

# Sinteza i karakterizacija heksafluoroacetilacetonatnih kompleksa bakra(II) i nikla(II) s amidnim derivatima piridina ; Kiralnost i nastava kemije.

---

**Kos, Dijana**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2017**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:441665>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-10-19**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Dijana Kos

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA  
HEKSAFLUOROACETILACETONATNIH  
KOMPLEKSA BAKRA(II) I NIKLA(II) S  
AMIDNIM DERIVATIMA PIRIDINA**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog zvanja  
magistre edukacije kemije

Zagreb, 2017.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Željke Soldin. Metodčki dio rada izrađen je pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Nenada Judaša.

Istraživački dio Diplomskog rada izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom „*Engineering crystalline materials using metal complexes and non-covalent interactions*“ (UIP-11-2013-1809).

Kada bi mi netko dao posudu punu pijeska i rekao da u njoj ima komadića željeza, možda bi ih počeo tražiti pogledom ili nespretnim prstima, te ih ne bi pronašao; no dopustite da uzmem magnet i njime pročešljam pijesak, pa ćete vidjeti kako bi golom privlačnom silom privukao i najsitnije čestice. Nezahvalno srce, poput mog prsta u pijesku, ne otkriva nikakvu milost; no neka zahvalno srce pročešlja dan, i ono će, poput magneta u potrazi za željezom, u svakom satu pronaći neki nebeski dar. Samo što je željezo u Božjem pijesku zapravo zlato!

Henry War Beecher

Zahvaljujem se mentorici izv. prof. dr. sc. Željki Soldin i mentoru izv. prof. dr. sc. Nenadu Judašu na velikoj pomoći, savjetima i razumijevanju.

Veliko hvala mojoj obitelji i svim dragim osobama koje su mi bile velika podrška, jer bez vas ovo ne bi bilo moguće.

# Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>VI</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>VII</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>2</b>
2.1. Vodikova veza.....	2
2.2. Supramolekulska kemija.....	3
2.3. Kompleksi bakra(II) .....	4
2.4. Kompleksi nikla(II).....	6
2.5. Metalni kompleksi s fluoriranim acetilacetonima.....	9
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>11</b>
3.1. Materijali .....	11
3.2. Metode identifikacije .....	11
3.2.1. IR spektroskopija.....	11
3.2.2. Difrakcija rendgenskog zračenja na monokristalnom uzorku .....	11
3.2.3. Termička analiza.....	12
3.3. Priprava amidnih liganada .....	12
3.3.1. Priprava 4-acetamidopiridina (4-acpy).....	12
3.3.2. Priprava 4-propanamidopiridina (4-propy) .....	12
3.4. Priprava početnih heksafluoroacetilacetonatnih kompleksa bakra(II) i nikla(II).....	13
3.4.1. Priprava $[Cu(hfa)_2(H_2O)_2]$ .....	13
3.4.2. Priprava $[Ni(hfa)_2(H_2O)_2]$ .....	13
3.5. Priprava amidnih kompleksa bakra(II) i nikla(II) .....	14
3.5.1. Priprava spojeva $[Cu(hfa)_2(4-acpy)_2] \cdot C_2H_5OH$ (1), $[Cu(CH_3COO)_2(4-acpy)_2(H_2O)] \cdot H_2O$ (2) i $[Cu(hfa)_2(4-acpy)_2] \cdot CH_2Cl_2$ (3).....	14
3.5.2. Sinteza $[Cu(hfa)_2(4-propy)_2] \cdot C_2H_5OH$ (4) .....	15
3.5.3. Sinteza $[Ni(hfa)_2(4-acpy)_2] \cdot C_2H_5OH$ (5) .....	15
3.5.4. Sinteza $[Ni(hfa)_2(4-propy)_2] \cdot C_2H_5OH$ (6) .....	15
3.6. Pokušaj kristalizacije amidnih kompleksa nikla(II).....	15
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>16</b>
4.1. Sinteza amidnih kompleksa bakra(II) i nikla(II).....	16
4.2. Rendgenska strukturna analiza .....	17
4.3. Infracrvena spektroskopija (IR).....	20

---

4.4. Termogravimetrijska analiza (TGA) .....	21
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>23</b>
<b>§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....</b>	<b>24</b>
<b>§ 7. METODIČKI DIO – KIRALNOST I NASTAVA KEMIJE .....</b>	<b>25</b>
7.1. Uvod .....	25
7.2. Kemija kao nastavni predmet.....	26
7.3. Priprema za nastavnika.....	27
7.3.1. Svojstva svjetlosti .....	27
7.3.2. Razvoj spoznaje o kiralnosti.....	29
7.3.3. Određivanje konfiguracije molekule .....	32
7.3.4. Simetrija molekula .....	36
7.3.5. Prikazivanje struktura molekula .....	41
7.4. Prijedlog slijeda nastavnih satova .....	42
7.4.1. Tijek nastavnih satova.....	43
7.5. Zaključak .....	45
<b>§ 8. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>46</b>
<b>§ 9. DODATAK .....</b>	<b>VIII</b>
9.1. IR spektri .....	viii
9.2. TGA i DTGA krivulje.....	x
9.3. Radni listić za nastavnu jedinicu <i>Optička aktivnost</i> <sup>32,36</sup> .....	xiii
9.4. Radni listić za nastavnu jedinicu <i>Kiralnost</i> <sup>32,36,37</sup> .....	xv
9.5. Plan ploče.....	xviii
<b>§ 10. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>XIX</b>



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

Diplomski rad

## SAŽETAK

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA HEKSAFLUROACETILACETONATNIH  
KOMPLEKSA BAKRA(II) I NIKLA(II) S AMIDNIM DERIVATIMA PIRIDINA

KIRALNOST I NASTAVA KEMIJE

Dijana Kos

Ovaj diplomski rad sastoji se od dvije cjeline: istraživačkog i metodičkog djela. U istraživačkom djelu ispitane su reakcije diakvabis(heksafluoroacetilacetonato)bakra(II),  $[\text{Cu}(\text{hfa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  i diakvabis(heksafluoroacetilacetonato)nikla(II),  $[\text{Ni}(\text{hfa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  s 4-acetamidopiridinom (4-acpy) i 4-propanamidopiridinom (4-propy). Pripravljene su sljedeći koordinacijski spojevi:  $[\text{Cu}(\text{hfa})_2(4\text{-acpy})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (**1**),  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-acpy})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**),  $[\text{Cu}(\text{hfa})_2(4\text{-acpy})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**3**),  $[\text{Cu}(\text{hfa})_2(4\text{-propy})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (**4**),  $[\text{Ni}(\text{hfa})_2(4\text{-acpy})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (**5**) i  $[\text{Ni}(\text{hfa})_2(4\text{-propy})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (**6**). Priređeni spojevi su identificirani pomoću kemijske analize, IR spektroskopijom, te metodama termičke analize. Spojevima **1**, **2** i **3** je rendgenskom strukturnom analizom određena kristalna i molekulska struktura.

U metodičkom dijelu rada pod naslovom „*Kiralnost i nastava kemije*“ načinjena je priprema za nastavnika te radni listići za obradu nastavnih jedinica *Optička aktivnost* te *Kiralnost* koje se obrađuju u 90-minutnim nastavnim satovima u kojima su ciljana obrazovna postignuća za učenike četvrtog razreda gimnazije.

(66 stranica, 47 slika, 3 tablice, 37 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: 4-acetamidopiridin, bakar(II), koordinacijski spojevi, nikal(II), optička aktivnost, 4-propanamidopiridin, simetrija molekula.

Mentori: izv. prof. dr. sc. Željka Soldin i izv. prof. dr. sc. Nenad Judaš

Ocjenitelji: 1. izv. prof. dr. sc. Željka Soldin  
2. izv. prof. dr. sc. Nenad Judaš  
3. izv. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić  
4. izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković

Zamjena: doc. dr. sc. Marijana Đaković

Datum diplomskog ispita: 8. prosinca 2017.



University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Chemistry

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF COPPER(II) AND NICKEL(II) COMPLEXES WITH HEXAFLUOROACETYLACETONATE AND PYRIDINE-BASED AMIDES

#### CHIRALITY AND CHEMISTRY TEACHING

Dijana Kos

This Diploma thesis consists of two parts: the research part and the methodical part. In the research part reaction of diaquabis(hexafluoroacetylacetonate)copper(II),  $[\text{Cu}(\text{hfa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  and diaquabis(hexafluoroacetylacetonate)nickel(II),  $[\text{Ni}(\text{hfa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  with 4-acetamidopyridine (4-acpy) and 4-propaneamidopyridine (4-propy) were investigated. The following complexes were prepared:  $[\text{Cu}(\text{hfa})_2(4\text{-acpy})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (**1**),  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-acpy})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**),  $[\text{Cu}(\text{hfa})_2(4\text{-acpy})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**3**),  $[\text{Cu}(\text{hfa})_2(4\text{-propy})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (**4**),  $[\text{Ni}(\text{hfa})_2(4\text{-acpy})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (**5**) and  $[\text{Ni}(\text{hfa})_2(4\text{-propy})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (**6**). Compounds were characterised by chemical analysis, IR spectroscopy and thermal analysis. Compounds **1**, **2** and **3** were structurally characterised by single crystal X-ray structural analysis.

In the methodical part of the thesis entitled "*Chirality and chemistry teaching*", teaching unit preparation paper and worksheets for students were made. Teaching subjects are *Optical Activity* and *Chirality*. Several 90-minute lessons are planned for selected units and targeted population are students of the fourth year of high school.

(66 pages, 47 figures, 3 tables, 37 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: 4-acetamidopyridine, copper(II), coordination compounds, molecular symmetry, nickel(II), 4-propaneamidopyridine, optical activity

Mentori: Dr. Željka Soldin, Associate Professor and Dr. Nenad Judaš, Associate Professor

Reviewers: 1. Dr. Željka Soldin, Associate Professor  
2. Dr. Nenad Judaš, Associate Professor  
3. Dr. Iva Juranović Cindrić, Associate Professor  
4. Dr. Vesna Petrović Peroković, Associate Professor

Substitute: Dr. Marijana Đaković, Assistant Professor

Date of exam: December 8<sup>th</sup> 2017.



## § 1. UVOD

Načini supramolekulskog udruživanja predstavljaju jedan od glavnih izazova kristalnog inženjeringa.<sup>1</sup> Utjecaj nekovalentnih interakcija, posebice vodikovih veza, na nastajanje supramolekulskih struktura organskih molekula dobro je istražen, dok su istraživanja supramolekulskih struktura koordinacijskih spojeva znatno manje zastupljena. U okviru ovog diplomskog rada pristupit će se sintezi koordinacijskih spojeva bakra(II) i nikla(II) kontroliranjem i molekulske geometrije i supramolekulskog povezivanja. Dobar izbor liganada za definiranje molekulske geometrije predstavljaju  $\beta$ -diketonatni ligandi poput primjerice 1,1,1,5,5,5-heksafluoropentan-2,4-diona (heksafluoroacetilacetona).<sup>2</sup> Kelatnim vezanjem dvaju  $\beta$ -diketonatnih aniona neutralizira se pozitivni naboj metalnog kationa te tako nastaje neutralni metalni gradbeni blok. Na 5. i 6. koordinacijsko mjesto je tada moguće vezati neutralne amidopiridinske ligande u svrhu supramolekulskog povezivanja preko dobro poznatih i robusnih amidnih sintona.

U okviru ovog diplomskog rada istraženi su optimalni uvjeti pripreve heksafluoroacetilacetонатnih kompleksa bakra(II) i nikla(II) s 4-acetamidopiridinom i 4-propanamidopiridinom. Eksperimentalnom dijelu diplomskog rada prethodilo je detaljno pretraživanje literaturnih baza podataka radi zbog što kvalitetnije interpretacije dobivenih rezultata. Priređeni spojevi su identificirani pomoću kemijske analize, IR spektroskopijom te metodama termičke analize (TGA/DSC). Spojevima za koje su priređeni jedinični kristali zadovoljavajuće kvalitete je rendgenskom strukturnom analizom određena kristalna i molekulska struktura.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Vodikova veza

Prema definiciji, vodikova veza je privlačna interakcija elektrostatske prirode. Pojavljuje se između atoma vodika neke molekule ili molekulskog fragmenta X–H (X je elektronegativniji od H) i atoma ili skupine atoma Y–Z iste ili druge molekule (slika 1). Skupina X–H naziva se donorom vodikove veze, a skupina Y–Z akceptorom vodikove veze.<sup>3</sup>



Slika 1. Prikaz vodikove veze

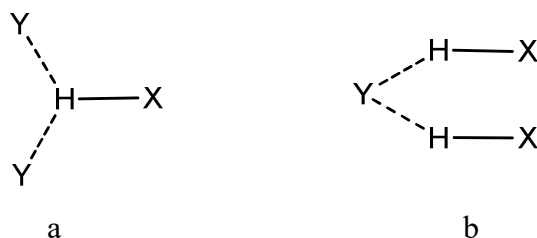
Odavno se nameće pitanje postoji li princip kojeg se drži priroda pri stvaranju vodikovih veza. Za ovakav zaključak bilo je potrebno analizirati veliki broj kristalnih struktura u kojima su ostvarene vodikove veze. Krajem 20. stoljeća je Margaret Cairns Etter formulirala temeljna pravila za stvaranje vodikovih veza u strukturi organskih spojeva:

- svi dobri proton donori i proton akseptori sudjeluju u formiranju vodikove veze;
- intramolekulske vodikove veze koje rezultiraju formiranjem šesteročlanih prstenova imaju prednost nad intermolekulskim vodikovim vezama;
- nakon stvaranja intramolekulskih vodikovih veza, intermolekulskom vodikovom vezom povezuju se najbolji preostali proton donori i najbolji preostali proton akseptori.

Ustanovljeno je da proton donori poput onih u karboksilnim kiselinama, amidima, ureama, anilinima i fenolima gotovo uvijek sudjeluju u vodikovim vezama. Manje kiseli vodici poput onih u etinima, aldehydima, aromatskim ugljikovodicima mogu biti uključeni u vodikove veze ako nakon vezanja svih boljih donora preostane još koji proton akceptor. Dobri proton akseptori su karbonilne skupine iz karboksilne kiseline i amida te dušikovi atomi iz amina.

U slučaju kada u spoja ne postoji jednak broj donora i akceptora može doći do nastajanja multifurkiranih vodikovih veza (slika 2). Obično u strukturama organskih spojeva ima više akceptora, a manji broj donora pa tada jedan akceptor ostvaruje vodikove veze prema većem

broju donora (slika 2b). U obrnutoj situaciji jedan donor može stvarati više vodikovih veza s različitim akceptorima (slika 2a).<sup>4</sup>

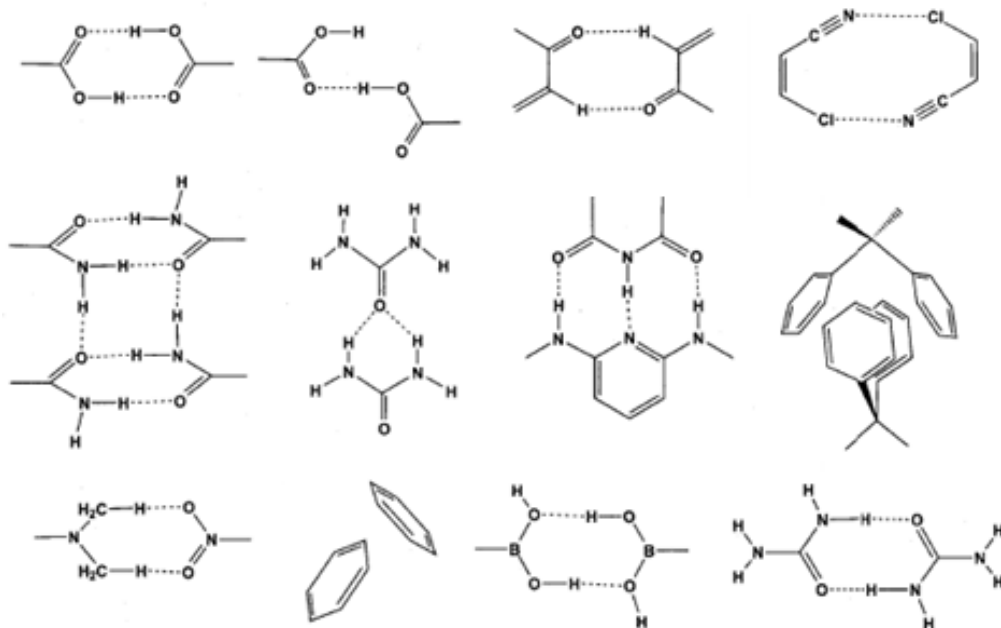


Slika 2. Shema dvaju tipova bifurkiranih vodikovih veza

Jake vodikove veze javljaju se u slučajevima kada je atom vodika vezan na element velike elektronegativnosti poput kisika, dušika i fluora. Ovakve vodikove veze najčešće karakterizira linarnost, odnosno kut koji zatvaraju akceptor i donor vodikove veze blizak je  $180^\circ$ . Linearnost nije uvijek moguće ostvariti te je opaženo da smanjenjem kuta slabi vodikova veza. Duljina interakcije  $H\cdots Y$  u jakoj vodikovoj vezi iznosi od 1,5 do 2,2 Å

## 2.2. Supramolekulska kemija

Molekulska kemija temelji se na kovalentnoj vezi te se bavi izučavanjem strukture i svojstva molekulskih jedinki. Supramolekulska kemija obuhvaća istraživanja „izvan molekule“ odnosno bavi se izučavanjem molekulskih nakupina ili supramolekula koje nastaju povezivanjem molekula međumolekulskim (nekovalentnim) interakcijama. Struktura i svojstva ovakvih tvari ovisi o načinu na koji su molekule međusobno povezuju nekovalentnim interakcijama. Strukturni dijelovi molekula koji sadrže funkcijske skupine koje sudjeluju u međumolekulskim interakcijama nazivaju se supramolekulskim sintonima (slika 3). Dobro su istraženi primjerice oksimski, karboksilni i amidni supramolekulski sintoni. Supramolekulsko udruživanje molekula omogućavaju različite nekovalentne interakcije poput primjerice dipol-dipol interakcija te halogenskih i vodikovih veza.



