



KEMIJA U NASTAVI

Uređuje: Nenad Raos

Dva školska sata kemije (slobodnih) radikala

DOI: 10.15255/KUI.2017.029

KUI-49/2017

Stručni rad

Prispjelo 14. srpnja 2017.

Prihvaćeno 23. kolovoza 2017.

Ovo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International License

K. Molčanov*

Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, HR-10 000 Zagreb

|| Sažetak

Radikale, kemijske vrste s nesparenim elektronima, obično se smatra vrlo nestabilnima, tako da ih se može pripremiti samo pod posebnim uvjetima i proučavati samo pomoću posebnih, vrlo skupih, instrumenata. Također ih se smatra štetnima te neprimjerenima za pokuse u školi. Ipak, radikali imaju ključnu ulogu u biološkim sustavima. Zahvaljujući nesparenim elektronima, obično su živo obojani, tako da se njihovo nastajanje često može opaziti golim okom. Ovdje je opisano nekoliko jednostavnih reakcijâ s biološki najvažnijim radikalom, semikinonom. Lako ih je izvesti u školskom laboratoriju uporabom male količine jeftinih i bezopasnih tvari. Jednostavnim promatranjem tih reakcijâ dade se naučiti mnogo toga o kemiji (slobodnih) radikala.

|| Ključne riječi

Nastava kemije, školski eksperiment, semikinoni

Rad je posvećen uspomeni na
Petra Vrkljana, prof. kemije.

Uvod

Što znamo o (slobodnim) radikalima? Kako ih možemo pripremiti, kako ih možemo proučavati, možemo li ih vidjeti? Koja im je uloga u kemiji? Koliko su štetni? Odakle im njihovo neobično ime?

Svaki će se kemičar složiti da (slobodni) radikali zauzimaju važno mjesto u proučavanju kemijskih reakcijâ, kemijskoj kinetici, organskoj sintezi i biokemiji. Na žalost, o toj se važnoj grani kemije vrlo malo zna. Za većinu kemičarâ, osim onih malobrojnih specijalistâ, koncepti vezani uz (slobodne) radikale prilično su mutni; za laike još i više.

Postavimo li pitanje "Što su radikali?", najčešće ćemo dobiti odgovor tipa "To su neke užasno opasne kemikalije koje uzrokuju rak i starenje"; neki će pak reći da su radikali neka mračna i opasna politička organizacija. Ipak, većina ljudi smatra (slobodne) radikale nečim vrlo malignim. Razlog je tomu manjak (kemijske) naobrazbe. Kemije (slobodnih) radikalâ uglavnom nema u nastavnim programima, ni na srednjoškolskoj ni na sveučilišnoj razini.

Izrazi "radikal" i "slobodni radikal" potječu iz organske kemije 19. stoljeća, kada se razlikovalo funkcijske skupine koje reagiraju i "ostatak" ili "korijen" molekule koji se u reakciji ne mijenja. Za taj se "korijen" rabio naziv "radikal"

(od lat. *radix*, korijen). Povremeno bi kemičarima pošlo za rukom detektirati poneki nestabilni međuprodukt, koji po svojoj prilici sadrži trovalentni ugljikov atom – dakle, u pitanju je radikal bez funkcijske skupine, iliti "slobodni radikal". Nakon što je početkom 20. stoljeća razvijena teorija kemijske veze i elektronskih parova, značenje izraza "radikal" radikalno se izmijenilo, dok je izraz "slobodni radikal" postao nepotreban i zastario te od tada samo stvara zabunu.

Prema današnjoj definiciji radikali su kemijske vrste s nesparenim elektronima.¹ Uglavnom su nestabilni i pojavljuju se tek kao kratkoživući međuprodukti. Većina kemičara smatra da ih se može pripremiti i stabilizirati samo pri strogo kontroliranim uvjetima te da su za njihovo proučavanje potrebni naročito sofisticirani (i, naravno, skupi) instrumenti. Prema tome, radikalima nije mjesto u skromno opremljenim školskim laboratorijima.

Ipak, ta tvrdnja ne vrijedi uvijek. Dušikov(II) oksid i dušikov(IV) oksid su radikali, imaju 15, odnosno 23 elektrona, a ipak ih je lako pripremiti u najobičnijem kemijskom kabinetu kakav se nađe u gotovo svakoj školi. Dišemo i ne razmišljajući da je molekula O₂ u svojem osnovnom stanju *biradikal*, tj. da ima dva nesparena elektrona. Superoksidi, kao npr. KO₂ su također radikali jer ion O₂⁻ ima neparan broj elektrona. Neke se organske radikale može i kristalizirati: 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH), prvi put pripremljen 1922.,² danas se upotrebljava kao standard u magnetokemijskim mjerenjima. Prvi stabilni organski radi-

* Dr. sc. Krešimir Molčanov
e-pošta: kmolcano@irb.hr

kal, trifenilmetil, koji se u zatvorenoj bočici može držati mjesecima, pripremio je Moses Gomberg još 1898. godine.³⁻⁵

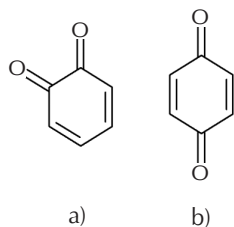
Zbog svojih nesparenih elektrona radikali su obično živo obojani (dušikov(IV) oksid je primjerice crvenosmeđi plin). Njihov bi se nastanak dakle lako mogao pratiti promjenom boje. Skupi nam instrumenti stoga nisu potrebni; u školskom su laboratoriju dovoljne naše oči.

