

# Termodinamika kompleksiranja zemnoalkalijskih kationa s ketonskim derivatom kaliks[4]arena ; Zemnoalkalijski metali

---

Petrović, Slavica

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:217:164588>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-23**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Slavica Petrović

**TERMODINAMIKA KOMPLEKSIRANJA  
ZEMNOALKALIJSKIH KATIONA S  
KETONSKIM DERIVATOM  
KALIKS[4]ARENA**

**Diplomski rad**

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

Zagreb, 2020.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za fizikalnu kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Josipa Požara te neposrednim voditeljstvom Katarine Leko, mag. chem. i u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Draginje Mrvoš-Sermek.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom Koordinacijske reakcije makrocikličkih liganada u otopini (MacroSol).

## Zahvale

Nisam ja čovjek od velikih riječi, a vrlo često i ono što kažem zvuči grubo i hladno, tako da ću biti vrlo kratka.

Hvala mom mentoru izv.prof.dr.sc Josipu Požaru na pruženoj prilici i mnogim novim trajnim znanjima kao i na korisnim savjetima, a najviše hvala na strpljivosti prilikom uspješnog „šišanja samo jedne ovce“. Neizmjerne hvala ljepšim polovicama grupe Kati i Au na svemu. Hvala mentorici Draginji Mrvoš-Sermek na uloženom trudu i mnogim korisnim savjetima.

Hvala mojoj cimerici Klari i bratu Marku koji nije brat, ali kao da je. Hvala mom dečku Dinku, bratu Toniju i roditeljima Slavku i Miri. Ponosna sam što ste mi baš Vi roditelji. Velika hvala i mojoj Barbiki koja više nije s nama.

Nekada davno na fakultetu smo učili da se na kraju zahvaljuje onome čiji je doprinos najveći pa ću ja tako zahvaliti Onome čije su zasluge veće od mojih.

# Sadržaj

<b>SAŽETAK</b> .....	<b>VI</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>VII</b>
<b>§ 1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
1.1. Cilj i opseg rada.....	4
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED</b> .....	<b>5</b>
2.1. Kaliksareni.....	5
2.1.1. Kaliksareni- od otkrića do danas .....	5
2.1.2. Kompleksiranje kationa i inkluzija otapala .....	6
2.2. Konstante stabilnosti kompleksa .....	8
2.2.1. Spektrofotometrija.....	9
2.2.2. Izotermna titracijska kalorimetrija .....	11
2.3. Termodinamičke funkcije transfera soluta .....	12
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>15</b>
3.1. Materijali .....	15
3.2. Instrumentne metode .....	15
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>17</b>
4.1. Kompleksiranje kationa zemnoalkalijskih metala s ligandom L u acetonitrilu.....	17
4.2. Kompleksiranje kationa zemnoalkalijskih metala s ligandom L u metanolu .....	25
4.3. Termodinamički veličine otapanja spoja L u metanolu i acetonitrilu .....	28
4.4 Utjecaj otapala na termodinamičke parametre kompleksiranja zemnoalkalijskih kationa sa spojem L.....	31
4.5 Usporedba kompleksacijskog afiniteta spoja L za alkalijske i zemnoalkalijske katione u istraživanim otapalima .....	32
<b>§ 5. ZAKLJUČAK</b> .....	<b>34</b>
<b>§ 6. LITERATURNI IZVORI</b> .....	<b>35</b>
<b>§ 7. METODIČKI DIO</b> .....	<b>38</b>
7.1. Uvod.....	38
7.2. Kemija kao nastavni predmet.....	39
7.2.1. Plan i program za kemiju iz 1995. ....	39
7.2.2. Kurikulum za nastavni predmet Kemija za osnovne škole i gimnazije u Republici Hrvatskoj.....	39
7.2.3 Pokus kao temelj nastave otkrivanjem.....	41
7.3. Kemija zemnoalkalijskih metala.....	43

---

7.3.1. Pregled zemnoalkalijskih metala.....	44
7.3.2. Zemnoalkalijski metali – stari Nastavni plan i program.....	45
7.3.3. Zemnoalkalijski metali – Kurikulum za nastavni predmet Kemija za osnovne škole i gimnazije.....	48
<b>7.4. Zaključak.....</b>	<b>67</b>
<b>7.5. Literaturni izvori.....</b>	<b>68</b>
<b>§ 8. ŽIVOTOPIS.....</b>	<b>LXIX</b>



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

Diplomski rad

## SAŽETAK

### TERMODINAMIKA KOMPLEKSIRANJA ZEMNOALKALIJSKIH KATIONA S KETONSKIM DERIVATOM KALIKS[4]ARENA

Slavica Petrović

U okviru istraživačkog dijela rada ispitana je termodinamika kompleksiranja zemnoalkalijskih kationa s ketonskim derivatom kaliks[4]arena (**L**) u acetonitrilu i metanolu. Entalpija otapanja spoja **L** u acetonitrilu određena je kalorimetrijski. Ligand **L** iznimno je učinkovit receptor zemnoalkalijskih kationa u acetonitrilu i vrlo slab u metanolu. Reakcije kompleksiranja u acetonitrilu su egzotermne, osim u slučaju  $Mg^{2+}$  čija je entalpija kompleksiranja pozitivna. Entropijski doprinos standardnim reakcijskim Gibbsovim energijama vezanja svih kationa je pozitivan i znatno pridonosi stabilnosti produkata. Spoj **L** najjače veže veličinom najprikladniji ion  $Ca^{2+}$ . Znatan utjecaj otapala na istražene reakcije može se protumačiti razlikama u solvataciji slobodnih kationa i nastalih kompleksnih vrsta.

U metodičkom dijelu rada naslova „Zemnoalkalijski metali“ izrađene su metodičko-didaktičke pripreme za učenike trećih razreda gimnazije prema Planu i programu iz 1995. i za učenike drugih razreda gimnazije prema Kurikulumu za nastavni predmet Kemija za osnovne škole i gimnazije iz 2019. Predloženi su nastavni dvosati učenja otkrivanjem u kojima su ciljana obrazovna postignuća povezana s opažanjima iz pokusa.

(68 stranica, 17 slika, 10 tablica, 61 literaturni navod, 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: kaliksaren, kompleksiranje, predmetni kurikulum kemije, receptor, solvatacija, termodinamika, zemnoalkalijski metali

Mentori: izv. prof. dr. sc. Josip Požar  
izv. prof. dr. sc. Draginja Mrvoš-Sermek

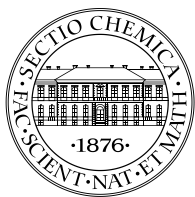
Neposredni voditelj: Katarina Leko, mag. chem.

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Josip Požar
2. izv. prof. dr. sc. Draginja Mrvoš-Sermek
3. doc. dr. sc. Sara Essert

Zamjena: izv. prof. dr. sc. Jasna Lajtner

Datum diplomskog ispita: 30. rujna 2020.



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

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### THERMODYNAMICS OF ALKALINE-EARTH METAL CATION COMPLEXATION WITH CALIX[4]ARENE KETONE DERIVATIVE

Slavica Petrović

The complexation of alkaline-earth metal cations with ketone lower rim calix[4]arene derivative was explored in acetonitrile and methanol. The explored calix[4]arene bound the cations efficiently in acetonitrile with peak affinity for calcium, whereas the binding in methanol was extremely poor. The complexation in acetonitrile was exothermic in all cases except magnesium. The entropic contribution to standard complexation Gibbs energies was considerable and favourable for all explored cations. The solvent effect on the complexation equilibria could be rationalized by considering the solvation of free cations and the products.

The methodic part of thesis entitled „Alkaline-earth metal“ involved the drafting of didactic preparations for third grade (1995 gymnasium program) and second grade gymnasium students (2019 subject curriculum for chemistry). The learning through discovery principle was attempted by envisioning two-hour teaching sessions which linked the experimental observations with aimed learning outcomes.

(68 pages, 17 figures, 10 tables, 61 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: alkaline-earth metals, calixarene, complexation, receptor, solvation, subject curriculum of chemistry, thermodynamics

Mentors: Dr. Josip Požar, Associate Professor  
Dr. Draganja Mrvoš-Sermek, Associate Professor  
Assistant mentor: Katarina. Leko, mag. chem.

Reviewers:  
1. Dr. Josip Požar, Associate Professor  
2. Dr. Draganja Mrvoš-Sermek, Associate Professor  
3. Dr. Sara Essert, Assistant Professor  
Substitute: Dr. Jasna Lajtner, Associate Professor

Date of exam: 30 September 2020



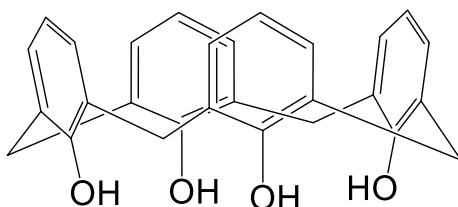
## § 1. UVOD

Kaliksareni su ciklički oligomeri građeni od fenolnih podjedinica povezanih metilenskim mostovima u *ortho* položajima u odnosu na hidroksilnu skupinu (Slika 1).<sup>1</sup> Već dugi niz godina intenzivno se istražuju njihova kompleksacijska svojstva. Razlog je tome relativno jednostavna funkcionalizacija gornjeg i donjeg makrocikličkog oboda što omogućuje pripremu čitavog niza receptora za katione, anione i neutralne kemijske vrste.<sup>2-4</sup> Na donji obod kaliksarena najčešće se uvode funkcionalne skupine koje pogoduju vezanju manjih iona ili molekula. Funkcionalizacijom<sup>2,3,5</sup> gornjeg oboda<sup>6-12</sup> priređuju se receptori većih neutralnih ili električki nabijenih gostiju. Kaliksareni s funkcionalnostima na donjem obodu često se modificiraju uvođenjem velikih alkilnih skupina (primjerice *tert*-butilnih) u para položajima benzenskih prstenova. Naime, dugi se niz godina smatralo da je stožasta konformacija nesupstituiranih kaliksarena, uvjetovana vodikovim vezama između OH-skupina fenola, njihovo karakteristično svojstvo. Razvitkom nuklearne magnetske rezonancije otkrivena je slobodna rotacija fenolnih podjedinica oko pseudoravnine kaliksarenskog prstena koja otežava pripremu učinkovitih receptora kod kojih su sve funkcionalne skupine koje tvore vezno mjesto smještene s iste strane.<sup>13</sup> Najviše su istražena kompleksacijska svojstva derivata kaliksarena koji posjeduju funkcionalne skupine prikladne za vezanje kationa.<sup>11,12,14-26</sup> Kaliksareni s karbonilnim skupinama (ketonski, esterski i amidni derivati) vrlo su dobri receptori kationa metala, posebice alkalijskih i zemnoalkalijskih.<sup>19-22,27</sup> Očekivano, stabilnost nastalih kompleksa najviše je određena kompatibilnosti veličine kationa i veznog mjesta receptora.<sup>28</sup> Derivati kaliks[4]arena pokazuju najveći afinitet za vezanje manjih alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa, dok je vezno mjesto većih receptora prikladnije za veće ione poput Cs<sup>+</sup> i Ba<sup>2+</sup>.<sup>20,28,29</sup> Budući da tijekom kompleksiranja najčešće dolazi do potpune desolvatacije kationa i veznog mjesta liganda, stabilnost produkta uvelike je određena reakcijskim medijem, odnosno otapalom.<sup>7,14-16</sup> Dodatno, molekule otapala mogu stvarati i inkluzijske komplekse s kaliksarenima ili nastalim kompleksima s kationima (tzv. specifična solvatacija).<sup>14-16,30</sup> Razlog je tome ostvarivanje interakcija elektropozitivnih dijelova molekula otapala s  $\pi$  elektronima fenolnih podjedinica receptora. Nastanak takvih adukata najčešće dodatno stabilizira komplekse s kationima. Spoj **L** istražen u okviru ovog diplomskog rada (Slika 2) jedan je od najjednostavnijih derivata kaliksarena. Termodinamika njegova kompleksiranja alkalijskih kationa prethodno je istražena

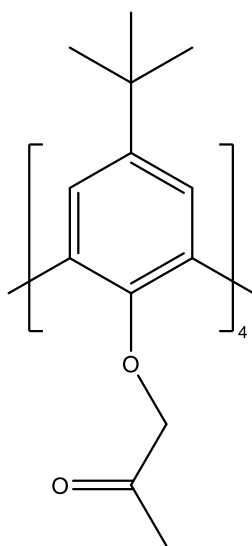
u čak šest otapala.<sup>16</sup> Utjecaj solvatacije na reakcije kompleksiranja alkalijskih kationa bio je izniman. Najučinkovitije vezanje kationa metala prve skupine zamijećeno je u acetonitrilu, nešto slabije u metanolu i etanolu, a najslabije u *N*-metilformamidu (NMF-u), dimetilformamidu (DMF-u) i dimetilsulfoksidu (DMSO-u).<sup>16</sup> U svim otapalima spoj je pokazivao najveći afinitet prema natrijevom kationu. Veća stabilnost kompleksa s natrijem u odnosu na komplekse s drugim kationima alkalijskih metala posljedica je kompatibilnosti veličine veznog mjesta kaliks[4]arena i navedenog kationa.<sup>16</sup> Razlike u konstantama stabilnosti kompleksa Na<sup>+</sup> s istraživanim receptorom u acetonitrilu i dimetilsulfoksidu bile su veće od 10<sup>7</sup>. Izniman utjecaj otapala na stabilnost kompleksa dobrim se dijelom mogao pojasniti razlikama u solvataciji slobodnih kationa, odnosno nastalih kompleksa. Razlike u solvataciji gosta u svim istraženim otapalima nisu bile značajne. <sup>1</sup>H NMR istraživanje termodinamike inkluzije svih šest otapala u natrijev kompleks u kloroformu ukazalo je na termodinamički najpovoljniju inkluziju molekule acetonitrila.<sup>16</sup> Stvaranje najstabilnijeg adukta kompleksa s acetonitrirom imalo je značajan pozitivan sinergijski učinak na vezanje kationa u usporedbi s drugim otapalima. Kompleksiranje zemnoalkalijskih kationa s najjednostavnijim ketonskim derivatom kaliksarena nije ispitano. U literaturi se mogu naći rezultati nekoliko istraživanja termodinamike kompleksiranja alkalijskih i zemnoalkalijskih kationa s karbonilnim derivatima kaliks[4]arena, uglavnom u acetonitrilu, metanolu te etanolu.<sup>21,29,31,32</sup> Ispitani receptori pokazali su izniman afinitet za zemnoalkalijske katione u acetonitrilu te daleko manji u ispitanim alkoholima. U acetonitrilu su u svim slučajevima najstabilniji kompleksi s Ca<sup>2+</sup>, dok je u metanolu i etanolu zamijećeno najučinkovitije vezanje većih kationa. Valja napomenuti da efekt kompleksacijskog medija na termodinamiku ispitanih reakcija nije istražen određivanjem termodinamičkih funkcija transfera sudionika reakcije između otapala.

Kako bi se stekao detaljniji uvid u utjecaj otapala na kompleksiranje zemnoalkalijskih kationa s kaliks[4]arenima, u okviru ovog rada, afinitet jednostavnog ketonskog derivata ove klase receptora istražen je kalorimetrijski i spektrofotometrijski pri 25 °C u acetonitrilu i metanolu. Kompleksacijski mediji odabrani su temeljem prethodnih istraživanja vezanja alkalijskih kationa budući da je stabilnost kompleksa bila najveća u tim otapalima.<sup>16</sup> Solvatacija spoja **L** u MeCN i MeOH već je ranije ispitana pri čemu su spektrofotometrijski određene standardne Gibbsove energije transfera receptora pri navedenoj temperaturi, odnosno pripadne standardne reakcijske entalpije i entropije transfera iz temperaturne ovisnosti topljivosti spoja u dvama otapalima.<sup>16</sup> Istraživanja prikazana u ovom radu uključivala su i kalorimetrijsko

određivanje entalpija otapanja receptora u metanolu i acetonitrilu s ciljem određivanja entalpija transfera liganda između otapala pri 25 °C.



**Slika 1.** Kaliks[4]aren.



**Slika 2.** Molekulska struktura ketonskog derivata kaliks[4]arena **L**.

## 1.1. Cilj i opseg rada

Cilj ovog rada bio je istražiti termodinamiku kompleksiranja zemnoalkalijskih kationa s ketonskim derivatom kaliksarena u acetonitrilu i metanolu. Navedena otapala su odabrana sukladno rezultatima prethodnih istraživanja afiniteta receptora za alkalijske katione<sup>16</sup> te afiniteta drugih derivata kaliks[4]arena za zemnoalkalijske katione.<sup>21,29,31,33</sup> Vežanje kationa je proučavano izravnim i kompeticijskim spektrofotometrijskim titracijama te mikrokalorimetrijskim titracijama. Navedenim eksperimentalnim metodama određene su konstante stabilnosti kompleksa te standardne entalpije i entropije reakcija kompleksiranja. U svrhu određivanja entalpija transfera spoja **L** otapanje receptora u acetonitrilu i metanolu istraženo je kalorimetrijski. Afinitet istraživanog receptora prema zemnoalkalijskim kationima uspoređen je s afinitetom za kompleksiranje alkalijskih kationa. Dobiveni rezultati diskutirani su s obzirom na naboj i veličinu iona te solvatacijska svojstva istraživanih otapala. Utjecaj otapala na kompleksacijska svojstva liganda diskutiran je pomoću standardnih termodinamičkih funkcija transfera liganda te slobodnih kationa.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Kaliksareni

#### 2.1.1. Kaliksareni- od otkrića do danas

Kaliksarenska povijest počinje u laboratoriju Adolpha von Baeyera koji je istraživanjem reakcija aldehida i fenola 1872. godine kao produkt dobio „supstancu nalik cementu“.<sup>1</sup> Tijekom daljnjih istraživanja ispitao je reakciju formaldehida s fenolom i dobio tvar sličnih svojstava. 1907. godine Leo Backeland patentirao je prvu sintetsku plastiku, kemijskim sastavom linearni oblik kaliksarena, poznatu pod nazivom bakelit.<sup>1</sup> Nekoliko desetljeća kasnije austrijski kemičar Alois Zinke pokušao je pojednostaviti pripremu bakelita proučavajući kondenzaciju *p*-supstituiranih fenola (bazno katalizirana reakcija *p-tert*-butilfenola) pri čemu je uspio izolirati kristalni produkt empirijske formule  $C_{11}H_{14}O$  kojem je predložio tetramernu cikličku strukturu.<sup>1,34,35</sup> 1950.-tih godina Cornforth ponavlja Zinkeovu sintezu, pri čemu je uspio izolirati dva produkta kondenzacije, što je potaknulo daljnja istraživanja sinteze, stabilnosti i konformera kaliksarena.<sup>1,34,35</sup>

Sedamdesetih godina prošloga stoljeća C. D. Gutsche u trodimenzionalnoj građi i dobro definiranoj šupljini kaliksarena prepoznaje potencijal za razvoj enzimskih mimetika. Pritom zamijetuje da je kaliksarene lakše prirediti iz para-supstituiranih fenola, posebice *p-tert*-butilfenola budući da pripadne reakcije imaju najveća iskorištenja.<sup>1,13</sup> Pokazao je da se prilagodbom stehiometrijskog odnosa reaktanata i reakcijskih uvjeta bazno katalizirana kondenzacija formaldehida i *p-tert*-butilfenola može usmjeriti prema nastanku kaliksarena s točno određenim brojem monomera (obično 4, 6 ili 8). Gutsche je također ustanovio da su nesupstituirani kaliksareni, odnosno kaliksareni sa slobodnim fenolnim skupinama, u otopini pri sobnoj temperaturi prisutni u četiri konformacije: konformacija stošca, djelomičnog stošca, 1,3-djelomičnog stošca i 1,2-djelomičnog stošca.<sup>1,13</sup> Udio konformera ovisi o temperaturi i otapalu.

