gustoća
$\rho_c(\mathbf{r})$	sferna gustoća unutrašnjih elektrona
$\rho_d(\kappa' \mathbf{r})$	nesferna gustoća valentnih elektrona
$\rho_v(\kappa \mathbf{r})$	sferna gustoća valentnih elektrona
$\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$	laplasijan
$\Delta \rho_{static}(\mathbf{r})$	satička deformacijska gustoća
$\rho_{IAM}(\mathbf{r})$	sferne gustoće prema modelu neovisnog atoma
$\rho_{MM}(\mathbf{r})$	termalno uprosiječena gustoća multipolarnog modela
ω	kutna frekvencija
χ	magnetska susceptibilnost
θ_p	Weisseova konstanta

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. J. S. Miller, Long, *Chem. Eur. J.* **21** (2015) 9302–9305.
2. G. Desiraju, *Nature*. **412** (2001) 397–400.
3. A. I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals*, Academic Press, New York, 1995.
4. P. Gilli i G. Gilli, *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, John Wiley & Sons, Ltd., 2012.
5. E. R. T. Tiekink i J. Zukerman-Schpector, *The Importance of Pi-Interactions in Crystal Engineering: Frontiers in Crystal Engineering*, John Wiley & Sons, Ltd., 2012.
6. K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, *IUCrJ.* **6**(2) (2019) 156–166.
7. V. Podzorov, *Nat. Mater.* **9** (2010) 616–617.
8. S. Sanvito, *Chem. Soc. Rev.* **40** (2011) 3336–3355.
9. X. Chen, F. Gao i W. Yang, *Sci. Rep.* **6**(1) (2016) 29314.
10. K. Molčanov, V. Stilinović, A. Šantić, N. Maltar-Strmečki, D. Pajić i B. Kojić-Prodić, *Cryst. Growth Des.* **16**(9) (2016) 4777–4782.
11. R. C. Haddon, A. Sarkar, S. K. Pal, X. Chi, M. E. Itkis i F. S. Tham, *J. Am. Chem. Soc.* **130**(41) (2008) 13683–13690.
12. K. Molčanov, V. Milašinović i B. Kojić-Prodić, *Cryst. Growth Des.* **19**(10) (2019) 5967–5980.
13. C. B. Aakeröy, *Acta Cryst.* **B53** (1997) 569–586.
14. M. Ladd i R. Palmer, *Structure Determination by X-ray Crystallography*, Springer US, 2013.
15. K. Molčanov, C. Jelsch, B. Landeros, J. Hernández-Trujillo, E. Wenger, V. Stilinović, B. Kojić-Prodić i E. C. Escudero-Adán, *Cryst. Growth Des.* **19**(1) (2019) 391–402.
16. P. Macchi, *Crystallogr. Rev.* **19**(2) (2013) 58–101.
17. D. Stalke, *Eur. J.* **17**(34) (2011) 9264–9278.
18. C. R. Martinez i B. L. Iverson, *Chem. Sci.* **3**(7) (2012) 2191–2201.
19. S. Grimme, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **47**(18) (2008) 3430–3434.
20. S. Marsili, R. Chelli, V. Schettino i P. Procacci, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** (2008) 2673–2685.
21. J. W. Bloom i S. E. Wheeler, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **50**(34) (2011) 7847–7849.
22. T. F. Headen, C. A. Howard, N. T. Skipper, M. A. Wilkinson, D. T. Bowron i A. K. Soper, *J. Am. Chem. Soc.* **132**(16) (2010) 5735–5742.
23. M. O. Sinnokrot i C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A.* **110**(37) (2006) 10656–10668.

24. L. Salonen, M. Ellermann, F. Diederich, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **50**(21) (2011) 4808–4842.
25. K. E. Riley i P. Hobza, *Acc. Chem. Res.* **46**(4) (2013) 927–936.
26. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **5** (2001) 651–669.
27. C. H. Mak, *J. Phys. Chem. B.* **120**(26) (2016) 6010–6020.
28. C. A. Hunter i J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **112**(14) (1990) 5525–5534.
29. W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*, Springer-Verlag: New York, 1984, str. 132–140.
30. L. P. G. Wakelin, *Med. Res. Rev.* **6**(3) (1986) 275–340.
31. G. R. Desiraju i A. Gavezzotti, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1989) 621–623.
32. S. K. Burley i G. A. Petsko, *Adv. Protein Chem.* **39** (1988) 125–189.
33. B. Askew, P. Ballester, C. Buhr, K. Sung Jeong, S. Jones, K. Parris, K. Williams i J. Rebek Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **111**(3) (1989) 1082–1090.
34. R. J. Abraham, F. Eivazi, H. Pearson i K. M. Smth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **17** (1976) 698–699.
35. R. J. Abraham, F. Eivazi, H. Pearson i K. M. Smth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **17** (1976) 699–701.
36. S. E. Wheeler i K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **130**(33) (2008) 10854–10855.
37. S. E. Wheeler, A. J. McNeil, P. Müller, T. M. Swager i K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **132**(10) (2010) 3304–3311.
38. M. O. Sinnokrot i C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A.* **107**(41) (2003) 8377–8379.
39. A. J. Cruz-Cabeza, R. J. Davey, S. S. Sachithanathan, R. Smith, S. K. Tang, T. Vetter i Y. Xiao, *Chem. Commun.* **53** (2017) 7905–7908.
40. *J. Phys. Chem. A* 2017, **121**(47) 2017 9081–9091.
41. S. E. Wheeler, *Acc. Chem. Res.* **46**(4) (2013) 1029–1038.
42. K. Molčanov, B. Kojić-Prodić i A. Meden, *CrystEngComm.* **11** (2009) 1407–1415.
43. K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, D. Babić, D. Pajić, N. Novosel i K. Zadro, *CrystEngComm.* **14** (2012) 7958–7964.
44. K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, D. Babića i J. Starec, *CrystEngComm.* **15** (2013) 135–143.
45. K. Molčanov, I. Sabljic i B. Kojić-Prodić, *CrystEngComm.* **13** (2011) 4211–4217.
46. K. Molčanov, J. Stare, B. Kojić-Prodić, C. Lecomte, S. Dahaoui, C. Jelsch, E. Wenger, A. Šantić i B. Zarychtad, *CrystEngComm.* **17** (2015) 8645–8656.
47. M. Bendikov, F. Wudl i D. F. Perepichka, *Chem. Rev.* **104**(11) (2004) 891–4946.
48. T. i Murata, Y. Yamamoto, Y. Yakiyama, K. Nakasuji i Y. Morita, *BCSJ.* **86**(8) (2013) 927–939.

49. B. D. Koivisto, A. S. Ichimura, R. McDonald, M. T. Lemaire, L. K. Thompson i R. G. Hicks, *J. Am. Chem. Soc.* **128**(3) (2006) 690–691.
50. S. K. Pal, M. E. Itkis, R. W. Reed, R. T. Oakley, A. W. Cordes, F. S. Tham, T. Siegrist i R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **126**(5) (2004) 1478–1484.
51. L. Beer, J. L. Brusso, A. W. Cordes, E. Godde, R. C. Haddon, M. E. Itkis, R. T. Oakley i R. W. Reed, *Chem. Commun.* **21** (2002) 2562–2563.
52. A. A. Leitch, J. L. Brusso, K. Cvrkalj, R. W. Reed, C. M. Robertson, P. A. Dubeb i R. T. Oakley, *Chem. Commun.* **32** (2007) 3368–3370.
53. D. A. Haynes i J. M. Rawson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **31** (2018) 3554–3564.
54. M. Kertesz, *Chem. Eur. J.* **25** (2019) 400–416.
55. K. E. Preuss, *Polyhedron.* **79** (2014) 1–15.
56. Z. Cui, A. Gupta, H. Lischka i M. Kertesz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** (2015) 23963–23969.
57. J. Huang i M. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.* **129**(6) (2007) 1634–1643.
58. K. Molčanov, V. Milašinović, B. Kojić-Prodić, N. Maltar-Strmečki, J. You, A. Šantić, L. Kanižaj, V. Stilinović i L. Fotović, *IUCrJ.* **9** (2022) 449–467.
59. K. Molčanov, Z. Mou, M. Kertesz, B. Kojić-Prodić, D. Stalke, S. Demeshko, A. Šantić i V. Stilinović, *Chem. Eur. J.* **24** (2018) 8292–8297.
60. Z. Cui, H. Lischka, T. Mueller, F. Plasser i M. Kertesz, *ChemPhysChem.* **15** (2014) 165–176.
61. J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka i J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **95**(3) (1973) 948–949.
62. I. Ratera i J. Veciana, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 303–349.
63. K. Molčanov, V. Milašinović, N. Ivić, V. Stilinović, D. Kolarić i B. Kojić-Prodić, *CrystEngComm.* **21** (2019) 6920–6928.
64. B. A. Zakharov i E. V. Boldyreva, *CrystEngComm.* **21** (2019) 10–22.
65. A. Katrusiak, *IUCr.* **64** (2008) 135–148.
66. A. Dawson, D. R. Allan, S. Parsons i M. Ruffb, *J. Appl. Crystallogr.* **37** (2004) 410–416.
67. E. Boldyreva, P. Dera, *High-Pressure Crystallography*, Springer, 2010.
68. P. Macchi i A. Sironi, *Acta Cryst.* **A60** (2004) 502–509.
69. N. E. Bogdanov, V. Milašinović, B. Zakharov, E. V. Boldyreva i K. Molčanov, *Acta Cryst.* **B76** (2020) 285–291.
70. R. Fourme, E. Girard, A. C. Dhaussy, K. Medjoubi, T. Prangé, I. Ascone, M. Mezouarf i R. Kahn, *J. Synchrotron Rad.* **18** (2011) 31–36.
71. A. Katrusiak i Z. Dauter, *Acta Cryst.* **D52** (1996) 607–608.
72. M. I. McMahon, *High-Pressure Crystallography*, Springer, 2011.

73. C. E. Weir, E. R. Lippincott, A. Van Valkenburg i E. N. Bunting, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **63A** (1959) 55–62.
74. J. C. Jamieson, A. W. Lawson i N. D. Nachtrieb, *Rev. Sci. Instrum.* **30** (1959) 1016–1019.
75. Y. Akahama i H. Kawamura, *J. Phys.: Conf. Ser.* **215** (2010) 012195.
76. Y. Akahama, H. Fujihisa i H. Kawamura, *Phys. Rev. Lett.* **9** (2005) 195503.
77. L. Merrill i W. A. Bassett, *Rev. Sci. Instrum.* **45** (1974) 290–294.
78. A. Van Valkenburg, *Rev. Sci. Instrum.* **33** (1962) 1462.
79. B. Guillot, C. Jelsch i P. Macchi, *10 Multipole modeling with MoPro and XD*, De Gruyter, 2021.
80. C. Lecomte, E. Aubert, V. Legrand, F. Porcher, S. Pillet, B. Guillot i C. Jelsch, *Z. fur Krist. - Cryst. Mater.* **220** (2005) 373–384.
81. D. Stalke, *Charge Density and Chemical Bonding. In: Mingos, D. (eds) The Chemical Bond I. Structure and Bonding*, Springer, 2016.
82. N. K. Hansen i P. Coppens, *Acta Cryst.* **A34** (1978) 909–921.
83. P. Coppens, *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding*, Oxford Academic, New York, 1997.
84. chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://www.chem.bg.ac.rs/~mario/THV/slides/predavanje_04.pdf (preuzeto 5. kolovoza 2024.)
85. C. P. Brock, J. D. Dunitz i F. L. Hirshfeld, *Acta Cryst.* **B47** (1991) 789–797.
86. A. A. Korlyukov i Y. V. Nelyubina, *Russ. Chem. Rev.* **88** (2019) 677.
87. V. Pichon-Pesme, C. Lecomte i H. Lachekar, *J. Phys. Chem.* **99**(16) (1995) 6242–6250.
88. B. Zarychta, V. Pichon-Pesme, B. Guillot, C. Lecomte i C. Jelsch, *Acta Cryst.* **A63** (2007) 108–125.
89. D. Jayatilaka i B. Dittrich, *Acta Cryst.* **A64** (2008) 383–393.
90. Vedran Vuković, Utjecaj supstituenata na delokalizaciju pi-elektrona kod različito supstituiranih 2,5-dihidroksikinona i njihovih aniona, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2018.
91. C. F. Matta i R. J. Boyd, *The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design*, Wiley, 2007.
92. <https://tutorials.crystalsolutions.eu/tutorial.html?td=topond&tf=topond>)i (preuzeto 23. kolovoza 2024. god.)
93. Izabela Horvaćanin, Proučavanje intramolekulskih vodikovih veza u protonskim spužvama kvantno-kemijskim metodama, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2019.

94. A. Ch. Lazanas i M. I. Prodromidis, *ACS Meas. Sci. Au.* **3** (2023) 162–193.
95. Luka Pavić, Utjecaj kristalizacije na električne procese i magnetske interakcije u željeznom fosfatnom staklu, Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu. 2014.
96. A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons, Chichester, 1995.
97. H. Jain, *Measurement of Electrical Conductivity of Glasses*, u C. J. Simmons i O. H. Bayoumi (ur.), *Experimental Techniques of Glass Science*, The American Ceramic Society, 1993, 433–461.
98. W. D. Callister, Jr., *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7. izd., John Wiley & Sons, New York, 2007.
99. R. E. Hummel, *Electronic Properties of Materials*, 4. izd., Springer, New York, 2010.
100. S. Foner, *Rev. Sci. Instrum.* **30**(7) (1959) 578–557.
101. A. Vettoliere, P. Silvestrini i C. Granata, *Quantum Materials, Devices, and Applications*. (2023) 43–85.
102. J. Clarke, *Sci. Am.* **271**(2) (1994) 46–53.
103. H. A. Torrey i W. H. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **34**(5) (1912) 702–716.
104. CrysAlisPro, *Rigaku Oxford Diffraction*, version: 1.171.39.46; Rigaku Corporation: Oxford, UK, 2018.
105. L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **32** (1999) 837–838.
106. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. K. Howard, and H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **42** (2009) 339–341.
107. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **71** (2015) 3–8.
108. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **64** (2008) 112–122.
109. A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **36** (2003) 7–13.
110. A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* **65** (2009) 148–155.
111. C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction. *J. Appl. Crystallogr.* **53** (2020) 226–235.
112. Sheldrick, G. M. SHELXT - *Integrated Space-Group and*
113. *Crystal-Structure Determination. Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **A71** (2015) 3–8.
114. Farrugia, L. J., *ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI)*, *J. Appl. Cryst.* **30** (1997) 565.
115. J. Kieffer i J.P. Wright, *PyFAI: A Python library for high performance azimuthal integration on GPU*, Cambridge University Press, **28**(S2) (2013) S339–S350.

116. V. Dyadkin, P. Pattison, V. Dmitriev i D. Chernyshov, *J. Synchrotron Rad.* **23** (2016) 825–829.
117. R. H. Blessing, Data Reduction and Error Analysis for Accurate Single Crystal Diffraction Intensities. *Crystallogr. Rev.* **1** (1987) 3–58.
118. C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte i C. Lecomte, *J. Appl. Crystallogr.* **38** (2005) 38–54.
119. A. O. Madsen, *J. Appl. Crystallogr.* **39** (2006) 757–758.
120. B. Guillot, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **68** (2012) 204.
121. B. Zarychta, J. Zaleski, J. Kyziol, Z. Daszkiewicz i C. Jelsch, *Acta Cryst.* **B67** (2011) 250–262.
122. S. T. Howard i O. Lamarche, *J. Phys. Org. Chem.* **16** (2003) 133–141.
123. E. A. Zhurova, V. V. Zhurov i A. A. Pinkerton, *J. Am. Chem. Soc.* **129**(45) (2007) 13887–13893.
124. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich i H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132** (2010) 154104.
125. R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro i B. Kirtman, *WIREs Comput Mol Sci.* **8** (2018) 1360.
126. H. J. Monkhorst i J. D. Pack, *Phys. Rev.* **B13** (1976) 5188.
127. Y. Hinuma, G. Pizzi, Y. Kumagai, F. Oba i I. Tanaka, *Comput. Mater. Sci.* **128** (2017) 140–184.
128. Y. Zhao i D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Account.* **120** (2008) 215–241.
129. R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger i J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 650–654.
130. A. D. McLean i G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 5639–5648.
131. S. E. Wheeler i K. N. Houk, *J. Chem. Theory Comput.* **6**(2) (2010) 395–404.
132. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, R. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian. Inc.: Wallingford CT. 2016.

133. K. Molčanov i B. Kojić-Prodić, *CrystEngComm*. **19** (2017) 1801–1808.
134. K. Molčanov, C. Jelsch, E. Wenger, J. Stare, A. Ø. Madsen i B. Kojić-Prodić, *CrystEngComm* **19** (2017) 3898–3901.
135. K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, D. Babić, D. Pajić, N. Novosel i K. Zadro, *CrystEngComm*. **14** (2012) 7958–7964.
136. V. Milašinović, K. Molčanov, A. Krawczuk, N. E. Bogdanov, B. A. Zakharov, E. V. Boldyreva, C. Jelsch i B. Kojić-Prodić, *IUCrJ*. **5** (2021) 644–654.
137. A. Mailma, A. A. Leitch, W. Yong, E. Steven, S. M. Winter, R. C. M. Claridge, A. Assoud, J. S. Tse, S. Desgreniers, R. A. Secco, R. T. Oakley, *J. Am. Chem. Soc.* **139**(6) (2017) 2180–2183.
138. P. Stanić, T. Poręba, L. Androš Dubraja, A. Krawczuk i K. Molčanov, *Cryst. Growth Des.* **23**(5) (2023) 3284–3296.
139. P. Stanić, D. Barišić, D. Pajić, A. Šantić i K. Molčanov, *Cryst. Growth Des.* **22**(11) (2022) 6461–6471.
140. M. Vrankić, A. Šarić, S. Bosnar, D. Pajić, J. Dragović, A. Altomare, A. Falcicchio, J. Popović, M. Jurić, M. Petravić, I. Jelovica Badovinac i G. Dražić, *Sci. Rep.* **9** (2019) 15158.
141. F. H. Herstein i M. Kapon, *Crystallogr. Rev.* **14**(1) (2008) 3–74.
142. K. Molčanov, Z. Mou, M. Kertesz, B. Kojić-Prodić, D. Stalke, S. Demeshko, A. Šantić, V. Stilinović, *Chem. Eur. J.* **24** (2018) 8292–8297.
143. S. Grabowsky, A. Genoni i H. B. Bürgi, *Chem. Sci.* **8** (2017) 4159–4176.
144. J. W. Steed, D. R. Turner, K. J. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, West Sussex, John Wiley & Sons, Ltd., 2007.
145. P. Stanić, I. Nikšić-Franjić, L. Pavić i K. Molčanov, *Cryst. Growth Des.* **23**(6) (2023) 4460–4471.
146. V. Milašinović, A. Krawczuk, K. Molčanov i B. Kojić-Prodić, *Cryst. Growth Des.* **20**(8) (2020) 5435–5443.
147. P. Stanić, I. Nikšić-Franjić i K. Molčanov, *Cryst. Growth Des.* **23**(6) (2023) 4571–4579.
148. T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002) 48.

§ 8. DODATAK

Tablica D1. Kristalografski podaci za spoj **DDQ·1** koji je sniman pri različitim temepraturama (80–400 K).

	80 K	100 K	120 K	150 K
Empirijska formula	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ N ₄ O ₂	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ N ₄ O ₂	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ N ₄ O ₂	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ N ₄ O ₂
<i>Mr/g mol</i> ⁻¹	350,18	350,18	350,18	350,18
Boja kristala	crna	crna	crna	crna
Dimenzija kristala / mm	0,25 × 0,06 × 0,04	0,25 × 0,06 × 0,04	0,25 × 0,06 × 0,04	0,25 × 0,06 × 0,04
Prostorna grupa	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	monoklinski	monoklinski
<i>a</i> / Å	6,3453(2)	6,3545(3)	6,3679(2)	6,3862(3)
<i>b</i> / Å	16,8484(6)	16,8486(7)	16,8628(5)	16,8635(5)
<i>c</i> / Å	14,0306(5)	14,0167(6)	14,0266(5)	14,0384(5)
<i>α</i> / °	90	90	90	90
<i>β</i> / °	91,271(3)	91,411(4)	91,310(3)	91,263(3)
<i>γ</i> / °	90	90	90	90
<i>V</i> / Å ³	1499,62(9)	1500,24(11)	1505,79(8)	1511,48(10)
<i>Z</i>	4	4	4	4
<i>D</i> _{račun} / g cm ⁻³	1551	1.550	1,545	1,539
<i>λ</i> / Å	1,54179 (Cu Kα)	1,54179 (Cu Kα)	1,54179 (Cu Kα)	1,54179 (Cu Kα)
<i>μ</i> / mm ⁻¹	4,037	4,036	4,021	4,006
Raspon kuteva <i>θ</i> / °	4,10 – 79,81	4,05 – 78,52	4,10 – 79,77	4,09 – 77,87
Difraktometar	Synergy S	Synergy S	Synergy S	Synergy S
Raspon <i>h, k, l</i>	-7 < <i>h</i> < 8 -21 < <i>k</i> < 21 -17 < <i>l</i> < 17	-7 < <i>h</i> < 7 -21 < <i>k</i> < 21 -17 < <i>l</i> < 17	-8 < <i>h</i> < 7 -21 < <i>k</i> < 21 -17 < <i>l</i> < 17	-7 < <i>h</i> < 8 -21 < <i>k</i> < 21 -17 < <i>l</i> < 17
Broj izmjerenih refleksa	5695	5564	5636	6274
Broj neovisnih refleksa	3259	3263	3270	3279
Broj opaženih refleksa, <i>I</i> ≥ 2σ	5221	5048	5047	5222
Apsorpcijska korekcija	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0,7811; 1,0000	0,8942; 1,0000	0,8188; 1,0000	0,5949; 1,0000
<i>R</i> _{int}	0,073	0,069	0,056	0,075
<i>R</i> (<i>F</i>)	0,0573	0,0593	0,0549	0,1128
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0,168	0,1711	0,1560	0,2748
Goodness of fit, <i>S</i>	1,081	1,095	1,008	1,515
Tretiranje atoma H	fiksirani	fiksirani	fiksirani	fiksirani
Broj parametara	209	209	209	209
Broj ograničenja	0	0	0	0
<i>Δρ</i> _{max} , <i>Δρ</i> _{min} / e Å ⁻³	0,724; -0,665	0,714; -0,659	0,752; -0,532	2,875; -0,73

Tablica D1. Nastavak.

	180 K	210 K	240 K	270 K
Empirijska formula	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ N ₄ O ₂	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ N ₄ O ₂	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ N ₄ O ₂	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ N ₄ O ₂
<i>Mr/g mol⁻¹</i>	350,18	350,18	350,18	350,18
Boja kristala	crna	crna	crna	crna
Dimenzija kristala / mm	0,25 × 0,06 × 0,04	0,25 × 0,06 × 0,04	0,25 × 0,06 × 0,04	0,25 × 0,06 × 0,04
Prostorna grupa	<i>P2₁/n</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Kristalni sustav	monoklinski	rompski	rompski	rompski
<i>a / Å</i>	6,4059(3)	16,892(3)	16,886(2)	16,8985(12)
<i>b / Å</i>	16,8725(6)	6,4198(13)	6,4547(12)	6,4673(8)
<i>c / Å</i>	14,0341(5)	14,026(2)	14,0353(19)	14,0425(11)
<i>α / °</i>	90	90	90	90
<i>β / °</i>	91,210(4)	90	90	90
<i>γ / °</i>	90	90	90	90
<i>V / Å³</i>	1516,52(10)	1521,0(5)	1529,8(4)	1534,7(2)
<i>Z</i>	4	4	4	4
<i>D</i> _{račun} / g cm ⁻³	1,534	1,529	1,520	1,516
<i>λ / Å</i>	1,54179 (Cu Kα)	1,54179 (Cu Kα)	1,54179 (Cu Kα)	1,54179 (Cu Kα)
<i>μ / mm⁻¹</i>	3,992	3,980	3,958	3,945
Raspon kuteva <i>θ</i> / °	4,04 – 77,64	5,24 – 82,88	4,10 – 80,35	4,09 – 79,25
Difraktometar	Synergy S	Synergy S	Synergy S	Synergy S
Raspon <i>h, k, l</i>	-8 < <i>h</i> < 8 -21 < <i>k</i> < 21 -17 < <i>l</i> < 17	-20 < <i>h</i> < 21 -8 < <i>k</i> < 8 -17 < <i>l</i> < 17	-16 < <i>h</i> < 21 -8 < <i>k</i> < 8 -17 < <i>l</i> < 17	-21 < <i>h</i> < 21 -5 < <i>k</i> < 8 -17 < <i>l</i> < 17
Broj izmjerenih refleksa	6524	11552	11830	6557
Broj neovisnih refleksa	3294	1853	1825	1822
Broj opaženih refleksa, <i>I</i> ≥ 2σ	5649	1582	1528	1529
Apsorpcijska korekcija	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
<i>T_{min}, T_{max}</i>	0,7617; 1,0000	0,6458; 1,0000	0,6973; 1,0000	0,5715; 1,0000
<i>R_{int}</i>	0,084	0,119	0,102	0,043
<i>R (F)</i>	0,1224	0,1188	0,0967	0,0719
<i>R_w (F²)</i>	0,3014	0,3078	0,2373	0,1877
Goodness of fit, <i>S</i>	1,637	1,073	1,056	1,069
Tretiranje atoma H	fiksirani	fiksirani	fiksirani	fiksirani
Broj parametara	144	144	144	144
Broj ograničenja	0	0	0	0
<i>Δρ_{max}, Δρ_{min} / e Å⁻³</i>	2,941; -0,82	1,389; -0,676	0,861; -0,582	0,528; -0,515

Tablica D1. Nastavak.