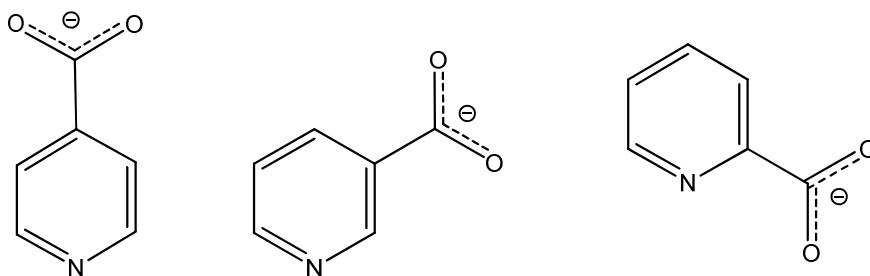
Slika 3. Primjeri supramolekulskih sintona

Povezivanje sintona ima za posljedicu molekularno prepoznavanje tako što se slijede ranije opisana pravila koja je definirala M. C. Etter.<sup>5</sup>

### 2.3. Kompleksi bakra(II)

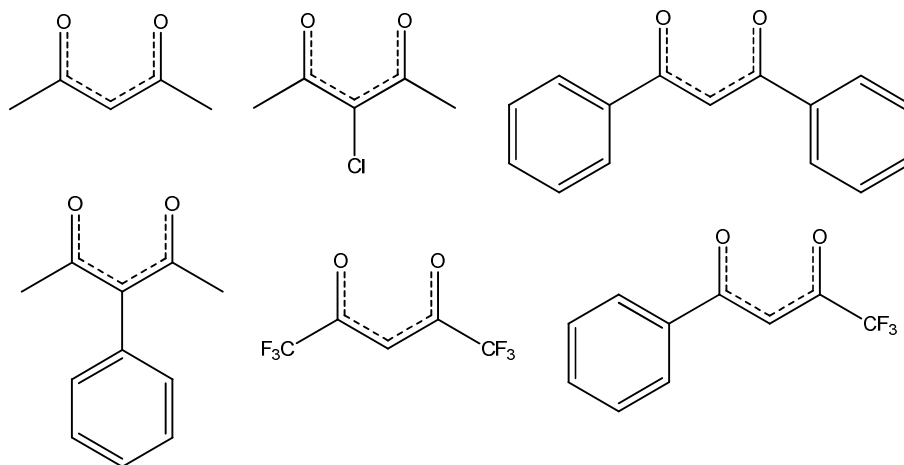
U literaturi su opisani vrlo raznoliki kompleksi bakra. Bakar se javlja u oksidacijskim stanjima +I, +II, +III i +IV, ali su spojevi bakra(III) i bakra(IV) vrlo rijetki. Najzastupljeniji su te najbolje istraženi spojevi bakra(II).<sup>6</sup>

Poznat je veliki broj kompleksnih spojeva bakra(II) s *N*- i *O*-donorskim ligandima. Skoro svi kompleksi bakra(II) su plavi ili zeleni, no poznati su i oni crveno ili smeđe obojeni kod kojih je boja uzrokovana prijenosom naboja. Piridinkarboksilati (slika 4) su ligandi koji posjeduju nekoliko donorskih atoma te se zbog toga mogu koordinirati na više različitih načina. Najučestalije je monodentatno vezanje preko dušikovog atoma piridinskog prstena. Vezanjem piridinkarboksilatnih iona preko dušikova atoma piridinskog prstena i preko karboksilatne skupine dolazi do premošćivanja dva ili više metalna centra.<sup>7</sup>



Slika 4. Prikaz struktura nekih piridinkarboksilatnih aniona

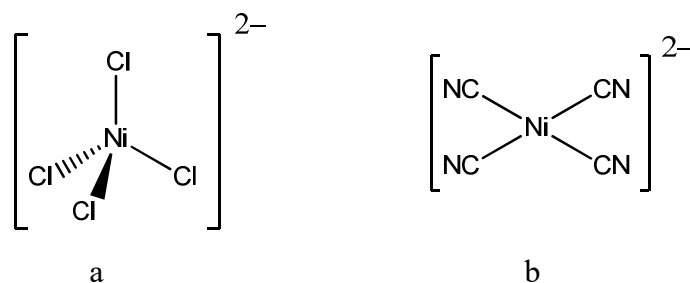
Broj donorskih mjesta može se povećati uvođenjem dodatnih donorskih supstituenata na piridinski prsten. Dobro su istraženi i kompleksni spojevi bakra s nikotinamidom (piridin-3-karboksamid) i njegovim derivatima.<sup>8</sup> Kada govorimo o kompleksima bakra(II) s kisikovim ligandima svakako treba spomenuti veliki broj različitih akva kompleksa. Spojevi s oksidnim, peroksidnim i superoksidnim anionima s često polinuklearni. Kemija bakra s  $\beta$ -diketonatnim ligandima (slika 5) poput primjerice pentan-2,4-diona (acetilacetona) je vrlo raznolika. Spojevi s ovakvim ligandima su dobro istraženi prvenstveno zbog svojih dobrih električnih, optičkih i magnetskih svojstava.<sup>9</sup>

Slika 5. Prikaz struktura  $\beta$ -diketonatnih liganda

Geometrija oko metalnog iona u strukturi  $\beta$ -diketonatnih kompleksa je najčešće kvadratna ili oktaedarska te ovisi o strukturi samog liganda. Ovi ligandi se na metalne ione vežu kelatno preko dva donorska kisikova atoma.

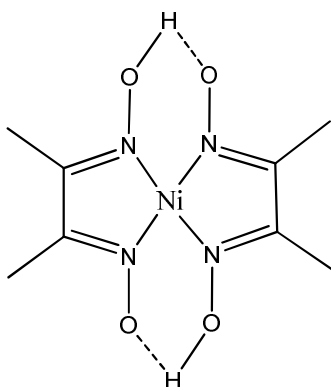
## 2.4. Kompleksi nikla(II)

Kada govorimo o koordinacijskoj kemiji nikla važno je naglasiti da je ona uglavnom vezana uz spojeve nikla(II). Koordinacija oko nikla(II) je u kompleksnim spojevima najčešće kvadratna ili oktaedarska.<sup>6</sup> Poznat je i neuobičajeni kompleks s pentadentatnim semikarbazonским ligandom u kojemu je nikel(II) heptakoordiniran.<sup>10</sup> Kompleksi u kojima je koordinacijski broj nikla četiri mogu biti kvadratni ili tetraedarski. Primjer tetraedarskog kompleksnog iona je tetrakloronikelatni(II)ion (slika 6a), dok je nikel(II) kvadratno koordiniran u tetracianonikelatnom(II) ionu (slika 6b).



Slika 6. Prikaz strukture tetraedarskog (a) i kvadratnog (b) kompleksnog iona nika(II)

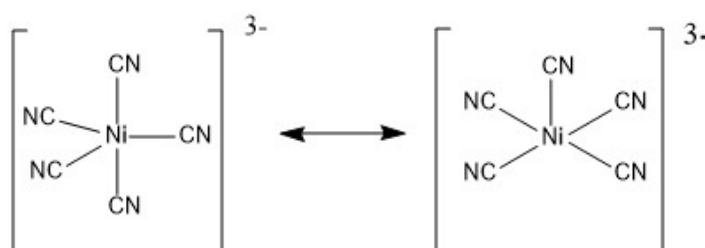
Tetraedarski kompleksi su najčešće plavi ili zeleni, a kvadratni žuti, crveni ili smeđi. Od kvadratnih kompleksa važno je spomenuti kompleks nikla(II) s dimetilgliksimom koji služi za gravimetrijsko određivanje količine nikla u nepoznatom uzorku. Struktura ovog kompleksa stabilizirana je vodikovim vezama između dva dimetilgliksimatna iona (slika 7).<sup>10</sup>



Slika 7. Struktura dimetilgliksima

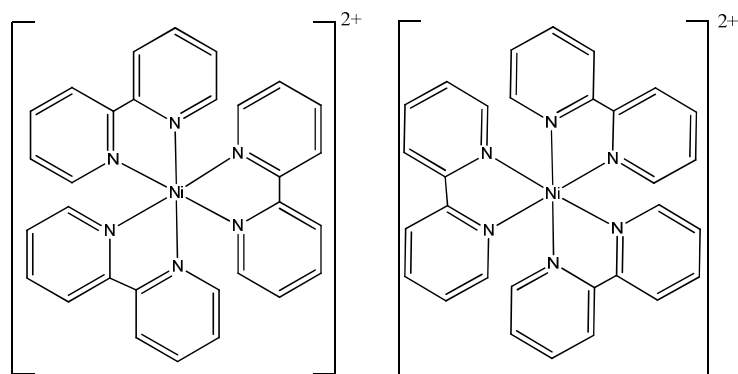
Na strukturu niklovih kompleksa utječe i mogućnost koordiniranja molekula otapala. Otapalo najčešće zauzima 5. i/ili 6. koordinacijsko mjesto. Kod nemogućnosti vezanja otapala često dolazi do nastajanja oligomernih struktura gdje se premošćujućim vezanjem liganda postiže oktaedarska koordinacija. Ova pojava je česta u strukturama s  $\beta$ -diketonatnim ligandima kao što acetilaceton (Hacac). U strukturi niklovog(II) kompleksa s acetilacetonatnim ligandom su tri niklova(II) iona premoštena acetilacetonatnim ligandima te nastaje trimer,  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]_3$ .<sup>11</sup>

Petokoordinirani nikel(II) najčešće se može opaziti u kompleksima s dušikovim, fosforovim i arsenovim ligandima, te u kompleksnim anionima s cianidnim ligandom. Kod pentacianonikelatnog(II) iona uočeno je postojanje kvadratno-piramidalnog i trigonsko-bipiramidalnog kompleksnog iona u istom spoju (slika 8). Zbog malih razlika u energijama između ova koordinacijska poliedra može doći do unutarmolekulske izomerizacije koja se naziva Berryevom pseudorotacijom.<sup>12</sup>



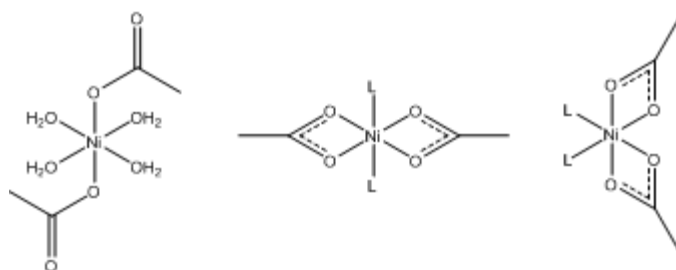
Slika 8. Berryeva pseudorotacija kod  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$

Oktaedarski kompleksi su vrlo raznoliki te podjednako zastupljeni u strukturama s monodentantnim i polidentantnim ligandima. Ligandi koji sadrže fosforove, arsenove i antimonove donorske atome obično daju spojeve s kvadratnom koordinacijom nikla(II) u koje često ulaze halogenidi.<sup>13</sup> Kemija niklovih(II) kompleksa sa sumporom nije previše istražena jer često nastaju netopljivi polimeri nikla(II) sa sulfidnim ligandima.<sup>14</sup> Kemija nikla(II) s dušikovim ligandima vrlo su dobro poznati, ovakve spojeve je istraživao Alfred Werner još u počecima kemije koordinacijskih spojeva. Često korišteni dušikovi ligandi su piridini, dipiridini, imidazoli, pirazoli i njihovi derivati.<sup>15</sup> Ovakvi kompleksi obično pokazuju optičku aktivnost (slika 9) te u strukturi kao protuione najčešće sadrže halogenidne ione.



Slika 9. Prikaz struktura optički aktivnog kompleksa nikla(II) i dipiridina

Kemija niklovih(II) kompleksa s *O*-donorskim ligandima vrlo je šarolika. Poznati su tako akvakompleksni ioni,  $\beta$ -diketonatni kompleksi, kompleksi s različitim anionima poput nitrata, acetata, alkoksida i sl. Različiti načini vezanja acetatnih iona su pronađeni u kompleksnim spojevima nikla (slika 10).<sup>16</sup>

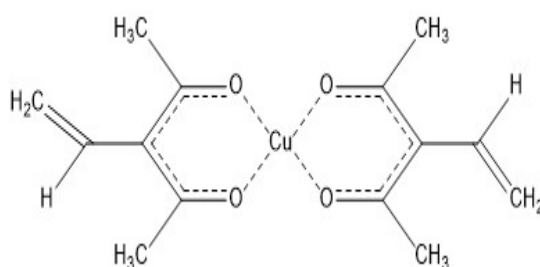


Slika 10. Mogući načini vezanja acetatnog aniona na nikel(II)



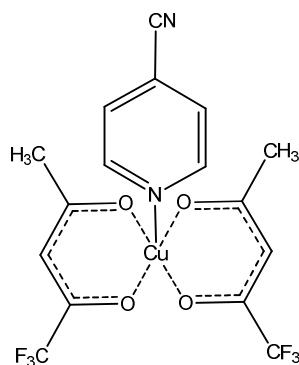
## 2.5. Metalni kompleksi s fluoriranim acetilacetonima

Predmet brojnih istraživanja su reakcije  $\beta$ -diketonatnih kompleksa metala s raznim organskim ligandima, osobito onima koji sadrže piridinski prsten. Ove reakcije ponekad nisu moguće jer zbog velike elektronske gustoće oko središnjeg metalnog iona ne može doći do vezanja dodatnih liganda na peto i šesto koordinacijsko mjesto. Upravo iz ovog razloga bis(pentan-2,4-dionato)bakar(II) vrlo teško daje komplekse u kojima bi se vezali ligandi s dušikovim donorskim atomima. Ovakvom problemu se može doskočiti smanjenjem elektronske gustoće na kisikovim atomima  $\beta$ -diketonatnih liganada. Ovo je moguće postići uvođenjem raznih elektron odvlačećih supstituenata na ligand. Često se na C1 i C5 ugljikove atome acetilacetonu uvode elektron odvlačeće skupine poput atoma fluora ili fenilnih skupina. Puno je teže uvesti supstituent na ugljikov atom u  $\alpha$ -položaju. Poznato je nekoliko spojeva s  $\beta$ -diketonatnim ligandima koji imaju alilni supstituent na  $\alpha$  ugljikovom atomu. Primjer takvog spoja prikazan je na slici 11.<sup>17</sup>



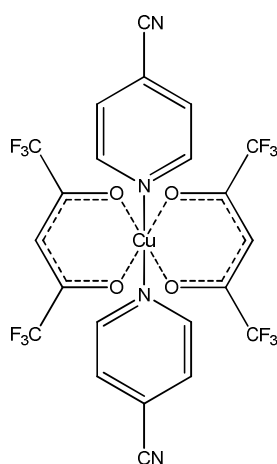
Slika 11. Struktura bis(3-alilpentan-2,4-dionato)bakra(II)

Bae-Wook Lee i Brendan Twamley su 2001. pokušali sintetizirati kompleks bakra(II) s fluoriranim acetilacetonatnim ligandima i 4-cianopiridinom. Reakcije bis(1,1,1-trifluoropentan-2,4-dionato)bakra(II) odnosno bis(1,1,1,5,5,5-heksafluoropentan-2,4-dionato)bakra(II) s 4-cianopiridinom provedene su u diklormetanu. Nakon nekoliko dana su u oba slučaja iz reakcijske smjese dobiveni zeleni kristalni produkti kojima je određena kristalna i molekulska struktura.<sup>18</sup>



Slika 12. Struktura 4-cianopiridinbis(1,1,1-trifluoropentan-2,4-dionato)bakra(II)

U kompleksu s 1,1,1-trifluoropentan-2,4-dionom bakrov(II) ion je pentakordiniran (slika 12), dok je bakar u kompleksu a s heksafluoropentan-2,4-dionom oktaedarski koordiniran (slika 13). Iz navedenih primjera može se zaključiti da povećanje broja elektron-odvlačećih skupina povećava vjerojatnost kompleksiranja kod ove vrste spojeva.<sup>18</sup>



Slika 13. Struktura di(4-cijanopiridin)bis(1,1,1,5,5,5-heksafluoropentan-2,4-dionato)bakra(II)

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali

Za sintezu su bez dodatnog pročišćavanja korištene sljedeće kemikalije:

- acetanhidrid (*Merck*)
- anhidrid propionske kiseline (*Alfa Aesar*)
- 4-aminopiridin (*Tokyo Chemical Industry*)
- etilacetat (*Scharlau*)
- bakrov(II) klorid dihidrat,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (*Scharlau*)
- nikov(II) klorid heksahidrat,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (*Alfa Aesar*)
- 1,1,1,5,5,5-heksafluoropentan-2,4-dion (heksafluoroacetilaceton; Hhfa) (*Tokyo Chemical Industry*)
- etanol apsolutni (*Gram-mol*)
- diklormetan (*Sigma Aldrich*)

### 3.2. Metode identifikacije

#### 3.2.1. IR spektroskopija

IR spektroskopska analiza provedena je na PerkinElmer Spectrum Two spektrometru opremljenim s dijamantnim UATR dodatkom. Za obradu podataka korišten je program PerkinElmer Spectrum.

#### 3.2.2. Difrakcija rendgenskog zračenja na monokristalnom uzorku

Intenziteti refleksa prikupljeni su na difraktometru Oxford Diffraction Xcalibur2 sa Sapphire 3 CCD detektorom. Za snimanje je korišteno  $\text{MoK}\alpha$  zračenje valne duljine 0,71073 Å. Za prikaz kristalnih i molekulskih struktura korišten je program Mercury.<sup>19</sup>

### 3.2.3. Termička analiza

Simultana TGA/SDTA analiza provedena je na instrumentu Mettler-Toledo TGA/SDTA 851e. Mjerenja su provedena u struji kisika uz brzinu zagrijavanja 10 °C/min u standardnim aluminijskim posudicama. Uzorci su zagrijavani u temperaturnom području od 25 do 600 °C. Rezultati su obrađeni programom Mettler STARe 14.00.<sup>20</sup>

## 3.3. Priprava amidnih liganada

### 3.3.1. Priprava 4-acetamidopiridina (4-acpy)

Crvena reakcijska smjesa dobivena otapanjem 4-aminopiridina (5,00 g; 0,053 mol) u 15 mL acetanhidrida zagrijava se 1 sat uz povratno hladilo na temperaturi od 65 °C. Nakon zagrijavanja se reakcijska smjesa ostavi stajati do potpune evaporacije otapala. Dobiveni narančasti produkt se uz zagrijavanje otopi u etil-acetatu. Vruća bezbojna otopina se profiltrira i ostavi stajati na sobnoj temperaturi do nastanka bezbojnog produkta. Nastali produkt se profiltrira uz sniženi tlak i suši. Dobiveno je 4,80 g spoja (iskorištenje 67 %).

### 3.3.2. Priprava 4-propanamidopiridina (4-propy)

Crvena reakcijska smjesa dobivena otapanjem 4-aminopiridina (5,00 g; 0,053 mol) u 15 mL anhidrina propanske kiseline zagrijava se 1 sat uz povratno hladilo na temperaturi od 65 °C. Nakon zagrijavanja se reakcijska smjesa ostavi stajati do potpune evaporacije otapala. Dobiveni narančasti produkt se uz zagrijavanje otopi u etil-acetatu. Vruća bezbojna otopina se profiltrira i ostavi stajati na sobnoj temperaturi do nastanka bezbojnog produkta. Nastali produkt se profiltrira uz sniženi tlak i suši. Dobiveno je 6,9 g spoja (iskorištenje 86 %).