Broj istraživanja kaliksarena od Gutscheovog vremena do danas neprestano raste zbog njihove moguće primjene u pripravi biomimetičkih<sup>2,8</sup> spojeva i receptora neutralnih molekula, fluorescencijskih senzora<sup>33</sup>, ekstrakcijskih reagensa<sup>36</sup>, katalizatora<sup>37</sup> te senzora poput ion-

selektivnih elektroda<sup>38</sup>. Kratak pregled istraživanja domaćinskih svojstava kaliksarena relevantnih za ovaj rad dan je u sljedećem poglavlju.

### 2.1.2. Kompleksiranje kationa i inkluzija otapala

Već dugi niz godina vezanje iona i molekula jedno je od najistraživanijih svojstava kaliksarena. Nefunkcionalizirani kaliksareni nisu učinkoviti receptori zbog ranije spomenute konformacijske slobode te intramolekulskih vodikovih veza između fenolnih skupina. Derivate kaliksarena koji su vrlo dobri domaćini za katione, anione ili neutralne kemijskih vrste je lako pripremiti funkcionalizacijom fenolnih skupina te uvođenjem inertnih voluminoznih funkcionalnosti u para položaju fenola koje služe za održavanje makrocikla u konformaciji stošca.<sup>2,3,5</sup> Funkcionalizacija se za pripremu receptora kationa prve i druge skupine elemenata najčešće provodi uvođenjem amidnih, esterskih ili karbonilnih skupina na donji kaliksarenski obod.<sup>19-22,27</sup> Suprotno, atomi dušika ili sumpora prikladniji su za vezanje mekih prijelaznih metala.<sup>39</sup> Anionski receptori kaliksarena pripremaju se uvođenjem pozitivno nabijenih grupa te dobrih donora vodikove veze poput amino i amidnih skupina.<sup>40</sup> Poznati su i derivati kaliksarena koji mogu vezati i kationi i anione, to jest, ionske parove.<sup>41,42</sup> Zbog dobro definirane veličine veznog mjesta, kompleksi kaliksarena s ionima najčešće su 1:1 stehiometrije, međutim poznati su i primjeri kompleksa stehiometrije 1:2 pa čak i 2:1.<sup>4,5</sup>

Kako je ranije spomenuto, karbonilni derivati kaliksarena vrlo učinkovito vežu katione alkalijskih i zemnoalkalijskih metala. Pri tome se ističu tercijarnoamidni derivati koji su općenito jedni od najefikasnijih receptora za katione prve i druge skupine.<sup>20-22,27</sup> Nešto slabije vezno mjesto čine atomi karbonilnih kisika u esterskim skupinama te amidne skupine sekundarnih amida koje se povezuju vodikovim vezama pa je za reakciju kompleksiranja potrebno njihovo pucanje i reorijentacija karbonilnih skupina.<sup>19-22,27</sup>

Termodinamička stabilnost kompleksa s kaliksarenskim derivatima ovisi o broju funkcionalnih skupina te naboju i veličini gosta.<sup>28</sup> Receptorima s četiri fenolne podjedinice radijusom najviše od alkalijskih metala odgovara  $\text{Na}^+$ , a od zemnoalkalijskih  $\text{Ca}^{2+}$ .<sup>9-11</sup> S njima u pravilu tvore i najstabilnije komplekse.<sup>9-11</sup> Zbog jačih ion-dipol interakcija donorskih atoma s dvovalentnim kationima za očekivati je veću stabilnost kompleksa s ionima druge skupine, međutim tome nije uvijek tako. Na termodinamiku vezanja iona s derivatima kaliksarena osobito utječe solvatacija reaktanata i nastalog kompleksnog produkta.<sup>14-16,30</sup> Naime,

kompleksiranje kationa u velikoj većini slučajeva rezultira njegovom potpunom desolvatacijom te desolvatacijom svih donorskih atoma receptora. Ukoliko kationi i ligand u nekom otapalu ostvaruju snažne interakcije s otapalom proces vezanja bit će znatno manje energijski povoljan ili se čak neće ni dogoditi. Suprotno, izrazita solvatacija malih kationa veće gustoće naboja (omjera naboja i volumena), poput  $\text{Li}^+$  i  $\text{Mg}^{2+}$ , ima znatan pozitivni entropijski doprinos vezanju tih iona u nekim otapalima. Takvi ioni vežu i orijentiraju otapalo u sekundarnoj pa čak i tercijarnoj solvatacijskoj sferi. Poznato je da otapalo u kompleksima  $\text{Li}^+$  s nekim derivatima kaliksarena čak i kordinira kation metala.<sup>15</sup> Iako je izrazita solvatacija slobodnog kationa nepovoljna za vezanje, otapala koja povoljno solvatiraju slobodne katione dobro solvatiraju i nastale pozitivne komplekse, što povećava njihovu stabilnost.<sup>15</sup> Utjecaj otapala na reakcije kompleksiranja iona s derivatima kaliksarena može se kvantitativno pojasniti pomoću termodinamičkih funkcija transfera svih sudionika reakcije između dva otapala o čemu će više govora biti u sljedećem poglavlju.

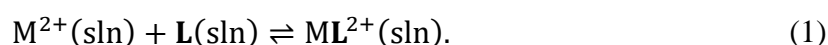
Na stabilnost produkata u određenom reakcijskom mediju utječu i sve druge ostvarene nekovalentne interakcije (na primjer: inkluzija molekula otapala, intramolekulske veze receptora nastale kao posljedica kompleksiranja). Najčešće su korištena otapala u istraživanju kompleksacijskih afiniteta kaliksarena prema kationima prve i druge skupine metanol i acetonitril.<sup>4,5,14,16,21</sup> Iako je voda najzanimljiviji medij za istraživanje receptorskih svojstava liganada kaliksareni, izuzev glikokaliksareni i električki nabijenih derivata, vrlo su slabo topljivi u vodi. Esterski, ketonski i amidni derivati kaliks[4]arena mnogo jače vežu alkalijske i zemnoalkalijske katione u acetonitrilu u usporedbi s metanolom.<sup>13,19-22</sup> Solvatacija većih alkalijskih kationa u spomenutim otapalima je termodinamički gledano vrlo slična, međutim solvatacija nastalih kompleksa u pravilu je povoljnija u acetonitrilu. Barem jedan od mogućih razloga je u Uvodu spomenuta inkluzija molekule otapala u hidrofobnu šupljinu kompleksa, koja je daleko izraženija u slučaju acetonitrila.<sup>14-16,30</sup>

Istraživanjima prikazanim u ovome radu prethodila su detaljna kalorimetrijska, spektrofotometrijska te spektroskopska ( $^1\text{H}$  NMR) istraživanja termodinamike kompleksiranja alkalijskih kationa sa spojem **L** u čak šest otapala.<sup>16</sup> Očekivano, kompleks s  $\text{Na}^+$  bio je najstabilniji zbog najpovoljnije energetike kompleksiranja. Kao reakcijski medij isticao se acetonitril u kojemu je stabilnost kompleksa s natrijem bila vrlo visoka ( $\log K(\text{NaL}^+) = 9,31$ ).<sup>16</sup> Konstanta stabilnost kompleksa u dimetil sulfoksidu koji vrlo dobro solvatira slobodne katione i nastale komplekse bila je za sedam redova veličine niža ( $\log K(\text{NaL}^+) = 2,62$ ). Metanol je bio

umjereno dobar reakcijski medij za vezanje kationa ( $\log K(\text{NaL}^+) = 5,56$ ).<sup>16</sup> Afinitet kompleksa  $\text{NaL}^+$  za inkluzijom otapala u deuteriranom kloroformu bio je najizraženiji u slučaju acetonitrila, manji u slučaju metanola, te vrlo slab za sva ostala otapala. Slobodni kaliksaren nije vezao ispitana otapala. Uzevši u obzir opisane kompleksacijske afinitete receptora **L** za alkalijske katione te rezultate literaturno opisanih istraživanja reakcija kompleksiranja zemnoalkalijskih kationa s drugim derivatima kaliks[4]arena,<sup>16,33</sup> kao reakcijski mediji za istraživanja u ovom radu odabrani su acetonitril i metanol.

## 2.2. Konstante stabilnosti kompleksa<sup>43</sup>

Kompleksiranje zemnoalkalijskih kationa ( $\text{M}^{2+}$ ) s ligandom **L**, uz nastajanje kompleksa stehiometrije 1:1, opisuje se sljedećom jednadžbom kemijske reakcije:



Standardna konstanta stabilnosti kompleksa jednaka je:

$$K^\ominus = \prod_i a_i^{v_i}, \quad (2)$$

pri čemu je  $a_i$  relativni aktivitet vrste  $i$  prisutne u otopini. Za slučaj kompleksiranja liganda **L** i kationa zemnoalkalijskih metala  $i = \text{M}^{2+}$ , **L**,  $\text{ML}^{2+}$ , stoga je izraz za konstantu stabilnosti kompleksa  $\text{ML}^{2+}$ :

$$K^\ominus = \frac{a(\text{ML}^{2+})}{a(\text{M}^{2+})a(\text{L})} = \frac{\gamma_{\text{ML}^{2+}}[\text{ML}^{2+}]c^\ominus}{\gamma_{\text{M}^{2+}}[\text{M}^{2+}]\gamma_{\text{L}}[\text{L}]}, \quad (3)$$

pri čemu je  $\gamma_i$  označen koeficijent aktiviteta vrste  $i$ . Ako su otopine vrsta u ravnoteži razrijeđene i ligand neutralan, koeficijent je aktiviteta liganda približno 1, a koeficijenti aktiviteta kationa i kompleksa su približno jednaki pa je standardna konstanta ravnoteže:

$$K^\ominus = \frac{[\text{ML}^{2+}]c^\ominus}{[\text{M}^{2+}][\text{L}]} = K_c \cdot c^\ominus \quad (4)$$

Izravno mjerenje ravnotežnih koncentracija sudionika reakcije nije moguće stoga se one određuju neizravno, mjerenjem neke koncentracijski ovisne fizikalne veličine (primjerice



apsorbancije ili promjene entalpije) koja ovisi o sastavu reakcijske smjese. U svrhu određivanja ravnotežnih koncentracija pri više različitih sastava najčešće se provode titracijski eksperimenti u kojima se otopine reaktanata miješaju pri različitim omjerima. Dobiveni eksperimentalni podatci obrađuju se pomoću matematičkog modela izvedenog iz stehiometrije vezanja kako bi se nelinearnom regresijskom analizom odredile željene fizikalne veličine.

### 2.2.1. Spektrofotometrija

Spektrofotometrija je eksperimentalna metoda koja se temelji na interakciji tvari s elektromagnetskim zračenjem, najčešće u ultraljubičastom i vidljivom području spektra zračenja. Nakon što zraka svjetlosti prođe kroz sustav njezin je intenzitet manji zbog raspršenja, refleksije i apsorpcije zračenja. Transmitacija,  $T$  je veličina kojom se može izraziti navedeno smanjenje intenziteta:

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad (5)$$

gdje je  $I$  intenzitet zrake nakon prolaska kroz sustav (uzorak), a  $I_0$  je intenzitet upadne zrake elektromagnetskog zračenja. Veličina povezana s transmitacijom je apsorbancija,  $A$ . Apsorbancija je negativan logaritam transmitacije te je prema Lambert-Beerovom zakonu proporcionalna množinskoj koncentraciji apsorbirajuće tvari  $c$ , duljini optičkog puta  $l$  i molarnom apsorpcijskom koeficijentu  $\varepsilon(\lambda)$ :

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda)cl. \quad (6)$$

Lambert-Beerov zakon primjenjiv je i u slučaju kada je u otopini prisutno više apsorbirajućih vrsta pri čemu je ukupna apsorbancija otopine definirana kao suma svih njihovih apsorbancija:

$$A(\lambda) = \sum_i A_i(\lambda) = l \sum_i \varepsilon_i(\lambda)c_i. \quad (7)$$

Za spektrofotometrijsko određivanje konstante stabilnosti kompleksa nužan je uvjet spektralne aktivnosti barem jedne vrste prisutne u otopini, odnosno promjena njezinog spektra uslijed kompleksiranja. Ukoliko spektralno aktivan ligand ( $\mathbf{L}$ ) s kationom zemnoalkalijskog metala  $M^{2+}$  tvori kompleks stehiometrije 1:1 ( $M\mathbf{L}^{2+}$ ) ukupna apsorbancija reakcijske smjese jednaka je:

$$A = (\varepsilon_L[\mathbf{L}] + \varepsilon_{\mathbf{ML}^{2+}}[\mathbf{ML}^{2+}])l = (\varepsilon_L c_L - (\varepsilon_L - \varepsilon_{\mathbf{ML}^{2+}})[\mathbf{ML}^{2+}])l. \quad (8)$$

Apsorbanciju otopine i konstantu ravnoteže reakcije kompleksiranja moguće je izraziti pomoću  $[\mathbf{ML}^{2+}]$  te analitičkih koncentracija reaktanata ( $c_{\mathbf{M}^{2+}}$  i  $c_L$ ):

$$K = \frac{[\mathbf{ML}^{2+}]}{(c_{\mathbf{M}^{2+}} - [\mathbf{ML}^{2+}])(c_L - [\mathbf{ML}^{2+}])}. \quad (9)$$

Iz izraza (9) slijedi da je ravnotežna koncentracija nastalog kompleksa  $[\mathbf{ML}^{2+}]$  jednaka:

$$[\mathbf{ML}^{2+}] = \frac{(K c_{\mathbf{M}^{2+}} + K c_L + 1) - \sqrt{(K c_{\mathbf{M}^{2+}} + K c_L + 1)^2 - 4K^2 c_{\mathbf{M}^{2+}} c_L}}{2K}. \quad (10)$$

Uvrštavanjem gornje jednadžbe u izraz (8) za apsorbanciju i dijeljenjem s duljinom optičkog puta dobiva se izraz koji izravno povezuje vrijednost izmjerenih apsorbancija i konstante stabilnosti:

$$a = \varepsilon_L c_L - (\varepsilon_L - \varepsilon_{\mathbf{M}^{2+}}) \frac{(K c_{\mathbf{M}^{2+}} + K c_L + 1) - \sqrt{(K c_{\mathbf{M}^{2+}} + K c_L + 1)^2 - 4K^2 c_{\mathbf{M}^{2+}} c_L}}{2K}. \quad (11)$$

Nelinearnom regresijskom multivarijatnom analizom spektralnih podataka ovisnosti  $a$  o  $c_{\mathbf{M}^{2+}}$  i  $c_L$  moguće je odrediti iznos konstante stabilnosti kompleksa i molarne apsorpcijske koeficijente liganda i kompleksa. Primjenom UV-Vis spektrofotometrijskih titracija moguće je odrediti konstante stabilnosti kompleksa do  $K \approx 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$  (stehiometrija 1:1). Ukoliko je konstanta većeg iznosa, za njezino određivanje potrebno je provesti kompeticijske titracije u kojima se otopina liganda koja sadrži sol kationa ( $\mathbf{M}_1^{z+}$ ) čija je konstanta stabilnosti od ranije poznata titrira otopinom soli kationa ( $\mathbf{M}_2^{z+}$ ) čija se konstanta stabilnosti nastoji odrediti. Prilikom takvog eksperimenta dolazi do zamjene kationa  $\mathbf{M}_1^{z+}$  u kompleksu s receptorom  $\mathbf{L}$  te do nastajanja novog kompleksa  $\mathbf{M}_2\mathbf{L}^{z+}$ . Da bi se konstanta stabilnosti kompleksa  $\mathbf{M}_2\mathbf{L}^{z+}$  mogla odrediti nelinearnom regresijom spektrofotometrijskih podataka njegov se spektar mora razlikovati od spektra kompleksne vrste  $\mathbf{M}_1\mathbf{L}^{z+}$ .

## 2.2.2. Izotermna titracijska kalorimetrija

Titracijska kalorimetrija je jedina eksperimentalna metoda pomoću koje je moguće odrediti konstantu stabilnosti kompleksa te reakcijsku entalpiju i standardnu reakcijsku entropiju kompleksiranja iz rezultata jednog eksperimenta. Tijekom eksperimenta određuje se toplina koju reakcijski sustav uslijed dodatka titransa u titrand izmijeni s okolinom. Ukoliko se reakcija zbiva pri konstantnom tlaku izmijenjena toplina jednaka je promjeni entalpije sustava. Ovisnost promjene entalpije o doseg reakcije dana je sljedećim izrazom:

$$\Delta_r H = \frac{\Delta H}{\Delta \xi} \quad (12)$$

Doseg reakcije ( množina kemijskih pretvorbi) moguće je izraziti pomoću  $[\text{ML}^{2+}]$  i volumena reakcijske ćelije kalorimetra  $V$ :

$$\xi = [\text{ML}^{2+}] V. \quad (13)$$

Koncentracijska konstanta ravnoteže za proces nastanka kompleksa  $\text{ML}^{2+}$  izražena pomoću analitičkih koncentracija makrocikla i kationa metala te ravnotežne koncentracije nastalog kompleksa glasi:

$$K = \frac{[\text{ML}^{2+}]}{(c_{\text{M}^{2+}} - [\text{ML}^{2+}]) (c_{\text{L}} - [\text{ML}^{2+}])}. \quad (14)$$

Uvrštavanjem izraza (14) u izraz (13) proizlazi:

$$\xi = \frac{(K_{\text{C}_{\text{M}^{2+}}} + K_{\text{C}_{\text{L}}} + 1) - \sqrt{(K_{\text{C}_{\text{M}^{2+}}} + K_{\text{C}_{\text{L}}} + 1)^2 - 4K_{\text{C}_{\text{M}^{2+}}\text{C}_{\text{L}}}^2}}{2K} V. \quad (15)$$

Kombiniranjem izraza (15) i (12) može se izvesti sljedeća jednakost:

$$\Delta H = \Delta_r H \left[ \frac{(K_{\text{C}_{\text{M}^{2+}}} + K_{\text{C}_{\text{L}}} + 1) - \sqrt{(K_{\text{C}_{\text{M}^{2+}}} + K_{\text{C}_{\text{L}}} + 1)^2 - 4K_{\text{C}_{\text{M}^{2+}}\text{C}_{\text{L}}}^2}}{2K} \right] V. \quad (16)$$

Budući da tijekom eksperimenta dolazi do eksperimentalnih pogrešaka u vrijednostima promjene entalpije uslijed dodatka titransa u kalorimetrijsku ćeliju, obično se umjesto kumulativnih promjena entalpije (ukupna promjena entalpije uslijed svih dodataka) prilikom obrada eksperimentalnih podataka koriste sukcesivne promjene entalpije  $\Delta(\Delta H)$  (promjene entalpije za pojedine dodatke):

$$\Delta(\Delta H) = (\Delta H_n - \Delta H_{n-1}) = \Delta_r H (\Delta \xi_n - \xi_{n-1}), \quad (17)$$

pri čemu je  $n$  redni broj dodatka titransa, a  $\xi_n$  i  $\xi_{n-1}$  reakcijski dosezi pojedinih dodataka. Titracijskom mikrokalorimetrijom moguće je odrediti konstante stabilnosti kompleksa do  $K \approx 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$  (stehiometrija 1:1). U slučaju većih konstanti stabilnosti provode se kompeticijske titracije uz uvjet da su reakcijske entalpije kompleksiranja za dva procesa (kompleksiranje s drugim kationom ili s drugim ligandom te proces kompleksiranja od interesa) dovoljno različite.

Korištenjem razrijeđenih otopina reaktanata kalorimetrijski određena  $\Delta_r H$  i konstanta stabilnosti kompleksa bit će iznosom bliske odgovarajućim standardnim vrijednostima. U tom slučaju korištenjem temeljnih termodinamičkih relacija:

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln(K^\ominus) \quad (18)$$

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus \quad (19)$$

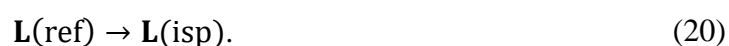
moguće je odrediti sve standardne termodinamičke reakcijske parametre ( $\Delta_r X^\ominus$ ,  $X = G, H, S$ ) kojima se proces vezanja kationa karakterizira pri uvjetima konstantnog tlaka i temperature.