	293 K	310 K	340 K	370 K	400 K
Empirijska formula	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ N ₄ O ₂	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ N ₄ O ₂	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ N ₄ O ₂	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ N ₄ O ₂	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ N ₄ O ₂
Mr/g mol⁻¹	350,18	350,18	350,18	350,18	350,18
Boja kristala	crna	crna	crna	crna	crna
Dimenzija kristala / mm	0,25 × 0,06 × 0,04	0,25 × 0,06 × 0,04	0,25 × 0,06 × 0,04	0,25 × 0,06 × 0,04	0,25 × 0,06 × 0,04
Prostorna grupa	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Kristalni sustav	rompski	rompski	rompski	rompski	rompski
a / Å	16,9057(5)	16,9193(4)	16,9270(4)	16,9273(4)	16,9371(4)
b / Å	6,4933(4)	6,5046(2)	6,5322(2)	6,5593(2)	6,5875(2)
c / Å	14,0461(5)	14,0547(3)	14,0556(3)	14,0559(3)	14,0635(3)
α / °	90	90	90	90	90
β / °	90	90	90	90	90
γ / °	90	90	90	90	90
V / Å³	1541,89(12)	1546,77(7)	1554,14(7)	1560,64(7)	1569,11(7)
Z	4	4	4	4	4
D_{račun} / g cm⁻³	1,508	1,504	1,497	1,490	1,482
λ / Å	1,54179 (Cu Kα)	1,54179 (Cu Kα)	1,54179 (Cu Kα)	1,54179 (Cu Kα)	1,54179 (Cu Kα)
μ / mm⁻¹	3,927	3,914	3,896	3,879	3,858
Raspon kuteva θ / °	4,09 – 76,19	4,09 – 79,25	4,08 – 79,39	5,23 – 79,28	4,09 – 77,316
Difraktometar	Synergy S	Synergy S	Synergy S	Synergy S	Synergy S
Raspon h, k, l	-20 < h < 21 -5 < k < 8 -17 < l < 16	-17 < h < 21 -8 < k < 4 -17 < l < 17	-21 < h < 21 -8 < k < 4 -17 < l < 14	-20 < h < 21 -8 < k < 3 -17 < l < 17	-20 < h < 21 -8 < k < 6 -17 < l < 17
Broj izmjerenih refleksa	7385	6531	6531	6096	6553
Broj neovisnih refleksa	1743	1829	1837	1844	1849
Broj opaženih refleksa, I ≥ 2σ	1436	1553	1517	1515	1522
Apsorpcijska korekcija	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
T_{min}, T_{max}	0,3938; 1,0000	0,5160; 1,0000	0,5990; 1,0000	0,4769; 1,0000	0,4700; 1,0000
R_{int}	0,0351	0,0300	0,0260	0,0270	0,0300
R (F)	0,0559	0,0500	0,0467	0,0426	0,0462
R_w (F²)	0,1928	0,1589	0,1375	0,1262	0,1367
Goodness of fit, S	0,905	1,146	1,076	1,081	1,066
Tretiranje atoma H	fiksirani	fiksirani	fiksirani	fiksirani	fiksirani
Broj parametara	140	139	139	139	139
Broj ograničenja	0	0	0	0	0
Δρ_{max}, Δρ_{min} / e Å⁻³	0,429; -0,380	0,360; -0,342	0,336; -0,303	0,293; -0,234	0,292; -0,248

Tablica D2. Kristalografski podaci za spoj **DDQ·1** koji je sniman pri različitim tlakovima.

	atmosferski tlak	0,36 GPa	0,51 GPa	0,92 GPa
Empirijska formula	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ N ₄ O ₂	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ N ₄ O ₂	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ N ₄ O ₂	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ N ₄ O ₂
Mr/g mol⁻¹	350,18	350,18	350,18	350,18
Boja kristala	crna	crna	crna	crna
Dimenzija kristala / mm	0,04 x 0,04 x 0,01	0,04 x 0,04 x 0,01	0,04 x 0,04 x 0,01	0,04 x 0,04 x 0,01
Prostorna grupa	<i>P nma</i>	<i>P nma</i>	<i>P nma</i>	<i>P nma</i>
a / Å	16,9083(6)	16,808(2)	16,766(2)	16,649(2)
b / Å	6,4943(6)	6,3816(2)	6,3392(2)	6,21639(19)
c / Å	14,0602(7)	14,0174(10)	13,9995(11)	13,9413(9)
α / °	90	90	90	90
β / °	90	90	90	90
γ / °	90	90	90	90
V / Å³	1543,92(17)	1503,6(2)	1487,9(2)	1442,9(2)
Z	4	4	4	4
D_{račun} / g cm⁻³	1,507	1,547	1,563	1,612
λ / Å	0,40991	0,40991	0,40991	0,40991
μ / mm⁻¹	0,107	0,109	0,111	0,114
Raspon kuteva θ / °	1,62 – 21,63	2,02 – 21,39	2,03 – 21,49	2,07 – 21,62
T / K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Raspon h, k, l	-26 < h < 25; -7 < k < 8; -18 < l < 19	-17 < h < 11; -8 < k < 8; -18 < l < 14	-16 < h < 11; -8 < k < 8; -17 < l < 14	-16 < h < 11; -8 < k < 8; -17 < l < 15
Broj izmjerenih refleksa	3742	3641	3607	3452
Broj neovisnih refleksa	2073	1273	1188	1176
Broj opaženih refleksa, I ≥ 2σ	1210	772	821	729
Apsorpcijska korekcija	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
T_{min}, T_{max}	0,6974; 1,0000	0,9262; 1,0000	0,7737; 1,0000	0,8124; 1,0000
R_{int}	0,0222	0,0287	0,0234	0,0298
R (F)	0,0601	0,0518	0,0400	0,0461
R_w (F²)	0,1617	0,1342	0,1020	0,1197
Goodness of fit, S	1,073	0,937	0,679	0,826
Tretiranje atoma H	fiksirani	fiksirani	fiksirani	fiksirani
Broj parametara	144	144	144	144
Broj ograničenja	0	0	0	0
Δρ_{max}, Δρ_{min} / e Å⁻³	0,263; -0,214	0,182; -0,285	0,201; -0,255	0,227; -0,284

Tablica D2. Nastavak.

	1.51 GPa	2.04 GPa	2.53 GPa	3.13 GPa
Empirijska formula	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ N ₄ O ₂	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ N ₄ O ₂	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ N ₄ O ₂	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ N ₄ O ₂
Mr/g mol⁻¹	350,18	350,18	350,18	350,18
Boja kristala	crna	crna	crna	crna
Dimenzija kristala / mm	0,04 x 0,04 x 0,01	0,04 x 0,04 x 0,01	0,04 x 0,04 x 0,01	0,04 x 0,04 x 0,01
Prostorna grupa	<i>P nma</i>	<i>P nma</i>	<i>P nma</i>	<i>P nma</i>
a / Å	16,5278(19)	16,444(2)	16,368(3)	16,296(3)
b / Å	6,09902(17)	6,0215(2)	5,9579(2)	5,8973(2)
c / Å	13,9003(9)	13,8696(10)	13,8527(10)	13,8256(12)
α / °	90	90	90	90
β / °	90	90	90	90
γ / °	90	90	90	90
V / Å³	1401,19(19)	1373,4(2)	1350,9(2)	1328,7(2)
Z	4	4	4	4
D_{račun} / g cm⁻³	1,660	1,694	1,722	1,751
λ / Å	0,40991	0,40991	0,40991	0,40991
μ / mm⁻¹	0,117	0,120	0,122	0,124
Raspon kuteva θ / °	2,10 – 21,26	2,13 – 21,21	2,15 – 21,49	2,16 – 21,16
T / K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Raspon h, k, l	-16 < h < 11; -8 < k < 8; -17 < l < 14	-16 < h < 11; -8 < k < 8; -17 < l < 14	-16 < h < 11; -8 < k < 8; -17 < l < 14	-16 < h < 11; -8 < k < 8; -17 < l < 14
Broj izmjerenih refleksa	3389	3261	3103	3070
Broj neovisnih refleksa	1162	1128	1111	1086
Broj opaženih refleksa, I ≥ 2σ	786	792	725	770
Apsorpcijska korekcija	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
T_{min}, T_{max}	0,7519; 1,0000	0,6468; 1,0000	0,6959; 1,0000	0,8102; 1,0000
R_{int}	0,0306	0,0247	0,0402	0,0215
R (F)	0,0487	0,0542	0,0572	0,0596
R_w (F²)	0,1155	0,1247	0,1579	0,1327
Goodness of fit, S	0,875	0,984	1,0600	1,069
Tretiranje atoma H	fiksirani	fiksirani	fiksirani	fiksirani
Broj parametara	144	144	144	144
Broj ograničenja	0	0	0	0
Δρ_{max}, Δρ_{min} / e Å⁻³	0,250; -0,346	0,264; -0,368	0,314; -0,443	0,583; -0,394

Tablica D2. Nastavak.

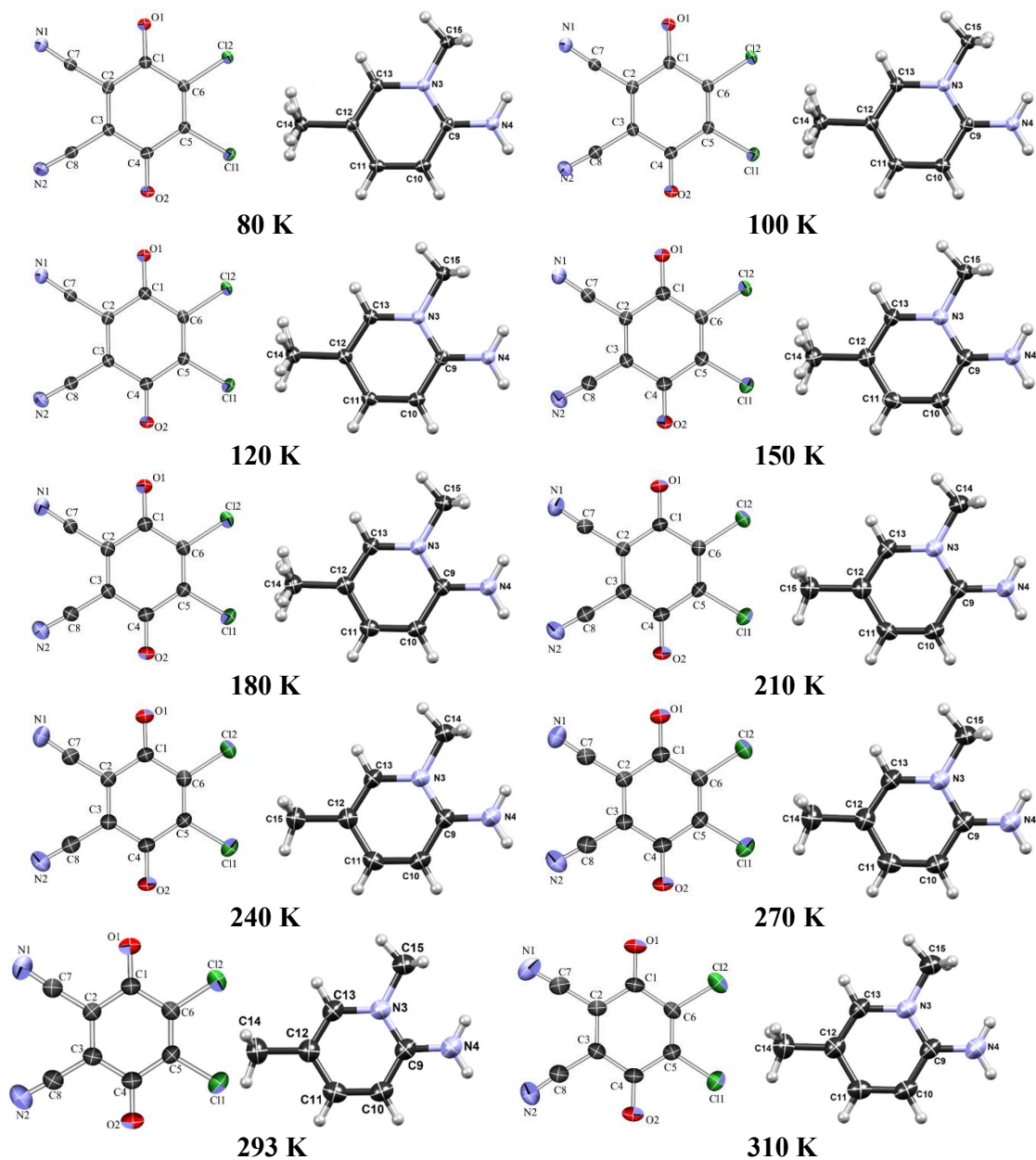
	3,92 GPa	4,67 GPa
Empirijska formula	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ N ₄ O ₂	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ N ₄ O ₂
Mr/g mol⁻¹	350,18	350,18
Boja kristala	crna	crna
Dimenzija kristala / mm	0,04 x 0,04 x 0,01	0,04 x 0,04 x 0,01
Prostorna grupa	<i>P nma</i>	<i>P nma</i>
<i>a</i> / Å	16,202(3)	16,103(4)
<i>b</i> / Å	5,8265(2)	5,7553(3)
<i>c</i> / Å	13,7924(8)	13,7402(12)
<i>α</i> / °	90	90
<i>β</i> / °	90	90
<i>γ</i> / °	90	90
<i>V</i> / Å³	1302,0(3)	1273,4(3)
<i>Z</i>	4	4
D_{račun} / g cm⁻³	1,786	1,827
<i>λ</i> / Å	0,40991	0,40991
<i>μ</i> / mm⁻¹	0,126	0,129
Raspon kuteva <i>Θ</i> / °	2,19 – 21,16	2,21 – 21,37
<i>T</i> / K	293(2)	293(2)
Raspon <i>h, k, l</i>	-10 < <i>h</i> < 15; -8 < <i>k</i> < 8; -16 < <i>l</i> < 18	-14 < <i>h</i> < 9; -8 < <i>k</i> < 8; -18 < <i>l</i> < 17
Broj izmjerenih refleksa	3069	2892
Broj neovisnih refleksa	1224	1213
Broj opaženih refleksa, <i>I</i> ≥ 2σ	803	702
Apsorpcijska korekcija	Multi-scan	Multi-scan
<i>T</i>_{min}, <i>T</i>_{max}	0,8054; 1,0000	0,4739; 1,0000
<i>R</i>_{int}	0,0283	0,0454
<i>R</i> (<i>F</i>)	0,0487	0,0897
<i>R</i>_w (<i>F</i>²)	0,1872	0,2901
Goodness of fit, <i>S</i>	1,045	1,123
Tretiranje atoma H	fiksirani	fiksirani
Broj parametara	144	144
Broj ograničenja	88	82
Δρ_{max}, Δρ_{min} / e Å⁻³	0,592; -0,495	0,644; -0,461

Tablica D3. Geometrijski parametri π -interakcija između radikal-aniona DDQ⁻ pri različitim temperaturama (80–400 K) u spoja DDQ·1.

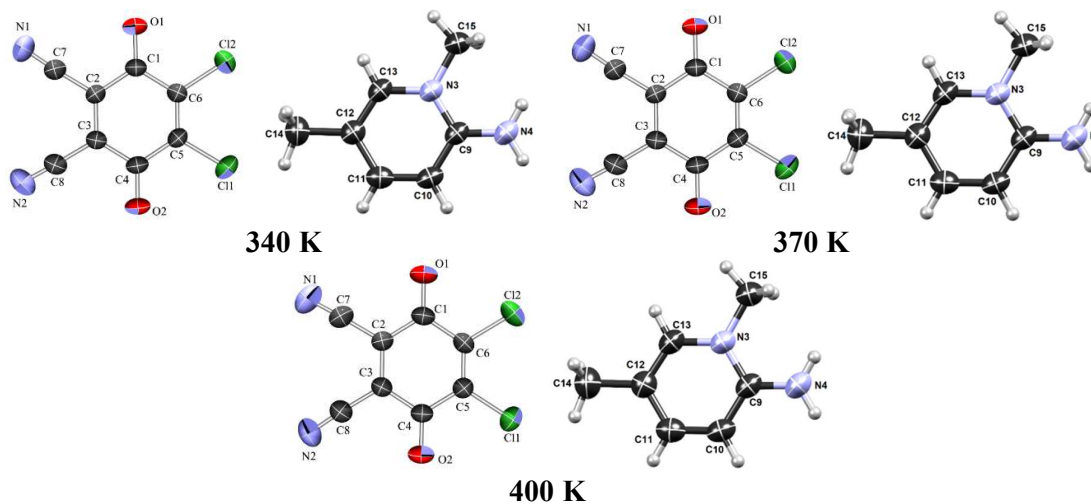
$\pi\cdots\pi$	Udaljenost između središta prstena / Å	α	β	Udaljenost između ravnina prstena / Å	Posmak / Å	Simetrijski operator
C1→C6 \cdots C1→C6						
80K	3,6360(16)	0,00(13)	36,8	2,9121(11)	2,177	-x, -y, 1-z
	4,0928(16)	0,00(13)	33,0	3,4322(11)	2,230	1-x, 1-y, 1-z
100K	3,6337(18)	0,00(15)	36,6	2,9162(13)	2,168	-x, 1-y, 1-z
	4,0992(18)	0,00(15)	33,0	3,4375(13)	2,233	1-x, 1-y, 1-z
120K	3,6443(15)	0,00(12)	36,5	2,9277(10)	2,170	-x, 1-y, 1-z
	4,0994(15)	0,00(12)	33,0	3,4394(10)	2,231	1-x, 1-y, 1-z
150K	3,667(3)	0,0(2)	36,4	2,952(2)	2,175	-x, 1-y, 1-z
	4,093(3)	0,0(2)	33,0	3,433(2)	2,229	1-x, 1-y, 1-z
180K	3,680(3)	0,0(3)	36,2	2,969(2)	2,174	-x, 1-y, 1-z
	4,093(3)	0,0(3)	32,9	3,436(2)	2,224	1-x, 1-y, 1-z
210K	3,886(3)	0,0	34,3	3,2099	2,190	-x, -y, 1-z
240K	3,903(2)	0,0	34,2	3,2274	2,195	-x, -y, 1-z
270K	3,9045(15)	0,0	34,1	3,2337	2,188	-x, -y, 1-z
293K	3,9137(13)	0,0	33,9	3,2466	2,185	-x, -y, 1-z
310K	3,9178(9)	0,0	33,9	3,2523	2,184	-x, -y, 1-z
340K	3,9275(9)	0,0	33,7	3,2661	2,181	-x, -y, 1-z
370K	3,9399(8)	0,0	33,6	3,2797	2,183	-x, -y, 1-z
400K	3,9525(9)	0,0	33,6	3,2938	2,185	-x, -y, 1-z
N3→C13 \cdots N3→C13						
80K	3,6412(16)	0,00(13)	29,3	3,1768(11)	1,779	-x, 1-y, 1-z
	3,6921(16)	0,00(13)	31,0	3,1654(11)	1,900	1-x, 1-y, 1-z
100K	3,6398(17)	0,00(14)	29,1	3,1798(12)	1,771	-x, 1-y, 1-z
	3,7002(17)	0,00(14)	31,0	3,1714(12)	1,906	1-x, 1-y, 1-z
120K	3,6513(15)	0,00(12)	29,2	3,1868(10)	1,782	-x, 1-y, 1-z
	3,7028(15)	0,00(12)	30,9	3,1783(10)	1,900	1-x, 1-y, 1-z
150K	3,659(3)	0,0(2)	29,3	3,191(2)	1,790	-x, 1-y, 1-z
	3,713(3)	0,0(2)	30,7	3,193(2)	1,895	1-x, 1-y, 1-z
180K	3,672(3)	0,0(3)	29,1	3,207(2)	1,788	-x, 1-y, 1-z
	3,718(3)	0,0(3)	30,7	3,196(2)	1,900	1-x, 1-y, 1-z
210K	3,703(2)	0,0	29,9	3,2099	1,846	-x, 1-y, 1-z
240K	3,7171(19)	0,0	29,8	1,6137	1,845	-x, 1-y, 1-z
270K	3,7200(14)	0,0	29,6	1,6168	1,839	-x, 1-y, 1-z
293K	3,7296(12)	0,0	29,5	3,2467	1,836	-x, 1-y, 1-z
310K	3,7357(8)	0,0	29,5	3,2523	1,838	-x, 1-y, 1-z
340K	3,7467(8)	0,0	29,3	3,2661	1,836	-x, 1-y, 1-z
370K	3,7596(7)	0,0	29,3	3,2797	1,838	-x, 1-y, 1-z
400K	3,7731(8)	0,0	29,2	3,2938	1,840	-x, 1-y, 1-z

Tablica D4. Geometrijski parametri π -interakcija između radikal-aniona DDQ⁻ pri visokom tlaku (0–4,67 GPa) u spoja **DDQ·1**.