Bez radikalâ ne bi bilo ni života. Gotovo sve bioenergijske reakcije, uključujući fotosintezu i stanično disanje, temelje se na oksidoredukcijskim reakcijama u kojima se obično kao međuprodukt javlja neki organski radikal.⁶⁻⁸ Biološki najvažniji radikal, semikinon, začudno je lako pripremiti.⁹⁻¹³ U ovome je članku opisano nekoliko jednostavnih reakcija pripreme semikinonâ, koje je lako izvesti u školskom kemijskom kabinetu. Sve zajedno ne bi trebale trajati dulje od 90 minuta i može ih se primijeniti za učenje kroz eksperimente ili mini projekte. Potrebne supstancije su lako dostupne, jeftine i, u količinama potrebnima za izvedbu pokusâ, sasvim bezopasne.

Semikinonski radikali

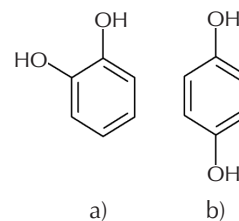
Kinoni (cikloheksadiendioni) su velika skupina organskih spojeva čiji je kostur kinoidni (cikloheksadiendionski) prsten. Postoje *orto*-kinoni (1,2-dion) i *para*-kinoni (1,4-dion) (slika 1). U otopinama se ponašaju kao blagi oksidansi. Funkcijske skupine vezane na kinoidni prsten mijenjaju oksidoredukcijski potencijal, tako da on varira između +0,9 i +0,1 V. Reducirani oblik kinona je dihidrokinon (skraćeno: hidrokinon, slika 2), aromatski spoj s benzenskim prstenom.

Prijelaz iz kinona u hidrokinon (i obrnuto) odvija se pri blagim, dapače i fiziološkim, uvjetima. Prijenos elektronâ (tj. oksidacija ili redukcija) povezan je s prijenosom protonâ: hidrokinonska se molekula najprije treba deprotonirati (tj. treba nastati hidrokinonatni dianion). Kao kratkoživući, ali ipak razmjerno stabilan međuprodukt, javlja se semikinonski radikal (slika 3).¹¹⁻¹⁴



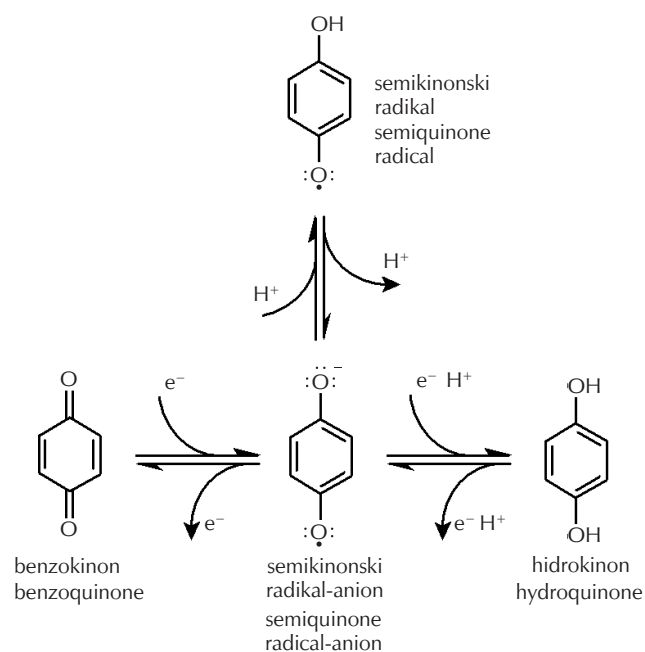
Slika 1 – Osnovni kostur a) *orto*-kinona (1,2-dion) i b) *para*-kinona (1,4-dion)

Fig. 1 – Basic skeleton of a) *ortho*-quinones (1,2-dione) and b) *para*-quinones (1,4-dione)



Slika 2 – Osnovni kostur a) *orto*-hidrokinona (1,2-diol) i b) *para*-hidrokinona (1,4-diol)

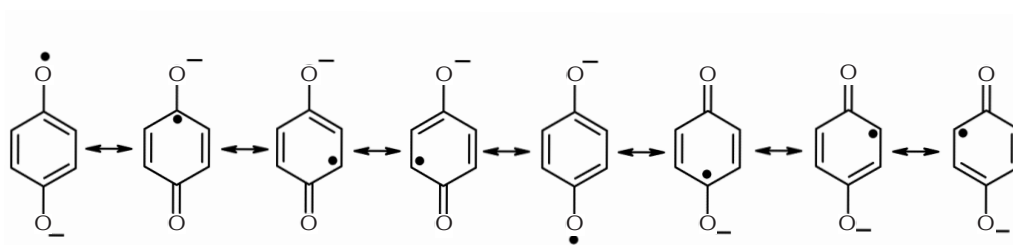
Fig. 2 – Basic skeleton of a) *ortho*-hydroquinones (1,2-diol) and b) *para*-hydroquinones (1,4-diol)