### 2.3. Termodinamičke funkcije transfera soluta

Kemijske vrste u otopinama bivaju solvatirane, odnosno okružene molekulama otapala s kojima ostvaruju interakcije koje su posebno izražene u slučaju električki nabijenih vrsta i molekula otapala koje posjeduju velike dipolne momente. Kako je spomenuto, tijekom kompleksiranja kationa s kaliksarenskim derivatima vrlo često dolazi do potpune desolvatacije gosta i veznog mjesta, stoga stabilnost produkta znatno ovisi o reakcijskom mediju.

Za opis utjecaja solvatacije na termodinamiku reakcija kompleksiranja pri konstantnom tlaku bliskom standardnom ( $p = p^\ominus$ ) i konstantnoj temperaturi služe termodinamičke funkcije transfera soluta iz jednog otapala u drugo ( $\Delta_t X^\ominus, X = G, H, S$ ). U slučaju reakcija kompleksiranja kationa s derivatima kaliksarena razmatraju se standardne termodinamičke funkcije transfera iona, liganda te nastalih kompleksa. Termodinamičke funkcije transfera slobodnih iona za brojna otapala mogu se pronaći u literaturi. Budući da se u vezno mjesto kaliksarena najčešće vežu isključivo kationi ili anioni, a određivanje termodinamičke funkcije transfera samo jednog iona između otapala eksperimentalno nije moguće, one se procjenjuju različitim ekstratermodinamičkim konvencijama. Postoji nekoliko različitih načina, odnosno konvencija za njihovu procjenu, od kojih je najraširenija odabir referentnog elektrolita. Za ione referentnog elektrolita bilo koja standardna termodinamička funkcija transfera dijeli se ravnopravno. Odnosno iznos termodinamičkih funkcija transfera kationa ili aniona jednak je polovici iznosa te veličine za par iona takvog elektrolita. Da bi opisani pristup bio fizikalno-kemijski opravdan, referentni elektrolit treba biti izgrađen od velikih iona približno jednakih veličina i male gustoće naboja (velikog radijusa). Tada su ostvarene interakcije s otapalom slične, a njihov utjecaj na strukturu otapala usporediv. U najčešće korištenoj konvenciji kao referentni elektrolit odabire se tetrafenilarsonijev tetrafenilborat (tzv. TATB konvencija).<sup>44</sup>

U slučaju neutralnog receptora za određivanje standardnih termodinamičkih parametara transfera nisu potrebne nikakve pretpostavke. Proces transfera neutralnog liganda iz jednog otapala (referentno; ref) u ispitivano otapalo (ispitivano; isp) može se opisati jednadžbom:



Pripadne termodinamičke funkcije transfera liganda mogu se izračunati korištenjem izraza:

$$\Delta_t X(\mathbf{L}, \text{ref} \rightarrow \text{isp}) = \Delta_{\text{sol}} X(\mathbf{L}, \text{isp}) - \Delta_{\text{sol}} X(\mathbf{L}, \text{ref}), \quad (21)$$

pri čemu se oznaka  $\Delta_{\text{sol}} X$  odnosi se na bilo koju standardnu termodinamičku funkciju otapanja. Standardna Gibbsova energija transfera liganda određuje se dakle iz razlike u topljivosti receptora u dva otapala uz pretpostavku da su koeficijenti aktiviteta u oba medija jednaki i iznose 1. Ukoliko su topljivosti neutralnih liganada relativno niske taj je uvjet zadovoljen. Entalpija transfera liganda iz jednog otapala u drugo određuje se kalorimetrijski, poznavanjem

entalpija otapanja liganda u referentnom i ispitivanom otapalu ili iz temperaturne ovisnosti topljivosti (van't Hoffova jednačba).

Za određivanje termodinamičkih funkcija transfera kompleksa potrebno je poznavati termodinamičke funkcije transfera slobodnog kationa, liganda te standardne termodinamičke reakcijske veličine procesa kompleksiranja ( $\Delta_r X$ ) u oba otapala. Pomoću njih se konstruiraju termodinamički ciklusi iz kojih se korištenjem Hessovog zakona računaju funkcije transfera kompleksa prema izrazu:

$$\begin{aligned} \Delta_t X(\text{ML}^+, \text{MeCN} \rightarrow \text{MeOH}) \\ = \Delta_r X(\text{MeOH}) + \Delta_t X(\text{M}^+, \text{MeCN} \rightarrow \text{MeOH}) \\ + \Delta_t X(\text{L}, \text{MeCN} \rightarrow \text{MeOH}) - \Delta_r X(\text{MeCN}) \end{aligned} \quad (22)$$

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali

Za pripravu otopina alkalijskih kationa korišteni su natrijev perklorat (Sigma-Aldrich 98+ %) i litijev perklorat (Sigma-Aldrich, 99,99 %). Za istraživanja afiniteta spoja **L** prema zemnoalkalijskim kationima korištene su sljedeće soli: magnezijev perklorat heksahidrat (Sigma-Aldrich 99 %), magnezijev triflat (Sigma-Aldrich, 97%), kalcijev perklorat tetrahidrat (Sigma-Aldrich, 99 %), kalcijev triflat (Sigma-Aldrich, 99,9 %), stroncijev perklorat trihidrat (Alfa Aesar, 98 %), barijev perklorat (Fluka,  $\geq 98$  %) i barijev triflat (Sigma-Aldrich, 98 %).

Za pripravu otopina korišten je acetonitril (J. T. Baker, HPLC Gradient Grade) bez dodatnog pročišćavanja, dok je metanol (J. T. Baker, HPLC Gradient Grade) dodatno pročišćen destilacijom.

### 3.2. Instrumentne metode

Spektrofotometrijske titracije provedene su UV-Vis spektrofotometrima Cary 50 i Cary 60 tvrtke Agilent. Spektri su snimani s korakom od 1 nm i integracijskim vremenom od 0,2 s uz korekciju osnovne linije pri konstantnoj temperaturi ( $25 \pm 0,1$ ) °C. Eksperimenti su izvedeni direktnim dodavanjem titransa u kvarcnu kivetu duljine optičkog puta 1 cm. Za titracije liganda s  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  i  $Ba^{2+}$  u acetonitrilu korištena je otopina liganda koncentracije  $2 \times 10^{-4}$  mol  $dm^{-3}$ , otopine kalcijeva triflata, stroncijeva perklorata trihidrata i otopina barijeva triflata koncentracije  $2 \times 10^{-3}$  mol  $dm^{-3}$  te otopina magnezijeva perklorata heksahidrata koncentracije  $5 \times 10^{-2}$  mol  $dm^{-3}$ . Kompeticijski eksperimenti u acetonitrilu izvedeni su titracijama otopine liganda ( $1 \times 10^{-4}$  mol  $dm^{-3}$ ) i litijeva perklorata ( $1 \times 10^{-3}$  mol  $dm^{-3}$ ) otopinom stroncijeva perklorata trihidrata ( $1 \times 10^{-3}$  mol  $dm^{-3}$ ).

Za titraciju liganda s  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  i  $Mg^{2+}$  u metanolu korištene su otopine liganda u rasponu koncentracija od  $1 \times 10^{-4}$  mol  $dm^{-3}$  do  $1,5 \times 10^{-4}$  mol  $dm^{-3}$ , otopina kalcijeva triflata koncentracije  $5 \times 10^{-3}$  mol  $dm^{-3}$ , otopine kalcijeva perklorata tetrahidrata u rasponu koncentracija od  $5 \times 10^{-2}$  mol  $dm^{-3}$  do  $8 \times 10^{-2}$  mol  $dm^{-3}$  te otopine stroncijeva perklorata trihidrata, barijevog triflata i magnezijeva perklorata heksahidrata koncentracije  $8 \times 10^{-2}$  mol

$\text{dm}^{-3}$ . Početni volumen otopine liganda **L** iznosio je  $2,2 \text{ cm}^3$ . Za određivanje svake konstante ravnoteže reakcije kompleksiranja titracije su ponovljene tri ili više puta, a u slučaju kada konstantu nije bilo moguće odrediti titracije su provedene jedan ili dva puta. Dobiveni spektrofotometrijski podatci obrađeni su pomoću programskog paketa HYPERQUAD.

Mikrokalorimetrijske titracije izvedene su pomoću izoternog mikrokalorimetra MicroCal VP-ITC volumena reakcijske ćelije  $1,42 \text{ cm}^3$  tvrtke Malvern. Za titracije liganda s  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  i  $\text{Ba}^{2+}$  u acetonitrilu korištene su otopine spoja **L** koncentracije  $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  te otopine kalcijeva triflata, stroncijeva perklorata trihidrata i barijeva triflata koncentracije  $2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ . Za istraživanje afiniteta prema  $\text{Mg}^{2+}$  korištena je otopina magnezijeva perklorata heksahidrata koncentracije  $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ .

Eksperimenti su provedeni postupnim, automatiziranim dodatkom titransa u titrand pomoću birete ( $V = 300 \text{ }\mu\text{L}$ ) pri temperaturi  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dobivene vrijednosti korigirane su za entalpije razrjeđenja titransa u čistim otapalima. Vrijednosti standardnih termodinamičkih parametara kompleksiranja barijeva kationa, odnosno reakcijske entalpije kompleksiranja kalcijeva i stroncijeva kationa određene su kao prosječne vrijednosti rezultata triju eksperimenata. Prikupljeni podatci obrađeni su pomoću programa Microcal OriginPro 7.0 i OriginPro 7.5.

Entalpije otapanja spoja **L** u acetonitrilu pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  određene su pomoću izoternog disolucijskog kalorimetra TAM IV tvrtke TA Instruments. Određena količina spoja ( $n \approx 9 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ) otopljen je u  $16 \text{ cm}^3$  otapala uz akviziciju popratne toplinske snage između ćelije s uzorkom i referentne ćelije koja je sadržavala isti volumen otapala. Entalpija otapanja spoja određena je kao srednja vrijednost rezultata triju eksperimenata.

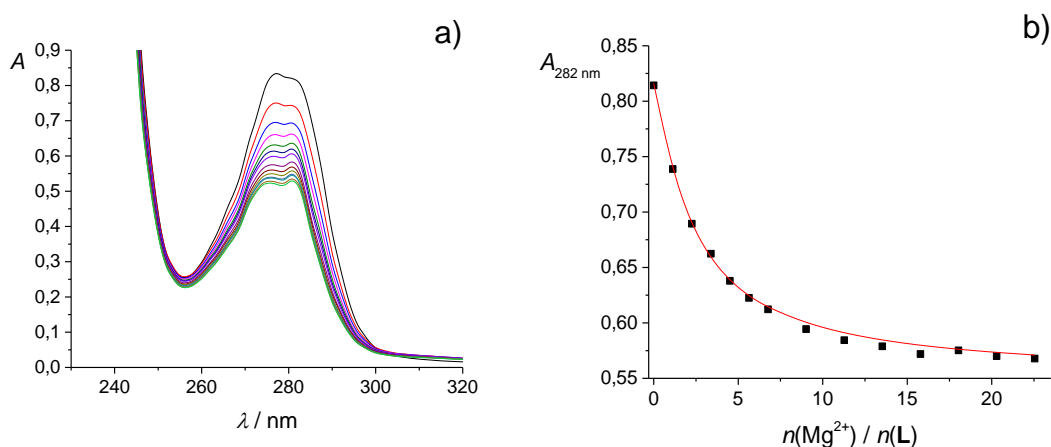


## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Kompleksiranje kationa zemnoalkalijskih metala s ligandom **L** u acetonitrilu

Na slici 3 prikazan je rezultat jedne od spektrofotometrijskih titracija spoja **L** s magnezijevim perkloratom. Dodatkom  $Mg^{2+}$  u otopinu liganda dolazi do hipokromnih promjena spektra liganda. Omjer množina kationa i receptora pri kojem se promjene apsorbancije nisu mogle zamijetiti relativno je visok. To ukazuje na umjeren afinitet istraživanog kaliksarena prema magnezijevom kationu u acetonitrilu. Nelinearnom regresijskom analizom rezultata triju eksperimenata određena je konstanta stabilnosti kompleksa  $MgL^{2+}$  ( $\log K = 3,35$ ; Tablica 1). Kako je vidljivo slaganje eksperimentalnih i izračunanih podataka (crveno) vrlo je dobro.

Dodatkom otopine magnezijeva perklorata u otopinu liganda zabilježene su pozitivne promjene entalpije, međutim rezultati nisu bili dovoljno reproducibilni za pouzdano određivanje entalpije kompleksiranja. Vezanje najmanjeg zemnoalkalijskog kationa stoga je u potpunosti entropijski kontrolirano. To se može protumačiti izrazito povoljnom solvatacijom  $Mg^{2+}$ . Naime, mali kationi visoke gustoće naboja (omjer naboja i volumena kationa) poput  $Li^+$  ( $r = 0,60 \text{ \AA}$ ) i  $Mg^{2+}$  ( $r = 0,65 \text{ \AA}$ ) snažno orijentiraju molekule otapala te uz primarnu posjeduju i sekundarnu pa čak i tercijarnu solvatacijsku sferu.<sup>44</sup> Otpuštanje molekula acetonitrila koje sudjeluju u njihovoj solvataciji iznimno je entropijski povoljno i u slučaju spoja **L** rezultira umjerenim afinitetom za magnezijev kation.



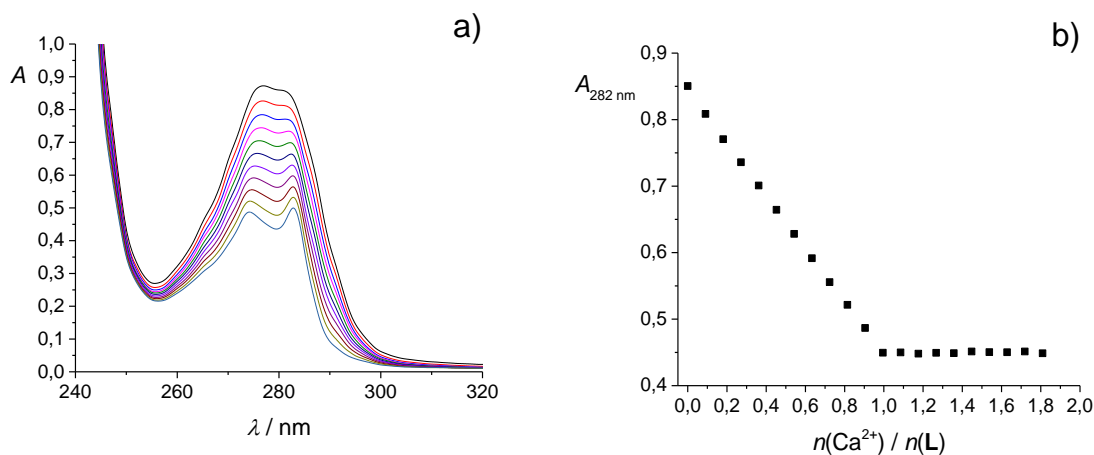
**Slika 3.** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 2,02 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s magnezijevim perkloratom ( $c = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\mathbf{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. b) Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 282 nm o omjeru množina dodanog  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  i spoja **L**. ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

**Tablica 1.** Termodinamički parametri kompleksiranja spoja **L** zemnoalkalijskim kationima u acetonitrilu pri 25 °C.

kation	$\log K^\ominus (\text{ML}^{2+}) \pm \text{SE}$	$\frac{\Delta_r G^\ominus \pm \text{SE}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r H^\ominus \pm \text{SE}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r S^\ominus \pm \text{SE}}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$
$\text{Mg}^{2+}$	$3,35 \pm 0,05^a$	$-19,1 \pm 0,5^a$	$c$	$c$
$\text{Ca}^{2+}$	$c$	$c$	$-49,0 \pm 0,3^b$	$c$
$\text{Sr}^{2+}$	$9,22 \pm 0,03^a$	$-52,6 \pm 0,3^a$	$-31,9 \pm 0,2^b$	$69,4 \pm 0,4^b$
$\text{Ba}^{2+}$	$6,11 \pm 0,04^b$	$-34,87 \pm 0,05^b$	$-30,6 \pm 0,5^b$	$14,3 \pm 0,3^b$

SE = standardna pogreška aritmetičke sredine ( $N = 3$ )  
<sup>a</sup> određeno spektrofotometrijski, <sup>b</sup> određeno mikrokalorimetrijski, <sup>c</sup> nije određeno

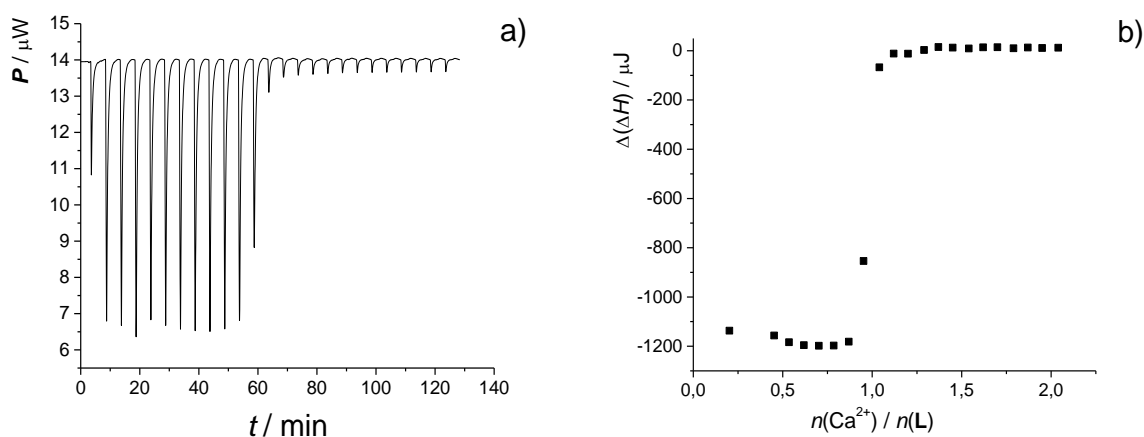
Kompleksiranje kalcijeva kationa u acetonitrilu također je istraženo spektrofotometrijski (Slika 4).



**Slika 4. a)** Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 2,03 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s kalcijevim triflatom ( $c = 2,02 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu ;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\mathbf{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 282 nm o omjeru množina dodanog kalcijeva triflata i spoja **L**.

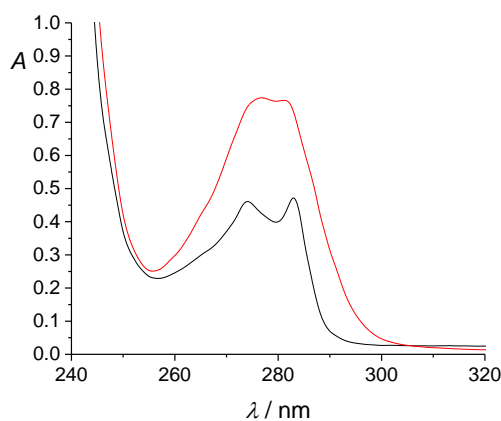
Dodatkom kalcijeva triflata u otopinu receptora zamijećene su slične spektralne promjene kao i u slučaju kompleksiranja  $\text{Mg}^{2+}$ , međutim nakon ekvivalentnog omjera množina  $\text{Ca}^{2+}$  i **L** one više nisu bile vidljive. To ukazuje na nastanak vrlo stabilnog kompleksa i stehiometriju vezanja 1:1. Pripadna konstanta stabilnosti bila je prevelika za direktno spektrofotometrijsko određivanje.

Vezanje  $\text{Ca}^{2+}$  istraženo je mikrokalorimetrijski (slika 5). Ovisnost sukcesivnih promjena entalpije o omjeru množina kalcija i liganda također upućuje na vrlo povoljno kompleksiranje kationa. Konstantu stabilnosti kompleksa  $\text{CaL}^{2+}$  nije bilo moguće odrediti niti provedenim kalorimetrijskim pokusima, stoga je obradom eksperimentalnih podataka određena samo entalpija kompleksiranja koja iznosi  $\Delta_r H^\ominus = -49,03 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Tablica 1).



**Slika 5. a)** Mikrokolorimetrijska titracija **L** ( $c = 2,03 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V = 1,43 \text{ cm}^3$ ) s kalcijevim triflatom ( $c = 2,02 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . **b)** Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o množinskom omjeru reaktanata. Vrijednosti su korigirane za entalpije razrjeđenja.