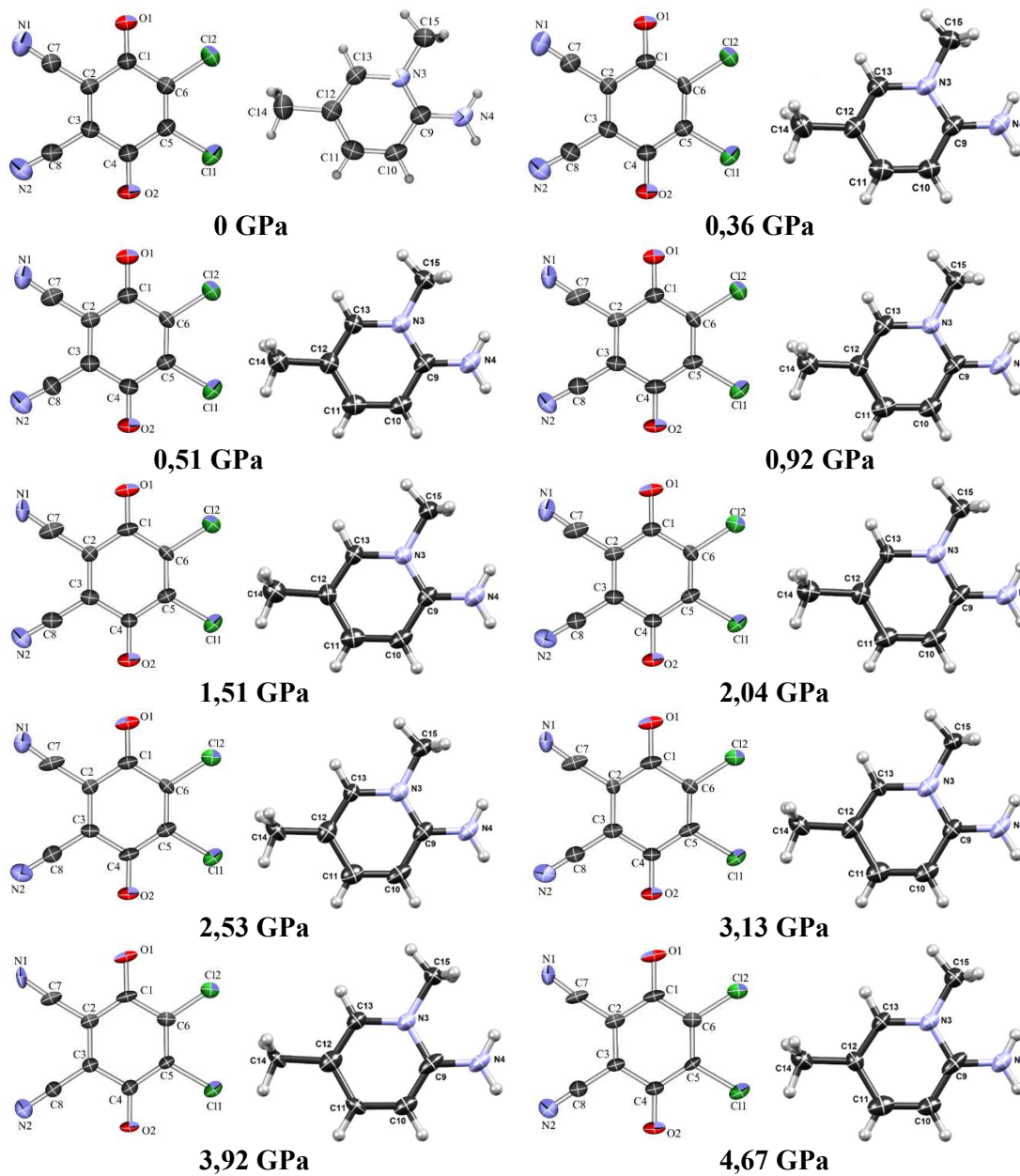
$\pi \cdots \pi$	Udaljenost između središta prstena / Å	α	β	Udaljenost između ravnina prstena / Å	Posmak / Å	Simetrijski operator
C1→C6 \cdots C1→C6						
atmosferski tlak	3,9149(14)	0,0	34,0	3,2472	2,187	$-x, -1/2+y, 1-z$
0,36 GPa	3,859(2)	0,0	34,2	3,1908	2,171	$-x, -1/2+y, 1-z$
0,51 GPa	3,8379(15)	0,0	34,3	3,1696	2,164	$-x, -1/2+y, 1-z$
0,92 GPa	3,7801(18)	0,0	34,7	3,1082	2,151	$-x, -1/2+y, 1-z$
1,51 GPa	3,7258(17)	0,0	35,1	3,0495	2,140	$-x, -1/2+y, 1-z$
2,04 GPa	3,694(2)	0,0	35,4	3,0108	2,140	$-x, -1/2+y, 1-z$
2,53 GPa	3,671(2)	0,0	35,8	2,9790	2,145	$-x, -1/2+y, 1-z$
3,13 GPa	3,643(2)	0,0	36,0	2,9487	2,139	$-x, -1/2+y, 1-z$
3,92 GPa	3,619(2)	0,0	36,4	2,9133	2,146	$-x, -1/2+y, 1-z$
4,67 GPa	3,577(4)	0,0	36,4	2,8777	2,125	$-x, -1/2+y, 1-z$
N3→C13 \cdots N3→C13						
atmosferski tlak	3,7277(14)	0,0	29,4	3,2472	1,831	$1-x, -1/2+y, 1-z$
0,36 GPa	3,6833(17)	0,0	30,0	3,1908	1,840	$1-x, -1/2+y, 1-z$
0,51 GPa	3,6679(12)	0,0	30,2	3,1696	1,846	$1-x, -1/2+y, 1-z$
0,92 GPa	3,6213(17)	0,0	30,9	3,1082	1,858	$1-x, -1/2+y, 1-z$
1,51 GPa	3,5828(17)	0,0	31,7	3,0495	1,880	$1-x, -1/2+y, 1-z$
2,04 GPa	3,5706(18)	0,0	32,5	3,0108	1,919	$1-x, -1/2+y, 1-z$
2,53 GPa	3,566(2)	0,0	33,3	2,9790	1,960	$1-x, -1/2+y, 1-z$
3,13 GPa	3,557(2)	0,0	34,0	2,9487	1,989	$1-x, -1/2+y, 1-z$
3,92 GPa	3,5378(19)	0,0	34,6	2,9133	2,007	$1-x, -1/2+y, 1-z$
4,67 GPa	3,512(3)	0,0	35,0	2,8777	2,014	$1-x, -1/2+y, 1-z$



Slika D1. Prikaz elipsoida pomaka radikal-aniona $\text{DDQ}^{\bullet-}$ (lijevo) i kationa **1** (desno) u spoju $\text{DDQ}\cdot\mathbf{1}$ (vjerojatnost nalaženja 50%) pri različitim temperaturama (80–310 K). Atomi vodika prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.



Slika D2. Prikaz elipsoida pomaka radikal-aniona $\text{DDQ}^{\cdot-}$ (lijevo) i kationa **1** (desno) u spoju $\text{DDQ}\cdot\mathbf{1}$ (vjerojatnost nalaženja 50%) pri različitim temperaturama (340–400 K). Atomi vodika prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.



Slika D3. Prikaz elipsoida pomaka radikal-aniona DDQ⁻ (lijevo) i kationa 1 (desno) u spoju DDQ·1 (vjerojatnost nalaženja 50%) pri različitim tlakovima (0–4,67 GPa). Atomi vodika prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.

Tablica D5. Kristalografski podaci za spoj $\text{TCNQ}_5 \cdot 2_2 \cdot \text{MeCN}$ koji je sniman pri različitim temperaturama (80–400 K).

	80 K	120 K	150 K	180 K
Empirijska formula	$\text{C}_{78}\text{H}_{59}\text{N}_{25}$	$\text{C}_{78}\text{H}_{59}\text{N}_{25}$	$\text{C}_{78}\text{H}_{59}\text{N}_{25}$	$\text{C}_{78}\text{H}_{59}\text{N}_{25}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	1346,50	1346,50	1346,50	1346,50
Boja kristala	crna	crna	crna	crna
Dimenzija kristala / mm	0,40 x 0,33 x 0,12	0,40 x 0,33 x 0,12	0,40 x 0,33 x 0,12	0,40 x 0,33 x 0,12
Prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Kristalni sustav	triklinski	triklinski	triklinski	triklinski
$a / \text{Å}$	7,7728(2)	7,78500(10)	7,78950(10)	7,7950(2)
$b / \text{Å}$	13,3450(3)	13,3609(2)	13,3722(2)	13,3859(3)
$c / \text{Å}$	16,4671(3)	16,5158(2)	16,5492(2)	16,5735(4)
$\alpha / ^\circ$	80,922(2)	80,9030(10)	80,8300(10)	80,822(2)
$\beta / ^\circ$	81,355(2)	81,4360(10)	81,4760(10)	81,557(2)
$\gamma / ^\circ$	83,978(2)	83,9810(10)	83,9820(10)	83,975(2)
$V / \text{Å}^3$	1661,76	1671,54	1677,15(4)	1682,79
Z	2	2	2	2
$D_{\text{račun}} / \text{g cm}^{-3}$	2,691	2,675	2,666	2,657
$\lambda / \text{Å}$	1,54184	1,54184	1,54184	1,54184
μ / mm^{-1}	1,369	1,361	1,357	1,352
Raspon kuteva $\theta / ^\circ$	3,365 – 79,771	3,362 – 79,905	3,359 – 79,64	3,356 – 80,268
Difraktometar	Synergy S	Synergy S	Synergy S	Synergy S
Raspon h, k, l	$-9 < h < 9;$ $-16 < k < 17;$ $-20 < l < 20$	$-9 < h < 9;$ $-16 < k < 16;$ $-20 < l < 20$	$-9 < h < 9;$ $-17 < k < 17;$ $-20 < l < 20$	$-9 < h < 9;$ $-16 < k < 17;$ $-20 < l < 21$
Broj izmjerenih refleksa	24664	25350	25386	25920
Broj neovisnih refleksa	9897	9984	9989	10015
Broj opaženih refleksa, $I \geq 2\sigma$	9144	9051	9183	9386
Apsorpcijska korekcija	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0,58303; 1,0000	0,57986; 1,0000	0,60727; 1,0000	0,10635; 1,0000
R_{int}	0,0743	0,0608	0,058	0,0348
$R (F)$	0,0603	0,0555	0,0497	0,0387
$R_w (F^2)$	0,1721	0,1632	0,1415	0,1096
Goodness of fit, S	1,089	1,112	1,089	1,069
Tretiranje atoma H	fiksirani	fiksirani	fiksirani	fiksirani
Broj parametara	933	933	933	933
Broj ograničenja	3	3	3	3
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	0,324; -0,343	0,256; -0,279	0,228; -0,26	0,207; -0,231

Tablica D5. Nastavak.

	210 K	240 K	270 K	293 K
Molekulska formula	C ₇₈ H ₅₉ N ₂₅	C ₇₈ H ₅₉ N ₂₅	C ₇₈ H ₅₉ N ₂₅	C ₇₈ H ₅₉ N ₂₅
Mr/g mol⁻¹	1346,50	1346,50	1346,50	1346,50
Boja kristala	crna	crna	crna	crna
Dimenzija kristala / mm	0,40 x 0,33 x 0,12	0,40 x 0,33 x 0,12	0,40 x 0,33 x 0,12	0,40 x 0,33 x 0,12
Prostorna grupa	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Kristalni sustav	triklinski	triklinski	triklinski	triklinski
a / Å	7,7979(2)	7,8003(2)	7,8024(1)	7,80580(10)
b / Å	13,3993(3)	13,4171(3)	13,4309(2)	13,4467(2)
c / Å	16,6152(3)	16,6651(4)	16,7120(3)	16,7573(2)
α / °	80,793(2)	80,787(2)	80,777(1)	80,7590(10)
β / °	81,628(2)	81,667(2)	81,783(1)	81,8460(10)
γ / °	83,970(2)	83,970(2)	83,985(1)	83,9830(10)
V / Å³	1689,48(7)	1697,46	1704,9	1712,44(4)
Z	2	2	2	2
D_{račun} / g cm⁻³	2,647	1,416	2,623	2,611
λ(CuKα) / Å	1,54184	1,54184	1,54184	1,54184
μ / mm⁻¹	1,347	0,703	1,334	1,329
Raspon kuteva θ / °	3,353 – 79,892	3,349 – 79,879	3,345 – 79,782	3,342 – 79,747
Difraktometar	Synergy S	Synergy S	Synergy S	Synergy S
Raspon h, k, l	-9 < h < 9; -16 < k < 17; -20 < l < 21	-9 < h < 9; -17 < k < 17; -21 < l < 20	-9 < h < 9; -17 < k < 17; -21 < l < 21	-8 < h < 9; -16 < k < 17; -21 < l < 21
Broj izmjerenih refleksa	28709	27104	26985	25165
Broj neovisnih refleksa	10056	10266	10485	9737
Broj opaženih refleksa, I ≥ 2σ	9051	9359	9436	8810
Apsorpcijska korekcija	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
T_{mins}, T_{max}	0,51277; 1,0000	0,12462; 1,0000	0,12872; 1,0000	0,13827; 1,0000
R_{int}	0,0561	0,0353	0,0326	0,0324
R (F)	0,0532	0,0413	0,0403	0,0404
R_w (F²)	0,1515	0,1192	0,1148	0,116
Goodness of fit, S	1,07	1,09	1,076	1,068
Tretiranje atoma H	fiksirani	fiksirani	fiksirani	fiksirani
Broj parametara	933	933	933	933
Broj ograničenja	3	3	3	3
Δρ_{max}, Δρ_{min} / e Å⁻³	0,193; -0,294	0,212; -0,225	0,232; -0,215	0,197; -0,22

Tablica D5. Nastavak.

	310 K	340 K	370 K	400 K
Molekulska formula	C ₇₈ H ₅₉ N ₂₅	C ₇₈ H ₅₉ N ₂₅	C ₇₈ H ₅₉ N ₂₅	C ₇₈ H ₅₉ N ₂₅
Mr/g mol⁻¹	1346,50	1346,50	1346,50	1346,50
Boja kristala	crna	crna	crna	crna
Dimenzija kristala / mm	0,40 x 0,33 x 0,12	0,40 x 0,33 x 0,12	0,40 x 0,33 x 0,12	0,40 x 0,33 x 0,12
Prostorna grupa	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Kristalni sustav	triklinski	triklinski	triklinski	triklinski
<i>a</i> / Å	7,80600(10)	7,80800(10)	7,8092(2)	7,8100(3)
<i>b</i> / Å	13,4603(3)	13,4734(3)	13,4941(3)	13,5163(5)
<i>c</i> / Å	16,7842(4)	16,8400(4)	16,9027(4)	16,9493(6)
α / °	80,764(2)	80,778(2)	80,754(2)	80,779(3)
β / °	81,900(2)	82,040(2)	82,150(2)	82,322(3)
γ / °	83,956(2)	84,026(2)	84,042(2)	84,078(3)
<i>V</i> / Å³	1717,13(6)	1725,74(6)	1735,45(7)	1744,13(11)
<i>Z</i>	2	2	2	2
<i>D</i>_{račun} / g cm⁻³	2,604	2,591	2,577	2,564
λ(CuKα) / Å	1,54184	1,54184	1,54184	1,54184
μ / mm⁻¹	1,325	1,318	1,311	1,304
Raspon kuteva θ / °	3,338 – 79,679	3,335 – 79,672	3,33 – 79,717	3,324 – 80,258
Difraktometar	Synergy S	Synergy S	Synergy S	Synergy S
Raspon <i>h, k, l</i>	-7 < <i>h</i> < 9; -16 < <i>k</i> < 15; -20 < <i>l</i> < 16	-8 < <i>h</i> < 9; -16 < <i>k</i> < 17; -21 < <i>l</i> < 21	-9 < <i>h</i> < 9; -16 < <i>k</i> < 17; -21 < <i>l</i> < 21	-9 < <i>h</i> < 9; -16 < <i>k</i> < 17; -21 < <i>l</i> < 21
Broj izmjerenih refleksa	9756	24867	25991	24094
Broj neovisnih refleksa	5641	9706	9920	9850
Broj opaženih refleksa, <i>I</i> ≥ 2σ	4951	8259	8170	7092
Apsorpcijska korekcija	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
<i>T</i>_{min}, <i>T</i>_{max}	0,21208; 1,0000	0,02805; 1,0000	0,05756; 1,0000	0,55495; 1,0000
<i>R</i>_{int}	0,0327	0,0363	0,0403	0,0885
<i>R</i> (<i>F</i>)	0,043	0,0432	0,046	0,066
<i>R</i>_w (<i>F</i>²)	0,1202	0,125	0,1352	0,1982
Goodness of fit, <i>S</i>	1,022	1,059	1,065	1,006
Tretiranje atoma H	fiksirani	fiksirani	fiksirani	fiksirani
Broj parametara	933	933	933	933
Broj ograničenja	3	3	3	3
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ / e Å⁻³	0,158; -0,268	0,176; -0,213	0,142; -0,208	0,182; -0,218

Tablica D6. Kristalografski podaci za spoj TCNQ₂·3 koji je sniman pri različitim temperaturama (80–400 K).

	80 K	120 K	150 K	180 K
Molekulska formula	C ₃₆ N ₁₀ H ₂₀	C ₃₆ N ₁₀ H ₂₀	C ₃₆ N ₁₀ H ₂₀	C ₃₆ N ₁₀ H ₂₀
Mr/g mol⁻¹	592,56	592,56	592,56	592,56
Boja kristala	crna	crna	crna	crna
Dimenzija kristala / mm	0,40 x 0,31 x 0,24	0,40 x 0,31 x 0,24	0,40 x 0,31 x 0,24	0,40 x 0,31 x 0,24
Prostorna grupa	<i>Cm</i>	<i>Cm</i>	<i>Cm</i>	<i>Cm</i>
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	monoklinski	monoklinski
<i>a</i> / Å	7,7158(2)	7,7191(2)	7,72006(19)	7,72390(19)
<i>b</i> / Å	18,8516(6)	18,8930(6)	18,9436(5)	18,9840(5)
<i>c</i> / Å	13,1357(4)	13,1430(3)	13,1526(3)	13,1662(3)
α / °	90	90	90	90
β / °	91,719(3)	91,727(2)	91,726(2)	91,778(2)
γ / °	90	90	90	90
<i>V</i> / Å³	1909,8	1915,86	1922,64	1929,64
<i>Z</i>	2	2	2	2
D_{račun} / g cm⁻³	1,365	1,354	1,352	1,355
λ(CuKα) / Å	1,54184	1,54184	1,54184	1,54184
μ / mm⁻¹	0,698	0,678	0,68	0,695
Raspon kuteva θ / °	3,366 – 79,905	3,364 – 79,549	3,362 – 79,784	3,358 – 79,912
Difraktometar	Synergy S	Synergy S	Synergy S	Synergy S
Raspon <i>h, k, l</i>	-9 < <i>h</i> < 9; -23 < <i>k</i> < 21; -15 < <i>l</i> < 16	-9 < <i>h</i> < 9; -24 < <i>k</i> < 22; -15 < <i>l</i> < 16	-9 < <i>h</i> < 9; -24 < <i>k</i> < 22; -15 < <i>l</i> < 16	-9 < <i>h</i> < 9; -23 < <i>k</i> < 19; -16 < <i>l</i> < 16
Broj izmjerenih refleksa	8008	8286	8208	7639
Broj neovisnih refleksa	3323	3340	3253	3171
Broj opaženih refleksa, <i>I</i> ≥ 2σ	3222	3255	3153	3057
Apsorpcijska korekcija	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
<i>T</i>_{min}, <i>T</i>_{max}	0,20873; 1,0000	0,05873; 1,0000	0,11251; 1,0000	0,11781; 1,0000
<i>R</i>_{int}	0,0534	0,0423	0,0368	0,0327
<i>R</i> (<i>F</i>)	0,0649	0,0569	0,0517	0,0525
<i>R</i>_w (<i>F</i>²)	0,1803	0,1603	0,1473	0,1493
Goodness of fit, <i>S</i>	1,044	1,052	1,044	1,045
Tretiranje atoma H	fiksirani	fiksirani	fiksirani	fiksirani
Broj parametara	301	301	301	301
Broj ograničenja	2	2	2	2
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ / e Å⁻³	0,45; -0,3	0,448; -0,29	0,437; -0,224	0,436; -0,219

Tablica D6. Nastavak.

	210 K	240 K	270 K	293 K
Molekulska formula	C ₃₆ N ₁₀ H ₂₀	C ₃₆ N ₁₀ H ₂₀	C ₃₆ N ₁₀ H ₂₀	C ₃₆ N ₁₀ H ₂₀
Mr/g mol⁻¹	592,56	592,56	592,56	592,56
Boja kristala	crna	crna	crna	crna
Dimenzija kristala / mm	0,40 x 0,31 x 0,24	0,40 x 0,31 x 0,24	0,40 x 0,31 x 0,24	0,40 x 0,31 x 0,24
Prostorna grupa	<i>Cm</i>	<i>Cm</i>	<i>Cm</i>	<i>Cm</i>
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	monoklinski	monoklinski
<i>a</i> / Å	7,72673(18)	7,7299(2)	7,73108(18)	7,73277(16)
<i>b</i> / Å	19,0344(5)	19,0855(5)	19,1511(5)	19,1828(5)
<i>c</i> / Å	13,1768(3)	13,1875(3)	13,1985(3)	13,2039(3)
α / °	90	90	90	90
β / °	91,790(2)	91,801(2)	91,816(2)	91,8138(18)
γ / °	90	90	90	90
<i>V</i> / Å³	1937,01	1944,58	1953,17	1957,64
<i>Z</i>	2	2	2	2
<i>D</i>_{račun} / g cm⁻³	1,347	1,340	1,334	1,336
λ(CuKα) / Å	1,54184	1,54184	1,54184	1,54184
μ / mm⁻¹	0,688	0,685	0,678	0,689
Raspon kuteva θ / °	3,356 – 79,55	3,353 – 79,767	3,35 – 79,949	3,349 – 79,632
Difraktometar	Synergy S	Synergy S	Synergy S	Synergy S
Raspon <i>h, k, l</i>	-9 < <i>h</i> < 9; -24 < <i>k</i> < 18; -16 < <i>l</i> < 16	-9 < <i>h</i> < 9; -24 < <i>k</i> < 23; -15 < <i>l</i> < 16	-9 < <i>h</i> < 9; -24 < <i>k</i> < 24; -15 < <i>l</i> < 16	-9 < <i>h</i> < 9; -24 < <i>k</i> < 23; -16 < <i>l</i> < 16
Broj izmjerenih refleksa	7582	7778	7930	8307
Broj neovisnih refleksa	3202	3152	3318	3217
Broj opaženih refleksa, $I \geq 2\sigma$	3034	3014	3176	3054
Apsorpcijska korekcija	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
<i>T</i>_{min}, <i>T</i>_{max}	0,15701; 1,0000	0,08687; 1,0000	0,12832; 1,0000	0,13432; 1,0000
<i>R</i>_{int}	0,0358	0,0278	0,0257	0,0271
<i>R</i> (<i>F</i>)	0,0519	0,0518	0,05	0,0497
<i>R</i>_w (<i>F</i>²)	0,1488	0,1478	0,1451	0,1444
Goodness of fit, <i>S</i>	1,05	1,065	1,057	1,063
Tretiranje atoma H	fiksirani	fiksirani	fiksirani	fiksirani
Broj parametara	301	301	301	301
Broj ograničenja	2	2	2	2
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ / e Å⁻³	0,419; -0,218	0,395; -0,206	0,365; -0,231	0,345; -0,186

Tablica D6. Nastavak.

	310 K	340 K	370 K	400 K
Molekulska formula	C ₃₆ N ₁₀ H ₂₀	C ₃₆ N ₁₀ H ₂₀	C ₃₆ N ₁₀ H ₂₀	C ₃₆ N ₁₀ H ₂₀
<i>Mr</i>/g mol⁻¹	592,56	592,56	592,56	592,56
Boja kristala	crna	crna	crna	crna
Dimenzija kristala / mm	0,40 x 0,31 x 0,24	0,40 x 0,31 x 0,24	0,40 x 0,31 x 0,24	0,40 x 0,31 x 0,24
Prostorna grupa	<i>Cm</i>	<i>Cm</i>	<i>Cm</i>	<i>Cm</i>
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	monoklinski	monoklinski
<i>a</i> / Å	7,7334(2)	7,73642(16)	7,7403(2)	7,7463(2)
<i>b</i> / Å	19,2179(5)	19,2858(5)	19,3466(6)	19,4203(7)
<i>c</i> / Å	13,2091(3)	13,2220(3)	13,2312(3)	13,2389(3)
α / °	90	90	90	90
β / °	91,818(2)	91,8685(18)	91,918(2)	91,931(2)
γ / °	90	90	90	90
<i>V</i> / Å³	1962,14	1971,71	1980,24	1990,47
<i>Z</i>	2	2	2	2
<i>D</i>_{račun} / g cm⁻³	1,315	0,29	1,43	1,293
λ(CuKα) / Å	1,54184	1,54184	1,54184	1,54184
μ / mm⁻¹	0,666	0,149	0,735	0,666
Raspon kuteva Θ / °	3,348 – 79,42	3,344 – 79,455	3,342 – 79,789	3,34 – 79,212
Difraktometar	Synergy S	Synergy S	Synergy S	Synergy S
Raspon <i>h, k, l</i>	-9 < <i>h</i> < 9; -24 < <i>k</i> < 23; -16 < <i>l</i> < 16	-9 < <i>h</i> < 9; -24 < <i>k</i> < 23; -16 < <i>l</i> < 15	-9 < <i>h</i> < 9; -24 < <i>k</i> < 18; -15 < <i>l</i> < 16	-9 < <i>h</i> < 9; -24 < <i>k</i> < 18; -16 < <i>l</i> < 13
Broj izmjerenih refleksa	8191	8162	8168	7925
Broj neovisnih refleksa	3280	3083	3243	3097
Broj opaženih refleksa, $I \geq 2\sigma$	3079	2832	2843	2638
Apsorpcijska korekcija	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
<i>T</i>_{min}, <i>T</i>_{max}	0,06360; 1,0000	0,20771; 1,0000	0,02857; 1,0000	0,06456; 1,0000
<i>R</i>_{int}	0,0252	0,0299	0,0306	0,0354
<i>R</i> (<i>F</i>)	0,0496	0,0641	0,0848	0,1166
<i>R</i>_w (<i>F</i>²)	0,147	0,184	0,2357	0,3206
<i>Goodness of fit, S</i>	1,085	1,079	1,069	1,466
Tretiranje atoma H	fiksirani	fiksirani	fiksirani	fiksirani
Broj parametara	301	301	301	301
Broj ograničenja	2	2	2	2
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ / e Å⁻³	0,34; -0,193	0,474; -0,186	0,62; -0,23	0,797; -0,322

Tablica D7. Geometrijski parametri π -interakcija između radikal-aniona TCNQ⁻ u spojevima TCNQ₅·2₂·MeCN i TCNQ₄·3·MeCN čije su strukture riješene iz podataka prikupljenih na sinkrotronu pri 100 K.