Slika 3 – Mehanizam redoks-reakcijâ u sustavu kinon/hidrokinon
Fig. 3 – Proposed mechanism of redox reactions in the quinone/hydroquinone system

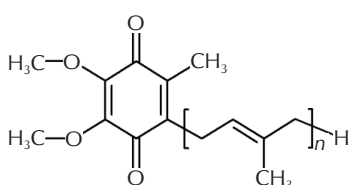
Semikinonski je prsten teško prikazati kanonskim formula: njegov je nespareni elektron delokaliziran kroz čitav prsten (slika 4), što ga čini osobito stabilnim. Zbog te delokalizacije semikinonski je prsten negdje na pola puta između kinoidnog i aromatskog.¹²⁻¹⁶ Stabilnost radikala može se modificirati supstituentima: oni elektronegativni (tj. elektron-odvlačeći) pospješuju delokalizaciju nesparenog elektrona te ga tako dodatno stabiliziraju. Neki se semikinoni čak dadu i kristalizirati: natrijeva i kalijeva sol tetraklorsemikinonskog radikala poznate su već više od stoljeća.^{12,14,15}

Budući da se kinoni/hidrokinoni lako reduciraju/oksidiraju, služe kao odlični prenosioci elektronâ u biološkim sustavima. Sudjeluju u većini biološki važnih procesâ u kojima se energija veže ili oslobađa, kao što su stanično disanje i fotosinteza.



Slika 4 – Nespareni elektron i negativni naboj su delokalizirani preko čitavog semikinonskog prstena; ovdje su prikazane samo neke kanonske formule

Fig. 4 – Unpaired electron and negative charge are delocalized throughout the entire semiquinoid ring; some of the canonical formulae are shown



Slika 5 – Osnovni skeleton ubikinona
Fig. 5 – Basic skeleton of ubiquinone

Koenzim Q, poznat i pod imenom ubikinon (od lat. *ubique*, posvuda, slika 5), nalazi se u gotovo svim biljkama, životinjama i mikroorganizmima; nađen je u mitohondrijima, membranama endoplazmatskog retikuluma, lizosomima i svoj sili raznih drugih organelâ čija imena završavaju na -som. Sudjeluje u procesu oksidacijske fosforilacije. Koenzim Q je "zaslužan" za proizvodnju oko 95 % energije u ljudskom organizmu.¹⁷ Sličan spoj, plastokinon, sudjeluje u prijenosu elektrona u oksidacijskoj fosforilaciji u fotosintetskom fotosustavu II.¹⁸⁻²¹ U svim tim biološkim redoks-reakcijama javlja se semikinonski radikal kao međuprodukt.

Flavonoidi, spojevi slični fenolu, nalaze se u zelenim biljkama, u kojima obavljaju bezbroj uloga: djeluju kao antioksidansi, štite biljku od mikrobâ, kukaca i UV-zračenja, djeluju kao fotoreceptori i pigmenti... Mnogi flavonoidi, npr. kvercetin i katehin, sadrže *o*-dihidroksifenilnu skupinu,²¹

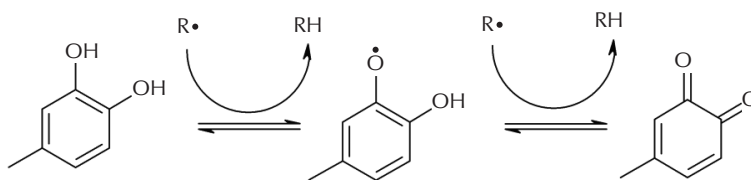
tako da se i njih može smatrati *o*-hidrokinonima. Budući da se ponašaju kao blagi reducens, u organizmu služe za redukciju ("hvatanje") štetnih radikala. U tim se reakcijama stvara radikalni međuprodukt *o*-semikinon, koji se dalje oksidira u *o*-kinon (slika 6). Tako jedna flavonoidna molekula može reducirati dva štetna radikala; semikinonski je pak radikal stabilan i neškodljiv.^{21,22}

Važnost kinona i semikinona nadilazi biokemiju: nedavno su predmet istraživanja i u kemiji materijala. Mnogi kinoni, osobito derivati 2,5-dihidroksikinona (tzv. *anilne kiseline*) zanimljivi su za pripremu funkcionalnih materijala^{23,24} i kristalâ s naročitim električnim i magnetskim svojstvima;^{25,26} neki sadrže i semikinonske radikale.²⁷⁻²⁹