Budući da su se karakteristični spektri kompleksa  $\text{NaL}^+$  ( $\log K = 9,31$ ) i  $\text{CaL}^{2+}$  znatno razlikovali (slika 6), a očekivani afinitet receptora **L** prema  $\text{Ca}^{2+}$  trebao je biti dovoljno različit za zadovoljavajuću distribuciju reaktanata i produkata, konstanta stabilnosti  $\text{CaL}^{2+}$  pokušala se odrediti kompeticijskim spektrofotometrijskim titracijama.

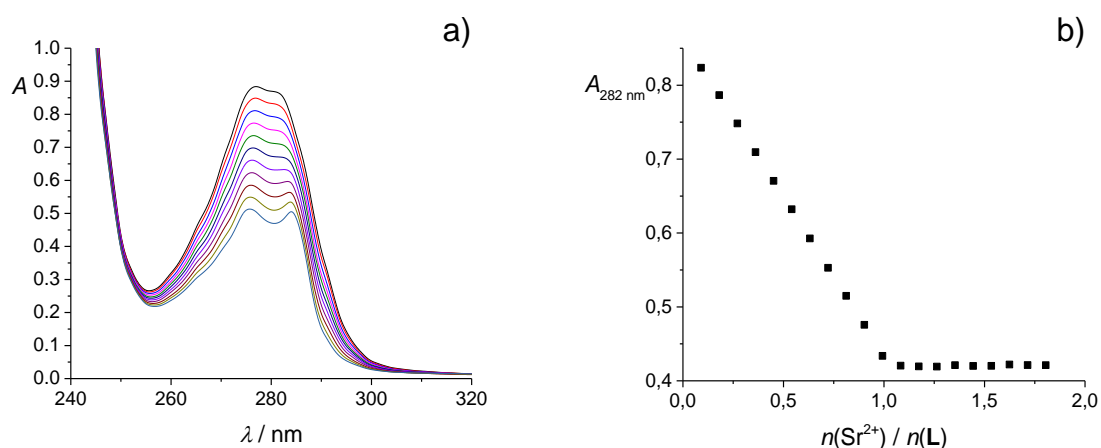


**Slika 6.** Spektar natrijevog kompleksa ( $c = 2,00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) (crveno) i spektar kalcijevog kompleksa ( $c = 2,00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) (crno).

Na žalost, stabilnost kompleksa  $\text{CaL}^{2+}$  (procijenjena vrijednost  $\log K(\text{CaL}^{2+}) \geq 12,5$ ) bila je suviše visoka za njezino pouzdano spektrofotometrijsko određivanje. Kompeticijske mikrokalorimetrijske titracije nisu provedene jer su razlike u entalpijama kompleksiranja  $\text{Na}^+$  i  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\Delta_r H^\circ(\text{NaL}^+) = -66,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_r H^\circ(\text{CaL}^{2+}) = -49,03 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) bile nedostatne za provođenje odgovarajućih kalorimetrijskih pokusa.

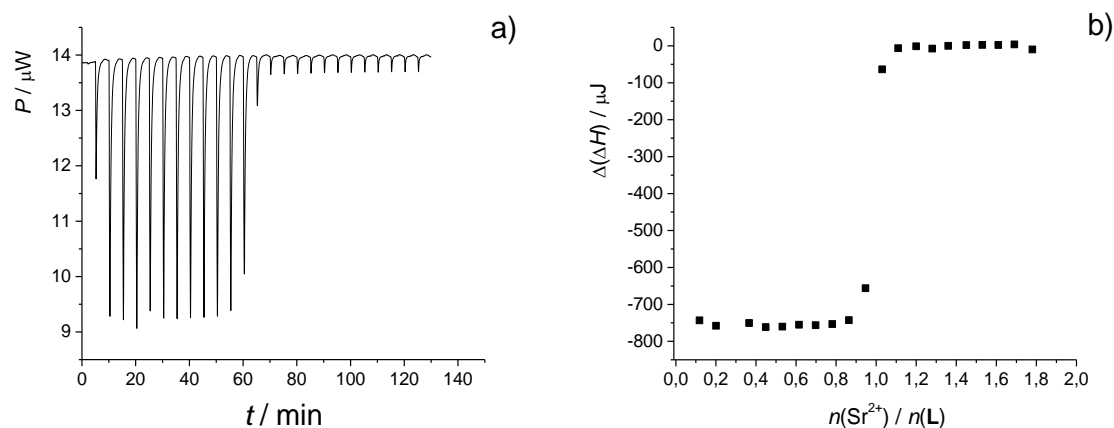
Bitno veći afinitet spoja **L** za  $\text{Ca}^{2+}$  u odnosu na  $\text{Mg}^{2+}$  može se pojasniti većom kompatibilnosti kalcijeva kationa s veznim mjestom kaliks[4]arena. Kalcij je veličinom vrlo sličan natrijevom kationu ( $r(\text{Ca}^{2+}) = 100 \text{ pm}$ ,  $r(\text{Na}^+) = 102 \text{ pm}$ )<sup>45</sup> koji od alkalijских kationa najviše odgovara istraživanom derivatu kaliksarena.<sup>16</sup> Valja istaknuti da je entropijski doprinos kompleksiranju kalcijeva kationa pozitivan. Logaritam konstante stabilnosti kompleksa  $\text{CaL}^{2+}$  uz pretpostavku  $\Delta_r S^\circ = 0$ , iznosi 8,6; a kompeticijske spektrofotometrijske titracije ukazuju da je prava vrijednost za barem četiri reda veličine veća ( $\log K(\text{CaL}^{2+}) \geq 12,5$ ). Izrazito pozitivna  $\Delta_r S^\circ$  vezanja kalcija može se također protumačiti entropijski povoljnom desolvatacijom slobodnog kationa.

Rezultati spektrofotometrijskog istraživanja afiniteta receptora **L** za stroncijev kation u acetonitrilu prikazani su na slici 7. Kako je vidljivo, nakon dodataka ekvivalentnog omjera množina kationa i liganda spektralne promjene više nisu bile uočljive. To ukazuje na nastanak vrlo stabilnog kompleksa  $\text{SrL}^{2+}$  čiju konstant stabilnosti nije bilo moguće odrediti direktnim titracijskim eksperimentima.



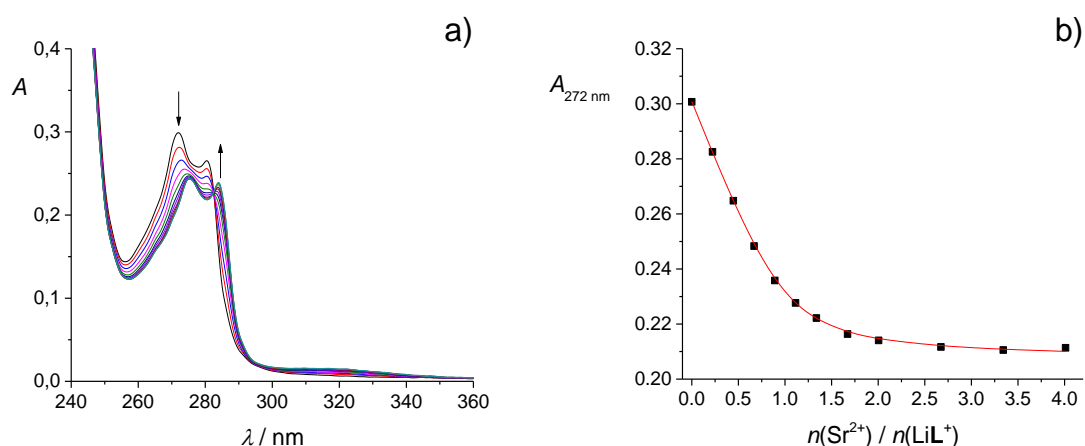
**Slika 7. a)** Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 2,03 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) sa stroncijevim perkloratom ( $c = 2,01 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\text{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 282 nm o omjeru množina dodanog  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$  i spoja **L**.

Vežanje  $\text{Sr}^{2+}$  istraženo je i mikrokalorimetrijski (slika 8). Kao i u slučaju  $\text{Ca}^{2+}$  kompleksiranje je bilo egzotermno i iznimno termodinamički povoljno. Konstanta stabilnosti nastalog kompleksa stoga se nije mogla pouzdano odrediti provedenim kalorimetrijskim pokusima te je određena samo entalpija kompleksiranja koja iznosi  $\Delta_r H^\circ = -31,95 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Tablica 1). Dobivena vrijednost znatno je manja od entalpije kompleksiranja  $\text{Ca}^{2+}$ . To se može pojasniti manjom kompatibilnosti  $\text{Sr}^{2+}$  s veznim mjestom receptora.



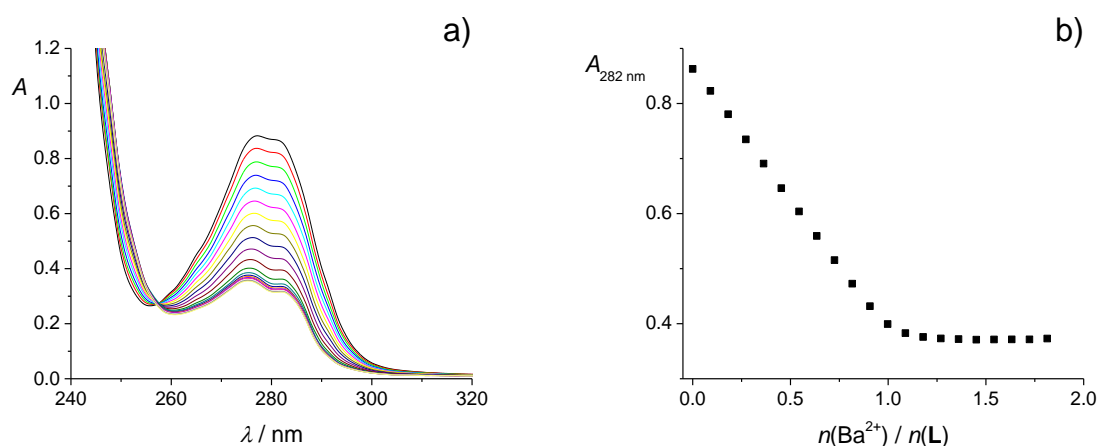
**Slika 8. a)** Mikrokalorimetrijska titracija **L** ( $c = 2,03 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V = 1,43 \text{ cm}^3$ ) sa stroncijevim perkloratom ( $c = 2,01 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . **b)** Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o množinskom omjeru reaktanata. Vrijednosti su korigirane za entalpije razrjeđenja.

Budući da su karakteristični spektri  $\text{LiL}^+$  i  $\text{SrL}^{2+}$  izrazito različiti, a afinitet receptora **L** prema  $\text{Sr}^{2+}$  dovoljno veći od afiniteta za  $\text{Li}^+$  ( $\log K(\text{LiL}^+) \approx 7,19$ )<sup>16</sup> konstanta stabilnosti  $\text{SrL}^{2+}$  određena je kompeticijskom spektrofotometrijskom titracijom (slika 9). Eksperiment je proveden dodatkom stroncijeva perklorata u otopinu kompleksa  $\text{LiL}^+$  pri čemu se litijevi kationi u veznom mjestu receptora zamjenjuju stroncijevim kationima. Kombiniranjem rezultata spektrofotometrijskih i mikokalorimetrijskih istraživanja određena je standardna reakcijska entropija vezanja  $\text{Sr}^{2+}$  koja iznosi  $\Delta_r S^\circ = 69,4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  (Tablica 1). Kompleksiranje stroncijeva kationa entalpijski je i entropijski kontrolirano, pri čemu je entropijski doprinos stabilnosti kompleksa ( $-T\Delta_r S^\circ = 21,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) znatno manji od entalpijskog doprinosa ( $\Delta_r H^\circ = -31,95 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

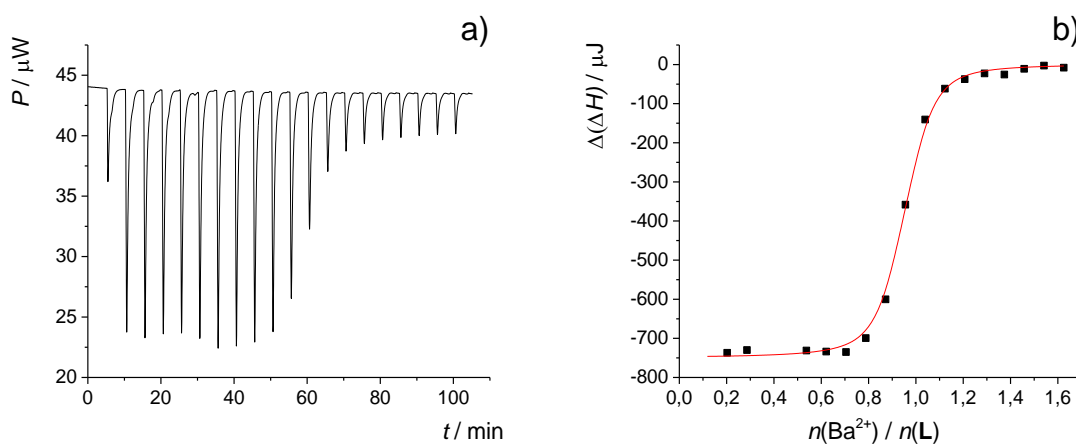


**Slika 9. a)** Spektrofotometrijska titracija kompleksa  $\text{LiL}^+$  ( $c = 1,02 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) sa stroncijevim perkloratom ( $c = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\text{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 272 nm o omjeru množina dodanog  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$  i kompleksa  $\text{LiL}^+$ . ■ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.

Reakcija nastajanja kompleksa  $\text{BaL}^{2+}$  istražena je analogno kao i u slučaju ostalih kationa. Iz prikaza ovisnosti apsorbancije o omjeru množina dodanog barija i liganda (slika 10) vidljivo je da se apsorbancija smanjuje do ekvimolarnog omjera reaktanata što je u skladu s nastankom kompleksa stehiometrije 1:1 čija je konstanta stabilnosti bila prevelika za izravno spektrofotometrijsko određivanje. Konstanta stabilnosti kompleksa kao i svi ostali standardni termodinamički parametri kompleksiranja određeni su izravnim kalorimetrijskim titracijama (Tablica 1). Vezanje barijevog kationa entalpijski je i entropijski povoljno premda je entalpijski doprinos standardnoj Gibbsovoj energiji kompleksiranja bitno veći. Zanimljivo, reakcijske su entalpije kompleksiranja barijeva i stroncijeva kationa vrlo slične ( $\Delta_r H^\circ(\text{BaL}^{2+}) = -30,62 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_r H^\circ(\text{SrL}^{2+}) = -31,95 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Bitno veći afinitet istraživanog makrocikla za  $\text{Sr}^{2+}$  gotovo je u potpunosti rezultat povoljnije entropije kompleksiranja. To se može pojasniti razlikama u solvataciji dvaju kationa. Naime, manji  $\text{Sr}^{2+}$  jače je solvatiran pa je i otpuštanje molekula acetonitrila uslijed kompleksiranja entropijski povoljnije. S druge strane, premda receptoru veličinom odgovara manji kation, energijski povoljna solvatacija  $\text{Sr}^{2+}$  vrlo vjerojatno rezultira sličnim entalpijama kompleksiranja dvaju kationa.



**Slika 10. a)** Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 2,03 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s barijevim triflatom ( $c = 2,02 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu;  $\mathcal{G} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\mathbf{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 282 nm o omjeru množina dodanog barijeva triflata i spoja **L**.



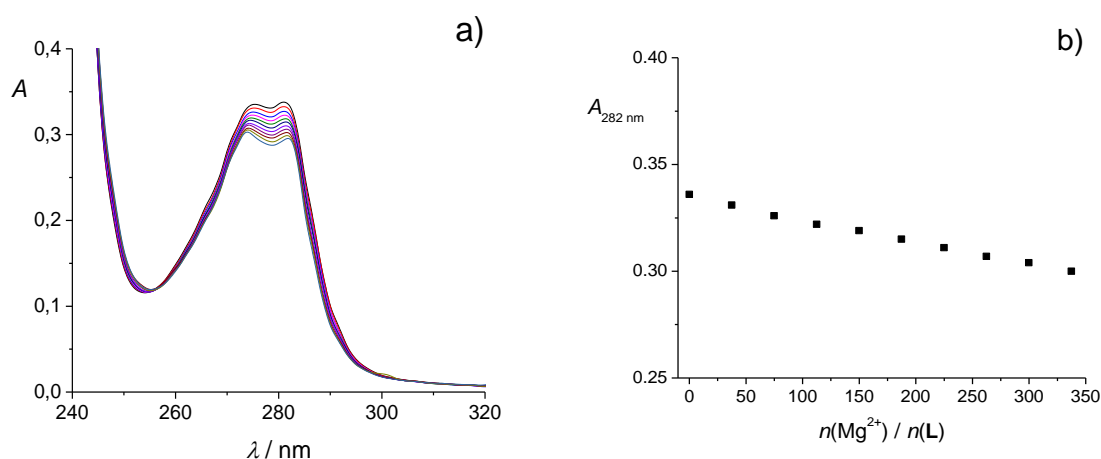
**Slika 11. a)** Mikrokalorimetrijska titracija **L** ( $c = 2,03 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $V = 1,43 \text{ cm}^3$ ) barijevim triflatom ( $c = 2,02 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u acetonitrilu pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . **b)** Ovisnost sukcesivne promjene entalpije o množinskom omjeru reaktanata. Vrijednosti su korigirane za entalpije razrjeđenja.

▪ eksperimentalne vrijednosti; — izračunane vrijednosti.



## 4.2. Kompleksiranje kationa zemnoalkalijskih metala s ligandom **L** u metanolu

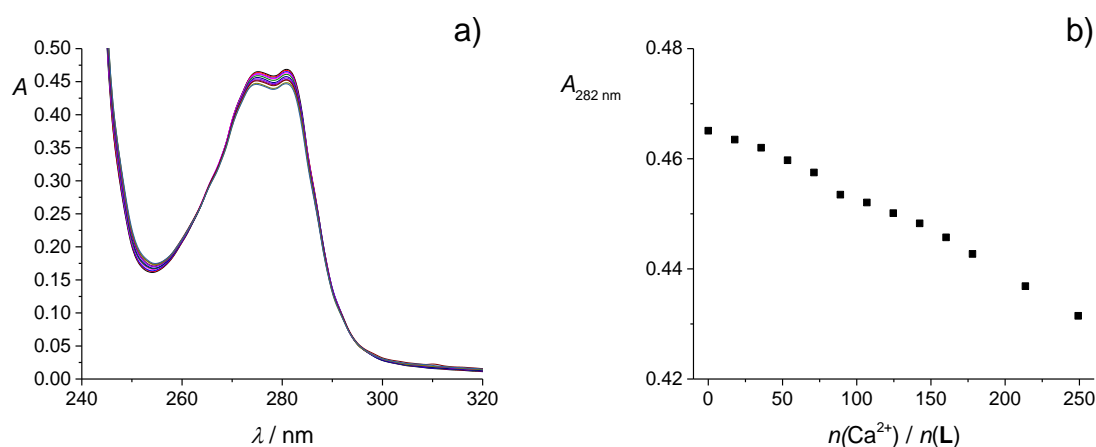
Rezultati spektrofotometrijske titracije spoja **L** s magnezijevim perkloratom heksahidratom u metanolu prikazani su na slici 12. Apsorbancija otopine **L** pri valnoj duljini maksimalne apsorpcije linearno se smanjuje dodatkom  $Mg^{2+}$  što ukazuje na vrlo slabo vezanje te malu vrijednost konstante stabilnosti kompleksa. Titracijom otopine magnezijevih soli receptorom **L** nije moguće postići veće omjere reaktanata. Konstantu stabilnost kompleksa s  $Mg^{2+}$  stoga nije bilo moguće odrediti spektrofotometrijski. Vezanje magnezijeva kationa nije ispitano mikrokalorimetrijski budući da su za spomenuta istraživanja potrebne otopine reaktanata još većih koncentracija.