$\pi \cdots \pi$	Udaljenost između središta prstena / Å	α	β	Udaljenost između ravnina prstena/ Å	Posmak/ Å	Simetrijski operator
TCNQ₅·2₂·MeCN						
C3A→C11A···C3B→C11B	3,2453(4)	2,86(3)	17,0	3,1387(3)	0,951	x, y, z
C3A→C11A···C3E→C11E	4,0352(4)	3,75(3)	33,0	3,2398(3)	2,201	$x, 1+y, z$
C3B→C11B···C3C→C11C	4,8585(4)	0,95(3)	46,8	3,3689(3)	3,540	$x, 1+y, z$
C3C→C11C···C3D→C11D	3,2782(4)	1,89(3)	13,5	3,1709(3)	0,764	x, y, z
C3D→C11D···C3E→C11E	5,2810(4)	3,20(3)	52,8	3,1625(3)	4,209	$-1+x, y, 1+z$
C3D→C11D···C3E→C11E	4,8470(4)	3,20(3)	47,9	3,2602(3)	3,594	x, y, z
TCNQ₄·3·MeCN						
C3A→C11A···C3C→C11C	3,7441(2)	0,45(2)	28,3	3,2828(2)	1,775	$x, y, 1+z$
C3C→C11C···C3B→C11B	3,7433(3)	0,77(2)	32,7	3,1618(2)	2,022	$x, y, -1+z$
C3B→C11B···C3D→C11D	3,7713(3)	0,68(2)	32,5	3,1863(2)	2,028	$1-x, 2-y,$ $1-z$
C3A→C11A···C3D→C11D	3,8019(2)	1,58(2)	31,5	3,2072(2)	1,989	$1-x, 1-y,$ $1-z$

Tablica D8. Geometrijski parametri π -interakcija između radikal-aniona TCNQ⁻ pri različitim temperaturama (80–400 K) u spoju TCNQ₅·2₂·MeCN.

$\pi \cdots \pi$	Udaljenost između središta prstena / Å	α	β	Udaljenost između ravnina prstena / Å	Posmak / Å	Simetrijski operator
TCNQ						
80K						
C3A→C11A···C3B→C11B	3,2652(18)	1,93(15)	14,8	3,16605	0,8341	1+x,-1+y,z
C3B→C11B···C3A→C11A	3,2652(18)	1,93(15)	13,5	3,16605	0,7622	-1+x,1+y,z
C3A→C11A···C3E→C11E	4,8315(18)	3,19(15)	48,2	3,23305	3,6018	1+x,-1+y,z
C3E→C11E···C3A→C11A	5,2458(19)	3,19(15)	53,3	3,1567	4,2059	-1+x,1+y,z
C3E→C11E···C3A→C11A	4,8315(18)	3,19(15)	47,8	3,23305	3,5792	x,1+y,z
C3B→C11B···C3C→C11C	4,8356(19)	0,88(15)	46,1	3,3312	3,4823	-1+x,1+y,z
C3C→C11C···C3B→C11B	4,8356(19)	0,88(15)	46,8	3,33125	3,525	1+x,-1+y,z
C3C→C11C···C3D→C11D	3,2292(18)	2,95(15)	14,8	3,10235	0,8249	x,y,z
C3D→C11D···C3C→C11C	3,2293(18)	2,95(15)	17,3	3,1024	0,9604	x,y,z
C3D→C11D···C3E→C11E	4,0181(18)	3,86(15)	32,9	3,29985	2,2171	x, -1+y,1+z
C3E→C11E···C3D→C11D	4,0182(18)	3,86(15)	36,6	3,2999	2,3957	x,1+y, -1+z
120 K						
C3A→C11A···C3B→C11B	3,2694(18)	1,88(14)	14,7	3,17095	0,8296	-1+x,y,z
C3B→C11B···C3A→C11A	3,2693(18)	1,88(14)	13,5	3,17095	0,7632	1+x,y,z
C3A→C11A···C3E→C11E	5,2797(18)	3,16(14)	52,9	3,1724	4,211	-2+x,y,z
C3A→C11A···C3E→C11E	4,8304(18)	3,16(14)	47,7	3,2479	3,5727	-1+x,y,z
C3E→C11E···C3A→C11A	4,8305(18)	3,16(14)	47,6	3,2582	3,5671	1+x,y,z
C3E→C11E···C3A→C11A	5,2797(18)	3,16(14)	53,3	3,1724	4,2331	2+x,y,z
C3B→C11B···C3C→C11C	4,8432(18)	0,90(15)	46,0	3,3662	3,4839	x,y, -1+z
C3C→C11C···C3B→C11B	4,8432(18)	0,90(15)	46,6	3,3259	3,5189	x,y,1+z
C3C→C11C···C3D→C11D	3,2358(18)	2,82(14)	14,6	3,1307	0,8156	x,y,z
C3D→C11D···C3C→C11C	3,2359(18)	2,82(14)	16,9	3,11335	0,9407	x,y,z
C3D→C11D···C3E→C11E	4,0290(18)	3,68(14)	33,1	3,375	2,2002	x,y,z
C3E→C11E···C3D→C11D	4,0291(18)	3,68(14)	36,6	3,3052	2,4022	x,y,z
150 K						
C3A→C11A···C3B→C11B	3,2734(15)	1,83(12)	14,5	3,1766	0,8196	1+x,y,z
C3B→C11B···C3A→C11A	3,2734(15)	1,83(12)	13,4	3,1766	0,7586	-1+x,y,z
C3A→C11A···C3E→C11E	4,8285(16)	3,21(12)	47,5	3,26665	3,5599	1+x,y,z
C3A→C11A···C3E→C11E	5,2959(17)	3,21(12)	53,0	3,1747	4,2295	2+x,y,z
C3E→C11E···C3A→C11A	5,2959(17)	3,21(12)	53,3	3,17465	4,2461	-2+x,y,z
C3E→C11E···C3A→C11A	4,8285(16)	3,21(12)	47,4	3,2666	3,5542	-1+x,y,z
C3B→C11B···C3C→C11C	4,8501(16)	0,79(13)	46,0	3,3519	3,4889	x,y,1+z
C3C→C11C···C3B→C11B	4,8501(16)	0,79(13)	46,5	3,35185	3,5181	x,y, -1+z
C3C→C11C···C3D→C11D	3,2404(15)	2,78(12)	14,5	3,11905	0,8113	x,y,z
C3D→C11D···C3C→C11C	3,2403(15)	2,78(12)	16,8	3,119	0,9365	x,y,z
C3D→C11D···C3E→C11E	4,0340(15)	3,67(12)	33,0	3,31385	2,1971	x,y,z
C3E→C11E···C3D→C11D	4,0339(15)	3,67(12)	36,5	3,3138	2,3994	x,y,z

Tablica D8. Nastavak.

$\pi \cdots \pi$	Udaljenost između središta prstena / Å	α	β	Udaljenost između ravnina prstena / Å	Posmak / Å	Simetrijski operator
TCNQ						
180 K						
C3A→C11A···C3B→C11B	3,2768(13)	1,81(10)	14,5	3,18125	0,8204	$-1+x,y,z$
C3B→C11B···C3A→C11A	3,2767(13)	1,81(10)	13,2	3,1812	0,7482	$1+x,y,z$
C3A→C11A···C3E→C11E	4,8225(13)	3,28(10)	47,2	3,2766	3,5384	$-1+x,y,z$
C3A→C11A···C3E→C11E	5,3168(13)	3,28(10)	53,1	3,17955	4,2518	$-2+x,y,z$
C3E→C11E···C3A→C11A	4,8226(13)	3,28(10)	47,2	3,2766	3,5384	$1+x,y,z$
C3E→C11E···C3A→C11A	5,3168(13)	3,28(10)	53,4	3,1796	4,2684	$2+x,y,z$
C3B→C11B···C3C→C11C	4,8538(13)	0,93(11)	46,1	3,3491	3,4974	$x,y,-1+z$
C3C→C11C···C3B→C11B	4,8539(13)	0,93(11)	46,7	3,34915	3,5325	$x,y,1+z$
C3C→C11C···C3D→C11D	3,2436(13)	2,95(11)	14,3	3,12515	0,8012	x,y,z
C3D→C11D···C3C→C11C	3,2436(13)	2,95(11)	16,7	3,12515	0,9321	x,y,z
C3D→C11D···C3E→C11E	4,0432(13)	3,61(10)	33,1	3,31925	2,208	x,y,z
C3E→C11E···C3D→C11D	4,0431(13)	3,61(10)	36,5	3,31915	2,4049	x,y,z
210 K						
C3A→C11A···C3B→C11B	3,2824(16)	1,77(13)	14,3	3,18795	0,8107	$1+x,y,z$
C3B→C11B···C3A→C11A	3,2824(16)	1,77(13)	13,2	3,1879	0,7495	$-1+x,y,z$
C3A→C11A···C3E→C11E	4,8210(17)	3,25(13)	46,9	3,29065	3,5201	$1+x,y,z$
C3A→C11A···C3E→C11E	5,3363(17)	3,25(13)	53,3	3,1888	4,2785	$2+x,y,z$
C3E→C11E···C3A→C11A	5,3363(17)	3,25(13)	53,4	3,1888	4,2841	$-2+x,y,z$
C3E→C11E···C3A→C11A	4,8210(17)	3,25(13)	47,0	3,29065	3,5258	$-1+x,y,z$
C3B→C11B···C3C→C11C	4,8625(16)	0,83(13)	46,0	3,3603	3,4978	$x,y,1+z$
C3C→C11C···C3B→C11B	4,8624(16)	0,83(13)	46,5	3,36035	3,5271	$x,y,-1+z$
C3C→C11C···C3D→C11D	3,2514(16)	2,89(13)	14,3	3,13355	0,8031	x,y,z
C3D→C11D···C3C→C11C	3,2514(16)	2,89(13)	16,6	3,1335	0,9289	x,y,z
C3D→C11D···C3E→C11E	4,0500(16)	3,52(13)	33,0	3,3286	2,2058	x,y,z
C3E→C11E···C3D→C11D	4,0500(16)	3,52(13)	36,4	3,3286	2,4033	x,y,z
240 K						
C3A→C11A···C3B→C11B	3,2904(14)	1,89(11)	14,3	3,1969	0,7927	$-1+x,y,z$
C3B→C11B···C3A→C11A	3,2905(14)	1,89(11)	13,0	3,197	0,7402	$1+x,y,z$
C3A→C11A···C3E→C11E	5,3576(14)	3,28(11)	53,2	3,20235	4,29	$-2+x,y,z$
C3A→C11A···C3E→C11E	4,8204(14)	3,28(11)	46,7	3,30505	3,5082	$-1+x,y,z$
C3E→C11E···C3A→C11A	4,8203(14)	3,28(11)	46,7	3,30495	3,5081	$1+x,y,z$
C3E→C11E···C3A→C11A	5,3574(14)	3,28(11)	53,4	3,20225	4,301	$2+x,y,z$
C3B→C11B···C3C→C11C	4,8700(14)	0,71(11)	46,1	3,36665	3,5091	$x,y,-1+z$
C3C→C11C···C3B→C11B	4,8700(14)	0,71(11)	46,4	3,3667	3,5267	$x,y,1-z$
C3C→C11C···C3D→C11D	3,2590(14)	2,76(11)	14,1	3,1438	0,7939	x,y,z
C3D→C11D···C3C→C11C	3,2590(14)	2,76(11)	16,3	3,1438	0,9147	x,y,z
C3D→C11D···C3E→C11E	4,0598(14)	3,47(11)	33,1	3,33625	2,2171	x,y,z
C3E→C11E···C3D→C11D	4,0600(14)	3,47(11)	36,3	3,3363	2,4036	x,y,z

Tablica D8. Nastavak.

$\pi \cdots \pi$	Udaljenost između središta prstena / Å	α	β	Udaljenost između ravnina prstena / Å	Posmak / Å	Simetrijski operator
TCNQ						
270 K						
C3A→C11A···C3B→C11B	3,2955(15)	1,84(12)	14,1	3,20465	0,8028	$1+x,y,z$
C3B→C11B···C3A→C11A	3,2955(15)	1,84(12)	12,9	3,20465	0,7357	$-1+x,y,z$
C3A→C11A···C3E→C11E	4,8166(14)	3,27(12)	46,3	3,32235	3,4822	$1+x,y,z$
C3A→C11A···C3E→C11E	5,3819(14)	3,27(12)	53,4	3,21215	4,3207	$2+x,y,z$
C3E→C11E···C3A→C11A	5,3819(14)	3,27(12)	53,3	3,2121	4,3151	$-2+x,y,z$
C3E→C11E···C3A→C11A	4,8166(14)	3,27(12)	46,5	3,32235	3,4938	$-1+x,y,z$
C3B→C11B···C3C→C11C	4,8784(15)	0,72(12)	46,1	3,3765	3,5151	$x,y,1+z$
C3C→C11C···C3B→C11B	4,8785(15)	0,72(12)	46,3	3,37645	3,527	$x,y,-1+z$
C3C→C11C···C3D→C11D	3,2679(15)	2,76(12)	14,0	3,1547	0,7906	x,y,z
C3D→C11D···C3C→C11C	3,2678(15)	2,76(12)	16,2	3,15465	0,9117	x,y,z
C3D→C11D···C3E→C11E	4,0702(14)	3,32(12)	33,1	3,34555	2,2227	x,y,z
C3E→C11E···C3D→C11D	4,0701(14)	3,32(12)	36,2	3,3455	2,4038	x,y,z
293 K						
C3A→C11A···C3B→C11B	3,3023(14)	1,65(11)	13,9	3,2134	0,7933	$-1+x,y,z$
C3B→C11B···C3A→C11A	3,3024(14)	1,65(11)	12,8	3,21345	0,7316	$1+x,y,z$
C3A→C11A···C3E→C11E	5,4027(14)	3,42(11)	53,5	3,21895	4,343	$-2+x,y,z$
C3A→C11A···C3E→C11E	4,8163(14)	3,42(11)	46,0	3,3403	3,4645	$-1+x,y,z$
C3E→C11E···C3A→C11A	4,8163(14)	3,42(11)	46,2	3,34025	3,4762	$1+x,y,z$
C3E→C11E···C3A→C11A	5,4026(14)	3,42(11)	53,4	3,2189	4,3373	$2+x,y,z$
C3B→C11B···C3C→C11C	4,8838(14)	0,81(11)	46,0	3,3838	3,5131	$x,y,-1+z$
C3C→C11C···C3B→C11B	4,8839(14)	0,81(11)	46,3	3,38385	3,5309	$x,y,1+z$
C3C→C11C···C3D→C11D	3,2747(14)	2,81(11)	13,9	3,16285	0,7867	x,y,z
C3D→C11D···C3C→C11C	3,2748(14)	2,81(11)	16,1	3,1629	0,9081	x,y,z
C3D→C11D···C3E→C11E	4,0806(14)	3,39(11)	33,1	3,3553	2,2284	x,y,z
C3E→C11E···C3D→C11D	4,0807(14)	3,39(11)	36,2	3,35535	2,4101	x,y,z
310 K						
C3A→C11A···C3B→C11B	3,308(3)	1,6(2)	13,7	3,22	0,7835	$-1+x,y,z$
C3B→C11B···C3A→C11A	3,307(3)	1,6(2)	12,7	3,22	0,727	$1+x,y,z$
C3A→C11A···C3E→C11E	4,815(3)	3,4(2)	46,0	3,35305	3,4636	x,y,z
C3A→C11A···C3E→C11E	5,421(2)	3,4(2)	53,3	3,2296	4,3464	
C3E→C11E···C3A→C11A	4,815(3)	3,4(2)	46,0	3,35305	3,4636	x,y,z
C3E→C11E···C3A→C11A	5,420(2)	3,4(2)	53,6	3,22905		
C3B→C11B···C3C→C11C	4,890(3)	0,7(2)	46,2	3,39045	3,5294	$1+x,y,-1+z$
C3C→C11C···C3B→C11B	4,889(3)	0,7(2)	46,2	3,39045	3,5287	$-1+x,y,1+z$
C3C→C11C···C3D→C11D	3,278(3)	2,7(2)	13,8	3,16765	0,7819	x,y,z
C3D→C11D···C3C→C11C	3,279(3)	2,7(2)	16,0	3,16765	0,9038	x,y,z
C3D→C11D···C3E→C11E	4,082(3)	3,3(2)	33,1	3,3589	2,2292	x,y,z
C3E→C11E···C3D→C11D	4,082(3)	3,3(2)	36,1	3,35935	2,4051	x,y,z

Tablica D8. Nastavak.

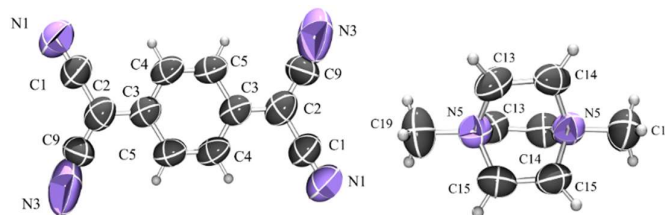
$\pi \cdots \pi$	Udaljenost između središta prstena / Å	α	β	Udaljenost između ravnina prstena / Å	Posmak / Å	Simetrijski operator
TCNQ						
340 K						
C3A→C11A···C3B→C11B	3,3149(17)	1,67(14)	13,6	3,229	0,7795	$-1+x,y,z$
C3B→C11B···C3A→C11A	3,3149(17)	1,67(14)	12,5	3,229	0,7175	$1+x,y,z$
C3A→C11A···C3E→C11E	5,4454(17)	3,44(14)	53,6	3,2415	4,383	$-1+x,y,z$
C3A→C11A···C3E→C11E	4,8088(17)	3,44(14)	45,5	3,36535	3,4299	x,y,z
C3E→C11E···C3A→C11A	4,8088(17)	3,44(14)	45,7	3,36535	3,4416	x,y,z
C3E→C11E···C3A→C11A	5,4454(17)	3,44(14)	53,4	3,2415	4,3717	$1+x,y,z$
C3B→C11B···C3C→C11C	4,8955(16)	0,52(14)	46,0	3,3971	3,5215	$1+x,y,-1+z$
C3C→C11C···C3B→C11B	4,8955(16)	0,52(14)	46,1	3,3971	3,5274	$-1+x,y,1+z$
C3C→C11C···C3D→C11D	3,2885(16)	2,77(13)	13,5	3,18085	0,7676	x,y,z
C3D→C11D···C3C→C11C	3,2886(16)	2,77(13)	15,8	3,18085	0,8954	x,y,z
C3D→C11D···C3E→C11E	4,0992(16)	3,15(13)	33,2	3,3729	2,2446	x,y,z
C3E→C11E···C3D→C11D	4,0993(16)	3,15(13)	36,1	3,373	2,4153	x,y,z
370 K						
C3A→C11A···C3B→C11B	3,3247(18)	1,52(15)	13,3	3,24155	0,7648	$1+x,y,z$
C3B→C11B···C3A→C11A	3,3247(18)	1,52(15)	12,4	3,24155	0,7139	$-1+x,y,z$
C3A→C11A···C3E→C11E	4,8050(18)	3,62(15)	44,9	3,39095	3,3917	x,y,z
C3A→C11A···C3E→C11E	5,4772(19)	3,62(15)	53,7	3,25195	4,4142	$1+x,y,z$
C3E→C11E···C3A→C11A	5,4771(19)	3,62(15)	53,4	3,25195	4,3971	$-1+x,y,z$
C3E→C11E···C3A→C11A	4,8050(18)	3,62(15)	45,3	3,39095	3,4154	x,y,z
C3B→C11B···C3C→C11C	4,9048(17)	0,47(15)	45,9	3,40715	3,5222	$-1+x,y,1+z$
C3C→C11C···C3B→C11B	4,9049(17)	0,47(15)	46,1	3,4071	3,5342	$1+x,y,-1+z$
C3C→C11C···C3D→C11D	3,2971(18)	2,77(15)	13,2	3,19265	0,7529	x,y,z
C3D→C11D···C3C→C11C	3,2971(18)	2,77(15)	15,6	3,1927	0,8866	x,y,z
C3D→C11D···C3E→C11E	4,1083(18)	3,30(15)	33,0	3,38525	2,2375	x,y,z
C3E→C11E···C3D→C11D	4,1083(18)	3,30(15)	36,0	3,3852	2,4148	x,y,z
400 K						
C3A→C11A···C3B→C11B	3,330(3)	1,4(2)	13,2	3,24945	0,7604	$1+x,y,z$
C3B→C11B···C3A→C11A	3,331(3)	1,4(2)	12,1	3,2495	0,6984	$-1+x,y,z$
C3A→C11A···C3E→C11E	4,794(3)	3,6(2)	44,6	3,402	3,3661	x,y,z
C3A→C11A···C3E→C11E	5,510(3)	3,6(2)	53,8	3,27085	4,4463	$1+x,y,z$
C3E→C11E···C3A→C11A	5,511(3)	3,6(2)	53,4	3,27085	4,42433	$-1+x,y,z$
C3E→C11E···C3A→C11A	4,794(3)	3,6(2)	45,0	3,402	3,3899	x,y,z
C3B→C11B···C3C→C11C	4,913(3)	0,7(2)	45,8	3,4199	3,5222	$-1+x,y,1+z$
C3C→C11C···C3B→C11B	4,913(3)	0,7(2)	46,0	3,41995	3,5341	$1+x,y,-1+z$
C3C→C11C···C3D→C11D	3,304(3)	2,7(2)	13,2	3,2013	0,7545	x,y,z
C3D→C11D···C3C→C11C	3,303(3)	2,7(2)	15,3	3,2013	0,8716	x,y,z
C3D→C11D···C3E→C11E	4,119(3)	3,0(2)	33,1	3,39605	2,2494	x,y,z
C3E→C11E···C3D→C11D	4,119(3)	3,0(2)	35,8	3,396	2,4094	x,y,z

Tablica D9. Geometrijski parametri π -interakcija između radikal-aniona TCNQ $^{\cdot-}$ pri različitim temperaturama (80–400 K) u spoju TCNQ $_2$ ·3.