Pokusi

1. Kinhidron

Smjesa *p*-benzokinona (obično zvanog *kinon*) i *p*-benzohidrokinona (obično zvanog *hidrokinon*) u omjeru 1 : 1 poznata je od sredine 19. stoljeća¹² i naziva se *kinhidron*. Već se više od 80 godina upotrebljava kao standard u elektrokemijskim mjerenjima.¹¹ Obično se priprema kristalizacijom otopine (u vodi, alkoholu ili acetonu) koja sadrži ekvimolarne količine kinona i hidrokinona, ali se može pripremiti i mljevenjem krute smjese kinona i hidrokinona.³⁰



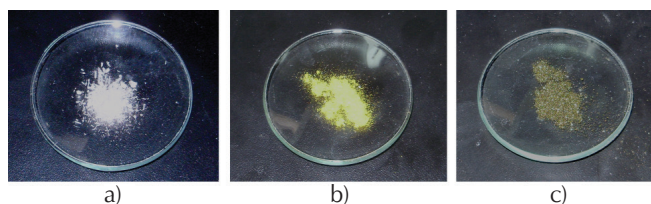
Slika 6 – Mehanizam oksidacije flavonoidâ s *o*-hidrokinonskom skupinom: jedna molekula flavonoida može reducirati dva štetna radikala

Fig. 6 – Oxidation mechanism of flavonoids with *o*-hydroquinone moiety: a single flavonoid molecule can reduce two harmful radicals

Treba opaziti da je hidrokinon bezbojan (slika 7a), kinon žut (slika 7b), a kinhidron tamnozelen (slika 7c). Može se očekivati da smjesa bezbojne i žute tvari bude blijedožuta; promjena boje obično ukazuje na kemijsku reakciju. Što se ovdje događa? Je li kinhidron smjesa ili kemijski spoj?

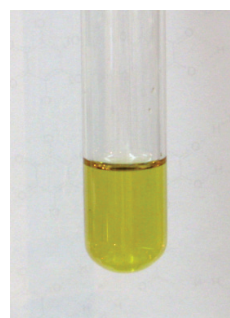
Na to ćemo pitanje odgovoriti tako da kinhidron otopimo. U vodi se otapa sporo, ali je dobro topljiv u acetonu i otapa se brzo. Otopina je žućkasta (slika 8), što se može očekivati kod smjese bezbojne i žute tvari. Prema tome, tamnozeleno boja krutoga kinhidrona posljedica je naročitih interakcijâ koje postoje samo u čvrstome stanju. Na žalost, bez uporabe skupih instrumenata ne možemo reći ništa više.

Nastavnicima kemije ipak treba dati detaljno objašnjenje, koje ilustrira zanimljivu kemiju kinonâ i semikinonskih radikala. Kinhidron je zbunjivao generacije i generacije kemičarâ; detaljne kemijske analize u drugoj polovici 19. i početkom 20. stoljeća nisu dale jednoznačan odgovor. Rezultati ranih studijâ u čvrstome stanju, uključujući i difrakciju rendgenskog zračenja,^{12,13} također nisu bili sasvim jasni. Rješenje zagonetke zelene boje pružila je kristalna struktura (slika 9): molekule kinona i hidrokinona povezane su vodikovim vezama u beskonačne lance. Prijenos naboja (protona, elektrona ili i jednog i drugog) moguć je upravo duž tih vodikovih veza; njegova je posljedica pojava zelene boje. Ipak, u kinhidronu nema radikalâ pri atmosferskom tlaku, ali se uzorak pretvara u radikal pri jako visokom tlaku (1,5 – 3 GPa)^{31,32} ili pak ako ga se ozrači rendgenskim zrakama.^{12,13}



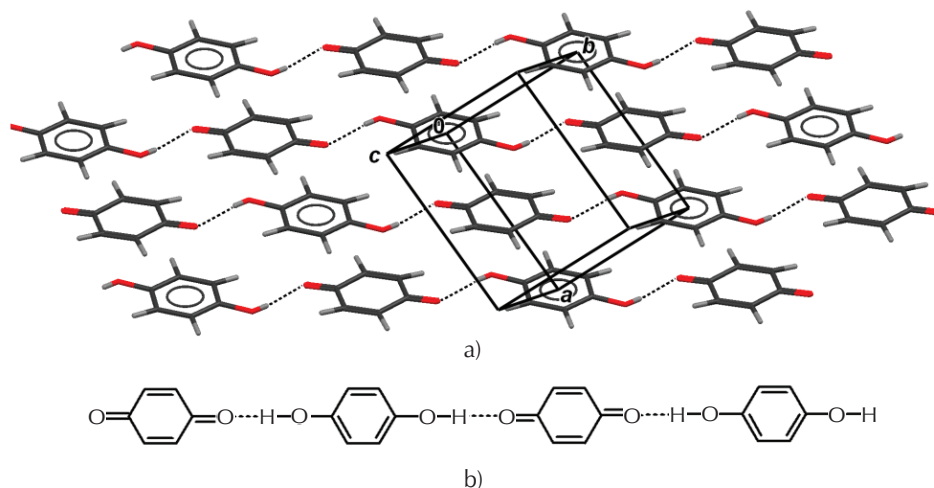
Slika 7 – Kristalni uzorci a) hidrokinona, b) benzokinona i c) kinhidrona