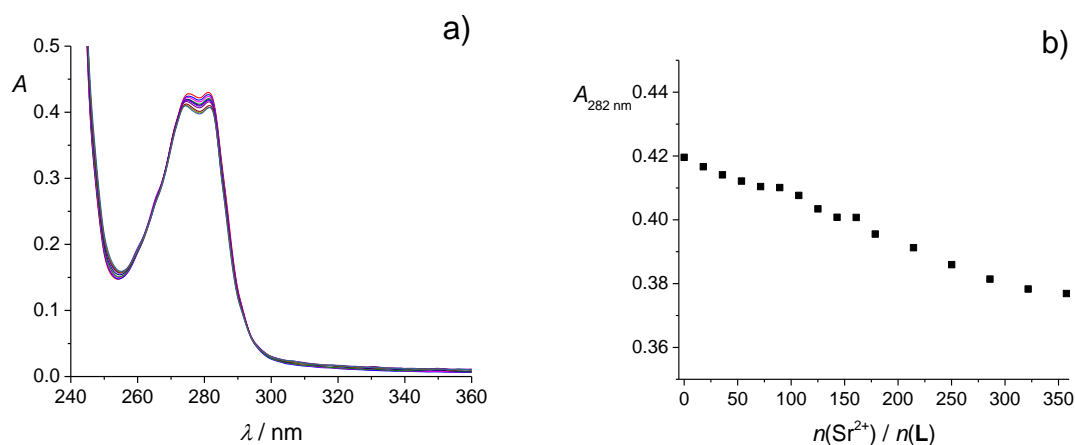
**Slika 12. a)** Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 9,8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s magnezijevim perkloratom heksahidratom ( $c = 8,08 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u metanolu ;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\mathbf{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbcije otopine spoja **L** pri 282 nm o omjeru množina dodanog  $Mg(ClO_4)_2$  i spoja **L**.

Rezultati spektrofotometrijskih istraživanja reakcija kompleksiranja  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  i  $Ba^{2+}$  sa spojem **L** u metanolu vrlo su slični ( slike 13- 15). Istraživani receptor veže sva tri kationa međutim s vrlo malim afinitetom. Odgovarajuća mikrokalorimetrijska istraživanja, zbog iznimno visokog

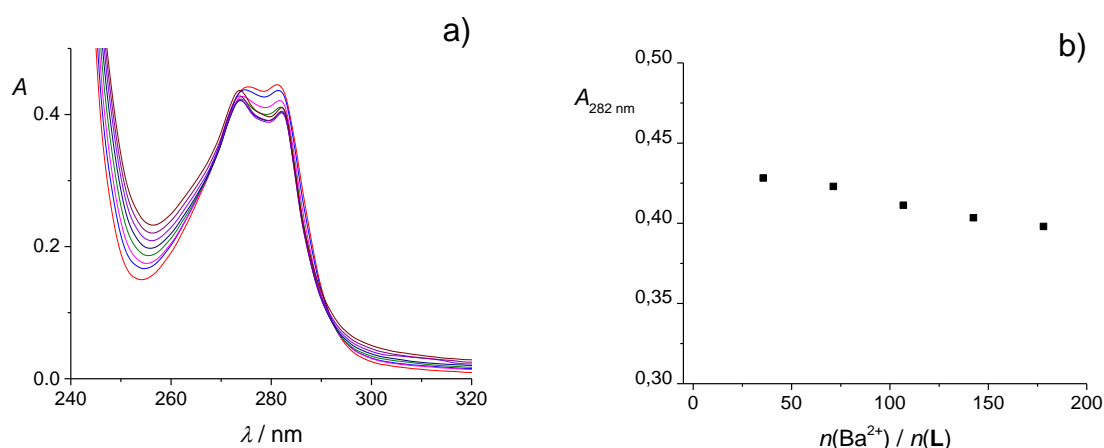
omjera reaktanata potrebnog za određivanje termodinamičkih parametara kompleksiranja, nije bilo moguće provesti.



**Slika 13.** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,52 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s kalcijevim triflatom ( $c = 5,01 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u metanolu ;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\mathbf{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. b) Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 282 nm o omjeru množina dodanog kalcijeva triflata i spoja **L**.



**Slika 14.** a) Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,02 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) sa stroncijevim perkloratom ( $c = 8,02 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u metanolu ;  $\vartheta = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\mathbf{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. b) Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 282 nm o omjeru množina dodanog  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$  i spoja **L**.

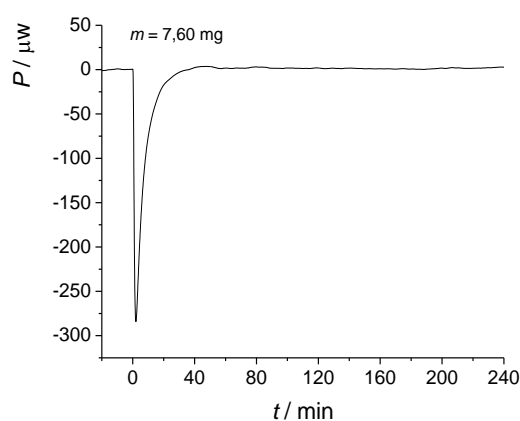


**Slika 15. a)** Spektrofotometrijska titracija spoja **L** ( $c = 1,02 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ) s barijevim triflatom ( $c = 7,99 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) u metanolu ;  $\mathcal{S} = (25,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $V_0(\mathbf{L}) = 2,2 \text{ cm}^3$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ . Spektri su korigirani za razrjeđenje. **b)** Ovisnost apsorbancije otopine spoja **L** pri 282 nm o omjeru množina dodanog barijeva triflata i spoja **L**.

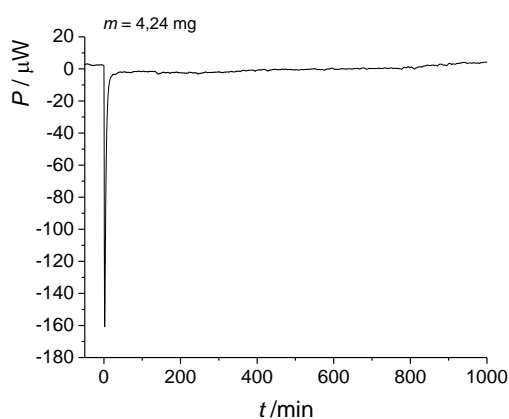
Usporedbom rezultata istraživanja kompleksacijskog afiniteta spoja **L** za zemnoalkalijske katione u metanolu i acetonitrilu može se zaključiti da reakcijski medij uvelike određuje stabilnost nastalih produkata. Naime, stabilnost je  $\text{MgL}^{2+}$  u acetonitrilu za najmanje tri reda veličine veća nego u metanolu,  $\text{CaL}^{2+}$  za više od dvanaest,  $\text{SrL}^{2+}$  za deset, a  $\text{BaL}^{2+}$  za najmanje pet redova veličine. Kako je navedeno u poglavlju 2.1.2, razlike u stabilnosti produkata u ispitanim otapalima mogu biti uzrokovane razlikama u solvataciji slobodnih kationa, solvataciji liganda **L**, odnosno solvataciji nastalih kompleksa. Za ispravan zaključak o utjecaju otapala na istražene reakcije kompleksiranja potrebno je odrediti termodinamičke funkcije transfera svih sudionika iz jednog otapala u drugo. Budući da je stabilnost produkata reakcija kompleksiranja u metanolu iznimno niska, interpretacija je utjecaja otapala (poglavljje 4.4) na istraživane procese nužno semikvantitativna. U poglavlju 4.3. prikazani su rezultati istraživanja entalpija otapanja i topljivost receptora **L** u metanolu i acetonitrilu. Topljivost receptora u oba otapala, potrebni za određivanje pripadnih standardnih Gibbsovih energija transfera makrocikla te procjenu termodinamičkih funkcija transfera nastalih kompleksa poznati su iz literature.<sup>16</sup>

### 4.3. Termodinamički veličine otapanja spoja **L** u metanolu i acetonitrilu

Entalpije transfera liganda **L** iz acetonitrila u metanol određene su iz vrijednosti entalpija otapanja receptora u dvama otapalima. Otapanje liganda u acetonitrilu pri 25 °C istraženo je kalorimetrijski (slika 16). Iz ovisnosti zabilježene toplinske snage o vremenu može se zaključiti da je proces endoterman. Pripadna vrijednost entalpije otapanja određena kao srednja vrijednost rezultata triju eksperimenata prikazana je u tablici 2. Kako je vidljivo otapanje je poprilično entalpijski nepovoljno, odnosno u potpunosti entropijski kontrolirano.



**Slika 16.** Kalorimetrijsko određivanje entalpije otapanja spoja **L** u acetonitrilu pri 25,0 °C; ( $V = 16$  mL).



**Slika 17.** Kalorimetrijsko određivanje entalpije otapanja spoja **L** u metanolu pri 25,0 °C; ( $V = 16$  mL).

Zbog manje topljivosti u metanolu i sporog procesa otapanja, entalpiju otapanja spoja **L** u ovom otapalu nije bilo moguće odrediti kalorimetrijski (slika 17) stoga su podatci za entalpiju otapanja spoja **L** preuzeti iz rada Požara i suradnika, gdje je entalpija otapanja određena iz temperaturne ovisnosti topljivosti pomoću van't Hoffove jednadžbe (tablica 3).<sup>16</sup> Valja napomenuti da je u radu Požara i suradnika navedena ovisnost korištena i za određivanje entalpije otapanja receptora u u acetonitrilu. Dobivena  $\Delta_{\text{sol}}H^{\ominus}$  u MeCN bila je iznosom slična vrijednosti određenoj u ovom radu. Iz topljivosti liganda pri 25 °C određene su standardne Gibbsove energije otapanja receptora **L** u metanolu i acetonitrilu koje su također navedene u tablici 3. Prikupljeni termodinamički parametri otapanja u oba medija ne razlikuju se značajno. Otapanje je nešto entalpijski i entropijski nepovoljnije u metanolu, međutim, Gibbsova energija transfera liganda iz acetonitrila u metanol  $\Delta_{\text{t}}G^{\ominus} = \Delta_{\text{sol}}G^{\ominus}(\text{MeOH}) - \Delta_{\text{sol}}G^{\ominus}(\text{MeCN})$  iznosi svega 4,5 kJ mol<sup>-1</sup>. Sa stanovišta solvatacije liganda metanol je nešto pogodniji reakcijski medij od acetonitrila.

**Tablica 2.** Određivanje entalpije otapanja spoja **L** u acetonitrilu pri 25 °C.

$m(\text{L}) / \text{mg}$	$\frac{\Delta_{\text{sol}}H^{\ominus}}{\text{kJ mol}^{-1}}$
7,60	14,73
15,38	16,86
14,56	15,72
	$15,8 \pm 0,6$

**Tablica 3.** Termodinamički parametri otapanja spoja **L** u acetonitrilu i metanolu pri 25 °C.

Otapalo	$\frac{10^4 s(L)}{\text{mol L}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{sol}}G^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{sol}}H^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{sol}}S^\ominus}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$
MeCN	27,3 <sup>a</sup>	14,6 <sup>a</sup>	12,4 <sup>a</sup> 15,8	-7,5 <sup>a</sup> 4,0
MeOH	4,46 <sup>a</sup>	19,1 <sup>a</sup>	16,5 <sup>a</sup>	-8,7 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Preuzeto iz reference 16.

## 4.4 Utjecaj otapala na termodinamičke parametre kompleksiranja zemnoalkalijskih kationa sa spojem L

Za pojašnjenje utjecaja otapala na termodinamiku kompleksiranja zemnoalkalijskih kationa sa spojem **L** potrebno je razmotriti standardne termodinamičke funkcije transfera liganda, slobodnih kationa i nastalih produkata iz jednog otapalo u drugo. Budući da je stabilnost produkata u metanolu iznimno niska ( $\log K < 1 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ ), interpretacija je utjecaja otapala na istraživane procese nužno semikvantitativna.

Kako je navedeno u prethodnom poglavlju, Gibbsova energija transfera liganda iz acetonitrila u metanol iznosi  $4,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Sa stanovišta solvatacije liganda metanol je pogodniji reakcijski medij, međutim stabilizacija kompleksa u alkoholu zbog manje povoljne solvatacije receptora nije znatna. Uzimajući u obzir samo navedeni doprinos razlikama u standardnim Gibbsovim energijama kompleksiranja konstante stabilnosti u metanolu trebala bi biti za otprilike red veličine veća, što nije slučaj. Upravo suprotno, kompleksiranje u acetonitrilu iznimno je povoljno dok je stabilnost kompleksa u metanolu vrlo niska.

Gibbsove energije transfera magnezijeva i barijeva kationa iz acetonitrila u metanol iznose: ( $\Delta_t G^\circ (\text{Mg}^{2+}(\text{MeCN} \rightarrow \text{MeOH})) = -42 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta_t G^\circ (\text{Ba}^{2+}(\text{MeCN} \rightarrow \text{MeOH})) = -40 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).<sup>46</sup> Podatci za preostale zemnoalkalijske katione nisu pronađeni, međutim sudeći prema podacima za  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Ba}^{2+}$ , može se očekivati izrazito egzergon transfer svih kationa iz MeOH u MeCN. Bitno povoljnija solvatacija slobodnih kationa u metanolu znatno favorizira acetonitril kao otapalo. Dotično, zbog razlika u solvataciji magnezijeva i barijeva kationa u ispitanim otapalima konstante stabilnosti pripadnih kompleksa u acetonitrilu trebale bi biti veće za gotovo sedam redova veličine u oba slučaja. Razlike u stabilnosti kompleksa  $\text{MgL}^{2+}$  i  $\text{BaL}^{2+}$  vjerojatno nisu tolike, što ukazuje na povoljniju solvataciju kompleksa u metanolu u usporedbi s acetonitrilom.

## 4.5 Usporedba kompleksacijskog afiniteta spoja **L** za alkalijske i zemnoalkalijske katione u istraživanim otapalima

U tablici 4 prikazani su rezultati termodinamičkih istraživanja kompleksacijskog afiniteta spoja **L** prema alkalijskim kationima u acetonitrilu i metanolu.

**Tablica 4.** Termodinamički parametri kompleksiranja alkalijskih kationa sa spojem **L** u acetonitrilu i metanolu pri 25 °C.<sup>16</sup>

otapalo	Kation	$\log K^\ominus$ (ML <sup>+</sup> )	$\frac{\Delta_r G^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r H^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r S^\ominus}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$
MeCN	Li <sup>+</sup>	7,19 <sup>b</sup>	-41,0	-37,6	11,6
	Na <sup>+</sup>	9,31 <sup>b</sup>	-53,1	-66,7	-45,6
	K <sup>+</sup>	5,02 <sup>b</sup>	-28,7	-43,0	-48,2
	Rb <sup>+</sup>	2,27 <sup>b</sup>	-12,9	-27,8	-53
	Cs <sup>+</sup>	a	a	a	a
MeOH	Na <sup>+</sup>	5,36 <sup>c</sup> 5,56 <sup>b</sup>	-30,6 -31,73	-45,8	-48
	K <sup>+</sup>	3,11 <sup>c</sup> 3,33 <sup>b</sup>	-17,7 -19,01	-24,3	-18

<sup>a</sup>receptor vrlo slabo veže katione, <sup>b</sup>određeno kalorimetrijski, <sup>c</sup>određeno spektrofotometrijski

Receptor znatno bolje veže zemnoalkalijske katione od alkalijskih kationa usporedivog radiusa s iznimkom para Li<sup>+</sup> / Mg<sup>2+</sup>, kada je stabilniji kompleks s alkalijskim kationom. Veća stabilnost kompleksa LiL<sup>+</sup> u usporedbi s MgL<sup>2+</sup> posljedica je izrazito povoljne solvatacije dvovalentnog kationa koja moguće dovodi do samo djelomične desolvatacije Mg<sup>2+</sup> prilikom vezanja na kaliksaren. Naime, vezanje Li<sup>+</sup> je egzotermno, a Mg<sup>2+</sup> endotermno dok su u svim ostalim slučajevima entalpije kompleksiranja zemnoalkalijskih kationa znatno povoljnije od entalpija kompleksiranja alkalijskih kationa sličnog radijusa. To se može protumačiti jačim



interakcijama dvovalentnih kationa s donorskim atomima receptora. Valja primjetiti da su standardne reakcijske entropije kompleksiranja svih zemnoalkalijskih kationa pozitivne i znatno doprinose stabilnosti kompleksa. Suprotno, standardne reakcijske entropije za vezanje svih alkalijskih kationa negativne su ili bliske nuli, osim za litij čiji je kompleks znatno entropijski stabiliziran u acetonitrilu.

Za razliku od acetonitrila, receptor **L** bitno bolje veže alkalijske katione od zemnoalkalijskih u metanolu. To je posljedica znatno povoljnije solvatacija dvovalentnih u odnosu na jednovalentne katione.

Na kraju valja iskanuti da je solvatacija kompleksa alkalijskih kationa značajno termodinamički povoljnija u acetonitrilu, dok je solvatacija nekih nastalih produkata ( $\text{MgL}^{2+}$  i  $\text{BaL}^{2+}$ ) povoljnija u metanolu.

## § 5. ZAKLJUČAK

Ovim radom istražena je termodinamika reakcija kompleksiranja zemnoalkalijskih kationa s ketonskim derivatom kaliks[4]arena u acetonitrilu i metanolu. Afinitet istraživanih receptora prema zemnoalkalijskim kationima u acetonitrilu smanjuje se u nizu:  $\text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ . Opaženo vezanje u metanolu je vrlo slabo te stoga konstante stabilnosti nastalih kompleksa nije bilo moguće odrediti.

Kompleksiranje svih kationa u acetonitrilu izuzev magnezijeva je egzotermno. Nastanak relativno stabilnog produkta s magnezijem može se protumačiti otpuštanjem molekula acetonitrila koje sudjeluju u solvataciji kationa, koje je zbog visoke gustoće naboja  $\text{Mg}^{2+}$  iznimno entropijski povoljno. Standardne reakcijske entropije kompleksiranja svih ostalih zemnoalkalijskih kationa također su pozitivne i znatno doprinose stabilnosti kompleksa. Na stabilnost kompleksa uvelike utječe solvatacija slobodnih kationa i kompleksa. Metanol je sa stanovišta solvatacije receptora nešto povoljniji reakcijski medij međutim pripadni je utjecaj na izrazite razlike u stabilnosti kompleksa u MeOH i MeCN vrlo malen. Svi su kationi bitno bolje solvatirani u metanolu što izrazito favorizira acetonitril kao otapalo. Solvatacija kompleksa najvjerojatnije je povoljnija u metanolu. Naime, procjenjene razlike u stabilnosti kompleksa u istraživanim otapalima manje su od onih koje bi se mogle očekivati uzevši u obzir solvataciju slobodnih iona ( $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Ba}^{2+}$ , podatci za ostale katione nisu pronađeni) u spomenutim medijima.

Usporedbom kompleksacijskog afiniteta istraživanih spoja prema alkalijskim i zemnoalkalijskim kationima u acetonitrilu proizlazi da receptor znatno bolje veže zemnoalkalijske katione od alkalijskih kationa usporedivog radijusa s iznimkom u slučaju para  $\text{Li}^+ / \text{Mg}^{2+}$ . To se može pojasniti izrazito snažnim interakcijama  $\text{Mg}^{2+}$  sa otapalom. Kompleksiranje  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  i  $\text{Ba}^{2+}$  entalpijski je i entropijski znatno povoljnije u usporedbi s entalpijama kompleksiranja alkalijskih kationa sličnog radijusa. Spoj **L**, dakle, ostvaruje jače interakcije s dvovalentnim kationima čija je desolvatacija također entropijski povoljnija od desolvatacije alkalijskih kationa. Suprotno, metanol je bitno bolji kompleksacijski medij za alkalijske katione. To se može pojasniti znatno povoljnijom solvatacijom kationa druge skupine elemenata.