### 3.4. Priprava početnih heksafluoroacetalacetonskih kompleksa bakra(II) i nikla(II)

#### 3.4.1. Priprava $[Cu(hfa)_2(H_2O)_2]$

U 5 mL vodene otopine NaOH (0,28 g) se polako, uz stalno miješanje, dodaje 1,1 mL heksafluoroacetalacetona (Hhfa). Nastala bezbojna otopina postepeno se, uz stalno miješanje, dodaje u vodenu otopinu  $CuCl_2$  (0,58 g  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  u 10 mL  $H_2O$ ). U nastalu suspenziju se doda još 10 mL vode te se reakcijska smjesa miješa još 2 sata. Priređeni produkt se profiltrira uz sniženi tlak preko filter papira za sitnozrnate taloge (plava vrpca). Dobiveno je 1,22 g zelenoplavog produkta (iskorištenje 70 %)

#### 3.4.2. Priprava $[Ni(hfa)_2(H_2O)_2]$

U 5 mL vodene otopine NaOH (28 g) se polako, uz stalno miješanje, dodaje 1,1 mL heksafluoroacetalacetona (Hhfa). Nastala bezbojna otopina postepeno se, uz stalno miješanje, dodaje u vodenu otopinu  $NiCl_2$  (0,80 g  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  u 10 mL  $H_2O$ ). U nastalu suspenziju se doda još 10 mL vode te se reakcijska smjesa miješa još 2 sata. Priređeni produkt se profiltrira uz sniženi tlak preko filter papira za sitnozrnate taloge (plava vrpca). Dobiveno je 1,35 g svjetlozelenog produkta (iskorištenje 78 %).

### 3.5. Priprava amidnih kompleksa bakra(II) i nikla(II)

3.5.1. Priprava spojeva  $[Cu(hfa)_2(4-acpy)_2] \cdot C_2H_5OH$  (**1**),

$[Cu(CH_3COO)_2(4-acpy)_2(H_2O)] \cdot H_2O$  (**2**) i  $[Cu(hfa)_2(4-acpy)_2] \cdot CH_2Cl_2$  (**3**)

Priredi se otopina  $[Cu(hfa)_2(H_2O)_2]$  u diklormetanu (0,15 g u 5 mL) kojoj se uz lagano miješanje dodaje etanolna otopina 4-acpy (0,14 g u 5 mL). Nakon 1-2 dana pri sobnoj temperaturi nastaje zeleni produkt (spoj **1**) i nekoliko plavih kristala (spoj **2**). Smjesa produkata je profiltrirana uz sniženi tlak i osušena. Iz smjese 2 spoja su zatim mehanički izdvojeni plavi kristali. Dobiveno je 0,18 g spoja **1** (iskorištenje 57 %). Iz matičnice je nakon nekoliko dana dobiveno malo zelenog monokristalnog produkta (spoj **3**) koji se raspada stajanjem na zraku. Elementna analiza za spoj **1** (%); računato za  $C_{26}H_{24}CuF_{12}N_4O_7$ : C, 39,23; H, 3,04; N, 7,04, nađeno: C, 40,15; H, 3,55; N, 7,99.

Tablica 1. Osnovni kristalografski podatci za spojeve **1**, **2** i **3**

Spoj	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Kemijska formula	$C_{26}H_{24}CuF_{12}N_4O_7$	$C_{18}H_{26}CuN_4O_8$	$C_{25}H_{20}CuCl_2F_{12}N_4O_6$
$M_r$	796,04	489,98	834,90
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	monoklinski
Prostorna grupa	$C2/c$	$P2_1/n$	$C2/c$
$a / \text{Å}$	20,9439(9)	13,1329(7)	20,9439(9)
$b / \text{Å}$	12,2524(4)	11,5633(5)	12,2524(4)
$c / \text{Å}$	27,0406(11)	15,4646(8)	27,041(1)
$\alpha / ^\circ$	90	90	90
$\beta / ^\circ$	102,219(4)	110,171(6)	102,219(4)
$\gamma / ^\circ$	90	90	90
$V / \text{Å}^3$	6781,8(5)	2204,4(2)	6781,8(5)
$Z$	8	4	8

### 3.5.2. Sinteza $[Cu(hfa)_2(4-propy)_2] \cdot C_2H_5OH$ (4)

Priredi se otopina  $[Cu(hfa)_2(H_2O)_2]$  u diklormetanu (0,15 g u 5 mL) kojoj se uz lagano miješanje dodaje etanolna otopina 4-propy (0,15 g u 5 mL). Nakon 1-2 dana dolazi do taloženja zelenog sitno kristalnog produkta. Nastali produkt je profiltriran uz sniženi tlak i osušen. Dobiveno je 0,17 g spoja (iskorištenje 59 %). Elementna analiza za spoj **4** (%); računato za  $C_{28}H_{28}CuF_{12}N_4O_7$ : C, 40,08; H, 3,43; N, 6,80, nađeno: C, 39,27; H, 3,05; N, 7,67.

### 3.5.3. Sinteza $[Ni(hfa)_2(4-acpy)_2] \cdot C_2H_5OH$ (5)

Otopi se 0,15 g  $[Ni(hfa)_2(H_2O)_2]$  u smjesi diklormetanu (10 mL) i etanola (1 mL). Ovako pripremljenoj otopini dodaje se uz lagano miješanje etanolna otopina 4-acpy (0,15 g u 5 mL). Nakon 1-2 dana dolazi do taloženja zelenog sitno kristalnog produkta. Nastali produkt je profiltriran uz sniženi tlak i osušen. Dobiveno je 0,16 g spoja (iskorištenje 57 %). Elementna analiza za spoj **5** (%); računato za  $C_{26}H_{24}NiF_{12}N_4O_7$ : C, 39,47; H, 3,06; N, 7,08, nađeno: C, 38,27; H, 2,87; N, 7,78.

### 3.5.4. Sinteza $[Ni(hfa)_2(4-propy)_2] \cdot C_2H_5OH$ (6)

Otopi se 0,15 g  $[Ni(hfa)_2(H_2O)_2]$  u smjesi diklormetanu (10 mL) i etanola (1 mL). Ovako pripremljenoj otopini dodaje se uz lagano miješanje etanolna otopina 4-propy (0,15 g u 5 mL). Nakon 1-2 dana dolazi do taloženja zelenog sitno kristalnog produkta. Nastali produkt je profiltriran uz sniženi tlak i osušen. Dobiveno je 0,16 g spoja (iskorištenje 55 %). Elementna analiza za spoj **6** (%); računato za  $C_{28}H_{28}CuF_{12}N_4O_7$ : C, 41,05; H, 3,45; N, 6,84, nađeno: C, 41,22; H, 3,21; N, 6,77.

## 3.6. Pokušaj kristalizacije amidnih kompleksa nikla(II)

Radi pripreve jediničnih kristala niklovih(II) kompleksa provedene su sinteze iz etanola i kloroforma. Iz reakcija provedenih u etanolu izolirani su praškasti produkti, dok su produkti dobiveni iz kloroforma bili sitnokristalni, ali još uvijek nedovoljno dobre kvalitete za rendgensku kristalnu analizu.

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Sinteza amidnih kompleksa bakra(II) i nikla(II)

Ispitani su uvjeti nastajanja novih amidnih kompleksa bakrova(II) i niklova(II) heksafluoroacetilacetona. Spojevi su priređeni iz reakcija diakvabis(heksafluoroacetilacetato)bakra(II),  $[\text{Cu}(\text{hfa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  i diakvabis(heksafluoroacetilacetato)nikla(II),  $[\text{Ni}(\text{hfa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  s 4-acetamidopiridinom (4-acpy) i 4-propanamidopiridinom (4-propy). Priređeno je šest novih kompleksnih spojeva:

- $[\text{Cu}(\text{hfa})_2(4\text{-acpy})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (**1**)
- $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-acpy})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**)
- $[\text{Cu}(\text{hfa})_2(4\text{-acpy})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**3**)
- $[\text{Cu}(\text{hfa})_2(4\text{-propy})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (**4**)
- $[\text{Ni}(\text{hfa})_2(4\text{-acpy})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (**5**)
- $[\text{Ni}(\text{hfa})_2(4\text{-propy})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (**6**)

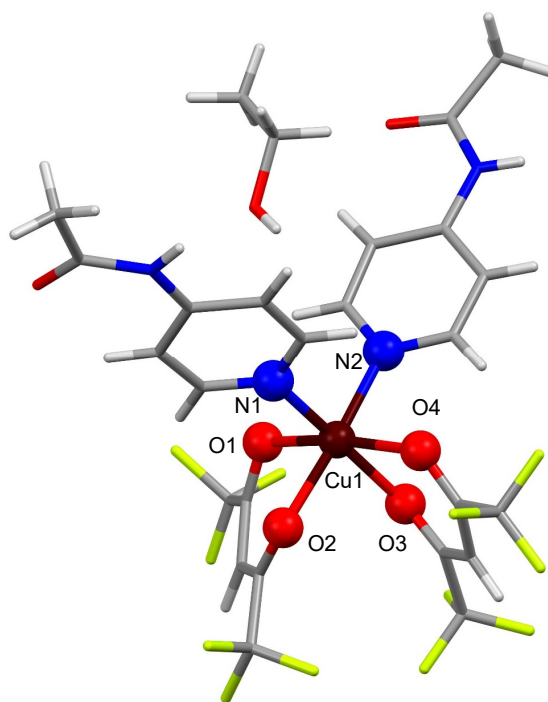
U kristalnoj strukturi spoja **2** je na ion bakra(II) koordiniran acetatni ion. Acetati prisutni u reakcijskoj smjesi su najvjerojatnije posljedica hidrolize 4-acpy liganda.

Spojevi **1**, **4**, **5** i **6** su okarakterizirani elementnom analizom te u čvrstom stanju IR spektroskopijom i termogravimetrijskom analizom. Spojevima **1**, **2**, i **3** je difrakcijom rendgenskih zraka na monokristalu određena kristalna i molekulska struktura. Dodatnu karakterizaciju spojeva **2** i **3** nije bilo moguće provesti zbog premale količine izoliranog spoja **2** odnosno zbog nestabilnosti spoja **3** na zraku.



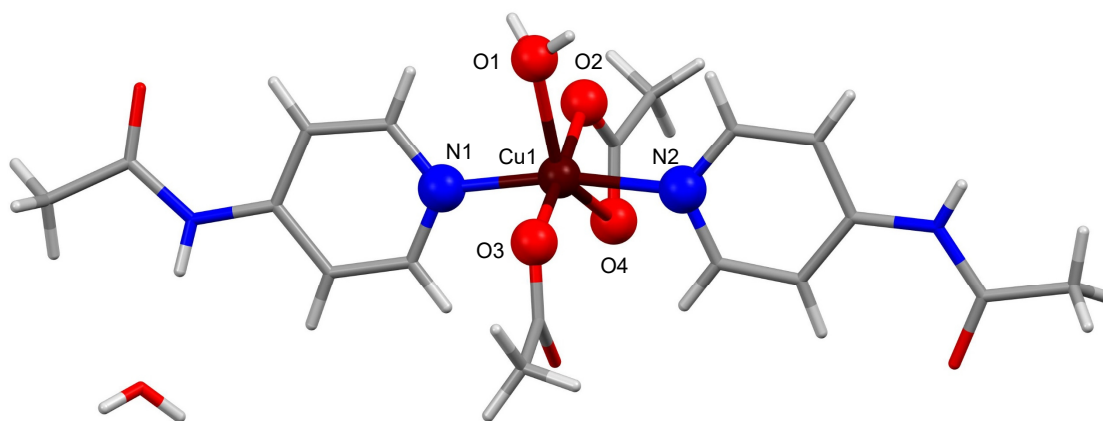
## 4.2. Rendgenska strukturna analiza

Iz reakcije  $[\text{Cu}(\text{hfa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  s 4-acpy izolirana su 3 različita produkta kojim je difrakcijom rendgenskog zračenja na monokristalu određene kristalna i molekulska struktura.<sup>21</sup> Najprije dolazi do taloženja zelenog produkta  $[\text{Cu}(\text{hfa})_2(4\text{-acpy})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (**1**) uz koji nastaje nekoliko kristala spoja  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-acpy})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**2**). Spoj **1** kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi  $C2/c$ . Osnovni kristalografski podatci su dani u tablici 1. Bakrov(II) ion je u strukturi ovog spoja oktaedarski koordiniran s dva dušikova atoma iz monodentatno vezanih 4-acpy liganada te s četiri kisikova atoma iz dva kelatno vezana heksafluoroacetilacetatna liganda (slika 14). Molekula etanola koja se nalazi u kristalnoj strukturi zaslužna je za stabiliziranje strukture spoja putem  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$  i  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$  vodikovih veza.



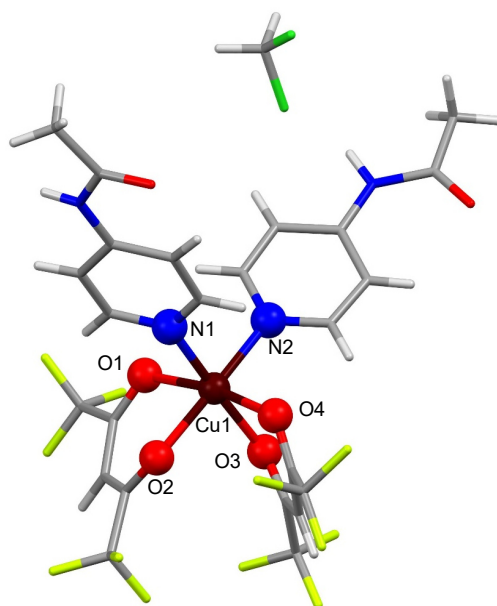
Slika 14. Prikaz molekulske strukture spoja  $[\text{Cu}(\text{hfa})_2(4\text{-acpy})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (**1**)

Plavi spoj  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-acpy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**2**) kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi  $P2_1/n$  (tablica 1). Bakar je u strukturi ovog spoja oktaedarski koordiniran s jednom molekulom vode, dva acetatna iona od kojih je jedan vezan monodentatno, a drugi kelatno te dva monodentatno vezana 4-acpy liganda (slika 15). U kristalnoj strukturi su pronađene jake  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  i  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  vodikove veze između 4-acpy liganada, molekule vode i acetatnih liganada.



Slika 15. Prikaz molekulske strukture spoja  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-acpy})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (**2**)

Nakon izolacije spojeva **1** i **2** iz matičnice stajanjem na sobnoj temperaturi nastaje spoj  $[\text{Cu}(\text{hfa})_2(4\text{-acpy})_2]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**3**). Spoj se stajanjem na zraku raspada jer iz kristalne strukture izlaze molekule diklormetana. Spoj **3** kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi  $C2/c$  (tablica 1). Bakrov(II) ion je u strukturi spoja oktaedarski koordiniran s dva dušikova atoma iz monodentatno vezanih 4-acpy liganada te s četiri kisikova atoma iz dva kelatno vezana heksafluoroacetilacetonatna liganda (slika 16). Kristalna struktura je stabilizirana  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  i  $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$  vodikovim vezama.



Slika 16. Prikaz molekulske strukture spoja  $[\text{Cu}(\text{hfa})_2(4\text{-acpy})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**3**)

### 4.3. Infracrvena spektroskopija (IR)

Provedena je i karakterizacija priređenih spojeva pomoću IR spektroskopije (spektri u dodatku, slike D1-D7). IR spektri bakrovih(II) i niklovih(II) kompleksa uspoređeni su s IR spektrima liganada 4-acpy i 4-propy. U IR spektrima metalnih kompleksa može se uočiti vrpca karakteristična za N–H istežanje sekundarnih amida u području od 3290 do 3260  $\text{cm}^{-1}$ . Ova vrpca je u odnosu na spektre nekoordiniranih liganada proširena i pomaknuta prema manjim valnim brojevima što ukazuje na jake vodikove veze u kristalnoj strukturi pripremljenih spojeva. U području iznad 3300  $\text{cm}^{-1}$  vidljiva je izrazito proširena vrpca istežanja veze O–H u molekuli etanola (spojevi **1**, **4**, **5** i **6**) odnosno u molekuli vode (spoj **2**). Vrpce C–H istežanja opažene su u IR spektrima svih spojeva u području od 3190 do 2920  $\text{cm}^{-1}$ . Istežanje amidne C=O skupine može se u kompleksima opaziti u području od 1725 do 1686  $\text{cm}^{-1}$ . Asignacija vrpce koje potječu od C–N istežanja piridinskog prstena te C–O istežanja hfa<sup>-</sup> liganda uvelike je otežana zbog velikog preklapanja vrpce u području od 1650 do 1250  $\text{cm}^{-1}$ . Dvije intenzivne i široke vrpce koje nedvojbeno ukazuju na koordinirani hfa<sup>-</sup> ligand mogu se u spektrima spojeva **1**, **4**, **5** i **6** uočiti u području od 1200 do 1133  $\text{cm}^{-1}$ . Ove vrpce pripisuju se mješovitim vibracijama hfa<sup>-</sup> metal šestoročlanog prstena. U IR spektru spoja **2** je jasno vidljiv izostanak navedenih vrpce.<sup>22</sup>

Tablica 2. Odabrane vrpce (u  $\text{cm}^{-1}$ ) u IR spektrima 4-acpy i 4-propy te njihovih metalnih kompleksa

Spoj	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=O})$
4-acpy	3435	3167-2980	1717
4-propy	3458	3165-2920	1720
[Cu(hfa) <sub>2</sub> (4-acpy) <sub>2</sub> ] $\cdot$ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH ( <b>1</b> )	3290	3190-2989	1725, 1704
[Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (4-acpy) <sub>2</sub> ] $\cdot$ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH ( <b>2</b> )	3259	3170-3014	1713
[Cu(hfa) <sub>2</sub> (4-propy) <sub>2</sub> ] $\cdot$ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH ( <b>4</b> )	3290	3186-2993	1721, 1704
[Ni(hfa) <sub>2</sub> (4-acpy) <sub>2</sub> ] $\cdot$ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH ( <b>5</b> )	3280	3184-3105	1692
[Ni(hfa) <sub>2</sub> (4-propy) <sub>2</sub> ] $\cdot$ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH ( <b>6</b> )	3270	3180-2995	1686

#### 4.4. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Spojevi **1**, **4**, **5** i **6** okarakterizirani su pomoću termogravimetrijske analize. U svrhu boljeg razlučivanja koraka termičkog raspada korištene su 1. derivacije TGA krivulja (DTGA). TGA i DTGA krivulje okarakteriziranih spojeva nalaze se u dodatku (slike D8-D11). Iz gubitaka mase u pojedinom koraku termičkog raspada moguće je pretpostaviti koje kemijske vrste nastaju (tablica 3). Svi spojevi se raspadaju u tri koraka, od kojih su 2. i 3. korak vrlo slabo razlučeni.