Fig. 7 – Crystalline samples of a) hydroquinone, b) benzoquinone, and c) quinhydrone



Slika 8 – Otopina kinhidrona u acetonu

Fig. 8 – Solution of quinhydrone in acetone



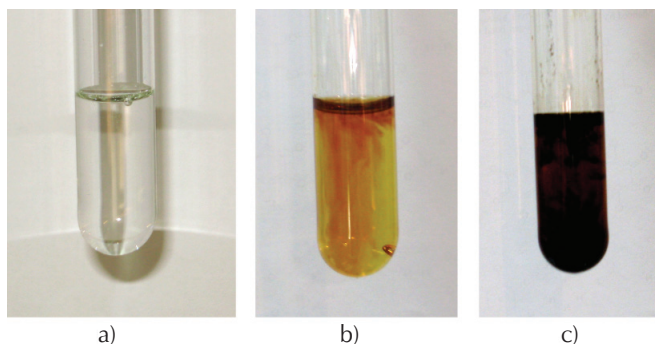
Slika 9 – a) Kristalna struktura monoklinskog kinhidrona, koju je odredio Sakurai (1968):³³ naizmjenično poslagane molekule kinona i hidrokinona povezane su vodikovim vezama u beskonačne lance. Prijenos naboja (elektrona ili protona) moguć je duž tih lanaca. b) Shematski prikaz lanca.

Fig. 9 – a) Crystal structure of monoclinic quinhydrone, as determined by Sakurai (1968):³³ alternating quinone and hydroquinone molecules are hydrogen bonded into infinite chains. Charge transfer (*i.e.* electron or proton transfer) is possible along the chains. b) Schematic drawing of a chain.

2. Oksidacija hidrokinona u lužnatoj otopini

Poznata je, ali često zanemarena činjenica da je semikinon stabilan u lužnatoj otopini, a da se hidrokinon u lužnatoj otopini polako oksidira u svoj radikal.¹¹⁻¹³ U otopini NaOH ili KOH ($c = 0,5 - 3 \text{ mol dm}^{-3}$) ta reakcija traje nekoliko minuta (brža je što je koncentracija lužine veća), tako da ju možemo pratiti golim okom. Otopina hidrokinona u lužini najprije je bezbojna (slika 10a), zatim požuti, a na površini možemo opaziti smeđi sloj (slika 10b). Smeđa boja pomalo difundira kroz otopinu, tako da nakon nekog vremena čitava otopina poprimi crveno-smeđu boju, ali boja je i dalje najintenzivnija na površini (slika 10c).

Možemo zaključiti da se hidrokinon, koji je u lužnatoj otopini deprotoniran (slika 3), oksidira u semikinonski radikal kisikom iz zraka. Upravo se zato crvenosmeđe obojenje javlja na površini; kasnije se malo-pomalo širi difuzijom. Radikal je crvenosmeđ. NaOH i KOH služe kao katalizatori jer neutralni hidrokinon ne reagira s kisikom. To lako dokažemo tako da hidrokinon otopimo u vodi; njegova je otopina bezbojna, i promjenu boje ne opažamo niti nakon nekoliko dana.



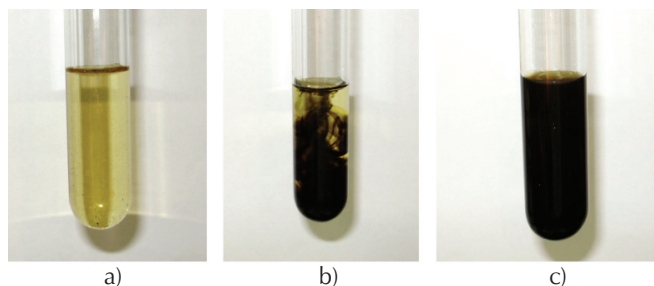
Slika 10 – Oksidacija hidrokinona u lužnatoj otopini: a) svježa otopina hidrokinona, b) ista otopina nakon 5 minuta, c) ista otopina nakon 20 minuta

Fig. 10 – Oxidation of hydroquinone in the alkaline solution: a) fresh solution of hydroquinone, b) same solution after 5 minutes, c) same solution after 20 minutes

3. Disproporcioniranje kinhidrona

Vodena otopina kinhidrona je blijedožućkasta (slika 11a). Kapnemo li u nju samo kap natrijeve lužine, boja će se u trenutku promijeniti u tamnu crvenosmeđu. Možemo opaziti da se boja najprije pojavila tamo gdje je kap NaOH prošla kroz otopinu (slika 11b); nakon nekoliko sekundi

boja se difuzijom proširila po čitavoj otopini, koja postane jednoliko obojana (slika 11c). Očito, u toj reakciji ne sudjeluje kisik iz zraka, jer se boja pojavljuje naglo, i to ne samo na površini, te da i ovdje lužina djeluje kao katalizator. Oksidans (akceptor elektrona) je kinon, koji se reducira u semikinonski radikal; reducens (donor elektrona) je hidrokinon, koji se oksidira u semikinonski radikal (slika 12).