## § 6. LITERATURNI IZVORI

- <sup>1</sup> C. D. Gutsche, *Calixarenes: An Introduction*, 2<sup>nd</sup> edition, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2008.
- <sup>2</sup> D. T. Schühle, J. A. Peters, J. Schatz, *Coord. Chem. Rev.* **255** (2011) 2727–2745.
- <sup>3</sup> B. S. Craeven, D. F. Donlon, J. Mcginley, *Coord. Chem. Rev.* **253** (2009) 893–962.
- <sup>4</sup> A. Ikeda, S. Shinkai, *Chem. Rev.* **97** (1997) 1713–1734.
- <sup>5</sup> V. Böhmer, Calixarenes, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 713–745.
- <sup>6</sup> A. Arduini, A. Pochini, A. Rizzi, A. R. Sicuri, F. Ugozzoli, R. Ungaro, *Tetrahedron* **48** (1992) 905–912.
- <sup>7</sup> A. T. Yordanov, O. M. Falana, H. F. Koch, D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.* **36** (1997) 6468–6471.
- <sup>8</sup> F. Sansone, E. Chierici, A. Casnati, R. Ungaro, *Org. Biomol. Chem.* **1** (2003) 1802–1809.
- <sup>9</sup> S. P. Bew, R. A. Brimage, N. L'Hermit, S. V. Sharma, *Org. Lett.* **9** (2007) 3713–3716.
- <sup>10</sup> N. Cindro, J. Požar, D. Barišić, N. Bregović, K. Pičuljan, R. Tomaš, L. Frkanec, V. Tomišić, *Org. Biomol. Chem.* **16** (2018) 904–912
- <sup>11</sup> R. Ludwig, N. T. K. Dzung, *Sensors*, **2** (2002) 397–416.
- <sup>12</sup> W. Sliwa, T. Girek, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **66** (2010) 15–41.
- <sup>13</sup> C. D. Gutsche, *"Calixarenes" Monographs in Supramolecular Chemistry*, Royal Society of Chemistry, Unicus Graphics Ltd, West Sussex, 1992, str. 4-26, 74-80, 86–106.
- <sup>14</sup> G. Horvat, V. Stilinović, T. Hrenar, B. Kaitner, L. Frkanec, V. Tomišić, *Inorg. Chem.* **51** (2012) 6264–6278.
- <sup>15</sup> G. Horvat, V. Stilinović, B. Kaitner, L. Frkanec, V. Tomišić, *Inorg. Chem.* **52** (2013) 12702–12712.
- <sup>16</sup> J. Požar, I. Nikšić-Franjić, M. Cvetnić, K. Leko, N. Cindro, K. Pičuljan, I. Borilović, L. Frkanec, V. Tomišić, *J. Phys. Chem B* **121** (2017) 8539–8550.
- <sup>17</sup> S. Shinkai, K. Araki, T. Tsubaki, T. Arimura, O. Manabe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1** (1987) 2297–2299.

- <sup>18</sup> A. Arduini, A. Pochini, A. Rizzi, A. R. Sicuri, F. Ugozzoli, R. Ungaro, *Tetrahedron* **48** (1992) 905–912.
- <sup>19</sup> F. Arnaud-Neu, S. Barbosa, F. Berny, A. Casnati, N. Muzet, A. Pinalli, R. Ungaro, M. J. Schwing-Weill, G. Wipff, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1999), 1727–1738.
- <sup>20</sup> A. F. Danil de Namor, T. T. Matsufuji-Yasuda, K. Zegarra-Fernandez, O. A. Webb, A. El Gamouz, *Croat. Chem. Acta* **86** (2013) 1–19.
- <sup>21</sup> I. Sviben, N. Galić, V. Tomišić, L. Frkanec, *New J. Chem.* **39** (2015) 6099–6107.
- <sup>22</sup> K. Leko, N. Bregović, M. Cvetnić, N. Cindro, M. Tranfić Bakić, J. Požar, V. Tomišić, *Croat. Chem. Acta*, **90** (2017) 307–314.
- <sup>23</sup> D.-S. Guo, K. Wang, Y. Liu, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **62** (2008) 1–21.
- <sup>24</sup> V. Francisco, A. Piñeiro, W. M. Nau, L. García-Río, *Chem. Eur. J.* **19** (2013) 17809–17820.
- <sup>25</sup> M. Cvetnić, J. Meštrović, *Sinteza glukoznog derivata kaliks[4]arena i njegovo kompleksiranje alkalijskih kationa*, Rektorova nagrada, akad. god. 2017./2018.
- <sup>26</sup> G. Horvat, *Kem. Ind.* **64** (2015) 633–644.
- <sup>27</sup> G. Y. S. Chan, M. G. B. Drew, M. J. Hudson, P. B. Iveson, J. O. Liljenzin, M. Skalberg, L. Spjuth, C. Madic, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 649–660.
- <sup>28</sup> A. F. Danil de Namor, R. M. Cleverley, M. L. Zapata-Ormachea, *Chem. Rev.* **98** (1998), 2495–2525.
- <sup>29</sup> F. Arnaud-Neu, E. M. Collins, M. Deasy, G. Ferguson, S. J. Harris, B. Kaitner, A. J. Lough, M. A. McKervey, E. Marques, B. L. Ruhl, M. J. Schwing-Weill, E. M. Seward, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8681–8691.
- <sup>30</sup> J. Požar, T. Preočanin, L. Frkanec, V. Tomišić, *J. Solution Chem.* **39** (2010) 835–848.
- <sup>31</sup> P. Marcos, S. Felix, J. R. Ascenso, M. A. P. Segurado, B. Mellah, R. Abidi, V. Hubscher-Bruder, F. Arnaud-Neu, *Supramol. Chem.* **18** (2006), 147–159.
- <sup>32</sup> J. Viher, *Usporedba kompleksacijskih afiniteta davju novih amidnih derivata kaliks[4]arena prema alkalijskim i zemnoalkalijskim kationima*, Diplomski rad, Prirodoslovno–matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2004.
- <sup>33</sup> A. Usenik, *Termodinamika kompleksiranja kationa zemnoalkalijskih metala s fluorescentnim derivatom kaliks[4]arena*, Diplomski rad, Prirodoslovno–matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2019.

- <sup>34</sup> J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, 2. izd, John Wiley & Sons Ltd, Chichester (UK), 2009, str. 1–45, 197–207, 592–597, 708–710.
- <sup>35</sup> Z. Asfari, V. Böhmer, J. Harrowfield, and J. Vicens, *Calixarenes 2001*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001.
- <sup>36</sup> J. Konczyk, A. Nowik-Zajac, C. A. Kozłowski, *Sep. Sci. Technol.* **51** (2016) 2394–2410.
- <sup>37</sup> D. M. Homden, C. Redshaw, *Chem. Rev.* **108** (2008) 5086–5130.
- <sup>38</sup> R. Hilfiker, F. Blatter, M. von Raumer, u R. Hilfiker (ur.), *Polymorphism: in the Pharmaceutical Industry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006, str. 1–2.
- <sup>39</sup> O. Yoshihiro, M. Kazuhiko, S. Tyo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64** (1991) 576–582.
- <sup>40</sup> N. Bregović, N. Cindro, L. Frkanec, V. Tomišić, *Supramol. Chem.* **28** (2016).
- <sup>41</sup> A. J. McConnell, P.D. Beer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** (2012), 2–12.
- <sup>42</sup> S. K. Kim, J. L. Sessler, *Chem. Soc. Rev.* **39** (2008) 3784–3809
- <sup>43</sup> K. A. Connors, *Binding Constants*, Wiley & Sons, New York, 1987, str. 3–212.
- <sup>44</sup> J. Požar, *Termodinamika ionske solvatacije*, rukopis
- <sup>45</sup> *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97. izd, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2017.
- <sup>46</sup> Y. Marcus, *Ion properties*, Marcel Dekker, New York, 1997.

## §7. METODIČKI DIO

### 7.1. Uvod

Cilj kemije kao nastavnog predmeta je razvijati logičko promišljanje i zaključivanje. Jedno od sredstava kojim se kemija koristi u njegovu ostvarivanju je pokus. Pokusom učenici razvijaju vještine njegova izvođenja koje uključuju rukovanje kemijskim posuđem i kemikalijama, ali i razvijanje odgovornog odnosa prema istima. Tijekom pokusa učenici opažaju, a na temelju opaženog i prethodnog znanja koje imaju donose zaključke i razvijaju nova znanja. Uvriježena je spoznaja da se najlakše pamti i razumije ono što je stečeno na temelju vlastitog iskustva. Zemnoalkalijski metali i njihovi spojevi su pogodan izbor tvari pri obradi temeljnih pojmova o fizikalnim i kemijskim svojstvima tvari na makroskopskoj i čestičnoj razini zbog primjene njihovih spojeva u svakodnevnom životu, a time učenicima „već bliskih kemikalija“.

Cilj predloženog metodičkog dijela ovog diplomskog rada je potaknuti nastavnike na nastavu utemeljenu na pokusu. Takva nastava učenicima omogućava stjecanje novih znanja na temelju prethodnih, a tijekom toga procesa učenici promišljaju i donose zaključke. Vrlo često se pogrešno shvaća uloga pokusa u nastavi. Audio i vizualna privlačnost pokusa bez razumijevanja procesa koji pokus predstavlja nije poželjna. Stoga su u sklopu ovog rada osmišljena dva nastavna sata koja se temelje na pokusima i prethodnom znanju učenika. Radni listići učenike vode kroz pokuse, ali i potiču usvajanje novih znanja. Predložene su i nastavne pripreme za pojedini nastavni sat.

## 7.2. Kemija kao nastavni predmet

Poučavanje kemije započinje u sedmom razredu osnovne škole, a nastavlja se tijekom srednjoškolskog obrazovanja. Postoje dva programa poučavanja kemije u srednjoj školi. To su programi A i B s time da je program A namijenjen učenju kemije tijekom sve četiri godine srednje škole, a program B tijekom dvije godine srednje škole. Godišnja satnica nastavnog predmeta Kemija iznosi 70 sati.

### 7.2.1. Plan i program za kemiju iz 1995.<sup>1</sup>

Prema Planu i programu iz 1995. kemija je u osnovnoj školi namijenjena svim učenicima osnovne škole, ne samo budućim kemičarima budući da je usmjerena na primjenu u svakodnevnom životu.<sup>1</sup> Cilj nastave kemije u osnovnoj školi je potaknuti učenike na znanstveni način razmišljanja te poučiti učenike osnovne kemijske pojmove koji bi im svakodnevno bili korisni. Zadaća nastavnog programa je omogućiti učenicima razumijevanje i povezivanje prirodnih pojava, ali i razviti sposobnosti potrebne za nastavak obrazovanja.<sup>1</sup> Sadržaji su složeni na način da poučavanje jednostavnijih sadržaja prethodi poučavanju složenijih sadržaja.<sup>1</sup> Za svaki pojedini razred u kojem se poučava kemija počevši od sedmoga razreda osnovne škole predstavljene su teme unutar kojih su naglašeni ključni pojmovi te obrazovna postignuća kojima bi svaki učenik trebao ovladati nakon obrazovne teme. Također, za svaki razred dane su i izborne teme koje nastavnici mogu uklopiti u nastavu.

### 7.2.2. Kurikulum za nastavni predmet Kemija za osnovne škole i gimnazije u Republici Hrvatskoj.<sup>2</sup>

Kurikulum za nastavni predmet Kemija za osnovne škole i gimnazije donešen je 2019. godine čime su se Nastavni planovi i programi za osnovnu i srednju školu stavili izvan snage.<sup>2</sup> Od školske godine 2019./2020. kurikulum je stupio na snagu za učenike 7. razreda osnovne škole te učenike 1. razreda gimnazije. Od školske godine 2020./2021. stupio je na snagu za učenike 8. razreda osnovne škole te učenike 2. i 3. razreda gimnazije, a za učenike 4. razreda gimnazije stupit će na snagu od školske godine 2021./2022.<sup>2</sup> Kemija kao znanost koja proučava tvari izrazito je važan dio nastavnog procesa budući da je svijet koji nas okružuje sastavljen od tvari. Svrha kemije je poučiti učenike prirodnoznanstvenom načinu promišljanja i povezivanja znanja. Učenje činjenica koje rezultira reprodukcijском razinom znanja nije svrsishodno budući da je razumijevanje i povezivanje svrha pristupa učenju i poučavanju kemije. U skladu sa svrhom

kemije kao temeljne prirodne znanosti, ovaj kurikulum donosi temeljne koncepte, a to su *Tvari*, *Promjene i procesi*, *Energija* i *Prirodnoznanstveni pristup*.<sup>2</sup> Koncepti: *Tvari*, *Promjene i procesi* i *Energija* proizašli su iz makrokoncepta prirodoslovnog područja te im je zadaća objediniti sve važne kemijske teme.<sup>2</sup> Svrha *Prirodnoznanstvenog pristupa* je razvijanje eksperimentalnih i matematičkih vještina čime se razvija prirodoslovna pismenost čija je razina kod hrvatskih učenika niska što pokazuju istraživanja PISA-e. Koncept *Tvari* podrazumijeva razumijevanje građe tvari od čestične razine, odnosno atoma i molekula, do složenijih razina poput makromolekula i kristala.<sup>2</sup> Ova znanja učenicima su korisna ne samo u kemiji i ostalim prirodnim znanostima već i u stvarnom životu budući da građa tvari određuje svojstva, a iz svojstava direktno proizlaze funkcije. Budući da je sve oko nas podložno promjenama koje su uvjetovane kako kratkotrajnim tako i dugotrajnim procesima svrha koncepta *Promjene i procesi* je poučiti učenike razumijevanju kemijskih i fizikalnih procesa te povezivanju istih.<sup>2</sup> Iako će se u nastavi kemije ovaj koncept tumačiti pomoću kemijskih pojmova poput kemijskih promjena, reaktanata i produkata, razumijevanje i povezivanje njihovih značenja potrebno je ne samo u kemiji nego i u ostalim prirodnim znanostima, a posebice u biologiji i industriji. Razvoj industrijske proizvodnje i tehnologije ne bi bio moguć bez energije pa tako koncept *Energija* poučava temeljne spoznaje o izmjeni energije između sustava i okoline, ali i naglašava da tijekom svih kemijskih procesa dolazi do prelaska energije iz jednog oblika u drugi.<sup>2</sup> Sa stajališta 21. stoljeća svjedoči se da je civilizacija mnogo napredovala posljednjih stotinjaka godina. Napredak civilizacije doveo je do porasta broja stanovnika, ali i poboljšanja kvalitete života. Kemija je kao prirodna znanost uvelike doprinijela svemu tome pa bi poučavanje kemije trebalo biti u skladu s tom spoznajom.<sup>3</sup> Učenicima je važno razviti prirodoslovnu pismenost što podrazumijeva nastavu temeljenu na istraživačkom učenju.<sup>3</sup> Vrlo često se zaboravlja da istraživačko učenje slijedi etape znanstvenog istraživanja pa bi poučavanje trebalo biti usmjereno na razumijevanje metoda znanstvenog istraživanja te analizu podataka dobivenih istim.<sup>3</sup> Važno je naglasiti da *Prirodnoznanstveni pristup* obuhvaća i znanja ostalih triju koncepata te se samo na taj način postiže skladna cjelina.<sup>2</sup>

Kako bi nastavnici lakše usvojili služenje dokumentom novog kurikuluma, dat će se kratak vodič kroz dokument. Kako bi se tablica odgojno-obrazovnih ishoda pravilno čitala važno je znati osnovne kurikulumске postavke.<sup>2</sup> Prema konceptima koji se obrađuju tijekom učenja i poučavanja navedeni su ciljani odgojno-obrazovni ishodi, što je bitna razlika u usporedbi sa starim Planom i programom gdje su bili navedeni samo sadržaji po nastavnim temama.<sup>2</sup> Tablice



su složene na način da unutar svakog koncepta postoje tri kolone, prva je najmjenjena odgojno-obrazovnim ishodima, druga njihovoj razradi, a treća kolona navodi odgojno-obrazovni ishod na razini ostvarenosti za ocjenu „dobar“ na kraju razreda.<sup>2</sup> Također tablice daju sadržaje čijom obradom bi se ishodi mogli ostvariti kao i određene preporuke za ostvarivanje istih. Važno je za istaknuti da je nastavnicima dana sloboda prilikom odabira načina za obradu sadržaja pa se uz pokus preporučuje i uporaba drugih izvora znanja poput znanstvenih časopisa ili znanstvenih radova.

Dokument kurikuluma donosi i povezanost kemije s drugim nastavnim predmetima i međupredmetnim temama. Ističe se da kemija primjenjuje matematička znanja i vještine kao i fizikalne principe, a sama pomaže pri usvajanju bioloških i geoznanosti.<sup>2</sup> Učenjem kemije ostvaruju se očekivanja svih međupredmetnih tema, a posebice se ističu međupredmetne teme *Učiti kako učiti, Održivi razvoj, Uporaba informacijske i komunikacijske tehnologije, Zdravlje te Osobni i socijalni razvoj.*<sup>2</sup>

Kao jedan od najvažnijih dijelova procesa učenja i poučavanja ističe se *Vrednovanje*. Nastavnicima je dana sloboda prilikom izbora metoda vrednovanja, ali nameće se da cjelokupna ocjena ne proizlazi samo iz vrednovanja naučenoga već i iz vrednovanja za učenje i vrednovanja kao učenje.<sup>2</sup>

### 7.2.3. Pokus kao temelj nastave otkrivanjem

Strategija učenja koja od učenika zahtjeva vlastitu aktivnost naziva se učenje otkrivanjem.<sup>4</sup> Da bi se uspješno provodila praksa učenja otkrivanjem potrebno je iskustvo, a iskustvo se stječe samostalnim radom. Metode u strategiji učenja otkrivanjem su istraživanje, simulacija i projekt. Istraživanje u nastavi učenicima uvelike koristi jer se od učenika zahtijeva angažiranost tijekom cijelog nastavnog procesa. Prilikom istraživanja učenici opažaju, prikupljaju podatke i zaključuju te na takav način usvajaju nove pojmove. Pokus u nastavi od učenika zahtijeva sve navedeno. Vrlo često se od nastavnika može čuti kako nedostatak kemijskog pribora, kemikalija ili neprikladna školska infrastruktura onemogućuju organizaciju nastave na željen način, međutim ne mora uvijek biti tako. Dobar nastavnik uz dobra temeljna znanja jedan pokus može uporabiti za tumačenje više kemijskih sadržaja, ne nužno samo jednoga. Za izvođenje mnogih pokusa dovoljna je samo epruveta ili pokoja plastična bočica s kapalicom što je vrlo lako nabaviti, ali naravno, u skladu s time potrebno je redizajnirati 'standardni' pokus. Sav taj proces od nastavnika zahtijeva dodatno uloženi trud i vrijeme, ali rezultira dinamičnom nastavom koja

učenika čini aktivnim sudionikom procesa. Upravo je učenik kao aktivni sudionik procesa jedan od ključnih elemenata učenja i poučavanja kemije, a pokus doprinosi razvijanju mnogih vještina (motoričkih, opažajnih, socijalnih u skupnom radu).<sup>5</sup> Radni listić koji prati pokus morao bi sadržavati dva elementa, a to su elementi opažanja i zadataka kojim se propituju stara znanja te zadataka koji navode na usvajanje novih znanja. Stoga je potrebno vrlo detaljno planirati radni listić kako bi učenicima služio kao pomoć u učenju. Nastavnik bi učenicima trebao biti suradnik tijekom nastave kako bi ih dodatnim pitanjima vodio kroz proces zaključivanja i usvajanja novih znanja. Važno je znati da ovakva nastava od nastavnika zahtijeva dodatan angažman, ali takvom nastavom se učenike potiče na razmišljanje i povezivanje pojmova u konceptualne cjeline što je svrha svih prirodoslovnih predmeta pa tako i kemije.

### 7.3. Kemija zemnoalkalijskih metala

Zemnoalkalijski metali su kemijski elementi druge skupine periodnog sustava elemenata.