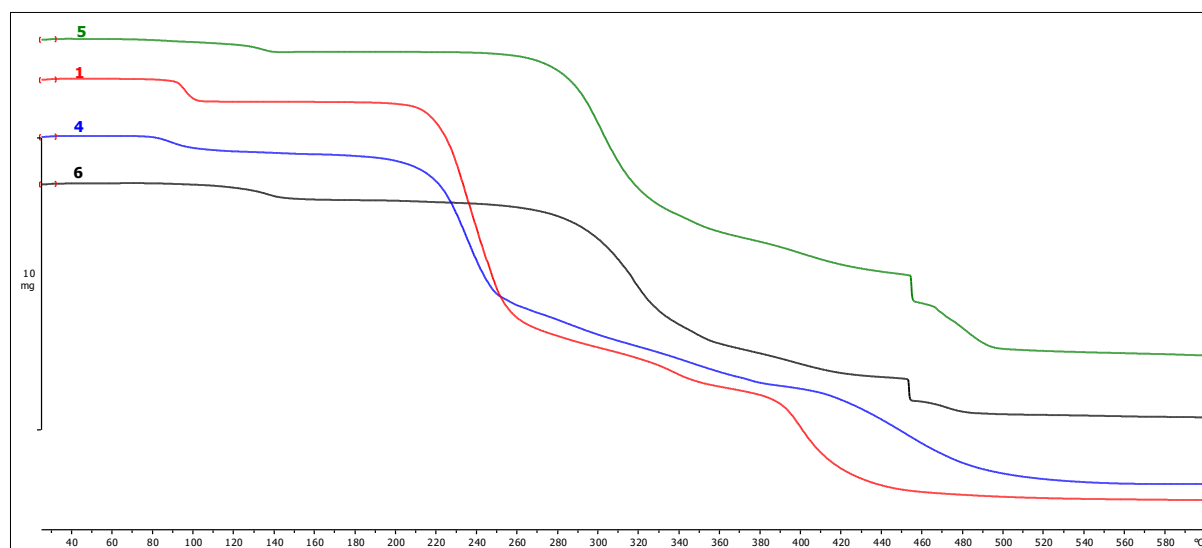
U prvom koraku termičkog raspada iz kristalne strukture izlazi jedna molekula etanola. U ovom koraku se gubi otprilike 3,5 do 6 % od ukupne mase spoja što odgovara računatim udjelima etanola u spojevima **1**, **4**, **5** i **6**.

Gubitak mase od 49 do 55 % u drugom koraku termičkog raspada ukazuje na eliminacije hfa<sup>-</sup> liganada. U trećem koraku se iz kristalne strukture metalnih kompleksa izdvajaju amidni ligandi uz istovremeno nastajanje odgovarajućeg metalnog oksida.

Tablica 3. Gubici mase kod termičkog raspada spojeva **1**, **4**, **5** i **6**

Spoj	gubitak mase / %		
	eksperimentalno (računato)		
	1. korak	2. korak	3. korak
[Cu(hfa) <sub>2</sub> (4-acpy) <sub>2</sub> ] $\cdot$ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH ( <b>1</b> )	4,7 (5,8)	52,3 (52,0)	31,2 (32,2)
[Cu(hfa) <sub>2</sub> (4-propy) <sub>2</sub> ] $\cdot$ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH ( <b>4</b> )	4,6 (5,5)	48,9 (50,2)	31,2 (31,1)
[Ni(hfa) <sub>2</sub> (4-acpy) <sub>2</sub> ] $\cdot$ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH ( <b>5</b> )	3,5 (5,8)	51,8 (52,3)	32,1 (32,4)
[Ni(hfa) <sub>2</sub> (4-propy) <sub>2</sub> ] $\cdot$ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH ( <b>6</b> )	6,1(5,6)	49,4 (50,6)	34,5 (34,7)

Kada govorimo o termičkoj stabilnosti spojeva **1**, **4**, **5** i **6** može se zaključiti da su niklovi spojevi termički stabilniji od analognih bakrovih spojeva (slika 17). Usporedbom TGA krivulja vidljivo je da se profil krivulje kod 3. koraka razlikuje ovisno o tome radi li se o spojevima bakra ili nikla. Kod bakrovih spojeva **1** i **4** dolazi do postepene eliminacije dvije molekula amidnog liganda. S druge strane na TGA krivuljama niklovih kompleksa **5** i **6** eliminacija amidnih liganda se očituje kao nagli skok na TGA krivulji.



Slika 17. Usporedba TGA krivulja spojeva **1**, **4**, **5** i **6**

Za spojeve **4**, **5** i **6** nije bilo moguće provesti rendgensku strukturnu analizu zbog nemogućnosti pripreme jediničnih kristala zadovoljavajuće kvalitete. Na temelju podataka dobivenih termičkom analizom i IR spektroskopijom može se za ove spojeve pretpostaviti kristalna struktura analogna spoju **1**. Može se pretpostaviti da i kod ovih spojeva solvatomizirana molekula etanola preko vodikovih veza sudjeluje u stabilizaciji kristalne strukture kompleksnih spojeva.

## § 5. ZAKLJUČAK

Priredeno je šest novih kompleksnih spojeva:  $[\text{Cu}(\text{hfa})_2(4\text{-acpy})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (1),  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-acpy})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2),  $[\text{Cu}(\text{hfa})_2(4\text{-acpy})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3),  $[\text{Cu}(\text{hfa})_2(4\text{-propy})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (4),  $[\text{Ni}(\text{hfa})_2(4\text{-acpy})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (5) i  $[\text{Ni}(\text{hfa})_2(4\text{-propy})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (6). Spojevima 1, 2 i 3 je difrakcijom rendgenskog zračenja na monokristalu određena kristalna i molekulska struktura. Koordinacija bakrovih(II) iona u kristalnoj strukturi sva tri spoja je oktaedarska. Amidni ligandi se vežu preko dušikovog atoma piridinskog prstena dok su heksafluoroacetilacetatni ioni vezani kelatno preko dva kisikova atoma. Acetatni ion u strukturi spoja 3 posljedica je hidrolize amidnog liganda. Kristalne strukture sva tri kompleksna spoja stabilizirane su vodikovim vezama. Zbog nemogućnosti pripreme jediničnih kristala za spojeve 4, 5 i 6 nije bilo moguće provesti rendgensku strukturnu analizu. Za ove spojeve se može na temelju podataka dobivenih termičkom analizom i IR spektroskopijom pretpostaviti struktura analogna spoju 1. Termogravimetrijskom analizom je ustanovljeno da su niklovi(II) spojevi termički stabilniji od analognih bakrovih(II) spojeva.

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

Hacac – acetilaceton

4-acpy – 4-acetamidopiridin

Hhfa – heksafluoroacetilaceton

4-propy – 4-propanamidopiridin



## § 7. METODIČKI DIO – KIRALNOST I NASTAVA KEMIJE

### 7.1. Uvod

Kemija se kao nastavni predmet temelji na učeničkom iskustvu. Znanje stečeno vlastitim radom i promatranjem, a ne samo slušanjem tuđih riječi te gledanjem simbola i formula napisanih na ploču, dublje je i trajnije. Ako želimo takvo znanje, nastavnici i učenici u nastavi kemije moraju eksperimentirati, a ne samo razgovarati. Kiralnost i optička aktivnost tvari upravo je jedna od tema koje će učenici najlakše usvojiti na temelju pokusa, vježbi i uporabe jednostavnih modela koji će omogućiti da dvodimenzijske prikaze lakše i točnije prevedu u trodimenzijski prostor.<sup>23,24</sup>

Kiralnost je usko vezana uz simetriju živih i neživih objekata i od davnine je prepoznata u prirodi i primjenjivana u svakodnevnom životu: npr. lijeva i desna cipela, lijevi i desni vijci, lijeva i desna spiralna stubišta. Enigma kiralnosti života desetljećima je predmet rasprava i želja da se pokusima podastru dokazi logičkog odabira prirode.<sup>25</sup>

Uporaba pojma simetrije u kemiji je česta, a najčešće je povezana s građom tvari, tj. sa strukturom molekula ili strukturom kristala. Prirodni spojevi često sadrže asimetrično supstituirane ugljikove atome.<sup>25</sup> U praksi, prikazi molekula i kristalnih struktura najčešće su dvodimenzijski. No, da bismo se bavili simetrijskim karakteristikama prikazanih molekula ili kristalnih struktura, tj. da bismo razumjeli njihovu prostornu građu, moramo ih moći zamisliti u trodimenzijskom prostoru.

Cilj metodičkog dijela ovog diplomskog rada je objasniti potrebu za razumijevanjem i uporabom temeljnih operacija simetrije u nastavi kemije. Pri tome će biti razrađena nastavna strategija i dio nastavnih materijala koji omogućuju bolju vizualizaciju i uspješnost u poučavanju. U sklopu metodičkog dijela diplomskog rada predložena su dva radna listića s praktičnim radovima koje učenici mogu izvesti tijekom obrade nastavnih jedinica *Optička aktivnost* i *Kiralnost*. Oba radna listića namijenjena su za 90-minutne nastavne satove, a ciljana obrazovna postignuća za uzrast učenika četvrtog razreda gimnazije povezana su s opažanjima iz praktičnog rada. Uz radni listić dano je i objašnjenje nastavnog sata koje bi trebalo olakšati njegovo planiranje i izvedbu. Potrebno je odvojiti dovoljno vremena da bi

učenici usvojili pojmove *optička aktivnost* i *kiralnost* te ih primijenili na kemijskim spojevima. Dužnost nastavnika je zainteresirati učenike i potaknuti ih na razmišljanje i primjenu kemijskog znanja, kako u nastavi tako i u svakodnevnom životu.

## 7.2. Kemija kao nastavni predmet

Kemija je znanost o tvarima i njihovim kemijskim promjenama. Učenici se s kemijom, kao nastavnim predmetom, susreću u sedmom i osmom razredu osnovne škole te kasnije tijekom srednjoškolskog obrazovanja. U srednjoj školi kemija se poučava prema dva nastavna programa (A i B). Program A je četverogodišnji, dok je program B prilagođen za učenje kemije tijekom dvije godine. Nastavni plan za kemiju tijekom osnovne i srednje škole (program A i B) predviđa 70 sati godišnje.<sup>23</sup>

Zbog neprekidnog rasta količine i kvalitete kemijskih znanja dolazi do stalnih promjena zadataka i sadržaja obrazovanja, ali i metoda za razvijanje sposobnosti i usvajanje znanja. Suvremeni udžbenici kemije temelje se na stjecanju znanja i sposobnosti pomoću pokusa koje izvode učenici pa su od 2006./2007. godine osnovne škole počele primjenjivati Hrvatski nacionalni obrazovni standard za osnovnu školu (HNOS) koji uvodi rasterećenje prije svega uvođenjem nastavne strategije učenja otkrivanjem – suvremenog načina poučavanja na temelju istraživačke nastave, samostalnog i grupnog rada te primjenom naučenih znanja i vještina u svakodnevnom životu. Cilj HNOS-a je stjecanje trajnih i upotrebljivih znanja, poticanje povezivanja nastavnih sadržaja različitih predmeta, razvoj kreativnosti, sposobnosti rješavanja problema i donošenja odluka samostalno i u grupi.

Tijekom 2010. godine predstavljen je *Nacionalni okvirni kurikulum* (NOK). *Nacionalni okvirni kurikulum* osnovni je dokument za odgoj i obrazovanje na predškolskoj, osnovnoškolskoj i srednjoškolskoj razini koji omogućuje da se sve sastavnice sustava smisljeno i skladno povežu u jednu cjelinu. *Nacionalni okvirni kurikulum* temelj je za izradu nastavnih planova, odnosno definiranje optimalnog opterećenja učenika i izradu predmetnih kurikuluma. Razvojem predmetnih kurikuluma postojeći *Nacionalni okvirni kurikulum* će se unaprijediti.<sup>23,26</sup>

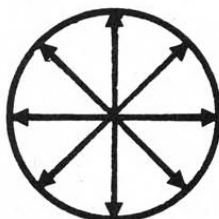
Nastavom kemije, fizike i biologije učenici trebaju lakše razumjeti svijet oko sebe te shvatiti da se suvremena civilizacija temelji na znanjima iz prirodnih znanosti. Memoriranje velikog broja činjenica neće omogućiti bolje razumijevanje niti razvijanje sposobnosti.

Učenici će razviti sposobnosti, razumjeti kemijske promjene i iskoristiti znanje u svakodnevnom životu zbog vlastite aktivnosti. Aktivnim poučavanjem učenici će tijekom nastavnog procesa lakše ovladati temeljnim pojmovima.<sup>23</sup>

### 7.3. Priprema za nastavnika

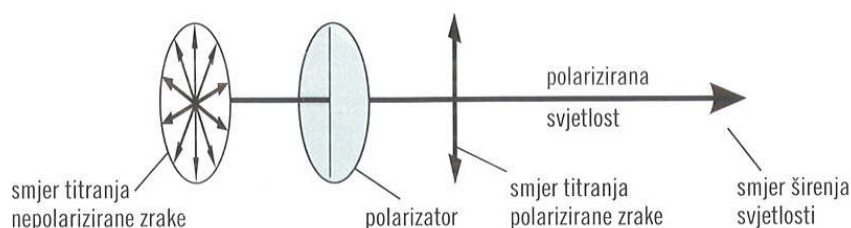
#### 7.3.1. Svojstva svjetlosti

Neki kristali i molekule imaju svojstvo zakretanja smjera titranja polarizirane svjetlosti. Ta pojava se zove optička aktivnost. Ona je imala odlučan utjecaj na razvitak ideje o prostornoj strukturi molekula.<sup>27</sup> Fenomen optičke aktivnosti najbolje se razumije tako da se prvo obrade svojstva svjetlosti. Zraka obične bijele svjetlosti je elektromagnetsko zračenje koje podrazumijeva oscilirajuće električno i magnetsko polje, što se može prikazati valovima koji se šire u svim mogućim smjerovima. Presjek cilindrične zrake svjetlosti može se prikazati kao kolo s beskonačnim brojem zraka koje izlaze iz središnje osi (slika 18).<sup>28</sup>

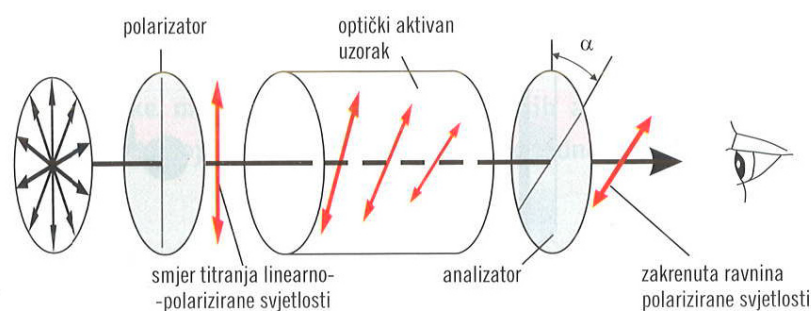


Slika 18. Presjek svjetlosne zrake koja vibrira u svim mogućim ravninama ( $0^\circ - 360^\circ$ )<sup>28</sup>

Svaku zraku može se opisati kao rezultantu dvije valne komponente koje osciliraju međusobno okomito. To je model nepolarizirane zrake svjetlosti. Francuski fizičar Louis Étienne Malus (1808.) otkrio je da nepolarizirana zraka svjetlosti može biti polarizirana. Jednostavan način za dobivanje polarizirane svjetlosti je propuštanje zrake uobičajene svjetlosti kroz Nicolovu prizmu ili polaroid (posebna vrsta plastike). Zraku koju uređaj propusti titrat će samo u jednom smjeru (jednoj ravnini) i tada kažemo da je polarizirana (slika 19).<sup>28</sup>

Slika 19. Prikaz nepolarizirane i polarizirane zrake svjetlosti<sup>29</sup>

Svjetlost može prolaziti kroz dva polaroida koje se može međusobno zakretati i time mijenjati intenzitet propuštenih zraka. Ako su polaroidi međusobno okomiti, intenzitet propuštene svjetlosti pada na minimum, odnosno polarizirana svjetlost se apsorbira u drugom polaroidu. U suprotnom slučaju, kada su polaroidi postavljeni paralelno, postiže se maksimalan intenzitet svjetlosti, a svi ostali slučajevi međusobne zakrenutosti polaroida daju neki intenzitet svjetlosti koji je između dva navedena ekstrema. Ovi zaključci temelj su za izradu polarimetra, instrumenta koji mjeri optičku aktivnost. Polarimetar se koristi za mjerenje stupnja rotacije polarizirane svjetlosti nakon što ona prođe kroz optički aktivnu tvar. Slika 20 pokazuje princip rada jednostavnog polarimetra koji uključuje izvor svjetlosti, dvije polarizirajuće prizme, uzorak smješten između dva polarizatora, okular i detektor za mjerenje kutne rotacije.<sup>28</sup>

Slika 20. Shema polarimetra<sup>29</sup>

Izvor zračenja mora biti monokromatski jer valna duljina svjetlosti utječe na kut rotacije. Uobičajeno, monokromatska svjetlost dobiva se iz natrijskih svjetiljki. Kao što je prikazano na slici 20, ako se otopina koja sadrži optički aktivnu tvar stavi u posudu za uzorke, polarizirana svjetlost nailazi na asimetrične molekule i ravnina njezine oscilacije se rotira.

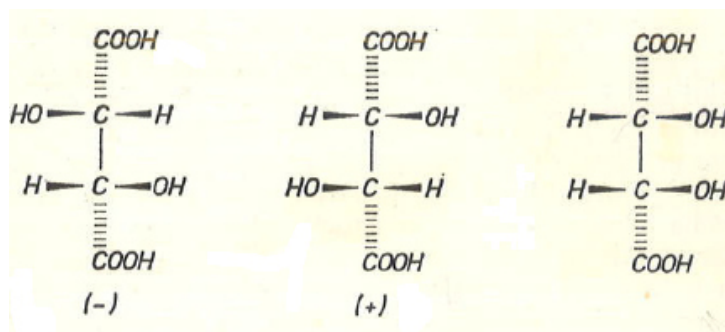
Električno polje polarizirane svjetlosti mijenjaju se pod utjecajem električnih polja elektrona u molekulama što uzrokuje promjenu smjera oscilacije električnog polja svjetlosti. Efekt po molekuli je vrlo mali, ali mnoštvo molekula značajno ga povećava te ga se može mjeriti kao ukupno zakretanje polarizirane svjetlosti. Stupanj rotacije mjeri se u kutnim stupnjevima. To je kut za koji se mora zakrenuti analizator kako bi bio paralelan sa zrakom svjetlosti nakon njezina prolaska kroz optički aktivnu tvar. Zbog toga se kut zakretanja,  $\alpha$ , odnosi na opaženi kut i jednak je broju stupnjeva za koje optički aktivna tvar zakreće ravninu polarizacije svjetlosti. Uobičajeno, analizator se rotira u smjeru koji zahtjeva najmanje stupnjeva kako bi se dobio maksimum intenziteta, odnosno onaj koji je bio prije prolaska kroz optički aktivnu tvar. Ako se analizator zakreće u desno (u smjeru kazaljke na satu), stupnjevi se zapisuju kao pozitivni i tada se tvar označuje kao *D* (lat. *dextero*– desno). Ako se analizator zakreće u lijevo (suprotno od smjera kazaljke na satu), tada su stupnjevi negativni i tvar se označuje kao *L* (lat. *levos* – lijevo). Veličina kuta zakretanja,  $\alpha$ , ovisi o valnoj duljini monokromatske svjetlosti,  $\lambda$ , masenoj koncentraciji uzorka,  $\gamma$ , i duljini puta svjetlosti kroz uzorak,  $l$ . Specifična rotacija,  $[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{\gamma \cdot l}$  važna je fizikalna konstanta i jednako bitna karakteristika tvari kao i njezino talište ili vrelište. Služi kao jedna od fizikalnih konstanti koje možemo koristiti za karakterizaciju tvari.<sup>25,28-30</sup>