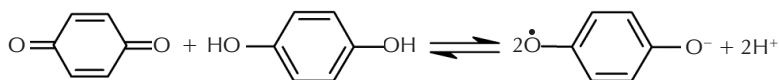
Slika 11 – Disproporcioniranje kinhidrona u lužnatoj otopini: a) neutralna vodena otopina kinhidrona, b) ista otopina u trenutku kada je u nju pala kapljica NaOH, c) ista otopina nakon 1 minute

Fig. 11 – Disproportionation of quinhydrone in an alkaline solution: a) neutral aqueous solution of quinhydrone, b) same solution immediately after a drop of NaOH was added, c) same solution after 1 minute

4. Semikinonski radikal u čvrstome stanju

Tetraklorokinon (poznat i pod nazivom *kloranil*) je žuta tvar topljiva samo u acetonu (slika 13a). Njegova je otopina svijetložuta. Dodatkom suviška krutog natrijeva ili kalijeva jodida počinje se taložiti zelena tvar, a otopina polako poprima crvenosmeđu boju (slika 13b). Reakcija obično traje 10 – 15 minuta (slika 13c).

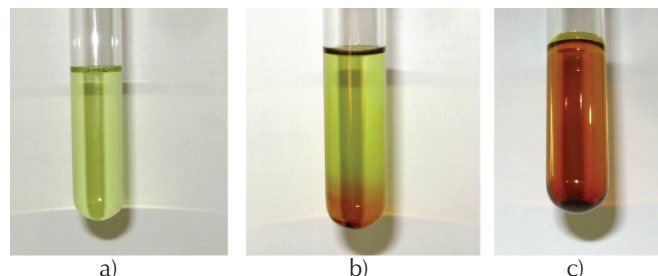
Nakon toga dekantiramo acetonsku otopinu; nekoliko kapi razrijedimo s 5 – 6 ml etanola a zatim dodamo otopinu škroba. To je dobro poznat test na jod; u prisustvu elementarnog joda otopina se oboji u plavo. U acetonskoj otopini dakle imamo otopljen elementarni jod (I_2) i upravo je on odgovoran za crvenosmeđu boju. A što imamo u talogu? Ako se jodid oksidira u elementarni jod, nešto se moralo reducirati. Jedini reducens u epruveti je tetraklorokinon; prema tome nije teško zaključiti da se upravo on reducirao u tetraklorsemikinonski radikal-anion (slika 14). Jod, koji je dobro topljiv u acetonu, zaostaje u otopini, a taloži se ionski spoj, kalijeva sol s tetraklorsemikinonskim radikal-anionom.



Slika 12 – Disproporcioniranje kinhidrona u lužnatoj otopini

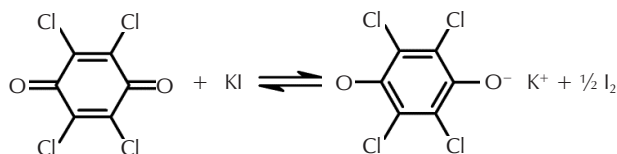
Fig. 12 – Scheme of disproportionation of quinhydrone in an alkaline solution

Ta se sol, kao i većina ionskih spojeva, može otopiti u vodi. Nalijemo vode na zeleni talog i nekoliko trenutaka možemo promatrati lijepu zeleno obojanu otopinu. Na žalost, tetraklorsemikinonski radikal nije stabilan u vodenoj otopini, nego se brzo oksidira u žuti tetraklorkinon.



Slika 13 – Priprava kalijeve soli tetraklorsemikinonskog radikal-aniona: a) otopina tetraklorkinona u acetonu, b) ista otopina 10 sekundi nakon što je u nju dodan kruti KI, c) ista otopina nakon 10 minuta

Fig. 13 – Preparation of potassium salt of tetrachlorosemiquinone radical anion: a) acetone solution of tetrachloroquinone, b) same solution 10 seconds after addition of solid KI, c) same solution after 10 minutes



Slika 14 – Reakcija kalijeva jodida i tetraklorkinona

Fig. 14 – Scheme of the reaction of potassium iodide and tetrachloroquinone

Zaključak

Svi pokusi opisani u ovome članku mogu se izvesti unutar dva školska sata (dvosata). Reakcijske mehanizme možemo izvesti iz opažanja, te nam ne trebaju instrumenti. Zahvaljujući maloj količini supstancija koje se upotrebljavaju (50 – 100 mg krutinâ, 5 – 6 ml tekućinâ), svi pokusi su izvedivi čak i u skromno opremljenim kemijskim kabinetima.

Ova je radionica nastala kao dio projekta Hrvatskoga kemijskog društva "e-škola kemije" te je održana u desetak škola širom Hrvatske (kemijski kabineti većine tih škola nedostatno su opremljeni, a kod nekih škola ih uopće nema). Posebna pozornost je posvećena prenosivosti radionice (sve što treba je nekoliko epruveta i vrlo male količine kemikalija) i njezinoj izvodljivosti u učionicama (u slučaju da škola nema kemijski kabinet). Radionice su održane za učenike 3. i 4. razreda srednje škole te studente prve godine preddiplomskog studija kemije na zagrebačkom PMF-u; učenici su s lakoćom izveli sve pokuse te su samostalno predložili mehanizme reakcija.