**Tablica 1.** Zajednička svojstva zemnoalkalijskih metala<sup>6</sup>

	BERILIJ	MAGNEZIJ	KALCIJ	STRONCIJ	BARIJ
SIMBOL KEMIJSKOG ELEMENTA	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
OBLIK U PRIRODI	U SPOJEVIMA				
BROJ VALENTNIH ELEKTRONA	2				

Zajedničko svim zemnoalkalijskim metalima, a to su berilij, magnezij, kalcij, stroncij, barij i radij koji je radioaktivan, je da u zadnjoj elektronskoj ljusci imaju dva valentna elektrona. U prirodi se pojavljuju u spojevima, a u elemenatarnom stanju se uvelike razlikuju.

Energija koju je potrebno uložiti za odvajanje jednog elektrona atomu u plinovitom stanju naziva se prva energija ionizacije, a energija koju je potrebno uložiti za odvajanje još jednog elektrona jednostruko nabijenom kationu naziva se druga energija ionizacije pri čemu nastaje dvostruko nabijeni kation  $M^{2+}$ . Zemnoalkalijski metali imaju prvu i drugu energiju ionizacije budući da tvore katione oblika  $M^{2+}$  pa je njihova ukupna energija ionizacije veća od ukupne energije ionizacije alkalijskih metala i stoga su zemnoalkalijski metali manje kemijski reaktivni nego alkalijski metali.<sup>7</sup> Međutim, kemijska reaktivnost se povećava unutar skupine od berilija prema bariju smanjenjem energije ionizacije. Porastom atomskog broja dolazi do povećanja polumjera atoma. Vrijedi izdvojiti polumjer atoma berilija koji je posebno mali u usporedbi s atomima ostatka skupine. Kako bi postigli elektronsku konfiguraciju atoma najbližeg plemenitog plina, atomi zemnoalkalijskih metala u spojevima predaju dva elektrona atomima drugih elemenata.

Ukoliko bi se usporedilo tališta alkalijskih i zemnoalkalijskih metala došlo bi se do zaključka da zemnoalkalijski metali imaju više vrijednosti tališta budući da u stvaranju kemijske veze sudjeluju dva elektrona, a u slučaju alkalijskih metala samo jedan elektron.<sup>8</sup>

### 7.3.1. Pregled zemnoalkalijskih metala

U spojevima dolaze u oksidacijskom stanju +2, ali budući da se unutar skupine uvelike razlikuju potrebno je razmotriti svaki metal posebno.

#### Berilij i Magnezij

Pregled zemnoalkalijskih metala započinje „crnom ovcom“ skupine, a to je berilij. Berilij ima znatno više talište i vrelište u odnosu na ostale članove skupine te je po svojim kemijskim svojstvima daleko sličniji aluminiju nego drugim zemnoalkalijskim metalima.<sup>9</sup> Spojevi berilija su kovalentni, a ne ionski kao u slučaju drugih pripadnika ove skupine.<sup>8</sup> Objašnjenje za ovakva svojstva berilija valja potražiti u malom atomskom i ionskom polumjeru koji utječu na energiju ionizacije i jakost veze u berilijevim spojevima.<sup>10</sup> Magnezij kao vrlo važan biogeni element predmet je proučavanja ne samo kemije već i biologije i farmacije.<sup>11</sup> Svojstva magnezija i magnezijeva kationa od velike su važnosti za živi svijet i stoga ne čudi činjenica da se znanstvenici dugi niz godina bave svojstvima ovog metala. Elementarni magnezij je siv, sjajan metal koji na zraku brzo potamni budući da površinski sloj lako oksidira. Gorenjem elementarnog magnezija nastaje magnezijev oksid koji u reakciji s vodom daje magnezijev hidroksid.<sup>12</sup> S hladnom vodom reagira vrlo sporo, međutim navedena reakcija ubrzava se zagrijavanjem.<sup>12</sup>

#### Kalcij

Kalcij kao još jedan važan biogeni element je po svojim kemijskim i fizikalnim svojstvima sličan stronciju i bariju.<sup>13</sup> Jedan je od boljih vodiča struje. Kemijska reaktivnost kalcija je velika, a u spojevima je dvovalentan.<sup>12</sup> Od najpoznatijih spojeva izdvajaju se kalcijev oksid poznat kao živo vapno koje svoju primjenu pronalazi u poljoprivredi budući da je regulator pH-vrijednosti tla. Reakcijom kalcijevog oksida i vode nastaje kalcijev hidroksid poznat kao gašeno vapno. Tijekom stoljeća gašeno vapno se upotrebljavalo kao građevinski materijal te za dezinfekciju.

#### Stroncij i Barij

Elementarni stroncij nema veliku praktičnu primjenu, a budući da mu je cijena izrazito visoka malo se koristi. U spojevima ima oksidacijski broj +2<sup>12</sup>, a od spojeva izdvaja se stroncijev hidroksid koji se koristi pri rafinaciji šećera. Kao i primjena elementarnog stroncija, tako je i primjena elementarnog barija mala, a koristi se kao dodatak metalima prilikom čega se povećava čvrstoća željenog materijala. Svi barijevi spojevi topljivi u vodi su otrovni i potreban je oprez prilikom rada.

### 7.3.2. Zemnoalkalijski metali – stari Nastavni plan i program

Prema Nastavnom planu i programu poučavanje o Zemnoalkalijskim metalima bilo je predviđeno za osmi razred osnovne škole pod temom *Metala*.<sup>1</sup> Obrazovna postignuća odnose se na pisanje jednadžbi kemijskih reakcija nastajanja oksida zemnoalkalijskih metala s naglaskom na žarenje karbonata i gorenje metala na zraku. Predviđeni su i pokusi te jednadžbe kemijskih reakcija zemnoalkalijskih metala i vode kao i pokusi vezanja žbuke.<sup>14</sup> Jedno od važnijih postignuća koja bi se ostvarila učenjem o ovim metalima je i razlikovanje hidroksida i lužina.

Poučavanje o zemnoalkalijskim metalima bilo je predviđeno i za treći razred srednje škole pod nastavnom cjelinom *Metali*.<sup>1</sup> Predviđeno je da učenici usvoje svojstva zemnoalkalijskih metala te njihovih oksida, kao i spojeve kalcija od kojih se izdvajaju kalcijev hidrogenkarbonat i kalcijev karbonat.

**Tablica 2.** Pregled nastavnih jedinica i obrazovnih ishoda potrebnih za obradu nastavne jedinice *Zemnoalkalijski metali* u osnovnim i srednjim školama prema Nastavnom planu i programu za kemiju.<sup>1</sup>

<b>NASTAVNE JEDINICE</b>	<b>RAZRED OŠ / osnovna škola SŠ / srednja škola</b>	<b>OBRAZOVNI ISHODI POTREBNI ZA OBRADU ZEMNOALKALIJSKIH METALA</b>
<b>VRSTE TVARI</b>	7. OŠ	<ul style="list-style-type: none"> <li>na temelju pokusa shvatiti razliku između elementarnih tvari i kemijskih spojeva</li> </ul>
<b>ATOMI I KEMIJSKI ELEMENTI</b>	7. OŠ	<ul style="list-style-type: none"> <li>steći osnovne predodžbe o građi atoma</li> <li>znati da se pojam kemijski element odnosi na vrstu atoma</li> <li>poznavati imena i simbole kemijskih elemenata</li> <li>upotrijebiti imena kemijskih simbola u raspravi ili samostalnom iznošenju</li> <li>uvidjeti da su na lijevoj strani i u sredini PSE metali</li> </ul>
<b>VODIK</b>	7. OŠ	<ul style="list-style-type: none"> <li>poznavati fizikalna i kemijska svojstva plina praskavca</li> </ul>
<b>RELATIVNA ATOMSKA MASA</b>	7. OŠ	<ul style="list-style-type: none"> <li>primijeniti pojam relativna atomska masa u atomskom svijetu</li> <li>poznavati oznaku za relativnu atomsku masu</li> <li>znati očitati relativnu atomsku masu iz PSE</li> </ul>
<b>IONI I IONSKE STRUKTURE</b>	7. OŠ	<ul style="list-style-type: none"> <li>shematski prikazati i objasniti nastajanje iona iz atoma</li> <li>razlikovati atome od iona</li> </ul>
<b>POVEZIVANJE ATOMA I MOLEKULA</b>	7. OŠ	<ul style="list-style-type: none"> <li>razlikovati molekule elementarnih tvari od molekula kemijskih spojeva</li> </ul>
<b>VALENCIJE I KEMIJSKE FORMULE</b>	7. OŠ	<ul style="list-style-type: none"> <li>na temelju tablice PSE odrediti valencije atoma 2.</li> </ul>

		skupine elemenata u ionskim spojevima
<b>RELATIVNA MOLEKULSKA MASA</b>	7. OŠ	<ul style="list-style-type: none"><li>• poznavati oznaku relativne molekulske mase</li><li>• izračunati relativnu molekulsku masu</li></ul>
<b>KEMIJSKE REAKCIJE I OČUVANJE MASE</b>	7.OŠ	<ul style="list-style-type: none"><li>• pokusima dokazati i razumjeti da kemijskim reakcijama iz elementarnih tvari nastaju nove tvari</li><li>• razlikovati reaktante i produkte</li><li>• jednadžbama kemijske reakcije opisati jednostavne promjene</li></ul>
<b>TVARI I NJIHOVE PROMJENE</b>	1. SŠ	<ul style="list-style-type: none"><li>• podijeliti tvari na čiste tvari i na smjese</li></ul>
<b>PERIODNI SUSTAV ELEMENATA</b>	1. SŠ	<ul style="list-style-type: none"><li>• objasniti periodičnost svojstava atoma kemijskih elemenata (polumjer atoma, energija ionizacije, afinitet prema elektronu, elektronegativnost)</li></ul>

### 7.3.3. Zemnoalkalijski metali – Kurikulum za nastavni predmet Kemija za osnovne škole i gimnazije<sup>2</sup>

Budući da se novim kurikulumom iz 2019. propisuju odgojno-obrazovni ishodi koje je potrebno ostvariti na kraju određenih obrazovnih razdoblja nigdje se ne spominje nastavna jedinica zemnoalkalijski metali kao takva, već se spominju odgojno-obrazovni ishodi koje je potrebno ostvariti, a dio su poučavanja o zemnoalkalijskim metalima.

Kako bi se tablice 3-6 lakše čitale, slijede kratke upute pojedinih oznaka: na primjer KEM OŠ A.7.1 → KEM – nastavni predmet Kemija; OŠ – osnovna škola, SŠ – srednja škola; A – odnosi se na koncept, u ovom slučaju je to koncept *Tvari*, B – koncept *Promjene i procesi*, C – koncept *Energija*, D – koncept *Prirodnoznanstveni pristup*; 7 – sedmi razred osnovne škole; posljednji broj u oznaci odgojno – obrazovnog ishoda odnosi se na broj pojedinog ishoda unutar određenog koncepta.

**Tablica 3.** Odgojno – obrazovni ishodi koji se ostvaruju poučavanjem o zemnoalkalijskim metalima u 7. razredu osnovne škole<sup>2</sup>

Odgojno – obrazovni ishod	Razrada ishoda
<b>KEM OŠ A.7.1. Istražuje svojstva i vrstu tvari.</b>	Razvrstava čiste tvari na elementarne tvari i kemijske spojeve na primjeru zemnoalkalijskih metala.
<b>KEM OŠ A.7.2. Primjenjuje kemijsko nazivlje i simboliku za opisivanje sastava tvari.</b>	Navodi definicije atoma, kemijskoga elementa, izotopa i elementarne tvari.
	Opisuje strukturu periodnoga sustava elemenata.
	Piše simbole kemijskih elemenata 2. skupine.
	Određuje valencije atoma 2. skupine na temelju položaja elementa u periodnome sustavu elemenata.
<b>KEM OŠ B.7.1. Analizira fizikalne i kemijske promjene.</b>	Određuje reaktante i produkte kemijske reakcije.
	Piše jednadžbe sinteze i analize binarnih spojeva zemnoalkalijskih metala.
<b>KEM OŠ D.7.1. Povezuje rezultate i zaključke istraživanja s konceptualnim spoznajama.</b>	Izvodi pokuse povezane sa zemnoalkalijskim metalima.



**Tablica 4.** Odgojno – obrazovni ishodi koji se ostvaruju poučavanjem o zemnoalkalijskim metalima u 8. razredu osnovne škole<sup>2</sup>

Odgojno – obrazovni ishod	Razrada ishoda
<p><b>KEM OŠ A.8.1.</b>  <b>Primjenjuje kemijsko nazivlje i simboliku za opisivanje sastava tvari.</b></p>	<p>Razlikuje molekule elementarne tvari i kemijskoga spoja te ione (katione, anione) na primjeru zemnoalkalijskih metala.</p>
	<p>Određuje valencije atoma na temelju položaja kemijskoga elementa u periodnome sustavu elemenata.</p>
	<p>Prikazuje kemijskim formulama elementarne tvari i kemijske spojeve.</p>
<p><b>KEM OŠ A.8.2. Povezuje građu tvari s njihovim svojstvima.</b></p>	<p>Opisuje građu iona, molekula elementarnih tvari i kemijskih spojeva.</p>
<p><b>KEM OŠ B.8.1. Primjenjuje kemijsko nazivlje i simboliku za opisivanje promjena.</b></p>	<p>Jednadžbama kemijske reakcije prikazuje kemijske promjene. Označava agregacijska stanja tvari u jednadžbama kemijskih reakcija.</p>
	<p>Koristi se kemijskim nazivljem i simbolikom za objašnjavanje promjena na makroskopskoj i čestičnoj razini.</p>
	<p>Izvodi pokuse povezane sa zemnoalkalijskim metalima.</p>
<p><b>KEM OŠ D.8.1. Povezuje rezultate i zaključke istraživanja s konceptualnim spoznajama.</b></p>	

**Tablica 5.** Odgojno – obrazovni ishodi koji se ostvaruju poučavanjem o zemnoalkalijskim metalima u 1. razredu gimnazije<sup>2</sup>

Odgojno – obrazovni ishod	Razrada ishoda
<b>KEM SŠ A.1.1. Analizira svojstva, sastav i vrstu tvari.</b>	Opisuje svojstva agregacijskih stanja tvari.
	Uspoređuje tvari po sastavu, vrsti i svojstvima.
	Uspoređuje tvari na temelju periodičnosti kemijskih svojstava. Uspoređuje polumjere atoma, relativni koeficijent elektronegativnosti, afinitet prema elektronu, energiju ionizacije atoma.
<b>KEM SŠ A.1.2. Primjenjuje kemijsko nazivlje i simboliku za opisivanje sastava tvari.</b>	Prikazuje Lewisovom simbolikom atome, molekule i ione.
	Imenuje i kemijskim formulama prikazuje anorganske spojeve.
<b>KEM SŠ A.1.3. Povezuje građu tvari s njihovim svojstvima.</b>	Objašnjava građu atoma, iona, molekula elementarnih tvari i kemijskih spojeva.
	Objašnjava prostorni raspored čestica u elementarnim tvarima, kemijskim spojevima i kristalima.
<b>KEM SŠ B.1.1. Objasnjava vrste i svojstva kemijskih veza.</b>	Razlikuje vrste kemijskih veza na temelju razlike u relativnome koeficijentu elektronegativnosti kemijskih elemenata.
	Prepoznaje vrstu međučestičnih privlačnih sila.
<b>KEM SŠ D.1.1. Povezuje rezultate pokusa s konceptualnim spoznajama.</b>	Izvodi zaključke na temelju rezultata pokusa.

**Tablica 6.** Odgojno – obrazovni ishodi koji se ostvaruju poučavanjem o zemnoalkalijskim metalima u 2. razredu gimnazije<sup>2</sup>

<b>Odgojno – obrazovni ishod</b>	<b>Razrada ishoda</b>
<b>KEM SŠ A.2.1. Analizira svojstva, sastav i vrstu tvari.</b>	Uspoređuje svojstva metala i nemetala, oksida metala i nemetala.
	Uspoređuje otopine po sastavu i svojstvima.
<b>KEM SŠ A.2.2. Primjenjuje kemijsko nazivlje i simboliku za opisivanje sastava tvari.</b>	Prikazuje čestičnu građu oksida.
<b>KEM SŠ A.2.3. Kritički razmatra upotrebu tvari i njihov utjecaj na okoliš.</b>	Kritički razmatra upotrebu kiselina, baza, oksida, soli te njihov utjecaj na okoliš.
<b>KEM SŠ B.2.2. Analizira kemijske promjene anorganskih i organskih tvari.</b>	Objašnjava kemijske promjene oksida metala i nemetala, baza, kiselina, soli.
	Piše jednadžbe navedenih kemijskih reakcija uočavajući periodičnost kemijskih svojstava elementarnih tvari i spojeva.
<b>KEM SŠ D.2.1. Povezuje rezultate pokusa s konceptualnim spoznajama.</b>	Izvodi pokuse u okviru koncepata: Tvari, Promjene i procesi, Energija.

### Priprema za nastavni sat iz kemije

(prema Planu i programu iz 1995.)<sup>1</sup>

*Razred: 3. gimnazije*

*Učiteljica / nastavnica kemije: Slavica Petrović*

*Nastavna cjelina: Metali*

*Nastavna jedinica: Zemnoalkalijski metali*

Predznanja i vještine potrebne za obradu nastavnog sadržaja:

- poznavati osnove građe, svojstava i značenja pojma atom
- obrazložiti kemijska i fizikalna svojstva tvari
- opisati svojstva vodika
- poznavati i definirati pojam pH – vrijednost
- odrediti značajne kemijske vrste u vodenim otopinama uporabom indikatora
- jednadžbom kemijske reakcije opisati karakteristične reakcije
- razlikovati hidrokside i lužine
- razlikovati reducens i oksidans
- služiti se tablicom standardin redukcijskih elektrodnih potencijala (Voltin niz)

<b>Postignuća iz Plana i programa<sup>1</sup></b>	<b>Razrada ishoda / Razina ishoda</b>	<b>Zadatci za provjeru usvojenosti ishoda</b>
Povezuje svojstva tvari s vrstom kemijske veze i međučestičnim djelovanjima.	Objašnjava više talište i tvrdoću zemnoalkalijskih metala u odnosu na alkalijske metale. / R3	Zašto zemnoalkalijskih metali u odnosu na alkalijske imaju više talište i tvrđi su? Objasni svoj odgovor.
Analizira svojstva, sastav i vrstu tvari.	Uspoređuje svojstva metala. / R2	Usporedi energiju ionizacije atoma alkalijskih i atoma zemnoalkalijskih metala.
Povezuje rezultate pokusa s konceptualnim spoznajama.	Objašnjava reakcije anorganskih i organskih tvari na temelju izvedenih pokusa. / R2	Što dokazuje purpurno obojenje otopine nakon dodatka indikatora u Petrijevu zdjelicu nakon reakcije kalcija i vode?
Primjenjuje kemijsko nazivlje i simboliku za opisivanje sastava tvari.	Jednadžbom kemijske reakcije prikazuje promjene i procese unutar koncepta. / R2	Jednadžbom kemijske reakcije opiši reakciju kalcija i vode. Navedi kemijske nazive produkata reakcije.
Analizira svojstva, sastav i vrstu tvari.	Objašnjava kemijsku reaktivnost atoma zemnoalkalijskih metala. / R3	Objasni kemijsku reaktivnost atoma zemnoalkalijskih metala.

Prema Bloom-ovoj taksonomiji: R1 – dosjećanje; R2 – razumijevanje; R3 – primjena

*Cilj nastavnog sata:* Učenici će moći imenovati zemnoalkalijske metale, objasniti svojstva zemnoalkalijskih metala, opisati jednadžbom kemijske reakcije karakteristične reakcije zemnoalkalijskih metala i vode.