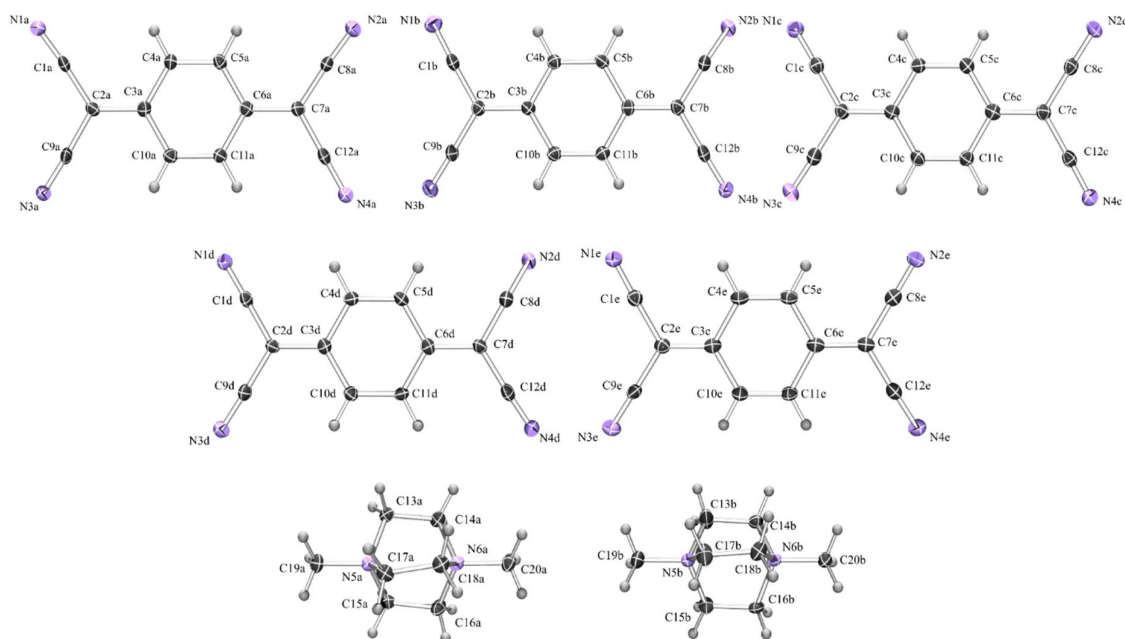
$\pi \cdots \pi$	Udaljenost između središta prstena / Å	α	β	Udaljenost između ravnina prstena/ Å	Posmak/ Å	Simetrijski operator
TCNQ						
80K						
C3A→C11A···C3A→C11A	5,008(2)	2,07(17)	50,2	3,19295	3,8476	$-1/2+x, 1/2-y, z$
C3A→C11A···C3A→C11A	5,008(2)	2,07(17)	50,6	3,1929	3,8698	$1/2+x, 1/2-y, z$
C3A→C11A···C3B→C11B	3,743(2)	1,03(12)	33,6	3,1009	2,0713	x, y, z
C3A→C11A···C3B→C11B	3,743(2)	1,03(12)	33,6	3,1009	2,0713	$x, 1-y, z$
C3A→C11A···C3B→C11B	3,743(2)	1,03(12)	34,5	3,1009	2,1201	x, y, z
C3A→C11A···C3B→C11B	3,743(2)	1,03(12)	34,5	3,1009	2,1201	$x, 1-y, z$
120 K						
C3A→C11A···C3A→C11A	5,0151(18)	1,94(14)	50,0	3,2019	3,8418	$-1/2+x, 1/2-y, z$
C3A→C11A···C3A→C11A	5,0151(18)	1,94(14)	50,6	3,2019	3,8753	$1/2+x, 1/2-y, z$
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7469(17)	0,97(10)	33,6	3,1087	2,0735	x, y, z
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7469(17)	0,97(10)	33,6	3,1087	2,0735	$x, 1-y, z$
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7470(17)	0,97(10)	34,3	3,1087	2,1115	x, y, z
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7470(17)	0,97(10)	34,3	3,1087	2,1115	$x, 1-y, z$
150 K						
C3A→C11A···C3A→C11A	5,0208(16)	1,74(12)	50,0	3,21035	3,8462	$-1/2+x, 3/2-y, z$
C3A→C11A···C3A→C11A	5,0208(16)	1,74(12)	50,5	3,21035	3,8742	$1/2+x, 3/2-y, z$
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7538(14)	0,87(8)	34,1	3,1188	2,1045	x, y, z
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7538(14)	0,87(8)	34,1	3,1188	2,1045	$x, 1-y, z$
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7539(14)	0,87(8)	33,5	3,11885	2,0719	x, y, z
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7539(14)	0,87(8)	33,5	3,11885	2,0719	$x, 1-y, z$
180 K						
C3A→C11A···C3A→C11A	5,0270(14)	1,77(11)	50,5	3,2177	3,8789	$-1/2+x, 1/2-y, z$
C3A→C11A···C3A→C11A	5,0270(14)	1,77(11)	49,9	3,2177	3,8453	$1/2+x, 1/2-y, z$
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7569(13)	0,89(8)	34,0	3,12495	2,1008	x, y, z
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7569(13)	0,89(8)	34,0	3,12495	2,1008	$x, 1-y, z$
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7568(13)	0,89(8)	33,4	3,1249	2,0680	x, y, z
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7568(13)	0,89(8)	33,4	3,1249	2,0680	$x, 1-y, z$
210 K						
C3A→C11A···C3A→C11A	5,0328(14)	1,68(11)	50,0	3,22515	3,8553	$-1/2+x, 3/2-y, z$
C3A→C11A···C3A→C11A	5,0328(14)	1,68(11)	50,3	3,22515	3,8722	$1/2+x, 3/2-y, z$
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7614(13)	0,84(8)	33,9	3,1335	2,0979	x, y, z
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7614(13)	0,84(8)	33,9	3,1335	2,0979	$x, 1-y, z$
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7612(13)	0,84(8)	33,2	3,13345	2,0595	x, y, z
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7612(13)	0,84(8)	33,2	3,13345	2,0595	$x, 1-y, z$
240 K						
C3A→C11A···C3A→C11A	5,0390(13)	1,47(10)	50,3	3,2329	3,8770	$-1/2+x, 3/2-y, z$
C3A→C11A···C3A→C11A	5,0390(13)	1,47(10)	49,9	3,2329	3,8544	$1/2+x, 3/2-y, z$
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7660(12)	0,73(7)	33,6	3,14505	2,0841	x, y, z
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7660(12)	0,73(7)	33,6	3,14505	2,0841	$x, 1-y, z$
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7661(12)	0,73(7)	33,1	3,14505	2,0567	x, y, z
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7661(12)	0,73(7)	33,1	3,14505	2,0567	$x, 1-y, z$

Tablica D9.

$\pi \cdots \pi$	Udaljenost između središta prstena / Å	α	β	Udaljenost između ravnina prstena/ Å	Posmak/ Å	Simetrijski operator
TCNQ						
270 K						
C3A→C11A···C3A→C11A	5,0438(13)	1,40(11)	49,9	3,23965	3,8581	$-1/2+x, 3/2-y, z$
C3A→C11A···C3A→C11A	5,0437(13)	1,40(11)	50,2	3,23965	3,8750	$1/2+x, 3/2-y, z$
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7743(13)	0,70(8)	33,5	3,1579	2,0832	x, y, z
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7743(13)	0,70(8)	33,5	3,1579	2,0832	$x, 1-y, z$
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7743(13)	0,70(8)	32,9	3,15785	2,0501	x, y, z
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7743(13)	0,70(8)	32,9	3,15785	2,0501	$x, 1-y, z$
293 K						
C3A→C11A···C3A→C11A	5,0466(13)	1,37(10)	50,2	3,2432	3,8772	$-1/2+x, 1/2-y, z$
C3A→C11A···C3A→C11A	5,0467(13)	1,37(10)	49,9	3,2432	3,8603	$1/2+x, 1/2-y, z$
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7755(12)	0,68(7)	33,3	3,16415	2,0728	x, y, z
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7755(12)	0,68(7)	33,3	3,16415	2,0728	$x, 1-y, z$
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7755(12)	0,68(7)	32,8	3,16415	2,0452	x, y, z
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7755(12)	0,68(7)	32,8	3,16415	2,0452	$x, 1-y, z$
310 K						
C3A→C11A···C3A→C11A	5,0490(13)	1,32(10)	49,9	3,2465	3,8621	$-1/2+x, 3/2-y, z$
C3A→C11A···C3A→C11A	5,0490(13)	1,32(10)	50,1	3,2465	3,8734	$1/2+x, 3/2-y, z$
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7796(12)	0,66(7)	33,2	3,17135	2,0696	x, y, z
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7796(12)	0,66(7)	33,2	3,17135	2,0696	$x, 1-y, z$
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7795(12)	0,66(7)	32,7	3,1713	2,0418	x, y, z
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7795(12)	0,66(7)	32,7	3,1713	2,0418	$x, 1-y, z$
340 K						
C3A→C11A···C3A→C11A	5,0548(17)	1,08(13)	49,8	3,2537	3,8608	$-1/2+x, 1/2-y, z$
C3A→C11A···C3A→C11A	5,0548(17)	1,08(13)	50,0	3,2537	3,8722	$1/2+x, 1/2-y, z$
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7920(14)	0,54(9)	33,0	3,18665	2,0653	$x, y, -1+z$
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7920(14)	0,54(9)	33,0	3,18665	2,0653	$x, 1-y, -1+z$
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7919(14)	0,54(9)	32,6	3,18665	2,0429	$x, y, 1+z$
C3A→C11A···C3B→C11B	3,7919(14)	0,54(9)	32,6	3,18665	2,0429	$x, 1-y, 1+z$
370 K						
C3A→C11A···C3A→C11A	5,057(2)	0,79(17)	50,0	3,256	3,8739	$-1/2+x, 1/2-y, z$
C3A→C11A···C3A→C11A	5,058(2)	0,79(17)	49,8	3,2560	3,8633	$1/2+x, 1/2-y, z$
C3A→C11A···C3B→C11B	3,8041(18)	0,39(12)	32,5	3,2017	2,0439	$x, y, 1+z$
C3A→C11A···C3B→C11B	3,8041(18)	0,39(12)	32,5	3,2017	2,0439	$x, 1-y, 1+z$
C3A→C11A···C3B→C11B	3,8041(18)	0,39(12)	32,9	3,2017	2,0663	$x, y, -1+z$
C3A→C11A···C3B→C11B	3,8041(18)	0,39(12)	32,9	3,2017	2,0663	$x, 1-y, -1+z$
400 K						
C3A→C11A···C3A→C11A	5,066(3)	0,1(2)	49,8	3,2655	3,8694	$-1/2+x, 1/2-y, z$
C3A→C11A···C3A→C11A	5,067(3)	0,1(2)	49,9	3,2655	3,8759	$1/2+x, 1/2-y, z$
C3A→C11A···C3B→C11B	3,823(3)	0,06(17)	32,6	3,2222	2,0597	$-1+x, y, z$
C3A→C11A···C3B→C11B	3,823(3)	0,06(17)	32,6	3,2222	2,0597	$-1+x, 1-y, z$
C3A→C11A···C3B→C11B	3,823(3)	0,06(17)	32,6	3,2222	2,0597	$1+x, y, z$
C3A→C11A···C3B→C11B	3,823(3)	0,06(17)	32,6	3,2222	2,0597	$1+x, 1-y, z$

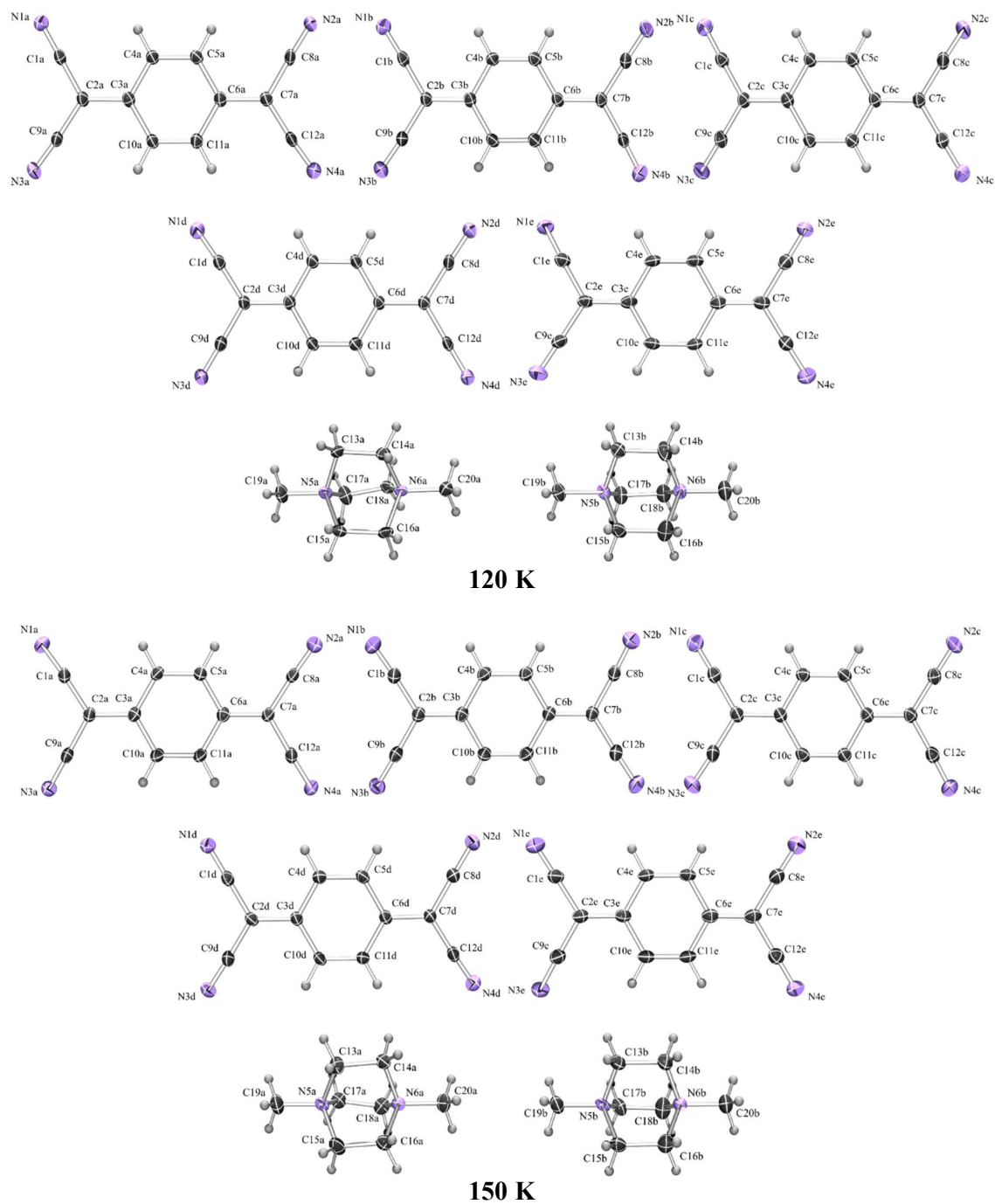


Slika D4. Prikaz elipsoida pomaka s označenim atomima za radikal-anion TCNQ⁻ (lijevo) i kation **2** (desno) u spoju TCNQ·**2**·**I** (vjerojatnost nalaženja 50%) pri atmosferskim uvjetima. Atomi vodika prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.

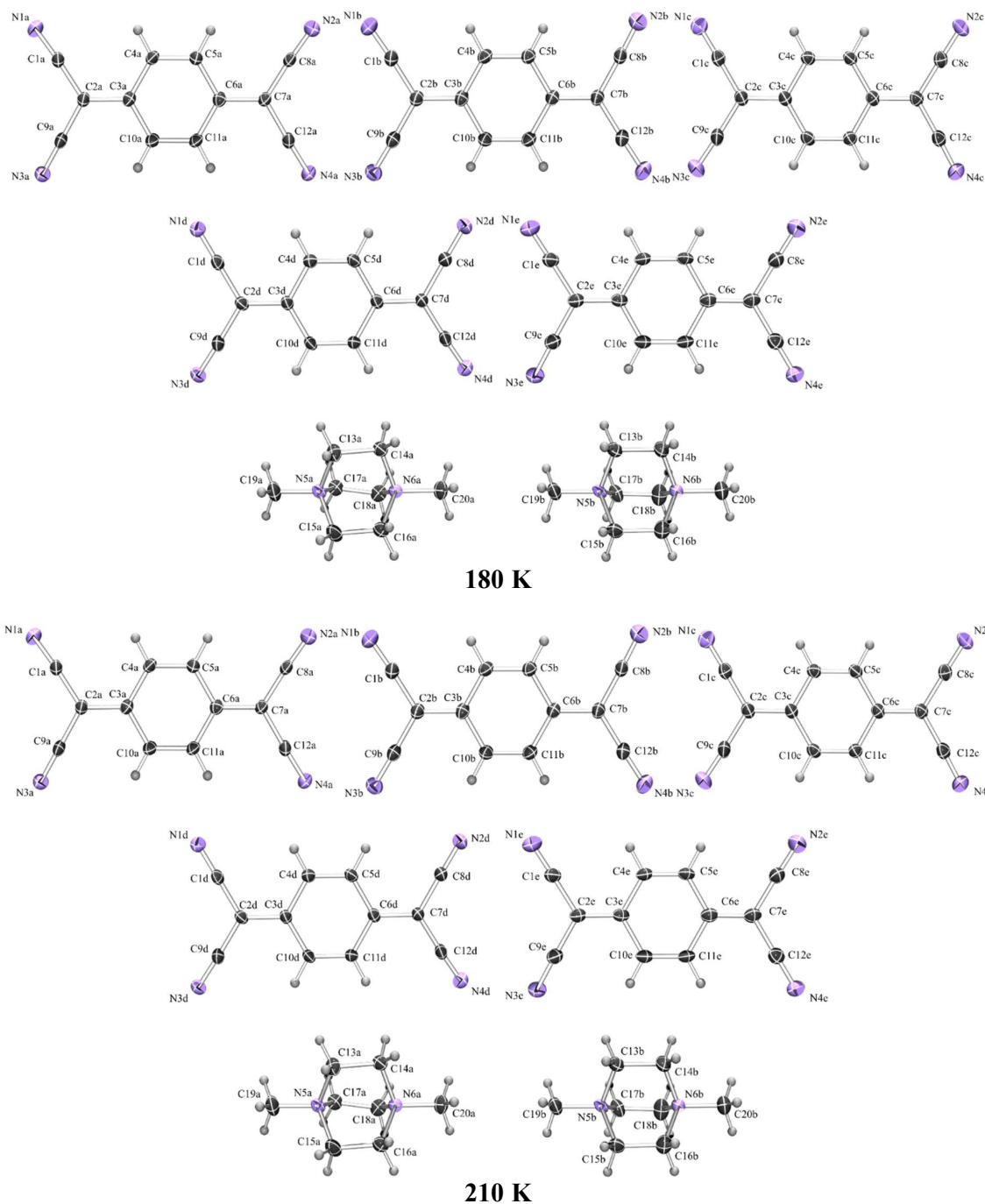


80 K

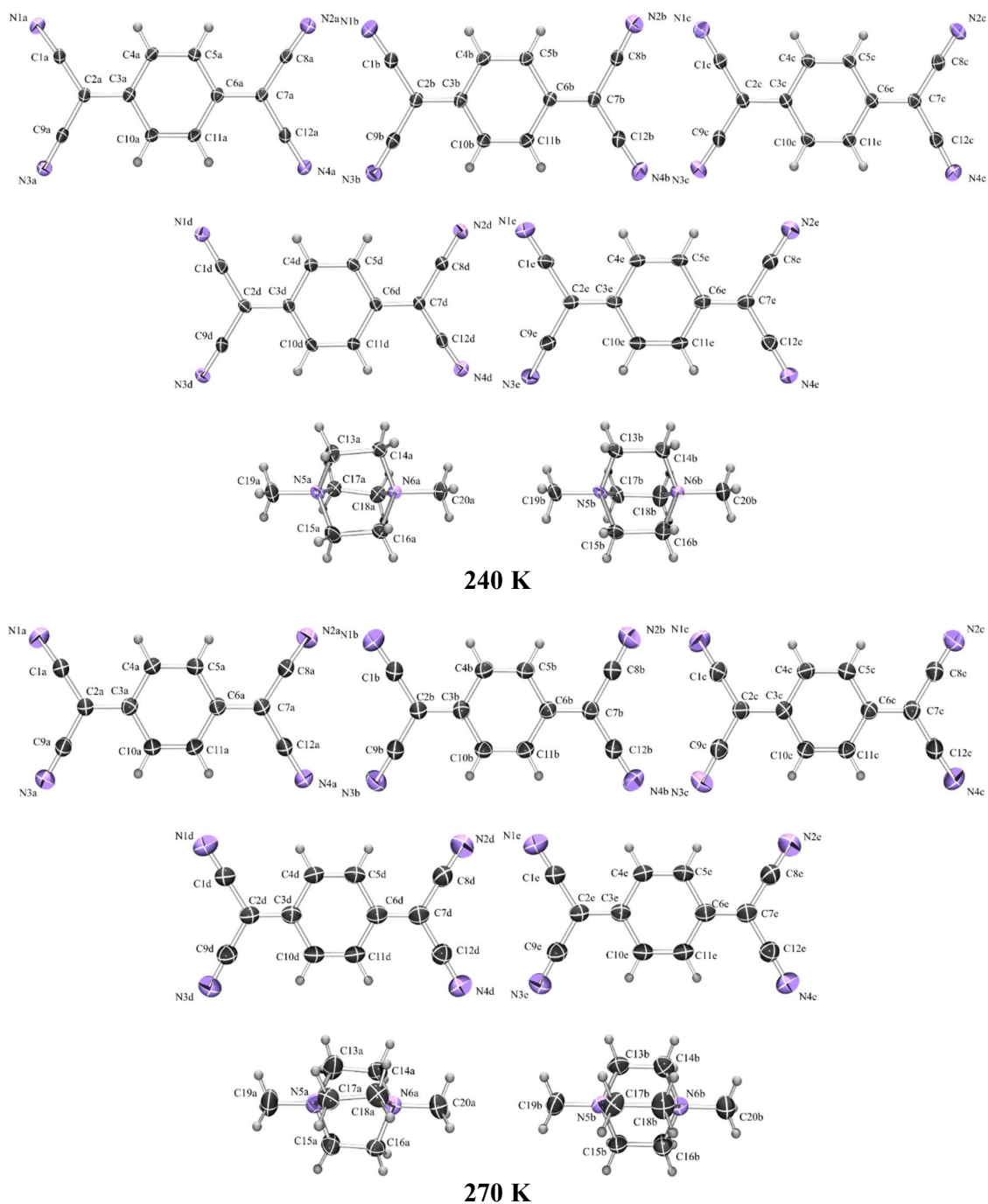
Slika D5. Prikaz elipsoida pomaka s označenim atomima za pet simetrijski neekvivalentnih radikal-aniona TCNQ⁻ (dva reda gore) i dva simetrijski neekvivalentna kationa **2** (dolje) u spoju TCNQ₅·**2**₂·MeCN (vjerojatnost nalaženja 50%) pri 80 K. Atomi vodika prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.



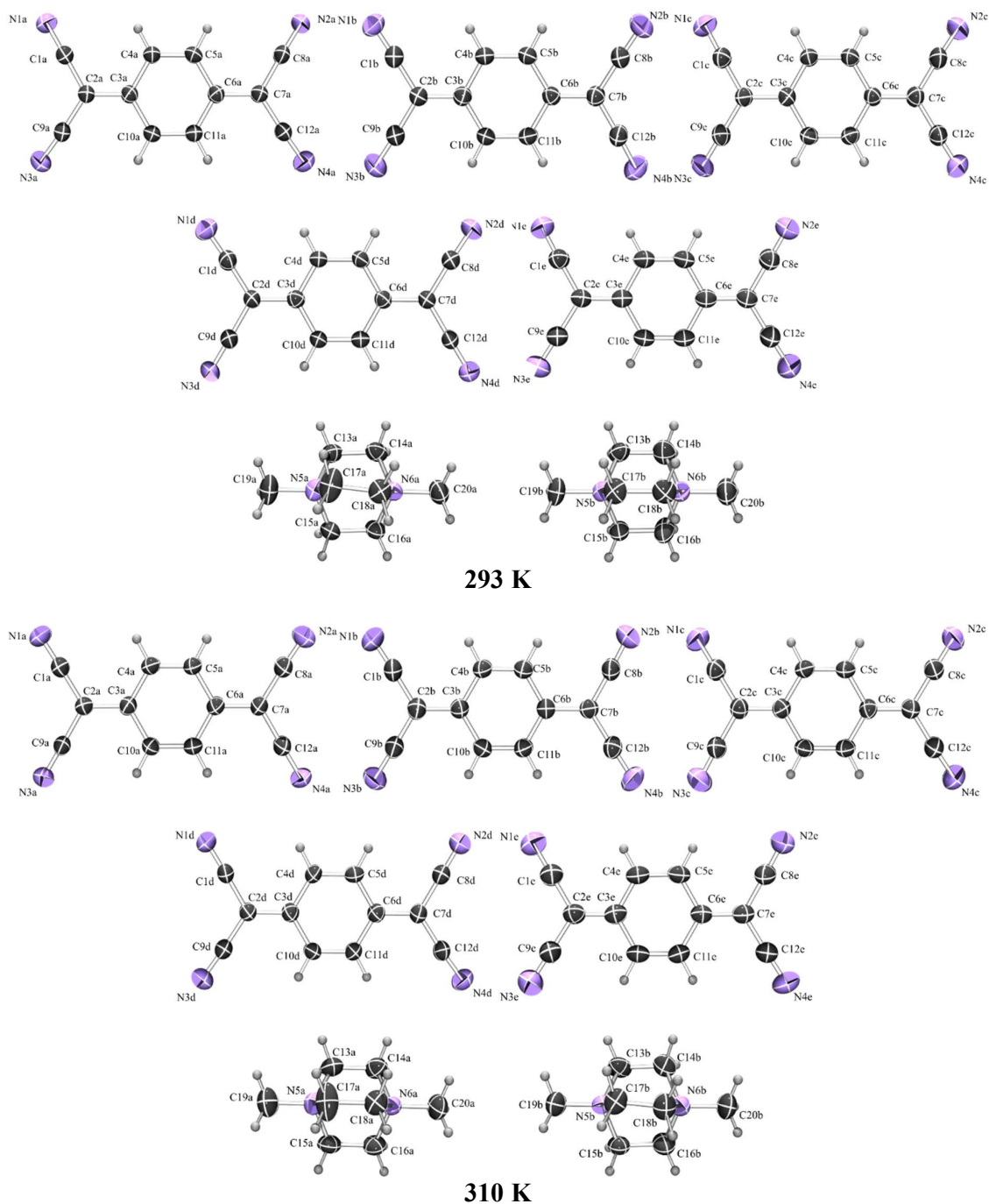
Slika D6. Prikaz elipsoida pomaka s označenim atomima za pet simetrijski neekvivalentnih radikal-aniona TCNQ⁻ (dva reda gore) i dva simetijski neekvivalentna kationa **2** (dolje) u spoju TCNQ₅·2·MeCN (vjerojatnost nalaženja 50%) pri različitim temperaturama (120–150 K). Atomi vodika prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.