### 7.3.2. Razvoj spoznaje o kiralnosti

Godine 1815., francuski fizičar, Jean Baptiste Biot otkrio je da određene anorganske tvari, poput kvarca, i neke organske tvari, poput kamfora i šećera, uzrokuju zakretanje ravnine polarizacije svjetlosti kada se polariziranu svjetlost propusti kroz njih. U nekim slučajevima zakretanje je ulijevo, a u drugim slučajevima za isti iznos udesno. Tu pojavu nazivamo optička aktivnost. Ona je imala odlučan utjecaj na razvitak ideje o prostornoj građi molekula. Tada je već bilo poznato da kvarc postoji u dvije konfiguracije koje se odnose kao predmet i slika u ogledalu. Pri tome pod konfiguracijom podrazumijevamo određen raspored atoma u prostoru. Međutim, Biot, kao ni drugi znanstvenici onog doba, nije tu pojavu povezao sa prostornom građom optički aktivnih spojeva, jer u to vrijeme struktura molekula u današnjem smislu nije bila poznata.<sup>27</sup>

Značajan rezultat istraživanja u kemiji bilo je otkriće dvaju spojeva koji su različiti u svojstvima, a jednaki u sastavu. Ovaj fenomen je prvi put uočen kod vinske (tartaratne) kiseline (slika 21) koju je proučavao švedski kemičar Jons Berzelius, 1827. godine. Berzelius

je 1832. godine, predložio da se takve tvari koje imaju istu molekulsku formulu, ali su različitih svojstava zovu izomeri prema grčkim riječima *isos* što je jednak i *meros* što je dio. Predložio je, također, da do izomerije dolazi zbog drugačijeg rasporeda atoma u molekuli što je kasnije potvrđeno.<sup>28</sup>



Slika 21. Tri različite konfiguracije vinske kiseline<sup>27</sup>

Povezanost optičke aktivnosti i molekulske strukture prvi je počeo uspješno objašnjavati francuski kemičar Louis Pasteur. Uočio je da kristali jedne soli vinske kiseline (amonijevog natrijevog tartarata) imaju dva oblika koji se međusobno odnose kao predmet i njegova zrcalna slika. Te je kristale odvojio i ustanovio da su optički aktivni, ali da im je smjer zakretanja ravnine polarizirane svjetlosti suprotan. S obzirom na to da otopine dviju vrsta kristala amonijevog natrijevog tartarata pokazuju suprotnu optičku aktivnost, Pasteur je pretpostavio da vjerojatno i molekule od kojih se sastoje te dvije vrste kristala imaju značajke predmeta i njegove zrcalne slike i da uzrok optičke aktivnosti treba tražiti u simetriji molekula. Kako se te molekule odnose kao predmet i slika u ogledalu, odnosno kao lijeva i desna ruka, nazivamo ih još kiralnim molekulama, prema grčkoj riječi *cheir* što znači ruka. To su molekule koje su sastavljene od jednakog broja istovrsnih atoma, s potpuno jednakim parovima izravno povezanih atoma, s jednakim duljinama kemijskih veza i njihovim veznim kutovima. One se razlikuju samo po prostornom rasporedu atoma.<sup>27,29-30</sup>

Na slici 21 prve dvije konfiguracije molekula vinske kiseline su optički aktivne, dok je treća, tzv. *mezo*-forma, optički neaktivna. Prve dvije konfiguracije odnose se kao predmet i slika u ogledalu, pa koliko jedna molekula zakreće ravninu svjetlosti ulijevo, toliko to druga čini udesno. Imamo li smjesu u kojoj se nalazi jednak broj molekula obiju konfiguracija (racemična smjesa), onda ona nije optički aktivna jer se efekti poništavaju. Da bismo opazili zakretanje ravnine polarizirane svjetlosti moramo najprije odijeliti jednu konfiguraciju od

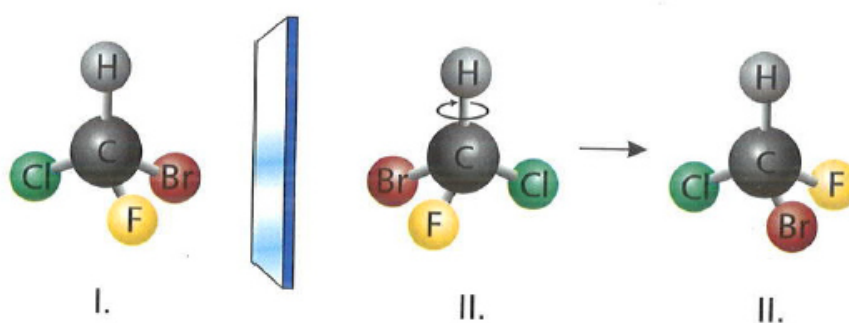
druge. Tako dolazimo do posebne vrste izomerije koja se zove optička izomerija. Konfiguracije molekula koje zakreću ravninu polarizirane svjetlosti u suprotnom smjeru zovu se optički antipodi ili enantiomeri. Onaj izomer koji rotira ravninu svjetlosti ulijevo, tj. suprotno od smjera kazaljke na satu, zove se levoizomer, a označavamo ga kao (-). Izomer koji rotira ravninu udesno, tj. u smjeru kazaljke na satu, zove se dekstroizomer i označava se kao (+). Kako je prostorna struktura enantiomera, osim orijentiranosti, potpuno jednaka, njihova su skalarna fizička svojstva također jednaka (entalpija nastajanja enantiomera, vrelište, talište i slično). Kiralnost molekula dolazi do izražaja u dva slučaja:

(a) ako na njih djelujemo nekom vektorskom veličinom, kao što je primjer linearno polarizirane svjetlosti;

(b) ako reagiraju s ostalim optički aktivnim tvarima.

Pasteurov empirijski princip prema kojem je neka molekula optički aktivna ako se ne može translacijom i rotacijom poklopiti sa svojom zrcalnom slikom, vrijedi bez izuzetaka još i danas. Kod složenijih molekula teško je vidjeti poklapa li se ona sa svojom zrcalnom slikom ili ne poklapa. Građenje njihovih modela i njihova usporedba često su komplicirani i mukotrpnji.<sup>27</sup>

Konačno su 1874. Jacobus Henricus van't Hoff i, neovisno o njemu, Joseph Achille Le Bell utvrdili da optičku aktivnost pokazuju spojevi čije su molekule asimetrične, tj. one molekule koje imaju barem jedan različito (asimetrično) supstituirani atom ugljika (atom na koji su vezana četiri različita atoma ili atomske skupine). Na slici 22 prikazana je asimetrična molekula bromfluorklormetana koja ima jedan asimetrično supstituirani atom ugljika.<sup>29-31</sup>



Slika 22. Enantiomeri bromfluorklormetana<sup>29</sup>

Zbog strukturne složenosti tih spojeva trebalo je postaviti pravila o slijedu supstituenata na asimetrično supstituiranom ugljikovom atomu da bi se postiglo jednoznačan opis, tj. kemijskom nazivu pridružila oznaka *R* ili *S* (od latinskih riječi *rectus* i *sinister*) za desni i

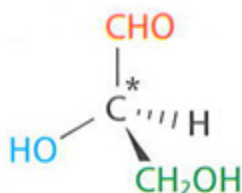
lijevi. To pravilo postavio je godine 1964. hrvatski kemičar Vladimir Prelog zajedno s engleskim kemičarima Robert Sidney Cahnom i Sir Christopher Kelk Ingoldom (CIP).<sup>31</sup>

### 7.3.3. Određivanje konfiguracije molekule

Konfiguracija neke molekule topološki je raspored njezinih atoma u prostoru koji ne ovisi o promjenama koje su posljedica rotacije oko jedne ili više jednostrukih veza. Konfiguracije enantiomera koje prikazuju stvarni raspored skupina u prostoru oko asimetrično supstituiranog atoma ugljika zovu se apsolutne konfiguracije.

Određivanje apsolutne konfiguracija kiralne molekule s asimetrično supstituiranim atomom ugljika prema CIP-pravilima prikazano je na primjeru gliceraldehida:

1. Odredi se asimetrično supstituirani atom ugljika (C\*, kiralno središte).



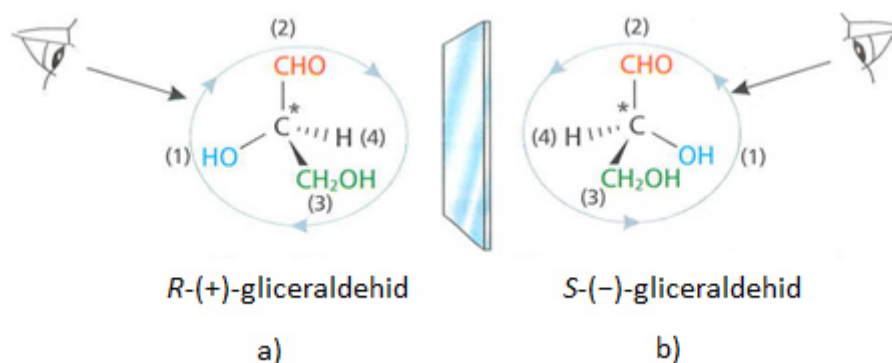
Slika 23. Klinasta formula molekule gliceraldehid<sup>29</sup>

2. Zatim se odrede četiri na njega vezana supstituenta: -CHO, -OH, -CH<sub>2</sub>OH, -H (slika 23).
3. Te se skupine poredaju prema smanjenju atomskog broja onog atoma koji je vezan neposredno na kiralno središte (C\*). U ovom primjeru to su atomi O, C, H, koji su u supstituentima označeni crvenom bojom: -CHO, -OH, -CH<sub>2</sub>OH, -H.

Ako su ti atomi kod dviju ili više skupina jednaki, prednost se određuje prema atomskom broju sljedećeg atoma u skupini. Atom vezan dvostrukom vezom računa se kao dva atoma povezana jednostrukim vezama. Zato aldehidna skupina (-CHO) ima prednost pred skupinom -CH<sub>2</sub>OH jer je u njoj drugi atom kisika vezan s atomom ugljika dvostrukom vezom. Molekulu enantiomera promatramo kroz kiralni atom ugljika (C\*) sa suprotne strane od supstituenata s najmanjim prioritetom (skupina broj 4, -H). Ako, polazeći od skupine 1 preko

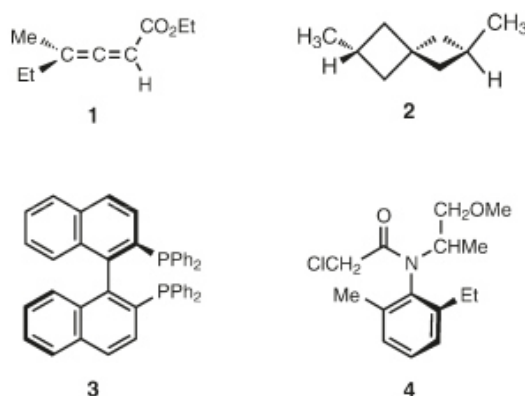


skupine 2 do skupine 3, opisujemo put kazaljke na satu, kao što je to u primjeru gliceraldehida pod a), konfiguraciju tog enantiomera označavamo slovom *R*. Promatramo li na isti način drugi enantiomer gliceraldehida, u ovom primjeru pod b), prelazeći preko skupina u slijedu 1 → 2 → 3 opisujemo put suprotan smjeru kazaljke na satu. Konfiguraciju takvog enantiomera označavamo slovom *S* kao što je prikazano na slici 24.<sup>29-30,32-33</sup>



Slika 24. Apsolutne konfiguracije gliceraldehida<sup>30</sup>

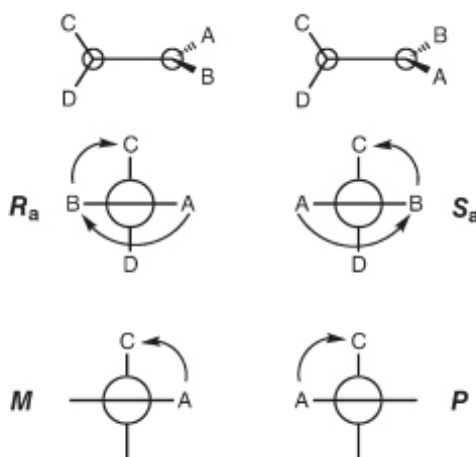
Od 1980-tih, osna kiralnost značajnije se istražuje u organskoj kemiji, osobito u asimetričnoj katalizi. Brojne prirodne tvari imaju svojstvo osne kiralnosti. Osna kiralnost je svojstvo najčešće biarilnih i alenskih spojeva. Primjer molekula osne kiralnosti su dane na slici 25.<sup>34</sup>



Slika 25. Primjeri molekula osne kiralnosti<sup>34</sup>

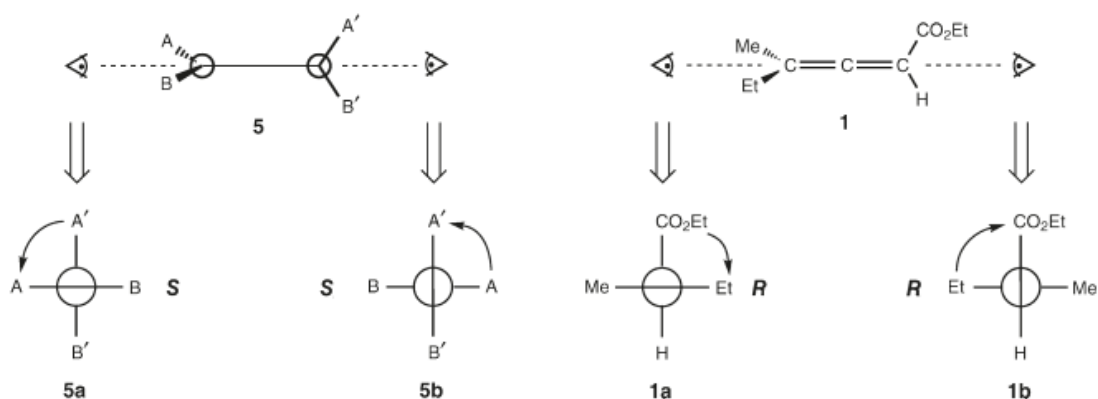
Razvijena je sistematična metoda za određivanje *R* ili *S* konfiguracije pomoću planarne projekcije. Koristi ista pravila kao CIP-pravila. Metoda je jednostavna, primjenjiva pa je jednako mogu koristiti učenici kao i profesionalni organski kemičari. Dva seta

stereodeskriptora ( $R_a$  i  $S_a$  ili  $M$  i  $P$ ) dostupna su u IUPAC-ovoj (*International Union for Pure and Applied Chemistry*) nomenklaturi za osno kiralne molekule. Dvije enantiomerne molekule s osnom kiralnosti prikazane su na slici 26 (dva mala kruga prikazuju dva kraja kiralne osi).<sup>34</sup>



Slika 26. IUPAC-ovi deskriptori za molekule s osnom kiralnošću<sup>34</sup>

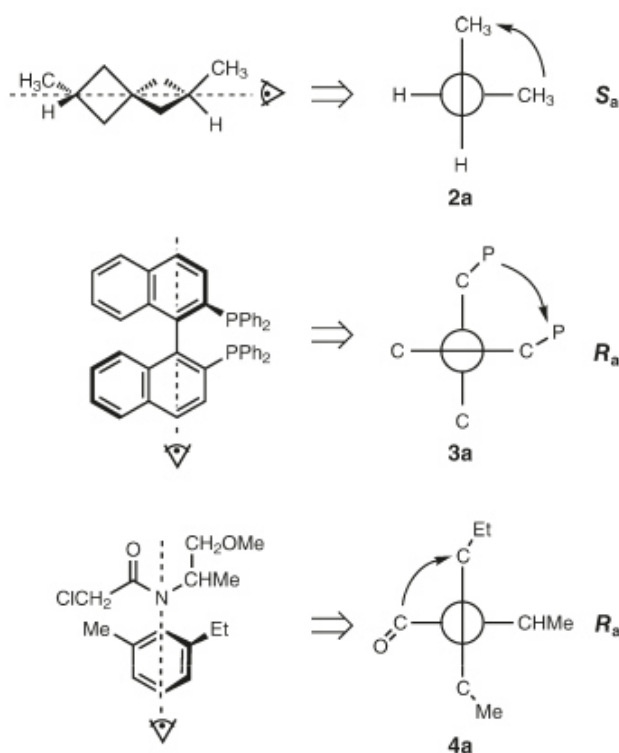
Gledajući kiralnu os, supstituenti su organizirani u parovima (jedan par na svakom kraju osi). Za svaki par supstituenata ( $A-B$  i  $C-D$ ) odredi se supstituent s većim prioritetom prema CIP-pravilima ( $A > B$  i  $C > D$ ). U sustavu se koriste stereodeskriptori  $R_a$  i  $S_a$  pa se kiralnosti opisuje kao  $R_a$ , ako je put od  $A$  preko  $B$  do  $C$  u smjeru kazaljke na satu. Ako je suprotno od smjera kazaljke na satu, onda je oznaka  $S_a$ . U sustavu koji koristi stereodeskriptore  $M$  i  $P$ , strelica se povuče od supstituenta većeg prioriteta na jednoj strani prema supstituentu većeg prioriteta na drugoj strani. Kiralnost je opisana kao  $M$  ako je strelica u suprotnom smjeru od kazaljke na satu, a ako je u smjeru kazaljke na satu onda je  $P$ . Prema tome  $R_a$  je  $M$ , a  $S_a$  je  $P$ . IUPAC preporučuje uporabu stereodeskriptora  $R_a$  i  $S_a$ . U molekulama s osnom kiralnošću prikazanim strukturom 5 i slikom 27, molekula može biti kiralna samo ako je  $A \neq B$  i  $A' \neq B'$ . Isto tako, molekula je kiralna kada je  $A$  jednak kao  $A'$  te  $B$  jednak kao  $B'$  (struktura 2 na slici 25).<sup>34</sup>

Slika 27. Shematski prikaz aksijalno kiralne molekule i njezine projekcije<sup>34</sup>

Sljedeća pravila predložena su za određivanje konfiguracije molekule s osnom kiralnošću:

1. Odredi se kiralna os, uobičajeno je ravna.
2. Struktura se pojednostavi u planarnu projekciju gledajući molekulu duž osi kiralnosti iz bilo kojeg smjera. Projekcije 5a i 5b (slika 127) dobivene su kao rezultat pravila. U ovoj projekciji, smjer linije (horizontalno ili vertikalno) koja povezuje supstytutente ne ukazuje na smjer kojim su usmjereni, odnosno prema ili od gledatelja. Umjesto toga, čvrsta linija znači da su dva supstytutenta ispred osi, a linija s krugom znači da su dva supstytutenta iza osi.
3. Odredi se prioritet supstytutenata na svakoj strani osi uspoređujući A s B i A' s B'. U određivanju kiralnosti se koriste CIP-pravila. U ovoj ilustraciji, pretpostavlja se da su A i A' veća od B i B'.
4. Nacrta se strelica koja najkraće povezuje supstytutent s većim prioritetom na liniji s krugom s onom s većim prioritetom na čvrstoj liniji. Ako je strelica u smjeru kazaljke na satu, onda je apsolutna strelica  $R_a$ , i obrnuto za što je  $S_a$ .<sup>34</sup>

Ova metoda može se koristiti i za određivanje konfiguracije drugih vrsta osno kiralnih molekula. Za primjer se koristi molekula prikazana na slici 25. Strukture i njihove projekcije su prikazane na slici 28. U molekulama sa složenim strukturama, nije potrebno projicirati cijelu strukturu sa supstytutentima. Dovoljna je i pojednostavljena reprezentacija sve dok se može vidjeti razlika u prioritetima.