ZAHVALA

Ovaj je rad financiralo Hrvatsko kemijsko društvo (projekt "e-škola kemije"). Zahvaljujem dr. Biserki Kojić-Prodić (zaslužna znanstvenica IRB-a), izv. prof. Nenadu Judašu (Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu) i doc. Vladimiru Stilnoviću (Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu) za pomoć i korisne savjete.

Literatura References

1. J. Daintith (ur.), Oxford Dictionary of Chemistry, 4. izdanje; Oxford University Press; Oxford, UK, 2002, str. 241 & 465.
2. N. D. Jordanov, Is our knowledge about the chemical and physical properties of DPPH enough to consider it as a primary standard for quantitative EPR spectroscopy?, Appl. Magn. Reson. **10** (1996) 339–350, doi: <https://doi.org/10.1007/BF03163117>.
3. M. Gomberg, On tetraphenylmethane, J. Am. Chem. Soc. **20** (1898) 773–780, doi: <https://doi.org/10.1021/ja02072a009>.
4. M. Gomberg, An instance of trivalent carbon: triphenylmethyl, J. Am. Chem. Soc. **22** (1900) 757–771, doi: <https://doi.org/10.1021/ja02049a006>.
5. G. B. Kauffman, Moses Gomberg (1866–1947), father of organic free radical chemistry: a retrospective view on the 60th anniversary of his death, Chem. Educator **13** (2008) 22–27, doi: <https://doi.org/10.1333/s00897072096a>.
6. J. T. Groves, Key elements of the chemistry of cytochrome P-450: The oxygen rebound mechanism, J. Chem. Educ. **62** (1985) 928–931, doi: <https://doi.org/10.1021/ed062p928>.
7. J. L. Redpath, Free radical reactions with simple biochemical systems, J. Chem. Educ. **58** (1981) 131–135, doi: <https://doi.org/10.1021/ed058p131>.
8. L. V. Colmenares, S. Young-Robbins, A. E. Asato, Structure-antioxidant activity of *p*-coumaric acid analogs, Chem. Educator **14** (2009) 52–54, doi: <https://doi.org/10.1333/s00897092196a>.
9. R. Beck, J. W. Nibler, ESR studies and HMO calculations on benzosemiquinone radical anions: A physical chemistry experiment, J. Chem. Educ. **66** (1989) 263–266, doi: <https://doi.org/10.1021/ed066p263>.
10. L. Michaelis, Demonstration of the existence of a free radical, J. Chem. Educ. **23** (1946) 317–320, doi: <https://doi.org/10.1021/ed023p317>.
11. K. Molčanov, Struktura i dinamika vodikove veze u kristalima supstituiranih kinonâ, doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Hrvatska, studeni 2008.
12. B. R. Eggins, J. Q. Chambers, Proton effects in the electrochemistry of the quinone hydroquinone system in aprotic solvents, J. Electrochem. Soc. **117** (1970) 186–192, doi: <https://doi.org/10.1149/1.2407462>.
13. K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, M. Roboz, Structural characterization of *p*-benzosemiquinone radical in a solid state: the radical stabilisation by a low-barrier hydrogen bond, Acta Cryst. B **62** (2006) 1051–1060, doi: <https://doi.org/10.1107/S0108768106038870>.
14. K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, D. Babić, D. Žilić, B. Rakvin, Stabilisation of tetrabromo- and tetrachlorosemiquinone