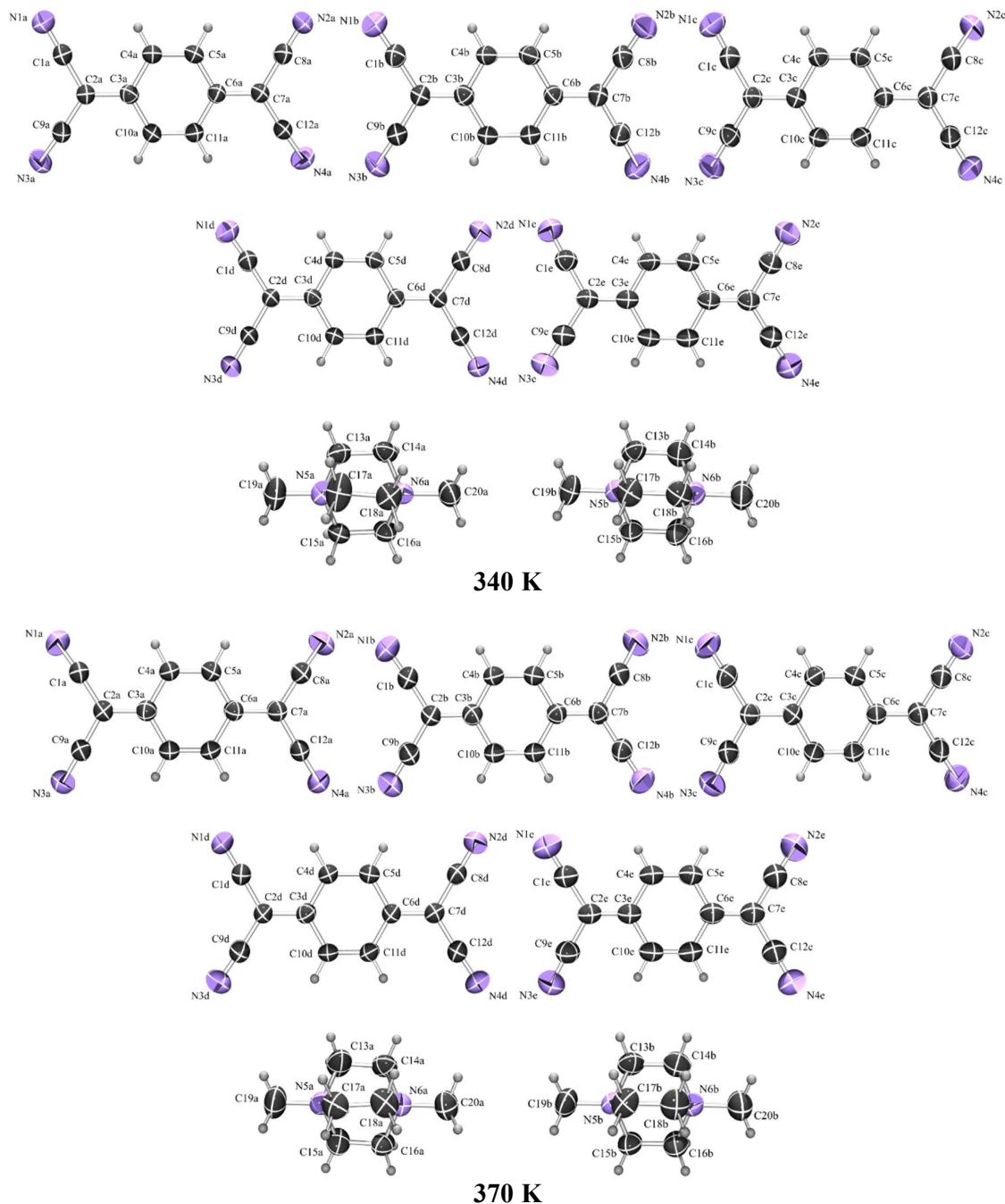
Slika D7. Prikaz elipsoida pomaka s označenim atomima za pet simetrijski neekvivalentnih radikal-aniona $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ (dva reda gore) i dva simetijski neekvivalentna kationa **2** (dolje) u spoju $\text{TCNQ}_5 \cdot 2 \cdot 2 \cdot \text{MeCN}$ (vjerojatnost nalaženja 50%) pri različitim temperaturama (180–210 K). Atomi vodika prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.



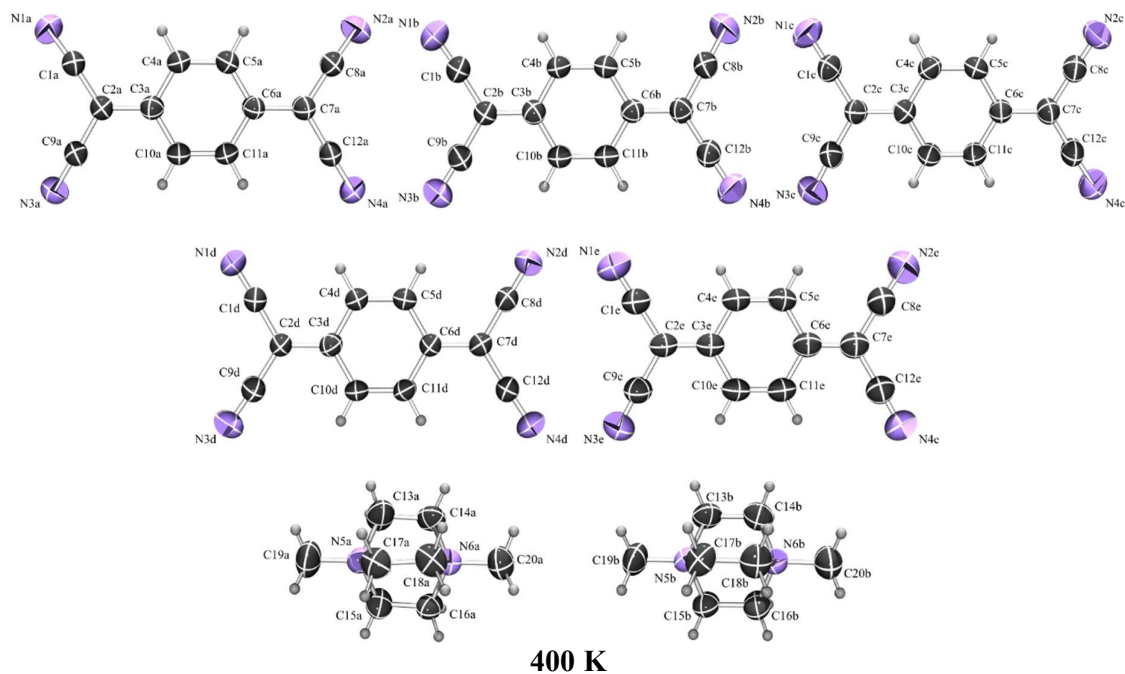
Slika D8. Prikaz elipsoida pomaka s označenim atomima za pet simetrijski neekvivalentnih radikal-aniona $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ (dva reda gore) i dva simetijski neekvivalentna kationa **2** (dolje) u spoju $\text{TCNQ}_5 \cdot 2\text{MeCN}$ (vjerojatnost nalaženja 50%) pri različitim temperaturama (240–270 K). Atomi vodika prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.



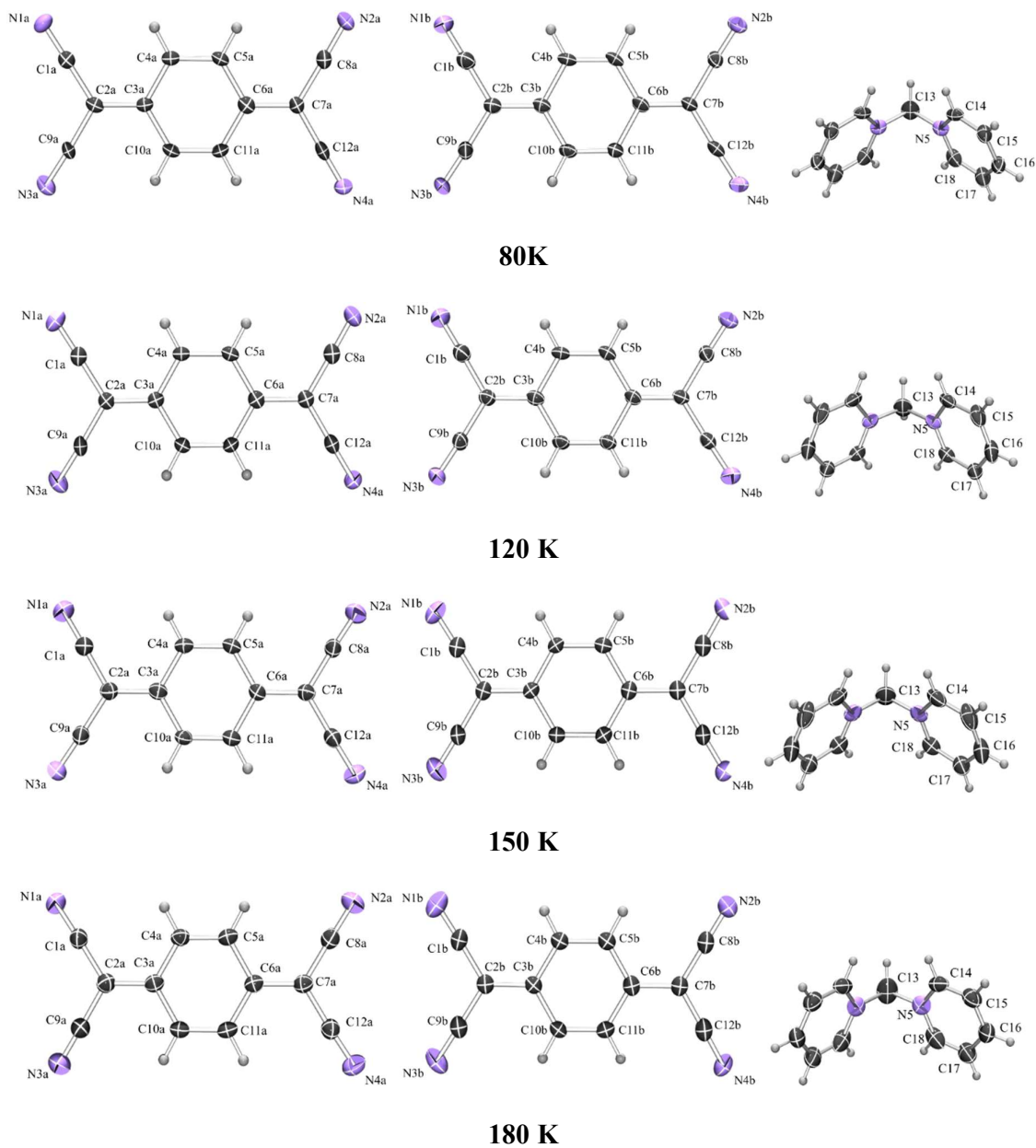
Slika D9. Prikaz elipsoida pomaka s označenim atomima za pet simetrijski neekvivalentnih radikal-aniona TCNQ⁻ (dva reda gore) i dva simetrijski neekvivalentna kationa **2** (dolje) u spoju TCNQ₅·2·MeCN (vjerojatnost nalaženja 50%) pri različitim temperaturama (293–310 K). Atomi vodika prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.



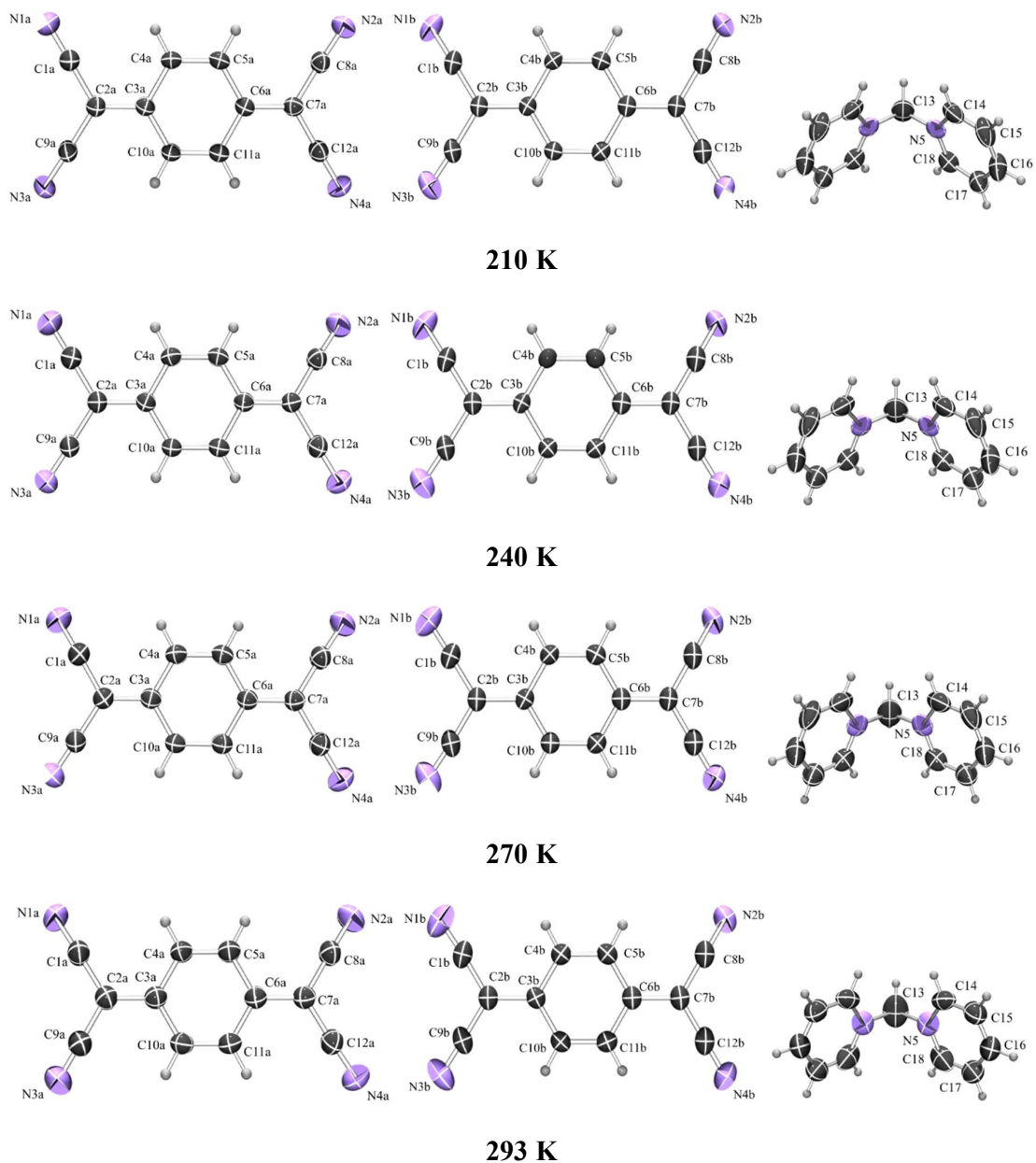
Slika D10. Prikaz elipsoida pomaka s označenim atomima za pet simetrijski neekvivalentnih radikal-aniona TCNQ⁻ (dva reda gore) i dva simetrijski neekvivalentna kationa **2** (dolje) u spoju TCNQ⁻·2·MeCN (vjerojatnost nalaženja 50%) pri različitim temperaturama (340–370 K). Atomi vodika prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.



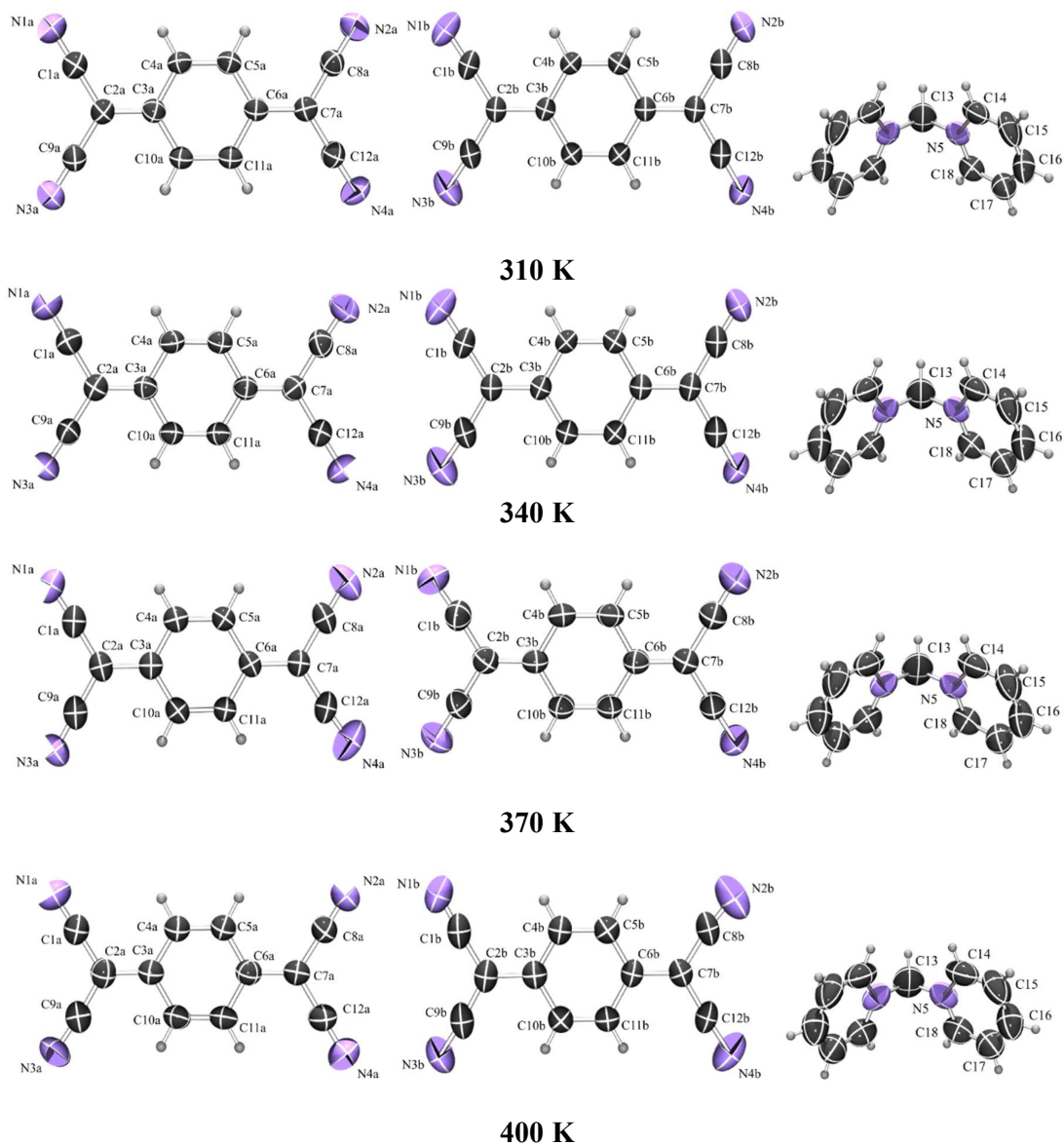
Slika D11. Prikaz elipsoida pomaka s označenim atomima za pet simetrijski neekvivalentnih radikal-aniona TCNQ⁻ (dva reda gore) i dva simetrijski neekvivalentna kationa **2** (dolje) u spoju TCNQ₅·2·MeCN (vjerojatnost nalaženja 50%) pri 400 K. Atomi vodika prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.



Slika D12. Prikaz elipsoida pomaka s označenim atomima za dva simetrijski neekivalentna radikal-aniona TCNQ⁻ (lijevo i sredina) i kationa **3** (desno) u spoju TCNQ₂·**3** (vjerojatnost nalaženja 50%) pri različitim temperaturama (80–180 K). Atomi vodika prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.



Slika D13. Prikaz elipsoida pomaka s označenim atomima za dva simetrijski neekivalentna radikal-aniona TCNQ⁻ (lijevo i sredina) i kationa **3** (desno) u spoju TCNQ₂·**3** (vjerojatnost nalaženja 50%) pri različitim temperaturama (210–293 K). Atomi vodika prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.



Slika D14. Prikaz elipsoida pomaka s označenim atomima za dva simetrijski neekivalentna radikal-aniona TCNQ⁻ (lijevo i sredina) i kationa **3** (desno) u spoju TCNQ₂·**3** (vjerojatnost nalaženja 50%) pri različitim temperaturama (310–400 K). Atomi vodika prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.

Tablica D10. Kristalografski podaci za spoj **TMPD·Cl·4** koji je sniman pri različitim temperaturama (80–400 K).

	80 K	100 K	120 K	150 K
Molekulska formula	C ₁₆ H ₂₀ Cl ₃ N ₂ O ₂	C ₁₆ H ₂₀ Cl ₃ N ₂ O ₂	C ₁₆ H ₂₀ Cl ₃ N ₂ O ₂	C ₁₆ H ₂₀ Cl ₃ N ₂ O ₂
Mr/g mol⁻¹	378,69	378,69	378,69	378,69
Boja kristala	crna	crna	crna	crna
Dimenzija kristala / mm	0,288 x 0,196 x 0,080	0,288 x 0,196 x 0,080	0,288 x 0,196 x 0,080	0,288 x 0,196 x 0,080
Prostorna grupa	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Kristalni sustav	triklinski	triklinski	triklinski	triklinski
<i>a</i> / Å	8,0868(4)	8,0912(2)	8,1031(3)	8,1122(3)
<i>b</i> / Å	9,9810(4)	9,9958(2)	9,9988(3)	10,0093(3)
<i>c</i> / Å	10,9312(4)	10,9329(2)	10,9407(3)	10,9526(3)
α / °	85,674(3)	85,666(10)	85,672(3)	85,658(2)
β / °	76,034(4)	76,117(2)	76,154(3)	76,232(2)
γ / °	79,111(4)	79,083(2)	79,177(3)	79,239(3)
<i>V</i> / Å³	840,394	842,45(3)	844,928	848,127
<i>Z</i>	2	2	2	2
<i>D</i>_{račun} / g cm⁻³	1,497	1,493	1,488	1,483
λ(CuKα) / Å	1,54184	1,54184	1,54184	1,54184
μ / mm⁻¹	5,028	0,554	5,001	4,982
Raspon kuteva θ / °	4,170 – 79,718	2.872–53.896	4,164 – 80,009	4,158 – 79,637
Difraktometar	Synergy S	Synergy S	Synergy S	Synergy S
Raspon <i>h, k, l</i>	9 < <i>h</i> < -10; -12 < <i>k</i> < 13; 13 < <i>l</i> < -13	-18 < <i>h</i> < -18; -22 < <i>k</i> < 21; -24 < <i>l</i> < 24	-10 < <i>h</i> < 10; -12 < <i>k</i> < 10; -3 < <i>l</i> < 13	-10 < <i>h</i> < 10; -12 < <i>k</i> < 10; -13 < <i>l</i> < 13
Broj izmjerenih refleksa	11697	100172	11281	10951
Broj neovisnih refleksa	3554	20423	3563	3582
Broj opaženih refleksa, <i>I</i> ≥ 2σ	3347	15358	3328	3322
Apsorpcijska korekcija	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
<i>T</i>_{min} <i>T</i>_{max}				
<i>R</i>_{int}	0,0396	0,0286	0,0389	0,037
<i>R</i> (<i>F</i>)	0,0353	0,0315	0,0342	0,0335
<i>R</i>_w (<i>F</i>²)	0,0988	0,1014	0,0941	0,0932
Goodness of fit, <i>S</i>	1,086	1,073	1,116	1,099
Tretiranje atoma H	fiksirani	fiksirani	fiksirani	fiksirani
Broj parametara	214	214	215	215
Broj ograničenja	0	0	0	0
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ / e Å⁻³	0,552; -0,390	1,049; -0,486	0,527; -0,273	0,386; -0,271

Tablica D10. Nastavak.