Slika 28. Primjena metode u označavanju  $R - S$  konfiguracije molekula s osnom kiralnošću<sup>34</sup>

#### 7.3.4. Simetrija molekula

Kod složenijih molekula teško je vidjeti poklapa li se ona sa svojom zrcalnom slikom ili ne. Građenje njihovih modela i njihova usporedba često su komplicirani i mukotrpnji. Pojam i kriterij asimetrično supstituiranog ugljikovog atoma kojeg su 1874. godine uveli van't Hoff i Le Bel dugo se upotrebljavao za određivanje optičke aktivnosti organskih molekula sve dok se nisu pokazali njegovi nedostaci. Oni su dvojaki: (a) postoje asimetrično supstituirani atomi ugljika u molekulama koje su optički neaktivne; (b) postoje optički aktivne molekule bez asimetrično supstituiranog atoma ugljika. Drugi način određivanja optičke aktivnosti molekula jest upotreba elemenata simetrije.<sup>27</sup>

Oznake elemenata simetrije je 1890. godine predložio njemački matematičar i kristalograf Artur Moritz Schoenflies, ali ne za molekule, nego za kristale. Nakon prvih uspjeha određivanja kristalne strukture difrakcijom rendgenskih zraka, početkom 20. stoljeća, njemački kristalograf Carl Hermann i francuski kristalograf Charles-Victor Mauguin, predložili su 1929. godine posebne oznake za elemente simetrije, pa se rabe jedni i drugi, prvi

pretežito za simetriju molekula, drugi za simetriju kristala, osobito u strukturnoj kristalografiji.<sup>31</sup>

Kada govorimo o simetriji nekog tijela, onda mislimo na jednakost pojedinih njegovih dijelova. Simetrija je svojstvo ponavljanja jednakih dijelova neke cjeline prema određenom pravilu. Kako se simetrično tijelo sastoji od jednakih dijelova, postoje transformacije koje tijelo ostavljaju nepromijenjenim (dobivena slika jednaka je početnoj). Takve transformacije zovu se operacije simetrije. Djelovanjem operacije simetrije svaka točka tijela prelazi u njoj ekvivalentnu točku, tako da početno i konačno stanje ne možemo razlikovati. Uz pojam operacija simetrije usko je vezan pojam elementa simetrije. Element simetrije je geometrijska veličina oko koje se može izvesti jedna ili više operacija simetrije. Jednostavni primjeri takvih geometrijskih veličina su pravac, ravnina i točka. Da bi neka geometrijska veličina postala element simetrije, moramo joj pridružiti pravilo koje odražava način ponavljanja jednostavnih dijelova simetričnog predmeta. Element simetrije određuje pravilo prema kojem se ponavljaju jednaki dijelovi neke cjeline.<sup>27,31</sup>

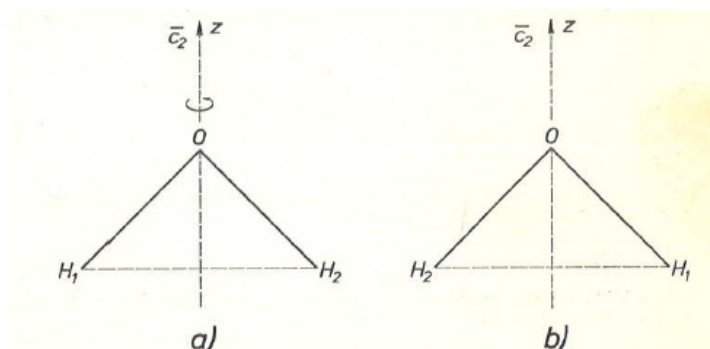
Navest ćemo neke elemente koji se najčešće pojavljuju u svijetu atoma, molekula i kristala razmotriti поближе neke od njih. To su: prava os simetrije, ravnina simetrije, središte simetrije, nepravna os simetrije, translacija, helikoidalna os simetrije, translacijska ravnina simetrije i identičnost.

Ako tijelo rotiramo oko nekog zamišljenog pravca za kut  $\varphi$ , pri čemu svaka točka tijela prelazi u ekvivalentnu točku tako da konačni položaj i orijentaciju tijela u prostoru ne možemo ni na koji razlikovati od početnog, onda taj pravac nazivamo pravom osi simetrije tog tijela. Drugim riječima, prava os simetrije je pravac oko kojeg se nekoliko puta ponavljaju ekvivalentni dijelovi simetričnog lika ili tijela. To znači da se nakon  $n$  rotacija za kut  $\varphi$ , gdje je  $n$  cijeli prirodni broj, moramo vratiti na početni položaj, pa vrijedi relacija:  $n\varphi = 360^\circ$ . Broj  $n$  je višestrukost ili red prave osi simetrije. Prave osi simetrije označavaju se oznakom  $C_n$ , gdje indeks  $n$  određuje red osi. Potez iznad slova  $C$  znači da je riječ o elementu simetrije, a ne o rotaciji za kut  $\varphi = (360^\circ/n)$ , koju ćemo označavati samo s  $C_n$ .<sup>27</sup>



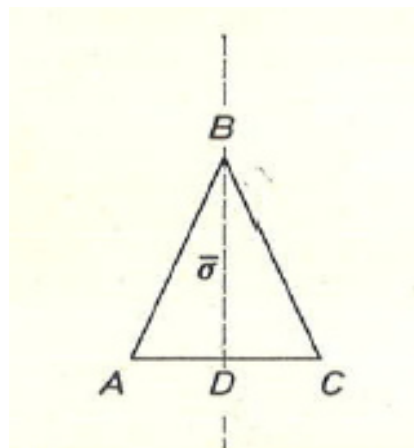
Slika 29. Niz pravilnih mnogokuta s osima simetrije  $C_2 \dots C_\infty$

Na slici 29 vidimo niz pravilnih mnogokuta poredanih prema broju vrhova. Kod trokuta uočavamo os trećeg reda  $C_3$ , os četvrtog reda  $C_4$  ima kvadrat i tako dalje. Kao primjer prave osi simetrije kod molekula spomenimo molekulu vode ( $H_2O$ ) koja ima os simetrije  $C_2$  kao što je prikazano na slici 30.<sup>27</sup>

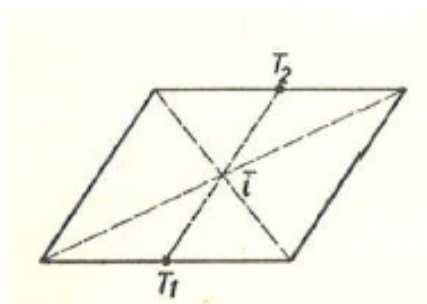


Slika 30. Molekula vode a) prije i b) poslije rotacije za kut od  $180^\circ$  oko osi simetrije  $C_2$ <sup>27</sup>

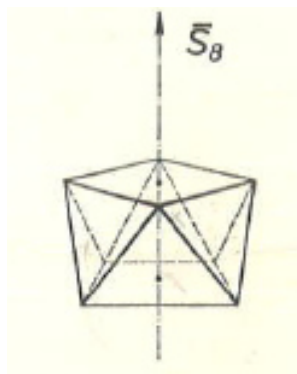
Ravnina simetrije nekog tijela jest zamišljena ravnina koja dijeli tijelo na dvije jednake polovice tako da se one jedna prema drugoj odnose kao predmet i slika u ogledalu. Taj element simetrije označavamo grčkim slovom  $\sigma$ , koje dolazi od početnog slova njemačke riječi *Spiegel* što znači zrcalo. Visina trokuta (slika 31) BD dio je traga ravnine  $\sigma$  koja je okomita na ravninu papira i siječe trokut na dva zrcalno jednaka dijela, ABD i BCD. Reflektiramo li točke trokuta u ravnini  $\sigma$ , onda polovice ABD i BCD mijenjaju svoja mjesta, ali trokut kao cjelina ostaje na istom mjestu. Mijenja se samo njegova orijentacija. Operacija simetrije koja odgovara ravnini simetrije sastoji se od refleksije svih točaka razmatranog tijela u ravnini  $\sigma$ . Pri traženju ravnine simetrije treba zamisliti kako presijecamo zadano tijelo ravninom koja prolazi kroz središnju točku tijela. Ako su na taj način dobiveni dijelovi zrcalno simetrični, onda smo pronašli ravninu simetrije.<sup>27</sup>

Slika 31. Ravnina simetrije jednakokračnog trokuta<sup>27</sup>

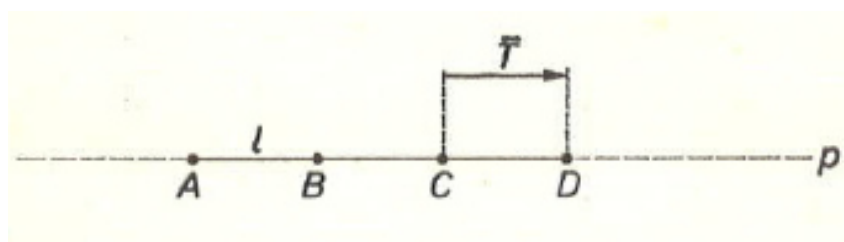
Središtem simetrije ili inverzije smatramo točku tijela sa svojstvom da svaki pravac koji njome prolazi probada tijelo u dvije ekvivalentne i od središta jednako udaljene točke. Možemo se lako uvjeriti da paralelogram prikazan na slici 32 ima središte simetrije. Izmjerimo li udaljenost bilo koje para točaka  $T_1$  i  $T_2$  od centra simetrije  $i$ , nalazimo da su one jednake. Operaciju simetrije koju pri tome izvodimo možemo nazvati zrcalnom refleksijom tijela u (središnjoj) točki ili inverzijom.<sup>27</sup>

Slika 32. Središte simetrije kod paralelograma<sup>27</sup>

Ako rotacijom oko neke osi za  $2\pi/n$  radijana i uzastopnom refleksijom u ravnini, koja je okomita na os vrtnje, tijelo prelazi u samo sebe, onda kažemo da ima nepravu os  $n$ -tog reda. Ravnina u kojoj vršimo refleksiju mora prolaziti kroz središnju točku tijela. Taj element simetrije označavamo sa  $\bar{S}_n$ . Gdje je  $n$  višestrukost nepravne osi. Nepravna os simetrije je složen element simetrije jer se oko njega obavljaju dvije operacije simetrije: rotacija i refleksija. Arhimedova antiprizma na slici 33 ima nepravu os simetrije  $\bar{S}_8$ .<sup>27</sup>

Slika 33. Neprava os simetrije osmog reda kod Arhimedove antiprizme<sup>27</sup>

Razmotrimo beskonačan niz točaka A, B, C, D ... smještenih na pravcu  $p$  (slika 34) vidimo da je udaljenost između dviju susjednih točaka konstantna i jednaka  $l$ . Pomaknemo li pravac tako da točka A prijeđe na mjesto točke B, B na mjesto točke C itd., pravac se tim pomakom neće promijeniti jer se radi o beskonačnom nizu točaka na pravcu. Takva operacija simetrije zove se translacija, a beskonačnost tijela koje razmatramo bitan je preduvjet. Translaciju označavamo slovom  $T$ , a na slici 34 prikazujemo vektorom koji daje veličinu i smjer pomaka.

Slika 34. Beskonačan niz jednako udaljenih točaka na pravcu<sup>27</sup>

Element identičnosti je zapravo pseudoelement simetrije jer odgovarajuća operacija ostavlja sve točke nekog tijela nepromijenjenima. Nakon djelovanja operacije identičnosti tijelo ostaje identički jednako jer se ništa nije promijenilo. Tu operaciju označavamo slovom  $I$ .

Može se dokazati da se svaka molekula koja ima element simetrije  $\bar{S}_n$ , odnosno ravninu ili središte simetrije, može poklopiti sa svojom zrcalnom slikom pa je zbog toga optički neaktivna. Pri tome je  $n$  bilo koji pozitivni broj. Proizlazi da optički aktivne molekule uopće nemaju elementa simetrije ili je to prava os simetrije  $\bar{C}_n$ . Ispravnost  $\bar{S}_n$  kriterija za određivanje optičke neaktivnosti možemo dokazati na ovaj način: pretpostavimo da molekula ima nepravu os simetrije  $\bar{S}_n$ . Želimo provjeriti poklapa li se ona sa svojom zrcalnom slikom.

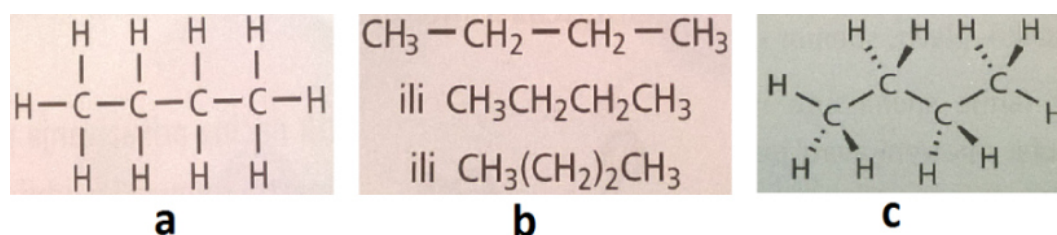


Položaj ravnine (zrcala) u kojoj reflektiramo molekulu potpuno je proizvoljan. Uzmimo, radi jednostavnosti, da se ta ravnina nalazi unutar same molekule. Štoviše, neka je to upravo ona ravnina u kojoj će se obaviti refleksija pri izvođenju operacije simetrije  $S_n$ . Prema definiciji operacije simetrije, ta molekula neće se promijeniti ako obavimo operaciju  $S_n = \sigma C_n$ . Nakon toga reflektiramo molekulu u (zrcalnoj) ravnini okomitoj na os  $S_n$  koja prolazi težištem molekule. Ukupan učinak dan je izrazom  $\sigma S_n = \sigma^2 C_n$ . Kako je  $\sigma^2 = I$ . Slijedi  $\sigma S_n = C_n$ , što znači da se molekula može prevesti u svoju zrcalnu sliku rotacijom  $C_n$  pa je zbog toga optički neaktivna.<sup>27,31</sup>

### 7.3.5. Prikazivanje struktura molekula

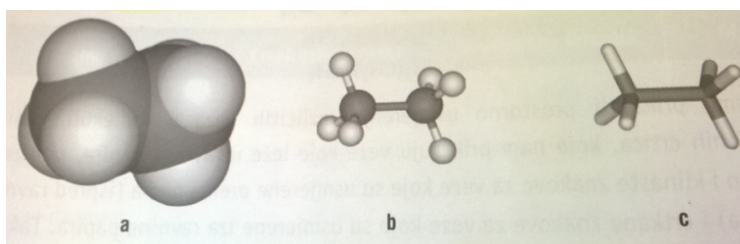
Molekule organskih spojeva prostorne su tvorevine i raspored atoma u molekuli utječe na njihova svojstva. Kako raspored atoma u prostoru može biti složen, strukture organskih molekula često se prikazuju jednostavnije i na više načina. U tu svrhu koriste se različite vrste formula i modela.

Ako smatramo da su veze između atoma kovalentne, strukturu spoja možemo prikazati Lewisovim strukturnim formulama (slika 35a). Ovakav način prikazivanja struktura bio bi vrlo nepregledan u slučaju složenijih spojeva. Stoga su uvedeni skraćeni prikazi – kondenzirane strukturne formule (slika 35b). Da bismo prikazali prostorno usmjerenje različitih veza u molekuli, osim uobičajenih crtica, koje nam prikazuju veze koje leže u ravnini papira, upotrebljavamo i klinaste znakove, za veze koje su usmjerene prema nama, tj. ispred ravnine papira, i crtkane znakove, za veze koje su usmjerene iza ravnine papira. Takav prikaz zove se klinasta formula (slika 35c). Kako najčešće komuniciramo na papiru ili školskoj ploči (dvodimenzijskoj površini) najčešći je način prikazivanja formula s klinovima. Puni klin pokazuje vezu projiciranu iznad ravnine papira, crtkani klin vezu ispod ravnine papira, a pune crte su veze u ravnini papira.<sup>29-30,33</sup>



Slika 35. Prikaz struktura molekula<sup>29</sup>

Osim spomenutih načina prikazivanja prostorne (trodimenzijske) strukture molekula pomoću klinastih formula i modificiranog načina prikazivanja pomoću podebljanih crta za cikličke molekule, strukture se prostorno mogu predočiti i pomoću različitih modela, kao što su, primjerice, kalotni model (slika 36a), model sastavljen od kuglica i štapića (slika 36b) ili štapićasti model (slika 36c).<sup>29-30,33</sup>



Slika 36. Trodimenzijski prikaz struktura molekula<sup>29</sup>

Iako su korisni za predočavanje molekula, modeli mogu biti varljivi. Modeli ne reagiraju jednako kao molekule, pa utisak o napreznanjima u molekuli može bit pogrešan. Modeli su prekruti što se tiče otpora prema iskrivljenju kutova, a prelabavi u odnosu prema rotacijama oko jednostrukih veza. Prostorni modeli nisu dovoljno elastični da bi mogli reagirati na pritiske nevezanih atoma. Rijetko će koji model sam od sebe poprimiti istu konformaciju kao molekula koju prikazuje.<sup>33</sup>

#### 7.4. Prijedlog slijeda nastavnih satova

**Nastavna cjelina/tema:** KISIK – SASTAVNI DIO ORGANSKIH SPOJEVA<sup>32</sup>

**Nastavne jedinice:** *Optička aktivnost i Kiralnost*<sup>32</sup>

##### Cilj:

- **povezati** optičku aktivnost tvari s prostornom građom njezinih molekula
- **objasniti** pojmove kiralnost i stereoizomerija
- **navesti** razliku između kiralnih i akiralnih molekula
- **opisati** enantiomerni odnos
- **odrediti** apsolutnu konfiguraciju zadanih enantiomera

**Potrebna predznanja i vještine:**

- **objasniti** što je polarizirana svjetlost
- **objasniti** pojmove optički polarizator i analizator
- matematički **opisati** prepoznate odnose između mjerenih veličina
- na temelju sustavnog imena spoja **nacrta**ti kenogram ili klinasti prikaz njegovih molekula (i obrnuto)
- na temelju trodimenzijskog modela molekule **nacrta**ti njezinu strukturnu formulu (kenogram ili klinasti prikaz)
- **navesti** uzroke koji određuju prostorni raspored atoma u zadanoj molekuli (**primjeniti** VSEPR)
- **objasniti** pojmove izomerija, strukturni (konstitucijski) izomeri, geometrijski izomeri

*7.4.1. Tijek nastavnih satova*

Zbog opsega i složenosti nastavnih sadržaja ovu problematiku potrebno je obraditi u minimalno dva 90-minutna nastavna sata. Prvi nastavni sat bavi se povezivanjem optičke aktivnosti tvari s prostornom građom njezinih molekula, a drugi uvođenjem pravila za sustavno opisivanje kiralnosti. Učenici su u razredu podijeljeni u pet skupina. Prvi nastavni sat započinje demonstracijskim pokusom kojim će nastavnik uvesti problem optičke aktivnosti, a izvodi ga prema napatku koji je dostupan u Priručniku za praktikum iz metodike nastave kemije.<sup>36</sup> Prema tom postupku izrađen je i radni list. Učenici trebaju matematički opisati ovisnost kuta zakretanja ravnine titranja o množini jedinki otopljene tvari i visini stupca ispitivane otopine. Kada je to postignuto slijedi analiza teksta iz kojeg će učenici spoznati da zakretanje ravnine polariziranog svjetla može biti u smjeru kazaljke na satu (udesno, oznaka +) ili suprotno od smjera kazaljke na satu (ulijevo, oznaka -). Na kraju učenici trebaju odrediti u kojem smjeru ravninu polarizirane svjetlosti zakreće ispitivani uzorak.