- (bromanil and chloranil) anion radicals in crystals, *Cryst. Eng. Comm.* **13** (2011) 5170–5178, doi: <https://doi.org/10.1039/C1CE05513E>.
15. H. Torrey, H. W. Hunter, The action of iodides on bromanil, iodanil and some of its derivatives, *J. Am. Chem. Soc.* **34** (1912) 702–716, doi: <https://doi.org/10.1021/ja02206a016>.
 16. K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, Spin pairing, electrostatic and dipolar interactions shape stacking of radical anions in alkali salts of 4,5-dichloro-3,6-dioxocyclohexa-1,4-diene-1,2-dicarbonitrile (DDQ), *Cryst. Eng. Comm.* **19** (2017) 1801–1808, doi: <https://doi.org/10.1039/c7c00261k>.
 17. Q. Guo, J. T. Corbett, G. Yue, Y. C. Fann, S. Y. Qian, K. B. Tomer, J. P. Mason, Electron spin resonance investigation of semiquinone radicals formed from the reaction of ubiquinone 0 with human oxyhemoglobin, *J. Biol. Chem.* **277** (2002) 6104–6110, doi: <https://doi.org/10.1074/jbc.M106395200>.
 18. D. R. Kolling, R. I. Samoilova, J. T. Holland, E. A. Berry, S. A. Dikanov, A. R. Crofts, Exploration of ligands to the Q_i site semiquinone in the bc₁ complex using high-resolution EPR, *J. Biol. Chem.* **278** (2003) 39747–39754., doi: <https://doi.org/10.1074/jbc.M305913200>.
 19. A. Mezzetti, W. Leibl, Investigation of ubiquinol formation in isolated photosynthetic reaction centres by rapid-scan Fourier transform IR spectroscopy, *Eur. Biophys. J.* **34** (2005) 921–936, doi: <https://doi.org/10.1007/s00249-005-0469-9>.
 20. A. Osyczka, C. C. Moser, F. Daldal, P. L. Dutton, A biosynthetic model of cytochrome c oxidase as an electrocatalyst for oxygen reduction, *Nature (London)* **427** (2004) 607–612, doi: <https://doi.org/10.1038/ncomms9467>.
 21. M. Andersen, K. R. Markham, *Flavonoids: Chemistry, Biochemistry and Applications*; CRC Taylor & Francis: Boca Raton, FL, SAD, 2006.
 22. P.-G. Pietta, Flavonoids as antioxidants, *J. Nat. Prod.* **63** (2000) 1035–1042, doi: <https://doi.org/10.1021/np9904509>.
 23. S. Kitagawa, R. Matsuda, Chemistry of coordination space of porous coordination polymers, *Coord. Chem. Rev.* **251** (2007) 2490–2509, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.07.009>.
 24. S. Kitagawa, S. Kawata, Coordination compounds of 1,4-dihydroxybenzoquinone and its homologues. Structures and properties, *Coord. Chem. Rev.* **224** (2002) 11–34., doi: [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00369-1](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00369-1).
 25. G. R. Desiraju, Crystal engineering: a holistic view, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 8342–8356, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.200700534>.
 26. D. Braga, L. Brammer, N. Champness, New trends in crystal engineering, *Cryst. Eng. Comm.* **7** (2005) 1–19, doi: <https://doi.org/10.1039/B417413E>.
 27. T. Murata, Y. Morita, Y. Yakizama, K. Fukui, H. Yamochi, G. Saito, K. Nakasuji, Hydrogen-Bond Interaction in Organic Conductors: Redox Activation, Molecular Recognition, Structural Regulation, and Proton Transfer in Donor–Acceptor Charge-Transfer Complexes of TTF-Imidazole, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2002) 10837–10846, doi: <https://doi.org/10.1021/ja072607m>.
 28. S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Tokura, Hydrogen-bonded donor-acceptor compounds for organic ferroelectric materials, *Chem. Comm.* (2007) 2321–2329, doi: <https://doi.org/10.1039/b617881b>.
 29. K. Molčanov, V. Stilinović, A. Šantić, N. Maltar-Strmečki, D. Pajić, B. Kojić-Prodić, Fine tuning of π -stack separation distances of semiquinone radicals affects their magnetic and electric properties, *Cryst. Growth Des.* **16** (2017) 4777–4782, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00675>.
 30. A. O. Patil, D. Y. Curtin, I. C. Paul, Interconversion by hydrogen transfer of unsymmetrically substituted quinhydrone in the solid state. Crystal structure of 1:2 complex of 2,5-dimethylquinone with hydroquinone, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 348–353, doi: <https://doi.org/10.1021/ja00326a020>.
 31. Y. Uchida, C. Okabe, A. Kishi, H. Takeshita, Y. Suzuki, Y. Nibu, R. Shimada, H. Shimada, Temperature and pressure effects on the intermolecular interactions in charge transfer crystals of 2-(4-methoxyphenyl)-1,4-benzoquinone and quinhydrone, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75** (2002) 695–703, doi: <https://doi.org/10.1246/bcsj.75.695>.
 32. K. Nakasuji, K. Sugura, T. Kitagawa, Y. Toyoda, H. Okamoto, K. Okaniwa, T. Mitani, H. Yamamoto, I. Murata, A. Kawamoto, J. Tanaka, Exploration of new cooperative proton-electron transfer (PET) systems: first example of extended conjugated quinhydrone, 1,5-dihalo-2,6-naphthoquinhydrone, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991), 1862–1864, doi: <https://doi.org/10.1021/ja00005a078>.
 33. T. Sakurai, On the refinement of crystal structures of phen-quinone and monoclinic quinhydrone, *Acta Cryst. B* **24** (1968) 403–412, doi: <https://doi.org/10.1077/S0567740868002451>.

SUMMARY

90 Minutes of (Free) Radical Chemistry

Krešimir Molčanov

Radicals, chemical species with unpaired electrons, are usually believed to be very unstable; they can be prepared only under special conditions, and can be studied using only special, very expensive, instruments. They are also believed to be harmful, and that they should be kept away from school laboratories. However, radicals have a crucial role in biological reactions. Due to their unpaired electron(s), radicals have a distinct colour, so their appearance may be easily detected. Several simple reactions involving the biologically most relevant radical, semiquinone, are described. They can be easily performed in a school laboratory, using small quantities of cheap, harmless substances. A great deal of radical chemistry can be learned by simple observation of these reactions.

Keywords

Chemical education, demonstration experiment, semiquinones

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

Professional paper
Received July 14, 2017
Accepted August 23, 2017