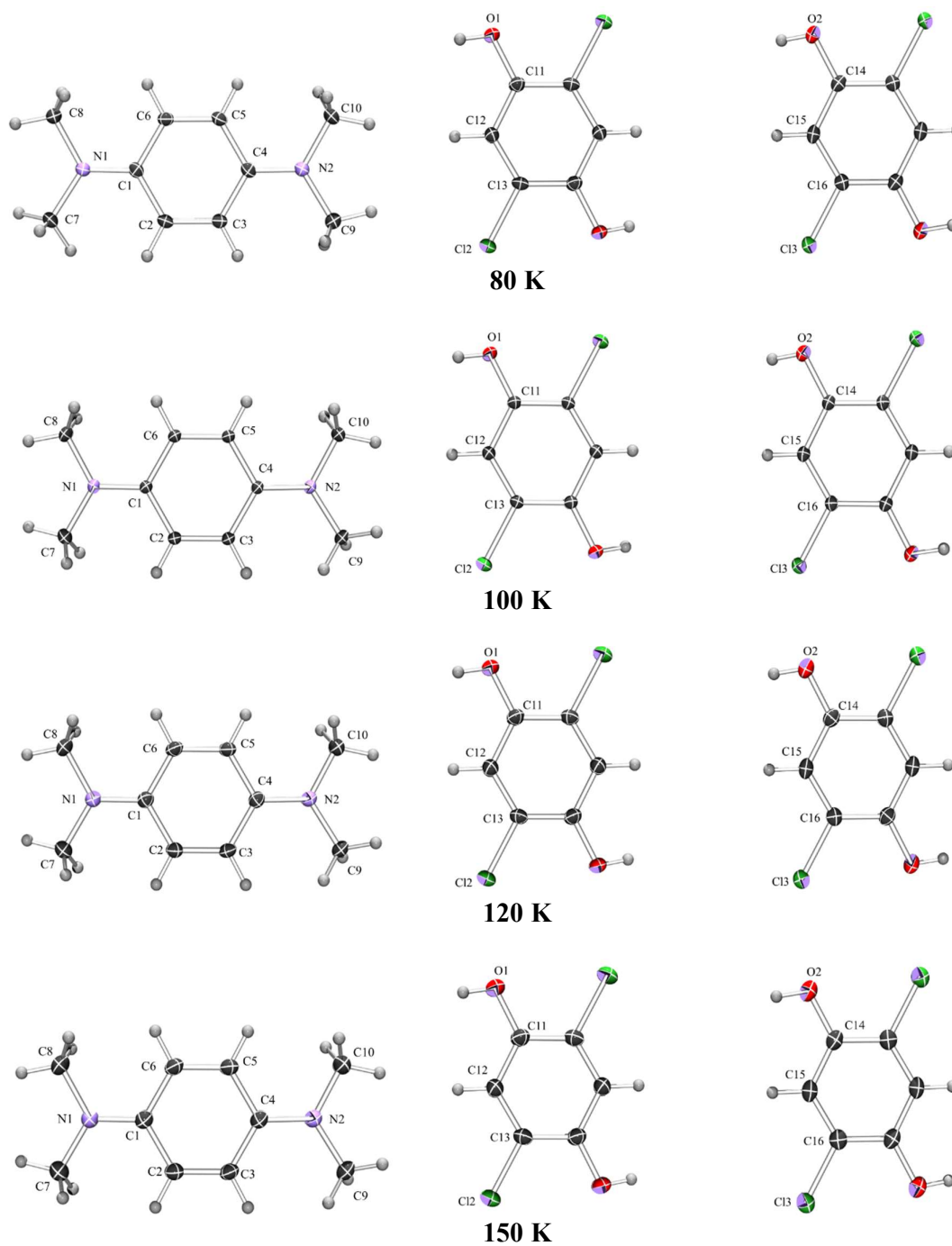
	180 K	210 K	240 K	270 K
Empirijska formula	C ₁₆ H ₂₀ Cl ₃ N ₂ O ₂	C ₁₆ H ₂₀ Cl ₃ N ₂ O ₂	C ₁₆ H ₂₀ Cl ₃ N ₂ O ₂	C ₁₆ H ₂₀ Cl ₃ N ₂ O ₂
<i>M</i>/g mol⁻¹	378,69	378,69	378,69	378,69
Boja kristala	crna	crna	crna	crna
Dimenzija kristala / mm	0,288 x 0,196 x 0,080	0,288 x 0,196 x 0,080	0,288 x 0,196 x 0,080	0,288 x 0,196 x 0,080
Prostorna grupa	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Kristalni sustav	triklinski	triklinski	triklinski	triklinski
<i>a</i> / Å	8,1242(2)	8,13997(19)	8,1538(2)	8,1710(2)
<i>b</i> / Å	10,0186(3)	10,0301(2)	10,0390(3)	10,0485(2)
<i>c</i> / Å	10,9644(2)	10,9792(2)	10,9954(3)	11,0130(3)
α / °	85,5967(19)	85,5818(19)	85,539(2)	85,488(2)
β / °	76,330(2)	76,4334(19)	76,524(2)	76,617(2)
γ / °	79,306(2)	79,419(2)	79,537(3)	79,641(2)
<i>V</i> / Å³	851,587	856,025	860,123	864,695
<i>Z</i>	2	2	2	2
<i>D</i>račun / g cm⁻³	1,477	1,469	1,462	1,454
λ / Å	1,54184	1,54184	1,54184	1,54184
μ / mm⁻¹	4,961	4,936	4,912	4,886
Raspon kuteva θ / °	4,152 – 79,712	4,145 – 80,016	4,137 – 79,556	4,129 – 79,523
Difraktometar	Synergy S	Synergy S	Synergy S	Synergy S
Raspon <i>h, k, l</i>	-10 < <i>h</i> < 10; -12 < <i>k</i> < 10; -13 < <i>l</i> < 13	-10 < <i>h</i> < 10; -12 < <i>k</i> < 10; -13 < <i>l</i> < 13	-10 < <i>h</i> < 10; -12 < <i>k</i> < 11; -13 < <i>l</i> < 14	-10 < <i>h</i> < 10; -12 < <i>k</i> < 10; -13 < <i>l</i> < 14
Broj izmjerenih refleksa	11803	11437	11592	10908
Broj neovisnih refleksa	3601	3610	3651	3666
Broj opaženih refleksa, <i>I</i> ≥ 2σ	3355	3317	3366	3328
Apsorpcijska korekcija	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
<i>T</i>_{min}, <i>T</i>_{max}				
<i>R</i>_{int}	0,0327	0,0331	0,0313	0,0359
<i>R</i> (<i>F</i>)	0,0332	0,0356	0,0349	0,0359
<i>R</i>_w (<i>F</i>²)	0,0942	0,1031	0,1011	0,1051
Goodness of fit, <i>S</i>	1,077	1,083	1,079	1,102
Tretiranje atoma H	fiksirani	fiksirani	fiksirani	fiksirani
Broj parametara	215	215	215	215
Broj ograničenja	0	0	0	0
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ / e Å⁻³	0,426; -0,247	0,417; -0,242	0,365; -0,196	0,344; -0,228

Tablica D10. Nastavak.

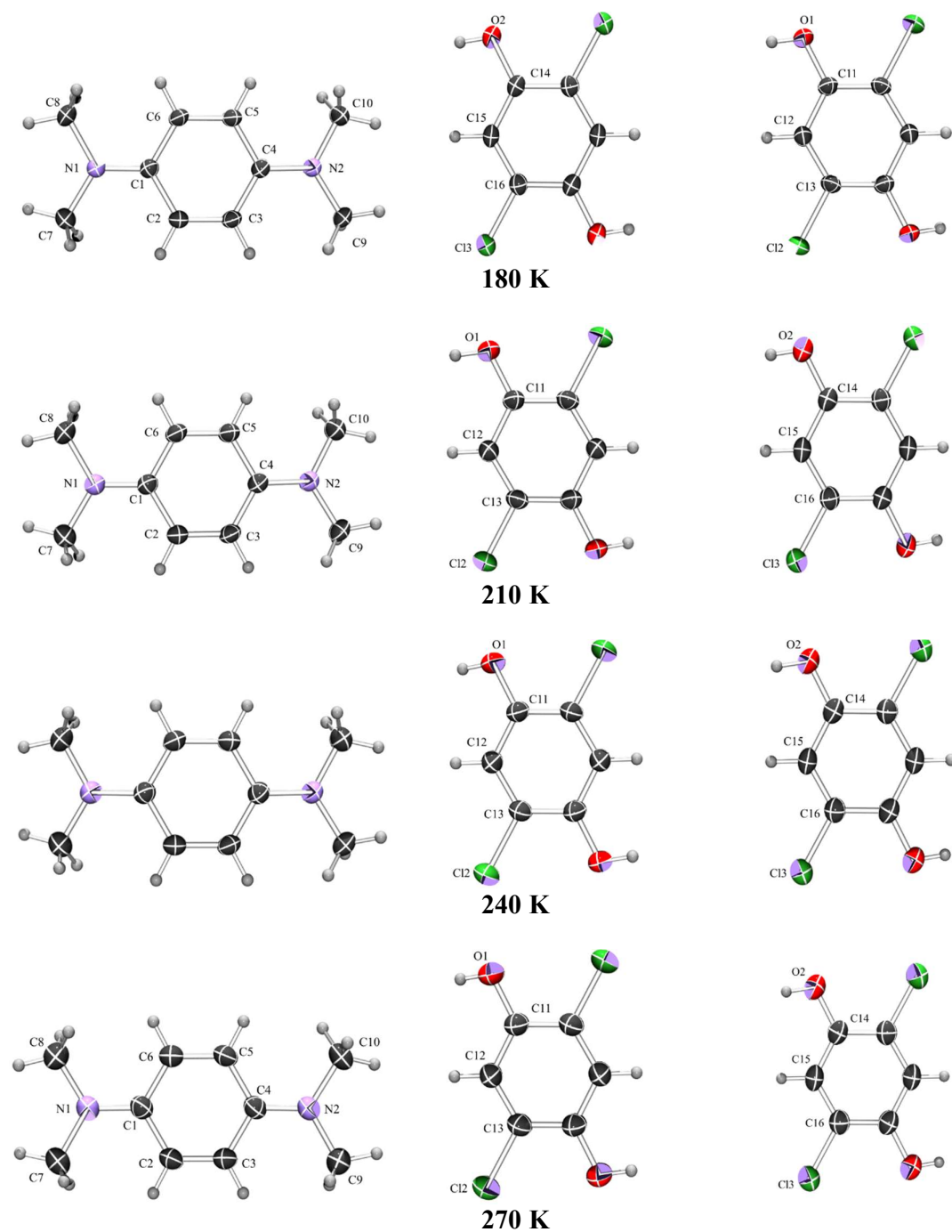
	293 K	310 K	340 K
Empirijska formula	C ₁₆ H ₂₀ Cl ₃ N ₂ O ₂	C ₁₆ H ₂₀ Cl ₃ N ₂ O ₂	C ₁₆ H ₂₀ Cl ₃ N ₂ O ₂
Mr/g mol⁻¹	378,69	378,69	378,69
Boja kristala	crna	crna	crna
Dimenzija kristala / mm	0,288 x 0,196 x 0,080	0,288 x 0,196 x 0,080	0,288 x 0,196 x 0,080
Prostorna grupa	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Kristalni sustav	triklinski	triklinski	triklinski
<i>a</i> / Å	8,1826(2)	8,1943(2)	8,2213(2)
<i>b</i> / Å	10,05989(19)	10,07175(19)	10,0924(2)
<i>c</i> / Å	11,0265(2)	11,0364(2)	11,0623(3)
α / °	85,4952(16)	85,4826(16)	85,4446(18)
β / °	76,6875(19)	76,744(2)	76,740(2)
γ / °	79,7343(18)	79,8490(19)	80,1615(19)
<i>V</i> / Å³	868,461	872,002	879,484
<i>Z</i>	2	2	2
D_{račun} / g cm⁻³	1,448	1,442	1,43
λ / Å	1,54184	1,54184	1,54184
μ / mm⁻¹	4,865	4,845	4,804
Raspon kuteva Θ / °	4,123 – 79,338	4,119 – 79,844	4,109 – 79,545
Difraktometar	Synergy S	Synergy S	Synergy S
Raspon <i>h, k, l</i>	-10 < <i>h</i> < 10; -12 < <i>k</i> < 9; -13 < <i>l</i> < 14	-10 < <i>h</i> < 10; -12 < <i>k</i> < 11; -13 < <i>l</i> < 14	-10 < <i>h</i> < 10; -12 < <i>k</i> < 10; -14 < <i>l</i> < 14
Broj izmjerenih refleksa	11302	11190	11896
Broj neovisnih refleksa	3674	3680	3714
Broj opaženih refleksa, $I \geq 2\sigma$	3301	3268	3200
Apsorpcijska korekcija	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
<i>T</i>_{min}, <i>T</i>_{max}			
<i>R</i>_{int}	0,0316	0,0333	0,0381
<i>R</i> (<i>F</i>)	0,0384	0,0393	0,0428
<i>R</i>_w (<i>F</i>²)	0,1136	0,115	0,1334
Goodness of fit, <i>S</i>	1,1	1,1	1,11
Tretiranje atoma H	fiksirani	fiksirani	fiksirani
Broj parametara	215	215	214
Broj ograničenja	0	0	0
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ / e Å⁻³	0,332; -0,227	0,324; -0,205	0,295; -0,227

Tablica D11. Geometrijski parametri π -interakcija između radikal-kationa $\text{TMPD}^{+\cdot}$ pri različitim temperaturama (80–340 K) u spoja $\text{TMPD}\cdot\text{Cl}\cdot 4$.

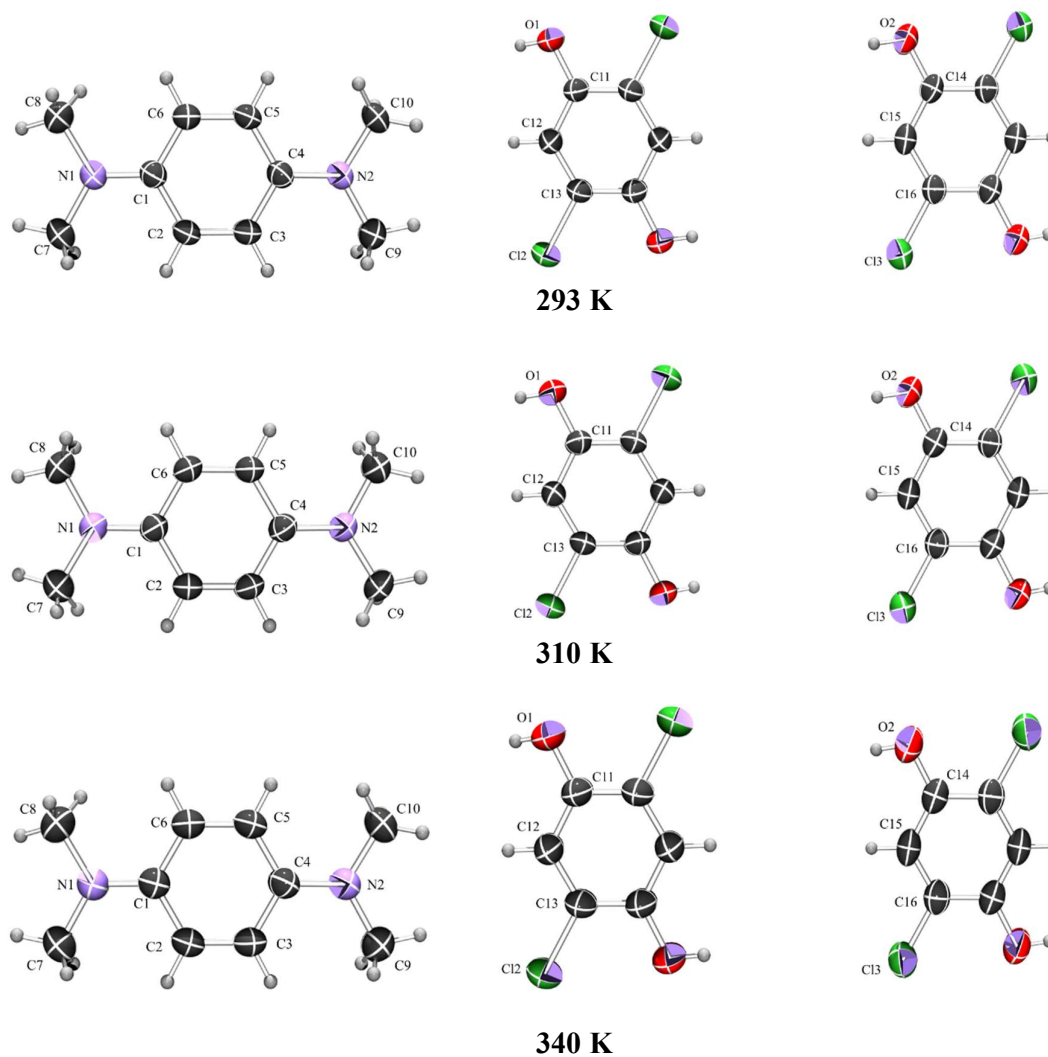
$\pi\cdots\pi$	Udaljenost između središta prstena / Å	α	β	Udaljenost između ravnina prstena / Å	Posmak / Å	Simetrijski operator
$\text{C1}\rightarrow\text{C6}\cdots\text{C1}\rightarrow\text{C6}$						
80K	3,1990(10)	0,00(7)	13,2	3,1139(7)	0,7305	$2-x,-y,1-z$
100K	3,2017(3)	0,00(2)	13,1	3,1184(2)	0,7257	$2-x,y,1-z$
120K	3,2096(9)	0,02(7)	13,0	3,1268(6)	0,722	$2-x,-y,1-z$
150K	3,2158(9)	0,00(7)	12,9	3,1351(6)	0,7179	$2-x,-y,1-z$
180K	3,2261(9)	0,03(7)	12,7	3,1468(6)	0,7092	$2-x,-y,1-z$
210K	3,2378(9)	0,03(7)	12,5	3,1607(6)	0,7008	$2-x,-y,1-z$
240K	3,2492(9)	0,00(7)	12,3	3,1742(6)	0,6922	$2-x,-y,1-z$
270K	3,2617(9)	0,02(7)	12,1	3,1895(6)	0,6837	$2-x,-y,1-z$
293K	3,2732(9)	0,02(8)	11,8	3,2038(7)	0,6694	$-x,2-y,1-z$
310K	3,2828(10)	0,00(8)	11,7	3,2145(7)	0,6657	$2-x,-y,1-z$
340K	3,3149(10)	0,00(9)	11,2	3,2520(7)	0,6439	$-x,2-y,1-z$



Slika D15. Prikaz elipsoida pomaka radikal-kationa TMPD^+ (lijevo) i dviju simetrijski nekvivalentnih molekula **4** (sredina i desno) u spoju $\text{TMPD}\cdot\text{Cl}\cdot\mathbf{4}$ (vjerojatnost nalaženja 50%) pri različitim temperaturama (80–150 K). Atomi vodika prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.



Slika D16. Prikaz elipsoida pomaka radikal-kationa $\text{TMPD}^{\bullet+}$ (lijevo) i dviju simetrijski nekvivalentnih molekula **4** (sredina i desno) u spoju $\text{TMPD}\cdot\text{Cl}\cdot\mathbf{4}$ (vjerojatnost nalaženja 50%) pri različitim temperaturama (180–270 K). Atomi vodika prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.



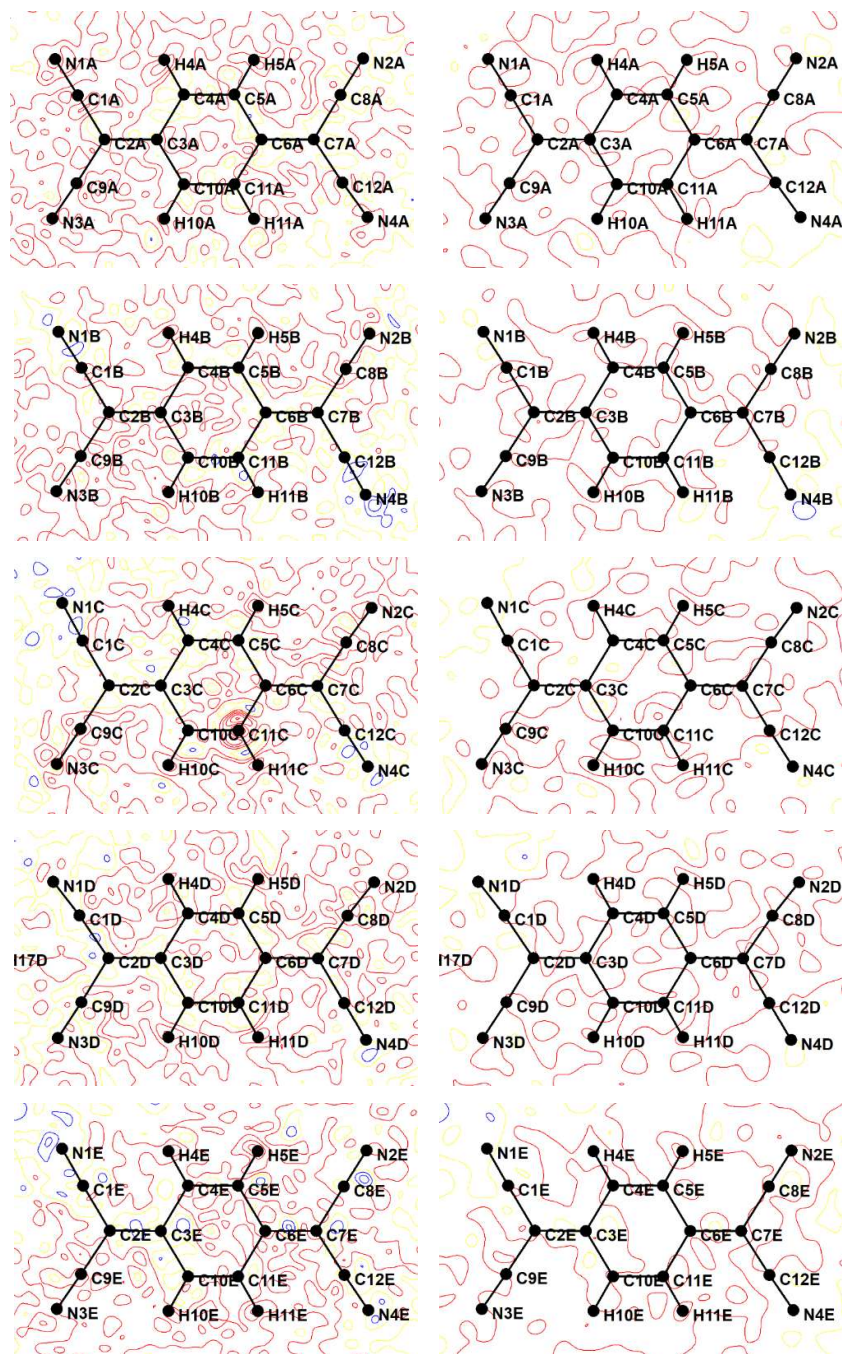
Slika D17. Prikaz elipsoida pomaka radikal-kationa $\text{TMPD}^{\bullet+}$ (lijevo) i dviju simetrijski nekvivalentnih molekula **4** (sredina i desno) u spoju $\text{TMPD}\cdot\text{Cl}\cdot\mathbf{4}$ (vjerojatnost nalaženja 50%) pri različitim temperaturama (293–340 K). Atomi vodika prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa.

Tablica D12. Kristalografski podaci za spoj $\text{TCNQ}_5 \cdot 2 \cdot \text{MeCN}$, $\text{TCNQ}_4 \cdot 3 \cdot \text{MeCN}$ i $\text{TMPD} \cdot \text{Cl} \cdot 4$ dobiveni iz gustoće naboja.