Na kraju ovog dijela nastavnog sata postavlja se pitanje zašto dolazi do zakretanja ravnine titranja polarizirane svjetlosti.

U sljedećem koraku učenici proučavaju strukturne karakteristike nekoliko zadanih primjera molekula te ih, uz nastavnikovo navođenje, trebaju razvrstati u dvije skupine – na one u kojima su prisutni ugljikovi atomi koji imaju četiri različita supstituenta i na one u kojima ih nema. Po potrebi nastavnik pitanjima usmjerava iznalaženje rješenja problema.

Kada se to postigne učenici trebaju analizirati strukturu molekula tvari s čijom je vodenom otopinom izveden pokus zakretanja ravnine titranja polarizirane svjetlosti i odrediti kojoj od ovih skupina ta tvar pripada. Time će optička aktivnost biti povezana sa strukturnom karakteristikom molekula tvari.

Nakon toga slijedi uporaba trodimenzijskih modela molekula mliječne kiseline koji se međusobno odnose kao predmet i njegova zrcalna slika. Zadatak učenika je da pomicanjem i rotiranjem modela u prostoru utvrde mogu li se oni međusobno preklopiti. U konačnici nastavnik treba pitanjima usmjeriti raspravu prema specifičnim karakteristikama svakog modela (što im je zajedničko, a što različito). Cilj je spoznati da je redosljed kojim su atomi povezani u molekuli jednak (povezanost, eng. *connectivity*), ali da je različit njihov raspored u prostoru (konfiguracija). Pri tome će učenici specifično identificirati dijelove modela koji se ne mogu preklopiti i prepoznati njihovu zajedničku karakteristiku – da su to ugljikovi atomi na koje su vezana četiri različita supstituenta. Kada se to postigne i kada su to učenici sposobni riječima kvalitetno izreći, nastavnik „otkrivenom” (spoznatom) svojstvu daje ime (kiralnost) pri čemu može objasniti i podrijetlo riječi.

Nakon toga slijedi zadatak u kojem učenici trebaju na temelju trodimenzijskih modela molekula nacrtati njihove klinaste prikaze i svoja rješenja riječima opisati nastavniku koji će ih na temelju opisa nacrtati na ploči. Time se vježba i razvija sposobnost usmenog izražavanja, a crteži na ploči ujedno omogućuju i da svi provjere svoja rješenja i utvrde jesu li točna.

Učenike zatim treba upoznati s pravilima za određivanje apsolutne konfiguracije. To se provodi analizom teksta u kojem su navedena pravila za određivanje apsolutne konfiguracije pa učenici trebaju odrediti apsolutnu konfiguraciju svojih modela.

U sljedećem koraku učenici trebaju nacrtati klinaste formule uporabljenih enantiomera. Nastavnik će ih nacrtati na ploči.

Nakon toga učenici trebaju analizirati zadani tekst u kojem je opisan odnos fizikalnih i kemijskih svojstava enantiomera.

Na kraju svega nastavnik će s još nekoliko primjera i usmjerenom raspravom naglasiti biološki značaj kiralnosti i posljedice do kojih može dovesti uvođenje pogrešnih enantiomera u žive sustave.

## 7.5. Zaključak

Optička aktivnost i kiralnost tvari složen je i opširan kemijski koncept. Često dolazi do zabune prilikom upotrebe pojmova optička aktivnost i kiralnost. Izraz optička aktivnost treba se koristiti za opisivanje fizičkih, mjerljivih osobina uzorka koji se sastoji od nejednakog broja kiralnih molekula. Uzorak se može sastojati od molekula istog predznaka rotacije, ali i od molekula suprotnog predznaka rotacije. Za određivanje kiralnosti molekule dovoljno je analizirati njegove elemente simetrije, nisu potrebna eksperimentalna mjerenja. Ako se nalazi u uzorku jednaki broj molekula (+) i (–) tada uzorak nije optički aktivan.

Nastavnici bi prije obrade *Optičke aktivnosti* i *Kiralnosti* za uzrast 4. razreda gimnazije morali utvrditi učeničke pretkoncepte i provjeriti znanja koja su neophodna za obradu navedenog koncepta te prilagoditi metode i razinu znanja koje će prenijeti učenicima. U metodičkom dijelu ovog diplomskog rada predložena su dva 90-minutni nastavna sata primjerena za učenike četvrtoga razreda gimnazije na temelju edukacijske i udžbeničke literature za nastavne jedinice *Optička aktivnost* i *Kiralnost*. Radni listići namijenjeni su za nastavnu strategiju učenja otkrivanjem tijekom koje će učenici izradom i analizom modela otkrivati novo, donositi zaključke i graditi svoje znanje na konstruktivističkim principima. Predložene nastavne satove moguće je izvesti u redovitoj nastavi, a pribor i materijali lako su dostupni.

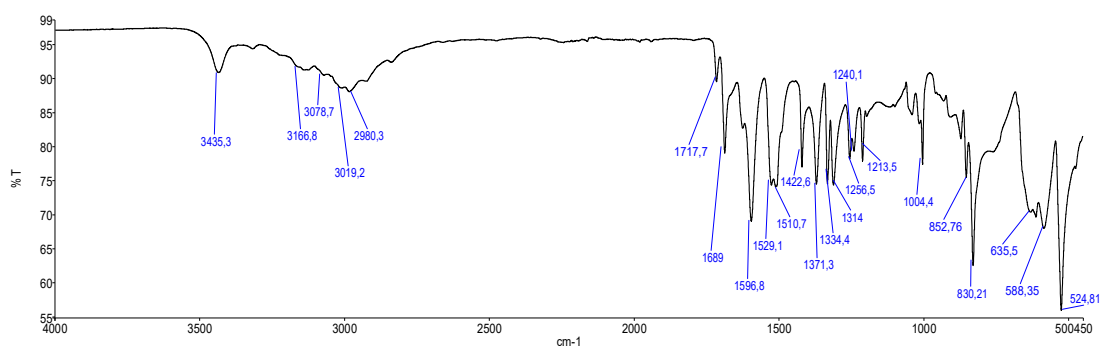
## § 8. LITERATURNI IZVORI

1. G. R. Desiraju, *J. Chem. Sci.* **122** (2010) 667–675.
2. C. B. Aakeröy, J. Desper and J. Valdés-Martínez, *CrystEngComm* **6** (2004) 413–418.
3. E. Aruan. G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennuci and D. J Nesbitt, *Pure Appl. Chem.* **83** (2011) 1637–1641.
4. M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **23** (1990) 120–126.
5. J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **29** (1990) 1304–1319.
6. C. E. Housecroft and A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson Prentice Hall, Harlow, 2012.
7. O. W. Kolling, J. L. Lambert, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 202–205.
8. A. Borowiak-Resterna, A. Olszanowski, *Ars Separatoria Acta* **3** (2004) 105–112.
9. K. J. de Almeida, T. C. Ramalho, Z. Rinkevicius, O. Vahtras, H. Agren, A. Cesar, *Phys. Chem. A* **115** (2011) 1331–1339.
10. D. Webster, G. J. Palenik, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 7565–7566.
11. G. J. Bullen, R. Mason, P. Pauling, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 456–462.
12. R. R. Holmes, *Prog. Inorg. Chem.* **32** (1984) 119–122.
13. P. G. Eller, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, D. W. Meek, *Coord. Chem. Rev.* **24** (1977) 1–95.
14. P. J. Blower, J. R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.* **76** (1987) 121–185.
15. A. Cristini, G. Ponticelli, A. Diaz, *Dalton Trans* (1972) 1361–1363.
16. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons, 1988.
17. A. A. Aruffo, L. D. Anderson, E. C. Lingafelter, V. Schomaker, *Acta Cryst.* **C39** (1983) 201–203.
18. B.-W. Lee, B. Twamley, J. M. Shreeve, *J. Fluor. Chem.* (2001) 108–111.
19. C. F. Macrae, P. R. Edginton, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **39** (2006) 453–457.
20. STARe Software V.14.00, MettlerToledo GmbH, 2015.
21. B.-M. Kukovec, usmeno priopćenje.

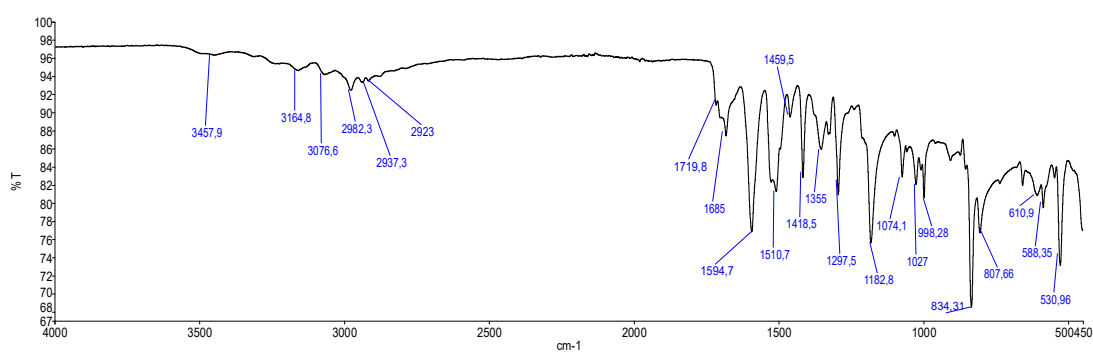
22. K. Nakamoto, *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*, John Wiley & sons, INC., New York, 1963.
23. M. Sikirica, *Metodika nastave kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 2003.
24. M. Sikirica, *Zbirka kemijskih pokusa*, Školska knjiga, Zagreb, 2011.
25. K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, *Kem. Ind.* **56** (2007) 275-292.
26. Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa, *Vodič kroz Hrvatski nacionalni obrazovni standard za osnovnu školu*, Zagreb, 2005.
27. L. Klasinc, Z. Maksić, N. Trinajstić, *Simetrija molekula*, Školska knjiga, Zagreb, 1979.
28. C. D. Mickey, *J. Chem. Ed.* **57** (1980) 442–444.
29. D. Stričević, B. Sever, H. Čičak, *Organska kemija*, Profil International, Zagreb, 2009.
30. D. Stričević, B. Sever, *Temelji organske kemije*, Profil International, Zagreb, 2012.
31. D. Grdenić, *Molekule i kristali*, Školska knjiga, Zagreb, 2005.
32. V. Petrović Peroković, D. Turčinović, I. Halasz, *Kemija ugljikovih spojeva*, Školska knjiga, Zagreb, 2014.
33. S. H. Pine, J. B. Hendrickson, D. J. Cram, G. S. Hammond, *Organska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1984.
34. C. Wang & W. Wu, *J. Chem. Educ.* **88** (2011) 299–301.
35. D. K. Mandal, *J. Chem. Ed.* **84** (2007) 274–276.
36. D. Mrvoš-Sermek, M. Tašner, *Priručnik za praktikum iz metodike nastave kemije 1 i 2*, Zagreb, 2011.
37. G. Bukan, *Komplet za izradbu modela molekula s vježbama*, Školska knjiga, Zagreb, 2014.

## § 9. DODATAK

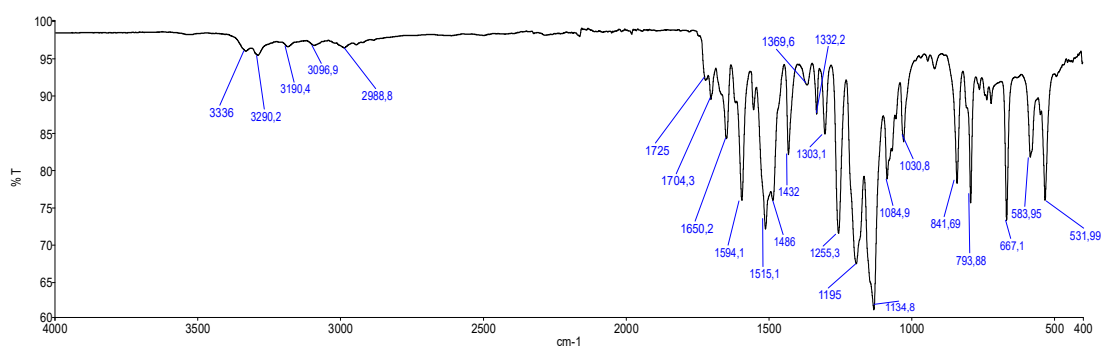
### 9.1. IR spektri



Slika D1. IR spektar 4-acpy

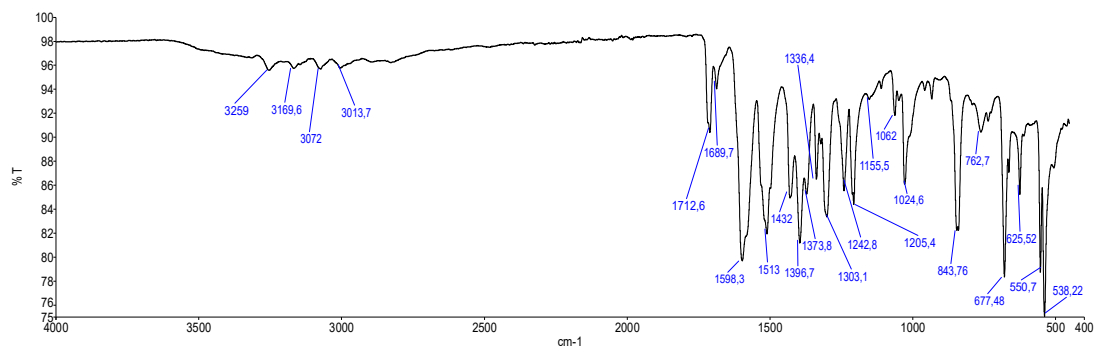
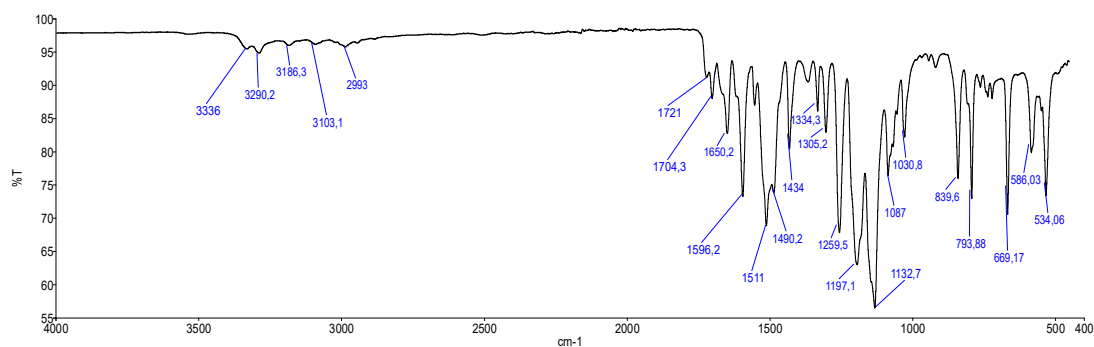
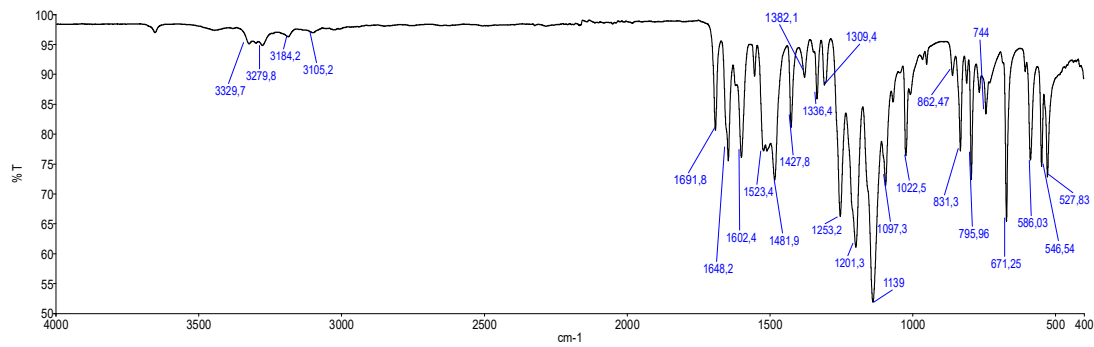


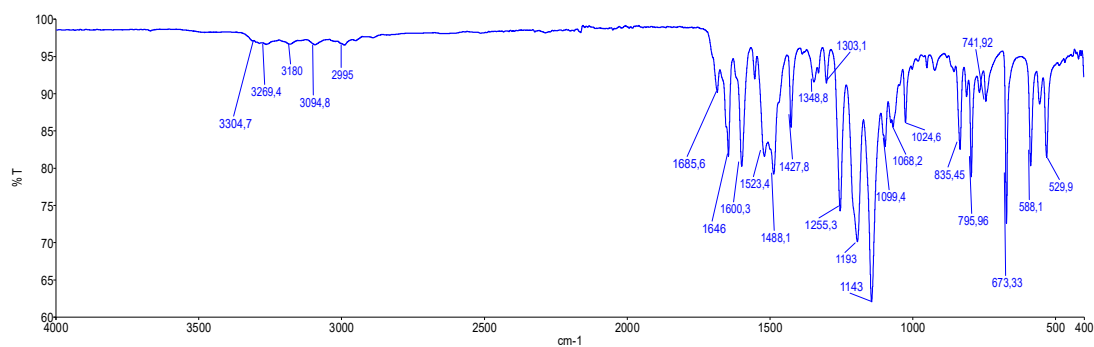
Slika D2. IR spektar 4-propy



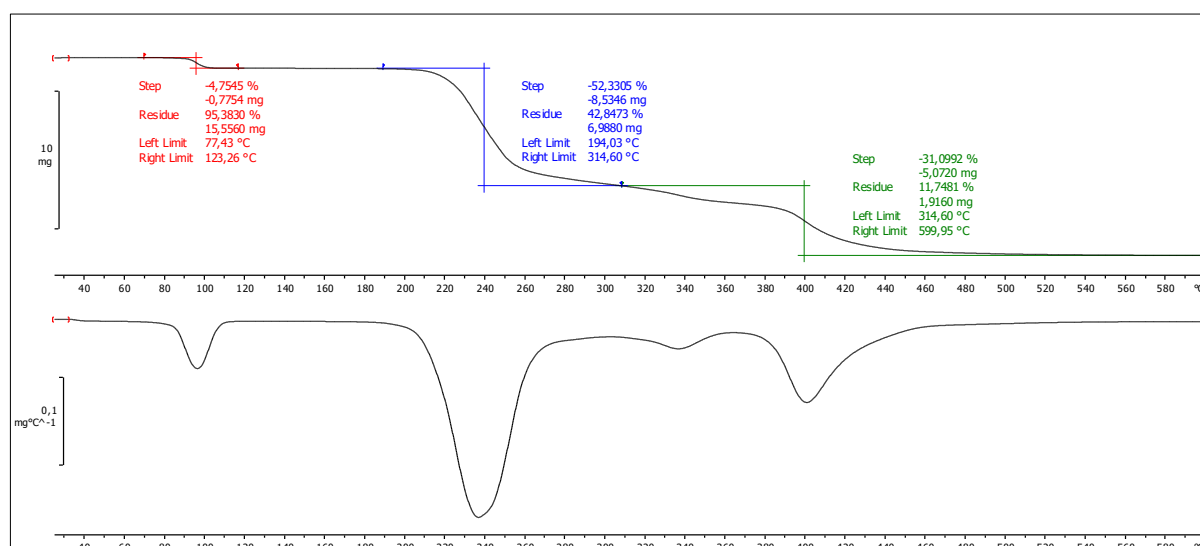
Slika D3. IR spektar  $[\text{Cu}(\text{hfa})_2(4\text{-acpy})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (1)