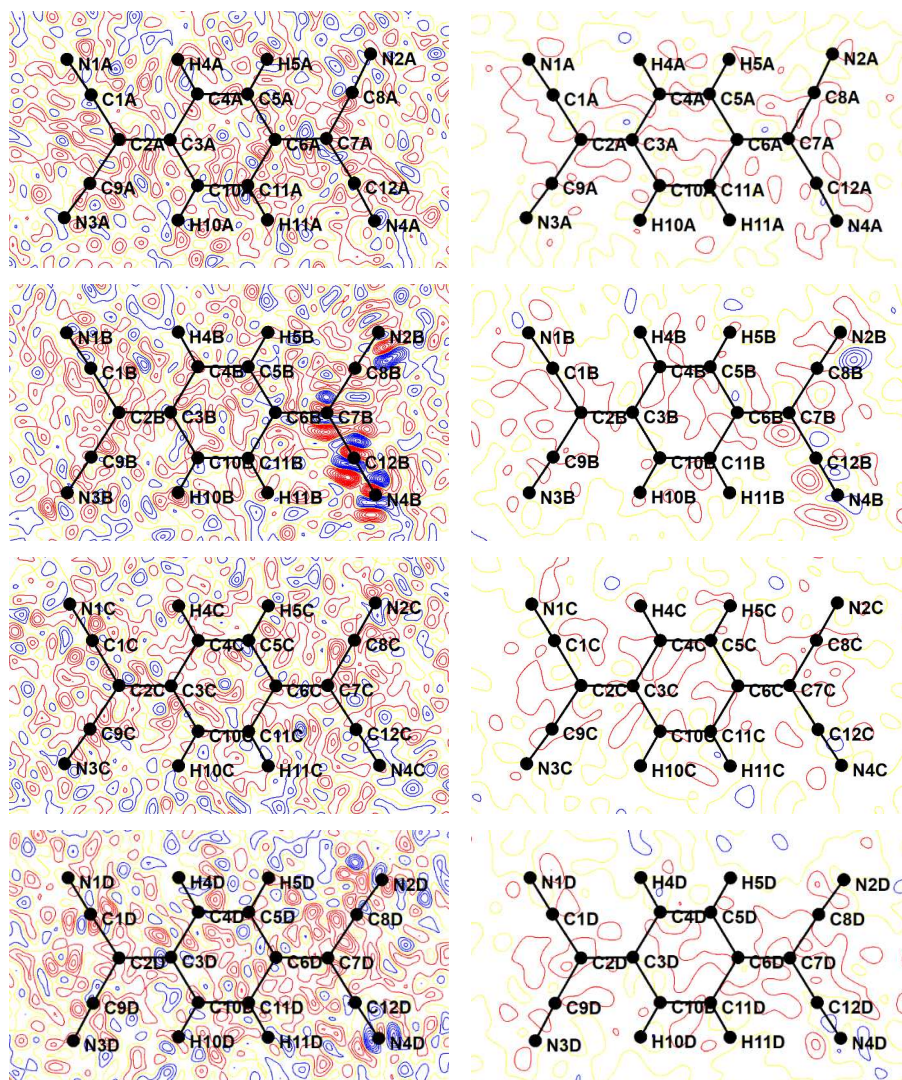
	$\text{TCNQ}_5 \cdot 2 \cdot \text{MeCN}$	$\text{TCNQ}_4 \cdot 3 \cdot \text{MeCN}$	$\text{TMPD} \cdot \text{Cl} \cdot 4$
Empirijska formula	$\text{C}_{78}\text{H}_{59}\text{N}_{25}$	$\text{C}_{61}\text{H}_{31}\text{N}_{19}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	1346,40	1029,97	378,69
Boja kristala	crna	crna	crna
Dimenzija kristala / mm	0,14 x 0,11 x 0,05	0,12 x 0,10 x 0,06	0,288 x 0,196 x 0,080
Prostorna grupa	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$	$P \bar{1}$
Kristalni sustav	triklinski	triklinski	triklinski
$a / \text{Å}$	7,8028(1)	13,1638(2)	8,0912(2)
$b / \text{Å}$	13,3989(1)	13,5312(2)	9,9959(2)
$c / \text{Å}$	16,5465(1)	15,6098(2)	10,9329(2)
$\alpha / ^\circ$	80,910(1)	105,985(1)	85,666(1)
$\beta / ^\circ$	81,4170(1)	101,257(1)	76,117(2)
$\gamma / ^\circ$	83,9710(1)	103,275(1)	79,083(2)
$V / \text{Å}^3$	1683,175(17)	2500,30(6)	842,45(3)
Z	2	2	2
$D_{\text{račun}} / \text{g cm}^{-3}$	1,329	1,369	1,493
$\lambda / \text{Å}$	0,56356	0,56356	0,71073
μ / mm^{-1}	0,664	–	2,218
Raspon kuteva $\theta / ^\circ$	1,46 – 40,61	1,47 – 40,49	2,87 – 45,29
T / K	100(2)	100(2)	100(2)
Difraktometar	Dectris Pilatus3 X 2M	Dectris Pilatus3 X 2M	Synergy S
Raspon h, k, l	$-18 < h < 17;$ $-30 < k < 30;$ $-37 < l < 38$	$-30 < h < 30;$ $-26 < k < 26;$ $-35 < l < 35$	$-16 < h < 15;$ $-19 < k < 19;$ $0 < l < 21$
Broj izmjerenih refleksa	253550	716861	100538
Broj neovisnih refleksa	26904	36397	13715
Broj opaženih refleksa, $I \geq 2\sigma$	25613	27031	13715
Apsorpcijska korekcija	Multi-scan	Multi-scan	analitička
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0,7422; 1,0000	0,891; 1,000	0,350, 1,000
R_{int}	0,0288	0,0424	0,0281
Sferno utočnjavanje:			
	$w = 1/[\sigma^2 (F_o2)+(0,0866P)^2+0,605P]$ gdje je $P = (F_o^2+2F_c^2)/3$	$w = 1/[\sigma^2 (F_o2)+(0,1533P)^2]$ gdje je $P = (F_o^2+2F_c^2)/3$	$w = 1/[\sigma^2 (F_o2)+(0,0865P)^2+0,1264P]$ gdje je $P = (F_o^2+2F_c^2)/3$
$R (F)$	0,0458	0,0752	0,0315
$R_w (F^2)$	0,1398	0,2740	0,1147
Goodness of fit, S	1,008	1,035	0,793

Tablica D12. Nastavak.

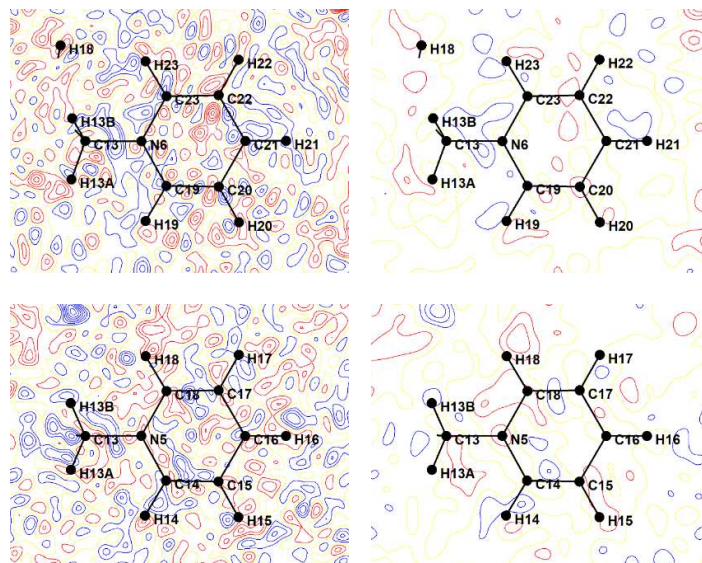
	TCNQ ₅ ·2 ₂ ·MeCN	TCNQ ₄ ·3·MeCN	TMPD·Cl·4
Broj parametara	930	733	215
Broj ograničenja	9	9	0
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min} / e \text{ \AA}^{-3}$	1,050; -1,050; 0,070	0,970; -1,298; 0,097	1,080; -0,450; 0,080
Multipolarno uočnjavanje:			
	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2)]$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2)]$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2)]$
$R(F)$	0,0216	0,0325	0,0250
$R_w(F^2)$	0,0545	0,0645	0,0375
Goodness of fit, S	1,491	1,150	0,740
Tretiranje atoma H	fiksirani, anizotropno	fiksirani, anizotropno	s geometrijskim ograničenjima, anizotropno
Broj parametara	2860	2141	789
Broj ograničenja	1351	1112	1910
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min} / e \text{ \AA}^{-3}$	0,296; -0,283; 0,043	0,458; -0,609; 0,047	0,611; -0,259; 0,043



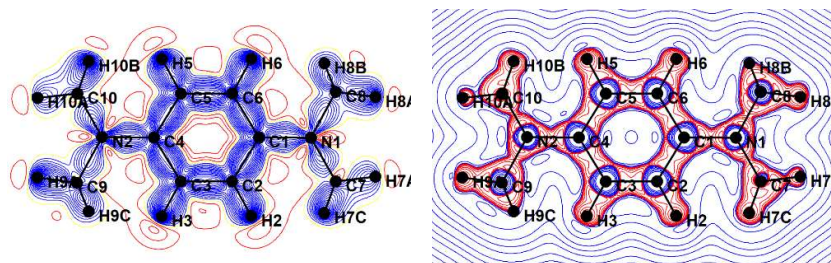
Slika D18. Mape rezidualne gustoće u ravni pet simetrijski neekvivalentnih jedin的角度 TCNQ⁻ u strukturi spoja TCNQ₅·22·MeCN prikazane sa svim refleksima (lijevo) i s refleksima pri niskim kutevima (desno; $s < 0,7 \text{ \AA}^{-1}$), nakon multipolarnog utočnjavanja. Pozitivna gustoća prikazana je plavim linijama, negativna crvenim linijama, a žute točkaste linije predstavljaju područja gdje je gustoća jednaka nuli. Konture predstavljaju elektronsku gustoću od $0,05 e \text{ \AA}^{-3}$.



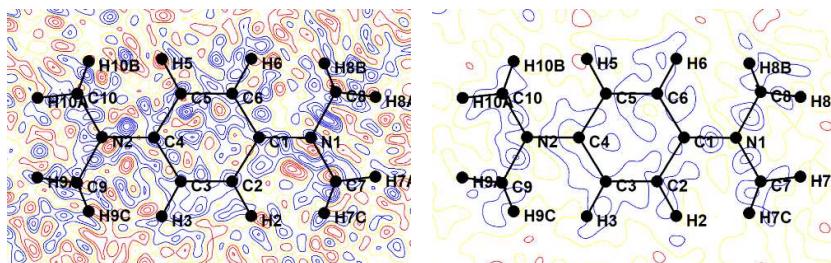
Slika D19. Mape rezidualne gustoće u ravnini četiri simetrijski neekvivalentnih jedinki TCNQ^- u strukturi spoja $\text{TCNQ}_4 \cdot 3 \cdot \text{MeCN}$ prikazane sa svim refleksima (lijevo) i s refleksima pri niskim kutevima (desno; $s < 0,7 \text{ \AA}^{-1}$), nakon multipolarnog utočnjavanja. Pozitivna gustoća prikazana je plavim linijama, negativna crvenim linijama, a žute točkaste linije predstavljaju područja gdje je gustoća jednaka nuli. Konture predstavljaju elektronsku gustoću od $0,05 e \text{ \AA}^{-3}$.



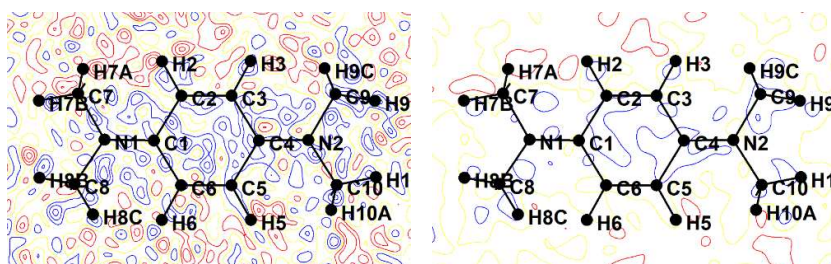
Slika D20. Mape rezidualne gustoće u ravni dva piridinska prstena kationa **3** u strukturi spoja $\text{TCNQ}_4 \cdot 3 \cdot \text{MeCN}$ prikazane sa svim refleksima (lijevo) i s refleksima pri niskim kutevima (desno; $s < 0,7 \text{ \AA}^{-1}$), nakon multipolarnog utočnjavanja. Pozitivna gustoća prikazana je plavim linijama, negativna crvenim linijama, a žute točkaste linije predstavljaju područja gdje je gustoća jednaka nuli. Konture predstavljaju elektronsku gustoću od $0,05 \text{ e \AA}^{-3}$.



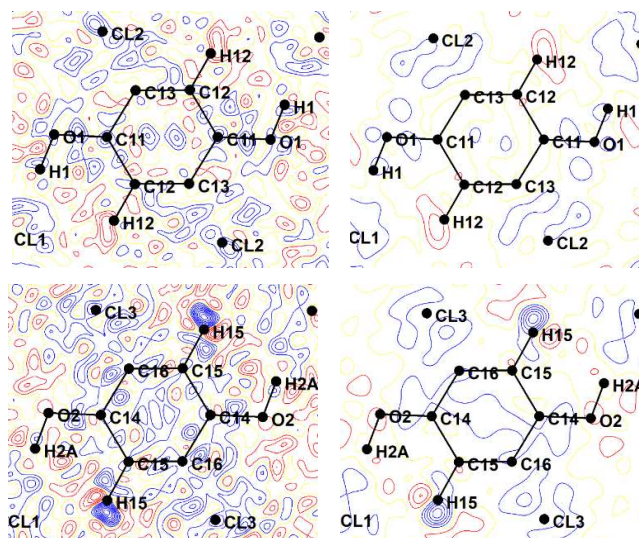
Slika D21. Mape deformacijske gustoće (lijevo) (plavo – pozitivna područja, crveno – negativna područja, konture na $0,05 \text{ e \AA}^{-3}$) i mape laplasijana elektronske gutoće (desno) (konture na $2, 4, 8 \cdot 10^n \text{ e \AA}^{-5}$, $n = -3 \dots -2$) za molekulu neutralnog TMPD.



Slika D22. Mape rezidualne gustoće u ravnini neutralnog TMPD prikazane sa svim refleksima (lijevo) i s refleksima pri niskim kutevima (desno; $s < 0,7 \text{ \AA}^{-1}$), nakon multipolarnog utočnjavanja. Pozitivna gustoća prikazana je plavim linijama, negativna crvenim linijama, a žute točkaste linije predstavljaju područja gdje je gustoća jednaka nuli. Konture predstavljaju elektronsku gustoću od $0,05 \text{ e \AA}^{-3}$.



Slika D23. Mape rezidualne gustoće u ravnini radikal-kationa TMPD^+ u spoju $\text{TMPD}\cdot\text{Cl}\cdot 4$ prikazane sa svim refleksima (lijevo) i s refleksima pri niskim kutevima (desno; $s < 0,7 \text{ \AA}^{-1}$), nakon multipolarnog utočnjavanja. Pozitivna gustoća prikazana je plavim linijama, negativna crvenim linijama, a žute točkaste linije predstavljaju područja gdje je gustoća jednaka nuli. Konture predstavljaju elektronsku gustoću od $0,05 \text{ e \AA}^{-3}$.



Slika D24. Mape rezidualne gustoće u ravnini dva simetrijski neekvivalentne molekule 2,5-diklorhidrokinona u spoju $\text{TMPD}\cdot\text{Cl}\cdot 4$ prikazane sa svim refleksima (lijevo) i s refleksima pri niskim kutevima (desno; $s < 0,7 \text{ \AA}^{-1}$), nakon multipolarnog utočnjavanja. Pozitivna gustoća prikazana je plavim linijama, negativna crvenim linijama, a žute točkaste linije predstavljaju područja gdje je gustoća jednaka nuli. Konture predstavljaju elektronsku gustoću od $0,05 \text{ e \AA}^{-3}$.

§ 9. ŽIVOTOPIS

Osobne informacije

Stanić Petra
 Institut Ruđer Bošković (IRB), Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb
 pstanic@irb.hr
 Datum rođenja 21/08/1995

Radno iskustvo

- | | |
|-----------------------------|---|
| Siječanj 2021.–danas | Asistentica, doktorandica, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska, Zavod za fizičku kemiju, Laboratorij za kemijsku i biološku kristalografiju |
| | Suradnica na HRZZ-projektu (2021.–2024.), Multicentrične kovalentne veze i π -interakcije određuju fizička svojstva kristala organskih radikala (IP-2019-04-4674) |
| Ožujak 2020.–prosinac 2020. | Pomoć u Laboratoriju za fizikalnu karakterizaciju aktivne farmaceutske tvari, TEVA Pharmaceutical Industries LTD., 10000 Zagreb, Hrvatska |
| Listopad 2015.–ožujak 2020. | Demonstrature u nastavi Praktikum opće kemije Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102A, 10000 Zagreb, Hrvatska |

Obrazovanje

- | | |
|-------------------------------|---|
| Listopad 2020.–danas | Poslijediplomski doktorski studij Kemije Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102A, 10000 Zagreb, Hrvatska
Smjer : Anorganska i strukturna kemija |
| Listopad 2018.–listopad 2020. | Magistra kemije Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102A, 10000 Zagreb, Hrvatska
Smjer: Anorganska kemija i biokemija
Diplomski rad: <i>Izučavanje motiva halogenske veze u kokristalima perhalogeniranih benzena i imina izvedenog iz Naminomorfolina i 4-nitrobenzaldehida</i>
Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić,
dr. sc. Vinko Nemec
Neposredni voditelj: dr. sc. Katarina Lisac |

- Listopad 2014.–listopad 2018. Prvostupnica kemije
Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102A, 10000 Zagreb, Hrvatska
Završni rad: *Ekstraterestička voda*
Voditelj rada. izv. prof. dr. sc. Nenad Judaš
- Rujan 2010.–lipanj 2014. Opća gimnazija, Gimnazija Pula, 52 100 Pula, Hrvatska

Publikacije

1. **P. Stanić**, D. Barišić, D. Pajić, A. Šantić, K. Molčanov, *Cryst. Growth Des.* **22** (2022) 6461–6471.
2. **P. Stanić**, T. Poręba, L. Androš Dubraja, A. Krawczuk, K. Molčanov, *Cryst. Growth Des.* **23**(5) (2023) 3284–3296.
3. **P. Stanić**, I. Nikšić-Franjić, K. Molčanov, *Cryst. Growth Des.* **23**(6) (2023) 4571–4579.
4. **P. Stanić**, I. Nikšić-Franjić, L. Pavić, K. Molčanov, *Cryst. Growth Des.* **23**(6) (2023) 4460–4471.
5. M. Virant, P. Štrbac, A. Krawczuk, V. Milašinović, **P. Stanić**, M. Lozinšek, K. Molčanov, *Cryst. Growth Des.* **24**(15) (2024) 6187–6195.

Priopćenja na znanstvenim skupovima i školama

Ukupno: 21 (tijekom preddiplomskog i diplomskog studija 4, u sklopu izrade disertacije 17)
Usmena priopćenja: 6
Poterska priopćenja: 15

Izdvojena priopćenja tijekom doktorata:

1. Solid State Science and Research (SCIRES), Zagreb, Hrvatska, 2021.; postersko priopćenje **P. Stanić**, K. Molčanov, „Stacking patterns of TCNQ radical anions in different salts with organic cations“
2. 27. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera (27HSKIKI) i Peti Simpozij Vladimir Prelog, Veli Lošinj, Hrvatska, 2021.; postersko priopćenje **P. Stanić**, K. Molčanov, „Diverse stacking of TCNQ radical anions in different salts with organic cations“
3. 28th Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting (28th CSCM), Poreč, Hrvatska, 2022.; usmeno izlaganje **P. Stanić**, K. Molčanov, „ π -stacking and multicentric bonding of TMPD (Wurster's blue) in charge-transfer complexes with different quinones“
4. 17th European Powder Diffraction Conference (EPDIC17), Šibenik, Hrvatska, 2022.; postersko priopćenje **P. Stanić**, K. Molčanov, „Reversible Spin-Peierls Transition in 2,3-dichloro-5,6-dicyano-p-benzoquinone salt with 2-amino-5-methyl-N-methylpyridinium“

5. International School of Crystallography, 56th Course: Crystallography under extreme conditions, The future is bright and very compressed, Erice, Italija, 2022.; postersko priopćenje
P. Stanić, K. Molčanov, „ π -stacking in charge-transfer complexes of TMPD (Wurster's blue) and different quinones“
6. 33rd European Crystallographic Meeting (33ECM), Versailles, Francuska, 2022.; postersko priopćenje
P. Stanić, K. Molčanov, „Crystal engineering of charge transfer complexes with TMPD (Wurster's blue) as electron donor and quinones as electron acceptors“
7. Solutions in Chemistry, Sv. Martin na Muri, Hrvatska, 2022.; postersko priopćenje
P. Stanić, K. Molčanov, „Stacking patterns of organic radicals in tetracyanoquinodimethane salts“
8. 5. Hot Topics in Contemporary Crystallography (HTCC5), Dubrovnik, Hrvatska, 2022.; postersko priopćenje
P. Stanić, K. Molčanov, „Crystallographic study on π -stacking and multicentric bonding in single crystals of organic radical salts“
9. Solid State Science and Research (SCIRES), Zagreb, Hrvatska, 2023, Hrvatska; postersko priopćenje
P. Stanić, K. Molčanov, „Study on multicentric pancake bond between TMPD cations in novel chloride co-crystal with 2,5-dichlorohydroquinon“
10. 29th Slovenian-Croatian Crystallographic Meeting (29th SCCM), Topolšica, Slovenia, 2023.; usmeno izlaganje
P. Stanić, K. Molčanov, „Crystal structures and charge density study of pancake bonded radicals in organic salts“
11. 28. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera (28HSKIKI), Rovinj, Hrvatska, 2023.; usmeno izlaganje
P. Stanić, K. Molčanov, „Variable temperature crystallography and X-ray charge density study of π -stacking in single crystals of organic salts“
12. European Crystallography School (ECS8), Berlin, Njemačka, 2023.; postersko priopćenje
P. Stanić, K. Molčanov, „Detailed crystallographic study on π -stacking in single crystals of organic radical salts“
13. IUPAC/CHAINS 2023, Hag, Nizozemska, 2023.; postersko priopćenje
P. Stanić, P. Štrbac, K. Molčanov, „Charge density of some unusual cyano-anions“
14. VI. Symposiums on Supramolecular Chemistry, Zagreb, Hrvatska, 2023.; postersko priopćenje
P. Stanić, K. Molčanov, „Quantum crystallography study of intermolecular interactions in salts of unusual organic cyano-anions“

15. 6. Hot Topics in Contemporary Crystallography (HTCC6), Dubrovnik, Hrvatska, 2024.; postersko priopćenje
P. Stanić, K. Molčanov, „In depth crystallographic study of pancake bond between radical cations in crystals – novel TMPD+ chloride salt co-crystal with 2,5-dichlorohydroquinone“
16. 30th Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting (29th CSCM), Veli Lošinj, Hrvatska, 2024.; usmeno izlaganje
P. Stanić, K. Molčanov, „Quantum Crystallographic Study of Pancake-bonded TCNQ Radical Anions“
17. 34th European Crystallographic Meeting (34ECM), Padova, Italija, 2024.; postersko priopćenje
P. Stanić, K. Molčanov, V. Milašinić, „The Role of Multicentric Pancake Bond in 2D Arrays of TCNQ Radicals in Crystals“

Sudjelovanje u radionicama i školama

1. Radionica „Determination of x-ray charge density“, Institut Ruđer Bošković, Zagreb, Hrvatska, veljača 2022.
2. International School of Crystallography, Erice, Italija, lipanj 2022.
3. Hot Topics in Contemporary Crystallography, Dubrovnik, Hrvatska, travanj 2023.
4. European Crystallographic School, Berlin, Njemačka, lipanj 2023.
5. Hot Topics in Contemporary Crystallography, Dubrovnik, Hrvatska, travanj 2024.

Organizacija

1. Član organizacijskog odbora *6. Simpozija studenata kemičara*, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2019.
2. Član organizacijskog odbora *Dan karijera - WorkIn' Science*, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2019.
3. Volonter u organizaciji i provedbi European Powder Diffraction Conference (EPDIC), Šibenik, 2022.
4. Član organizacijskog odbora 6th PhD Student Symposium, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2022.
5. Volonter u organizaciji i provedbi Hot Topics in Contemporary Crystallography (HTCC5), Dubrovnik, 2023.
6. Suvoditelj organizacijskog odbora 7th PhD Student Symposium, Kemijski odsjek, Prirodoslovnomatematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2023.
7. Član mladog organizacijskog odbora Solid State Science and Research (SCIRES), Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu i Institut Ruđer Bošković, 2023.
8. Volonter u organizaciji i provedbi Hot Topics in Contemporary Crystallography (HTCC5), Dubrovnik, 2024.

Nagrade

1. Rektorova nagrada za „veliki“ timski znanstveni i umjetnički rad : Opera „Agripina“ G. F. Handela - zajednički projekt studenata Sveučilišta u Zagrebu i Hrvatskog narodnog kazališta u Zagrebu, akademska godina 2015./2016.
2. Rektorova nagrada za društveno koristan rad u akademskoj i široj zajednici u sklopu projekta Dan karijera - WorkIn' Science, akademska godina 2018./2019.
3. 1. mjesto na Science Slam natjecanju, 33rd European Crystallographic Meeting – Dodjeljuje ECM33, STOE, 2022. ECM33, Versailles, Francuska; usmeno izlaganje P. Stanić, K. Molčanov, „Pancake bonding - intermolecular interaction or way of putting your pancakes together for the best sweet experience?“

Članstva

- Hrvatska kristalografska zajednica
- Europska kristalografska udruga