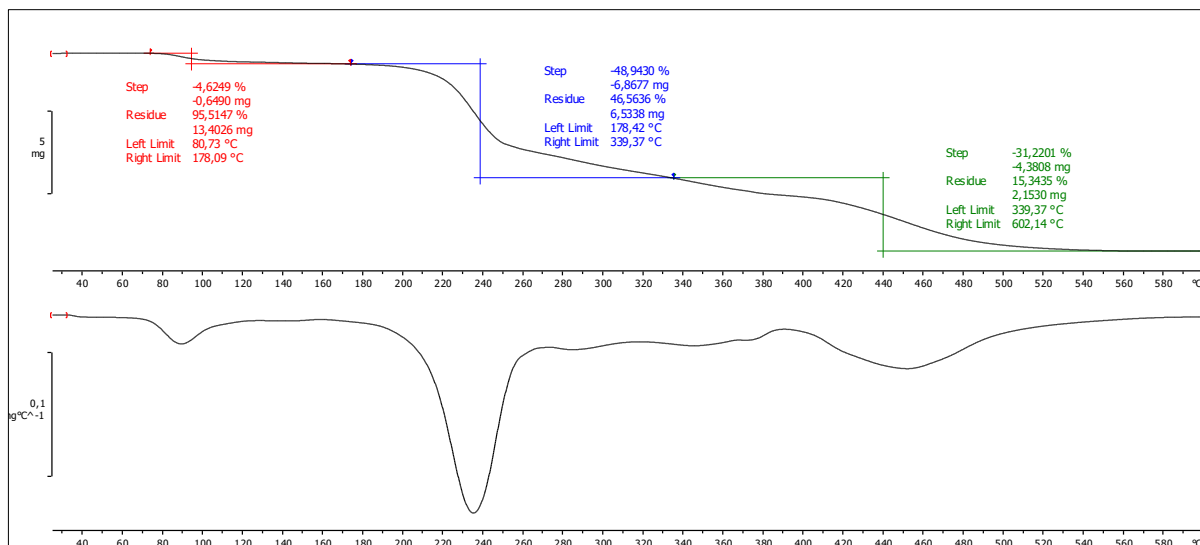


Slika D4. IR spektar  $[\text{Cu}(\text{OAc})_2(4\text{-acpy})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2)Slika D5. IR spektar  $[\text{Cu}(\text{hfa})_2(4\text{-propy})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (4)Slika D6. IR spektar  $[\text{Ni}(\text{hfa})_2(4\text{-acpy})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (5)

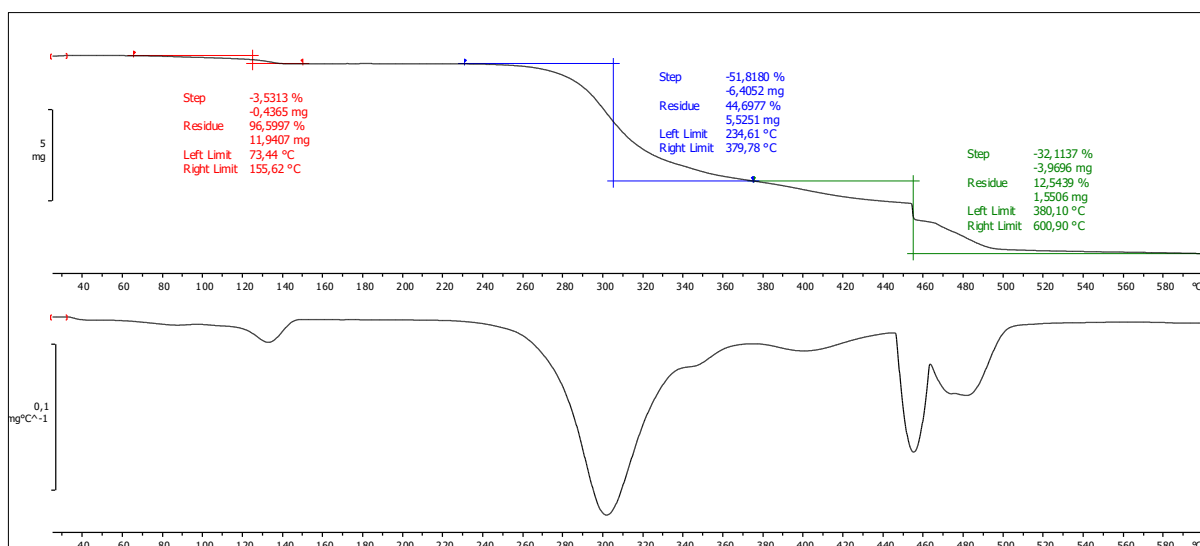
Slika D7. IR spektar [Ni(hfa)<sub>2</sub>(4-propyl)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (6)

## 9.2. TGA i DTGA krivulje

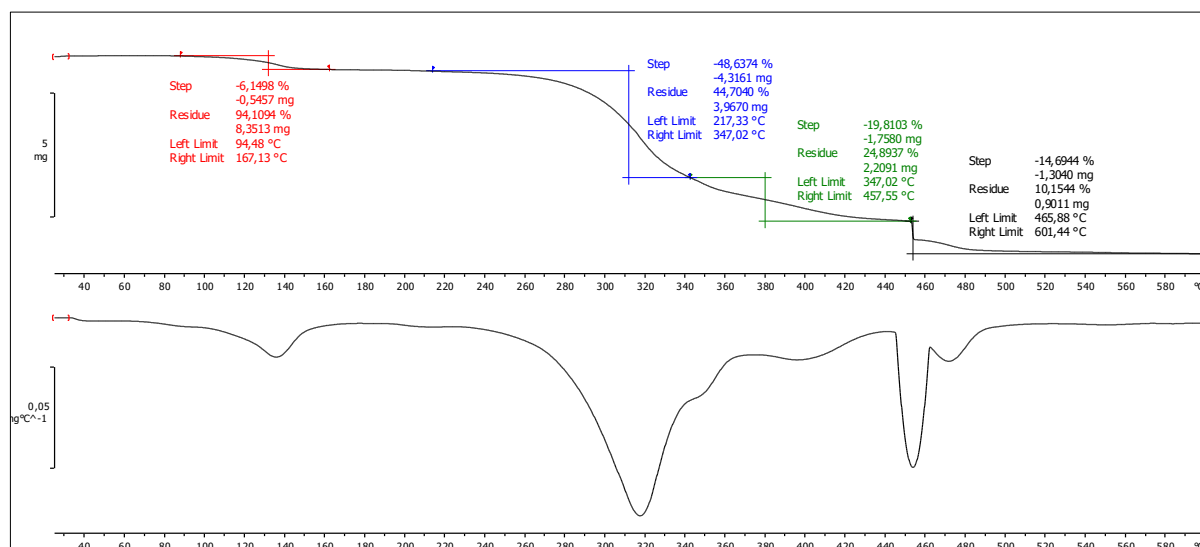
Slika D8. TGA i DTGA krivulje spoja [Cu(hfacac)<sub>2</sub>(4-acpy)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (1)



Slika D9. TGA i DTGA krivulje spoja  $[\text{Cu}(\text{hfacac})_2(4\text{-propy})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (4)



Slika D10. TGA i DTGA krivulje spoja  $[\text{Ni}(\text{hfacac})_2(4\text{-acpy})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (5)

Slika D11. TGA i DTGA krivulje spoja  $[\text{Ni}(\text{hfacac})_2(4\text{-propyl})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (6)

### 9.3. Radni listić za nastavnu jedinicu *Optička aktivnost*<sup>32,36</sup>

#### POKUS 1

**Pribor:** grafoskop, crveni filter, polaroidna folija (polarizator i analizator), kartonski papir (ljepenka) veličine ploče grafoskopa, tuljac od crnog papira (polukarton), stakleni cilindar ili menzura od 250 mL, flomaster, ravnalo, kutomjer

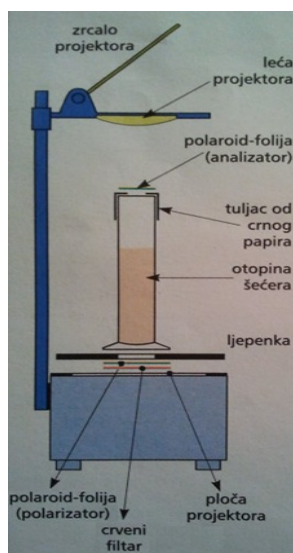
**Kemikalije:** otopine glukoze;  $\gamma(\text{glukoza}) = 0,100 \text{ g mL}^{-1}$ ,  $\gamma(\text{glukoza}) = 0,200 \text{ g mL}^{-1}$

**Napomena:** otopine glukoze moraju biti svježije priređene

**KORAK 1** Na sredini ljepenke, veličine plohe grafoskopa, načini otvor promjera oko 3 cm. Neka otvor bude malo manji od pripremljenog cilindra ili menzure. Na sredinu plohe grafoskopa postavi okvir u kojemu je crveni filter, povrh njega jedna polaroidna folija i povrh svega ljepenka s kružnim otvorom. Pazi da ljepenka pokriva grafoskop, polaroidnu foliju i crveni filter tako da bijela svjetlost iz grafoskopa ne može dospjeti u cilindar ili menzuru niti u prostoriju. Time je pripremljen polarizator tj. izvor linearno polarizirane svjetlosti.

**KORAK 2** Od kartona načini kratku „času“ koja se može navući na vrh cilindra ili menzure. Dno „čase“ neka bude od polaroidne folije. Time je pripremljen analizator.

**KORAK 3** Postavi stakleni cilindar ili menzuru od 250 mL na sredinu ploče grafoskopa, točno iznad otvora polarizatora. Analizator stavi na otvor menzure i upali grafoskop. Zamračí prostoriju. Zakreći analizator dok slika na platnu potpuno ne potamni. **Zabilježi** položaj analizatora (**P1**) u odnosu na menzuru i položaj menzure u odnosu na podlogu, odnosno polarizator.



**KORAK 4** Skini analizator, napuni menzuru sa 100 mL vode i postavi sve u prvotni položaj na grafoskop.

**PITANJE 1** Zauzima li analizator isti položaj kao i kad je menzura bila prazna?

Da.

**ZADATAK 1** Nakon svakog sljedećeg mjerenja u tablicu **unesi** tražene podatke.

$\gamma(\text{glukoza})/\text{g mL}^{-1}$	$V(\text{glukoza})/\text{mL}$	$l/\text{cm}$	$\alpha/^\circ$
0,100	100		
0,100	200		
0,200	100		

**KORAK 5** Ulij u menzuru 100 mL svježe priređene otopine glukoze  $\gamma(\text{glukoza}) = 0,100 \text{ g mL}^{-1}$ . Postavi aparaturu u prvotni položaj na grafoskopu. Zakreći analizator i nađi položaj u kojem se gubi slika na projekcijskom platnu. **Zabilježi** položaj analizatora (**P2**).

**KORAK 6** Nadoli u menzuru još 100 mL otopine glukoze  $\gamma(\text{glukoza}) = 0,100 \text{ g mL}^{-1}$ , ponovi postupak i zabilježi položaj analizatora (**P3**).

**KORAK 7** Ponovi postupak sa 100 mL otopine glukoze  $\gamma(\text{glukoza}) = 0,200 \text{ g mL}^{-1}$  i **zabilježi** položaj analizatora (**P4**).

**PITANJE 2** Za koliko se promijenio kut zakretanja analizatora kada se duljina stupca povećala dva puta?

---

**ZADATAK 2** Uočenu zakonitost ovisnosti kuta optičkog zakretanja o koncentraciji i duljini sloja otopine prikaži jednadžbom.

---

$$\alpha = l \cdot \gamma$$

**ZADATAK 3 Pročitaj** tekst na strani 127. u udžbeniku (V. Petrović Peroković, D. Turčinović, I. Halasz, *Kemija ugljikovih spojeva*, Školska knjiga, Zagreb, 2014.).

**PITANJE 3** U kojem smjeru je valjalo zakretati analizator u koraku 5, 6 i 7, u smjeru kazaljke na satu ili u suprotnom smjeru?

---

U smjeru kazaljke na satu (u desno).

**PITANJE 4** Kako nazivamo tvar i svojstvo te tvari ako zakreće ravninu polarizirane svjetlosti?

---

Optički aktivna tvar i optička aktivnost.

## 9.4. Radni listić za nastavnu jedinicu *Kiralnost*<sup>32,36,37</sup>

### POKUS 2

**Pribor:** 8 čačkalica, po dvije kuglice plastelina u četiri boje i četiri kuglice u jednoj boji (različitoj od prethodnih kuglica) ili komplet za izradbu modela molekula

**KORAK 1** Izradi modele molekula mliječne kiseline, prikazane na PowerPoint prezentaciji. Za svaki atom ili skupinu atoma uzmi kuglicu plastelina druge boje ili kuglicu iz kompleta za izradu modela molekula. Postavi modele jedan prema drugom kao na prezentaciji te promotri položaje kuglica u prostoru.

**PITANJE 1** U kakvom su odnosu ovi modeli?

---

Ovi modeli se odnose kao predmet i njegova zrcalna slika.

**KORAK 2** Okreni jedan od modela za oko 60°. Drugi model postavi u položaj prema prvom modelu tako da njihov odnos u prostoru bude jednak kao u prethodnom slučaju.

**PITANJE 2** Prikazuju li modeli u **KORAKU 1** jednake ili različite molekule od onih u **KORAKU 2**?

---

Model u koraku 1 i model u koraku 2 prikazuje jednake molekule mliječne kiseline samo s različitim rasporedom atoma u prostoru.

**KORAK 3** U jednom od modela molekula zamijeni položaje dviju kuglica. Postavi drugi model u odnos jednak onom u **KORAK 1**.

**PITANJE 3** Što primjećuješ?

---

Modeli molekula ne odnose se kao predmet i njegova zrcalna slika, te da je model molekule kod koje smo zamijenili kuglicu identičan onom modelu molekule kod kojeg nismo zamijenili kuglice ako ga zarotiramo za oko 60°, tj. može se preklopiti s njim.

**KORAK 4** U svakom modelu zamijeni jednu (istu) vrstu kuglica tako da na središnju kuglicu budu „vezane” dvije kuglice jednake boje.

**PITANJE 4** Što primjećuješ?

---

Modeli molekula se odnose kao predmet i njegova zrcalna slika, te se modeli molekula nakon rotacije jedne molekule za 180° mogu preklopiti tj. identični su.

**PITANJE 5** Imaju li molekule mliječne kiseline kiralno središte?

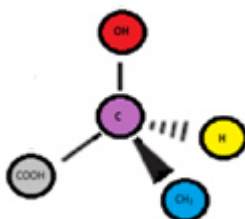
Da.

**PITANJE 6** Kakav utjecaj to ima na optičku aktivnost ovih spojeva?

Kiralnost je u organskim molekulama najčešće posljedica asimetrično supstituiranog atoma ugljika, a takve molekule pokazuju optičku aktivnost. Mliječna kiselina bit će optički aktivna.

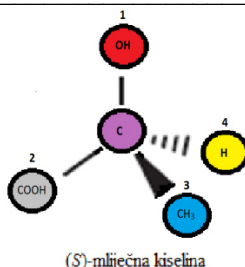
**KORAK 5** Izradi jedan model molekule mliječne kiseline, prikazane na PowerPoint prezentaciji kao u **KORAKU 1**.

**ZADATAK 1** Nacrtaj model molekule mliječne kiseline klinastim prikazom tako da u svaki krug upišeš odgovarajuću atomsku skupinu ili atom.



**ZADATAK 2** Pročitajte tekst na strani 126.-127. u udžbeniku (V. Petrović Peroković, D. Turčinović, I. Halasz, *Kemija ugljikovih spojeva*, Školska knjiga, Zagreb, 2014.).

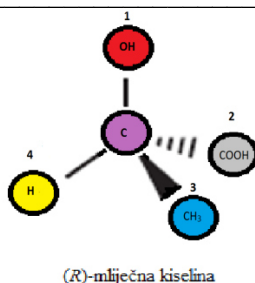
**ZADATAK 3** Odredi prioritete atoma i atomskih skupina vezanih na centralni ugljikov atom u molekuli mliječne kiseline i odredi apsolutnu konfiguraciju molekule te nacrtaj model molekule i kao u **ZADATKU 1**.



**KORAK 6** Promijeni položaj dviju kuglica.



**ZADATAK 4** Nacrtaj model molekule i odredi apsolutnu konfiguraciju molekule kao u **ZADATKU 3**.



**PITANJE 7** Imaju li molekule u **KORAKU 5** i **KORAKU 6** jednake apsolutne konfiguracije?

---

Ne.

**PITANJE 8** Jesu li one enantiomeri ili diastereomeri?

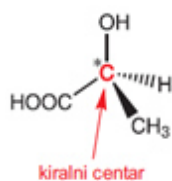
---

Enantiomeri.

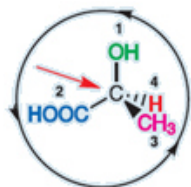
## 9.5. Plan ploče

### Optička aktivnost i kiralnost

- svojstvo tvari
- zakretanje ravnine polariziranog svjetla: - lat.*rectus* - desno, *R*-konfiguracija  
- lat.*sinister* - lijevo, *S*-konfiguracija
- mjeri se polarimetrom
- optički aktivne tvari - posjeduju barem jedan asimetrično supstituiran atom ugljika
- kiralne molekule - odnose se kao predmet i njegova zrcalna slika (enantiomeri)
  - asimetrične
  - kiralni C-atom (vezan s četiri različita atoma ili atomske skupine)



- određivanje apsolutne konfiguracije (CIP-pravila)



(*S*)-mliječna kiselina



(*R*)-mliječna kiselina

- racemične smjese - smjese jednakih količina enantiomera (*R* i *S*)
  - optički neaktivne

Podjela izomera:

- a) Konstitucijski (strukturni) izomeri
- b) Stereoizomeri: - enantiomeri  
- diastereomeri

## § 10. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Dijana Kos

Datum rođenja: 10. rujna 1987.

Mjesto rođenja: Zagreb

### Obrazovanje

1994–2002 Osnovna škola Dragutina Domjanića, Sveti Ivan Zelina

2002–2006 Prirodoslovna škola Vladimira Preloga, Zagreb

2006–2011 Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu, Zagreb