#### OPIS NASTAVNOG SATA

<b>ETAPE NASTAVNOG SATA / VREMENSKO TRAJANJE (min)</b>	<b>AKTIVNOSTI UČITELJA I UČENIKA</b>	<b>SOCIOLOŠKI OBLIK RADA</b>
<b>Uvod / 15</b>	U uvodnom dijelu sata učenici se pomoću periodnog sustava elementata i ranije naučenih svojstava atoma prisjećaju svojstava zemnoalkalijskih metala rješavajući pitanja 1-7 u radnom listiću.	Frontalni rad Individulni rad
<b>Središnji dio / 45</b>	Učenici izvode pokuse 1 i 2 te na temelju opažanja pokusa odgovaraju na pitanja 8 – 23 u radnom listiću.	Frontalni rad Individulni rad
<b>Završni dio / 30</b>	Na temelju opažanja i diskusije učenici izvode zaključke pri čemu se analiziraju učenički rezultati.	Frontalni rad Individulni rad

**Radni list*****PRISJETIMO SE SVI  
KAKO BI UČENJE POJEDNOSTAVILI***

**PITANJE 1** Navedi periodična svojstva atoma nekog kemijskog elementa čiji se trend promjene vrijednosti može iščitati iz periodnog sustava elemenata?

---

Polumjer atoma, energija ionizacije, afinitet prema elektronu i elektonegativnost.

**PITANJE 2** Definiraj energiju ionizacije.

---

Energija ionizacije je energija koju je potrebno dovesti atomu u plinovitom stanju kako bi mu se uklonio jedan elektron.

**PITANJE 3** Navedi kako se energija ionizacije mijenja u drugoj skupini elemenata.

---

Energija ionizacije se smanjuje odozgo prema dolje, to jest, od berilija prema radiju.

**PITANJE 4** Zašto atomi zemnoalkalijskih metala tvore katione oblika  $M^{2+}$ ?

---

Atomi zemnoalkalijskih metala tvore katione oblika  $M^{2+}$ , odnosno u kemijskim reakcijama otpuštaju dva elektrona kako bi postigli elektronsku konfiguraciju atoma najbližeg plemenitog plina.

**PITANJE 5** Usporedi radijus atoma i radijus iona metala druge skupine.

---

Radijus atoma metala druge skupine veći je od radijusa iona metala druge skupine.

**PITANJE 6** Usporedi energiju ionizacije atoma metala prve i druge skupine. Objasni svoj odgovor.

---

Atomi metala druge skupine imaju manji radijus atoma/iona od susjeda iz prve skupine, a time i veću ukupnu energiju ionizacije zbog jačeg utjecaja jezgre na valentne elektrone.

**PITANJE 7** Pretpostavi kemijsku reaktivnost atoma zemnoalkalijskih metala u odnosu na atome alkalijskih metala. Objasni svoj odgovor.

---

Kemijska reaktivnost atoma zemnoalkalijskih metala je manja u odnose na atome alkalijskih metala budući da im je ukupna energija ionizacije veća od ukupne energije ionizacije atoma alkalijskih metala.

### ***POKUS 1 NATJECANJE ILI KEMIJA? PRVI DIO!***

**Pribor:** satno staklo, dvije epruvete, brusni papir, plamenik

**Kemikalije:** destilirana voda, otopina fenolftaleina, uzorak **tvori A** (magnezijeva vrpca)

**KORAK 1** Na satnom staklu nalazi se uzorak **tvori A**. Zabilježi opažanja.

---

Uzorak **tvori A** je siv, tanak i mekan.

**KORAK 2** Brusnim papirom očisti uzorak **tvori A** i ubaci ga u epruvetu E1 u kojoj se nalazi destilirana voda. Drugi uzorak **tvori A** bez čišćenja brusnim papirom ubaci u epruvetu E2 u kojoj se nalazi destilirana voda. Zabilježi opažanja.

---

Nakon određenog vremena na uzorku **tvori A** koji je očišćen brusnim papirom oslobađaju se mali mjehurići koji nastaju vrlo sporo. Na uzorku **tvori A** koji nije očišćen brusnim papirom nema vidljive promjene.

**KORAK 3** Epruvetu E1 u kojoj se nalazi uzorak **tvori A** zagrij do vrenja. Zabilježi opažanja.

---

Zagrijavanjem sadržaja epruvete do vrenja nastaje puno više mjehurića u odnosu na Korak 2.

**KORAK 4** U epruvetu E1 ulij 3 kapi otopine fenolftaleina. Zabilježi opažanja.

---

Nakon dokapavanja otopine fenolftaleina sadržaj epruvete E1 se oboji purpurno.

### ***POKUS 2 NATJECANJE ILI KEMIJA? DRUGI DIO!***

**Pribor:** satno staklo, Petrijeva zdjelica, pinceta, šibice

**Kemikalije:** destilirana voda, otopina fenolftaleina, granula **tvori B** veličine zrna graška (granula kalcija veličine zrna graška)

**KORAK 1** Na satnom staklu nalazi se granula **tvori B**. Zabilježi opažanja.

---

Tvar **B** je srebrnasto siva, mekana.

**PITANJE 8** Tvar **B** je zemnoalkalijski metal, važan biogeni element, a njegovi spojevi nalaze se i u kostima i zubima. Nedostatak spojeva **tvori B** u organizmu uzrokuje osteoporozu. Na temelju navedenog opisa imenuj elementarnu tvar **B**.

---

Elementarna tvar **B** je kalcij.

**KORAK 2** Petrijevu zdjelicu napuni destiliranom vodom do polovice volumena. Granulu **tvori B** pincetom ubaci u Petrijevu zdjelicu. Nakon 10-15 sekundi zapaljenu šibicu prinesi tik do uzorka metala. **Zabilježi opažanja.**

Tvar B reagira s vodom pri čemu se voda zamuti, a dolazi do oslobađanja mjehurića plina. Prinošenjem zapaljene šibice mjehurićima plina čuje se slabi prasak.

**KORAK 3** Otopini u Petrijevoj zdjelici dokapaj tri kapi otopine fenolftaleina. **Zabilježi opažanja.**

Nakon dokapavanja otopine fenolftaleina otopina je purpurna.

**PITANJE 9** Što dokazuje Korak 3?

Promjena boje dokazuje da je otopina lužnata.

**PITANJE 10** Koji plin nastaje reakcijom **tvori B** i vode, a dokazan je u Koraku 2?

Prasak dokazuje nastanak vodika.

**PITANJE 11** Elementarna tvar A je iz iste skupine PSE kao i elementarna tvar B. Pretpostavi nalazi li se elementarna tvar A iznad ili ispod elementarne tvori B u skupini. Na temelju provedenih pokusa objasni svoj odgovor.

Elementarna tvar A nalazi se iznad elementarne tvori B u skupini te ima veću energiju ionizacije, a samim time je i manje reaktivna što je i dokazano pokusom, tvar A značajnije je reagirala tek s vrućom vodom.

**PITANJE 12** Opiši topljivost produkta nastalog u reakciji vode i **tvori B** ne uzimajući u obzir topljivost plinovitog produkta.

Topljivost produkta tvori B i vode je slaba.

**PITANJE 13** Na temelju provedenih pokusa i opažene kemijske reaktivnosti elementarnih tvori A i B imenuj elementarnu **tvar A** ako je poznato da je relativna atomska masa **tvori A** 24,31.

Elementarna tvar A je magnezij.

**NATJECANJE ILI KEMIJA? VAŠ KONAČAN ODGOVOR JE...**

**PITANJE 14** Reakcijom zemnoalkalijskih metala i vode nastaju spojevi opće formule  $M(OH)_2$  uz oslobađanje plinovitog produkta dokazanoga u Koraku 2 Pokusa 2. Napiši kemijsku formulu i kemijski naziv produkta navedene opće formule koji nastaje tijekom Pokusa 1 i Pokusa 2.

Reakcijom tvori A i vode nastaje magnezijev hidroksid čija je kemijska formula  $Mg(OH)_2$ . Reakcijom tvori B i vode nastaje kalcijev hidroksid čija je kemijska formula  $Ca(OH)_2$ .



**PITANJE 15** Na temelju usporedbe reaktivnosti zemnoalkalijskih metala unutar skupine objasni opažanja Pokusa 1 i Pokusa 2.

Reaktivnost zemnoalkalijskih metala se povećava 'odozgo prema dolje' odnosno porastom rednog broja unutar skupine. Atom kalcija je reaktivniji u odnosu na atom magnezija budući da ima nižu energiju ionizacije. Atom magnezija koji ima višu energiju ionizacije u odnosu na atom kalcija treba više energije kako bi stupio u kemijsku reakciju.

**PITANJE 16** Zašto je epruvetu u Pokusu 1 potrebno zagrijati?

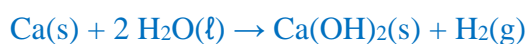
Reakcija je vrlo spora pa porastom temperature raste broj čestica koje imaju dostatnu energiju za kemijsku promjenu.

**PITANJE 17 (a)** Jednadžbom kemijske reakcije opiši promjenu koja se zbila u epruveti tijekom Pokusa 1 i odredi oksidacijsko i redukcijsko sredstvo u navedenoj promjeni.



Magnezijevi atomi su redukcijsko, a molekule vode oksidacijsko sredstvo.

**b)** Jednadžbom kemijske reakcije opiši promjenu koja se zbila u Petrijevoj zdjelici tijekom Pokusa 2 i odredi oksidacijsko i redukcijsko sredstvo u navedenoj promjeni.



Kalcijevi atomi su redukcijsko, a molekule vode oksidacijsko sredstvo.

**PITANJE 18** Pomoću tablice standardnih redukcijskih potencijala i opažanja tijekom Pokusa 1 i 2 diskutiraj oksidacijsko-redukcijska svojstva metala druge skupine i usporedi vrijednost standardnih redukcijskih potencijala navedena dva metala.

Standardni potencijali redoks sustava u vodenim otopinama odgovarajućih iona pri 25 °C.<sup>15</sup>

Sustav	Elektrodna reakcija	$E^\circ / \text{V}$
$\text{Ca}^{2+}   \text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2,87
$\text{Mg}^{2+}   \text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2,37

Budući da magnezij ima pozitivniji standardni potencijal, manje je reaktivan u odnosu na kalcij koji ima negativniji standardni redukcijski potencijal te je stoga reakcija kalcija i vode brža u odnosu na reakciju magnezija i vode.

**PITANJE 19** Navedi kemijsku formulu i naziv kemijski značajnih vrsta prisutnih u vodenoj otopini koja se nalazi u epruveti nakon reakcije **tvori A** i vode.

---

$\text{H}_2\text{O}$  – molekule vode,  $\text{Mg}^{2+}$  – magnezijevi ioni,  $\text{OH}^-$  – hidroksidni ioni

**PITANJE 20** Navedi kemijsku formulu i kemijski naziv kemijski značajnih vrsta prisutnih u vodenoj otopini koja se nalazi u Petrijevoj zdjelici nakon reakcije **tvori B** i vode.

---

$\text{H}_2\text{O}$  – molekule vode,  $\text{Ca}^{2+}$  – kalcijevi ioni,  $\text{OH}^-$  – hidroksidni ioni

**PITANJE 21** Jednadžbom kemijske reakcije prikaži disocijaciju slabo topljivog produkta  $\text{M}(\text{OH})_2$  nastalog tijekom Pokusa 2 u Petrijevoj zdjelici.

---

$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$

**PITANJE 22** Prisutnost koje kemijske vrste u otopinama u epruveti nakon Pokusa 1 i Petrijevoj zdjelici nakon Pokusa 2 određuje pH-vrijednost?

---

Prisutnost hidroksidnih iona određuje pH-vrijednost otopine.

**PITANJE 23** Kako se nazivaju otopine hidroksida u vodi?

---

Otopine hidroksida u vodi nazivamo lužine.

### Priprema za nastavni sat iz kemije

(prema Kurikulumu za nastavni predmet Kemija za osnovne škole i gimnazije iz 2019.)<sup>2</sup>

*Razred: 2. gimnazije*

*Učiteljica / nastavnica kemije: Slavica Petrović*

*Nastavna cjelina: Metali*

*Nastavna jedinica: Zemnoalkalijski metali*

Predznanja i vještine potrebne za obradu nastavnog sadržaja:

Tablica 1. Odgojno – obrazovni ishodi ostvareni u 1. razredu gimnazije potrebni za obradu nastavnog sadržaja „Zemnoalkalijski metali“ u 2. razredu gimnazije<sup>2</sup>

Odgojno – obrazovni ishodi	Razrada ishoda
KEM SŠ A.1.1. Analizira svojstva, sastav i vrstu tvari.	Uspoređuje tvari po sastavu, vrsti i svojstvima.
	Uspoređuje tvari na temelju periodičnosti kemijskih svojstava.
	Uspoređuje polumjere atoma, relativni koeficijent elektronegativnosti, afinitet prema elektronu, energiju ionizacije atoma.
	Uspoređuje tvari po sastavu, vrsti i svojstvima.
KEM SŠ A.1.2. Primjenjuje kemijsko nazivlje i simboliku za opisivanje sastava tvari.	Prikazuje Lewisovom simbolikom atome, molekule i ione.
	Imenuje i kemijskim formulama prikazuje anorganske spojeve.
KEM SŠ A.1.3. Povezuje građu tvari s njihovim svojstvima.	Objašnjava građu atoma, iona, molekula elementarnih tvari i kemijskih spojeva.
KEM SŠ B.1.2. Analizira fizikalne i kemijske promjene.	Objašnjava fizikalne i kemijske promjene anorganskih spojeva na submikroskopskoj razini.
KEM SŠ D.1.1. Povezuje rezultate pokusa s konceptualnim spoznajama.	Izvodi zaključke na temelju rezultata pokusa.

Odgojno-obrazovni ishodi za nastavnu jedinicu:

Odgojno – obrazovni ishodi <sup>2</sup>	Razrada ishoda / Razina ishoda	Zadatci za provjeru usvojenosti ishoda
KEM SŠ A.2.1. Analizira svojstva, sastav i vrstu tvari.	Uspoređuje svojstva metala i oksida metala. / R3	Kako razlika u energijama ionizacije alkalijskih i zemnoalkalijskih metala utječe na njihovu reaktivnost? Objasni svoj odgovor.
KEM SŠ A.2.2. Primjenjuje kemijsko nazivlje i simboliku za opisivanje sastava tvari.	Prikazuje čestičnu građu baza. / R2	Što dokazuje purpurno obojenje otopine nakon dodatka indikatora u Petrijevu zdjelicu nakon reakcije kalcija i vode?
KEM SŠ B.2.2. Analizira kemijske promjene anorganskih i organskih tvari.	Piše jednadžbe navedenih kemijskih reakcija uočavajući periodičnost kemijskih svojstava elementarnih tvari i spojeva. / R2	Jednadžbom kemijske reakcije opiši reakciju kalcija i vode. Navedi kemijske nazive produkata reakcije.
KEM SŠ D.2.1. Povezuje rezultate pokusa s konceptualnim spoznajama.	Uspoređuje na temelju pokusa reaktivnost anorganskih tvari. / R2	Opiši topljivost produkta nastalog u reakciji vode i kalcija ne uzimajući u obzir topljivost plinovitog produkta.

Prema Bloom-ovoj taksonomiji: R1 – dosjećanje; R2 – razumijevanje; R3 – primjena

*Cilj nastavnog sata:* Učenici će moći imenovati zemnoalkalijske metale, objasniti svojstva zemnoalkalijskih metala, opisati jednadžbom kemijske reakcije karakteristične reakcije zemnoalkalijskih metala.

**OPIS NASTAVNOG SATA**

<b>ETAPE NASTAVNOG SATA / VREMENSKO TRAJANJE (min)</b>	<b>AKTIVNOSTI UČITELJA I UČENIKA</b>	<b>SOCIOLOŠKI OBLIK RADA</b>
<b>Uvod / 30</b>	U uvodnom dijelu sata učenici se prisjećaju svojstva zemnoalkalijskih metala izvodeći pokus Vatromet boja i rješavajući pripadna pitanja 1 – 7.	Frontalni rad Individulni rad
<b>Središnji dio / 30</b>	Učenici izvode pokuse 2 i 3 te na temelju pokusa odgovaraju na pitanja 8 – 21 u radnom listiću.	Frontalni rad Individulni rad
<b>Završni dio / 30</b>	Na temelju opažanja i diskusije učenici izvode zaključke pri čemu se analiziraju učenički rezultati.	Frontalni rad Individulni rad

**Radni list*****POKUS 1 VATROMET BOJA!***

**Pribor:** satno staklo, šibice, plamenik, željezna žica, plastične bočice

**Kemikalije:** otopina kalcijevog nitrata, otopina stroncijevog nitrata, otopina barijevog klorida

**KORAK 1** Na stolu se nalaze tri otopine: otopina kalcijevog nitrata (**bočica A**), otopina stroncijevog nitrata (**bočica B**), otopina barijevog klorida (**bočica C**). **Zabilježi opažanja.**

---

Otopine su bistre i bezbojne.

**KORAK 2** Na satno staklo kapni jednu kap otopine kalcijevog nitrata. U šuštećem plamenu plamenika užari vrh željezne žice i užarnim vrhom dotakni kapljicu otopine kalcijevog nitrata. Potom vrh željene žice stavi u šušteći plamen. Pokus ponovi s otopinama stroncijevog nitrata i barijevog klorida. Poslije svakog ispitivanja željeznu žicu jako zažari do nestanka karakteristične boje plamena prethodnog pokusa. **Zabilježi opažanja.**

**OPREZ! SVE OTOPINE BARIJEVIH KATIONA SU OTROVNE.**

---

Nakon uranjaja željezne žice u: a) otopinu stroncijevog nitrata plamen je crven, b) otopinu kalcijevog nitrata plamen je narančast, c) otopinu barijevog klorida plamen je svjetlozelen.

**PITANJE 1** Karakteristična obojenja plamena uzrokovali su ioni dvostrukog pozitivnog naboja iz svake pojedine otopine soli. Napiši opći simbol za navedene katione, njihov kemijski simbol i naziv.

---

Opći oblik tih kationa je  $M^{2+}$ .  $Ca^{2+}$  - kalcijev ion,  $Sr^{2+}$  - stroncijev ion,  $Ba^{2+}$  - barijev ion

**PITANJE 2** U kojoj skupini periodnog sustava elemenata se nalaze kemijski elementi od kojih su nastali ioni navedeni u Pitanju 1?

---

Kemijski elementi pripadaju drugoj skupini periodnog sustava elemenata.

**PITANJE 3** Što je zajedničko, a što različito u građi atoma kalcija, stroncija i barija obzirom na ukupni i valentni broj elektrona?

---

Zajednički im je broj valentih elektrona, a to su dva valentna elektrona, a razlikuju se po ukupnom broju elektrona.

**PITANJE 4** Usporedi elektronsku strukturu atoma i iona zemnoalkalijskih metala.

---

Ioni dvostruko pozitivnog naboja imaju dva elektrona manje od atoma kemijskog elementa od kojeg su nastali.

**PITANJE 5** Usporedi polumjer atoma i polumjer iona zemnoalkalijskih metala. Obrazloži odgovor.

---

Polumjer atoma elementa je veći od polumjera dvostruko pozitivno nabijenog iona zbog snažnijeg utjecaja jezgre atoma na preostale elektrone kationa.

**PITANJE 6** Usporedi energiju ionizacije atoma metala prve skupine i energiju ionizacije atoma metala druge skupine.

---

Atomi metala druge skupine imaju manji radijus atoma/iona od susjeda iz prve skupine, a time i veću ukupnu energiju ionizacije zbog jačeg utjecaja jezgre na valentne elektrone.

**PITANJE 7** Pretpostavi kemijsku reaktivnost atoma zemnoalkalijskih metala u odnosu na atome alkalijskih metala. Objasni svoj odgovor.

---

Kemijska reaktivnost atoma zemnoalkalijskih metala je manja u odnose na atome alkalijskih metala budući da im je ukupna energija ionizacije veća od ukupne energije ionizacije atoma alkalijskih metala.

## ***POKUS 2 KOJI SUSJED TREBA VIŠE POMOĆI?***

**Pribor:** dva satna stakla, Petrijeva zdjelica, pinceta, šibice, plamenik

**Kemikalije:** destilirana voda, otopina fenolftaleina, uzorak tvari A (granula kalcija veličine zrna graška), uzorak tvari B (magnezijeva vrpca)

**KORAK 1** Na satnom staklu nalazi se granula **tvori A**. Zabilježi opažanja.

---

Tvar A je srebrnasto siva.

**PITANJE 8** Tvar A je zemnoalkalijski metal, važan biogeni element, a njegovi spojevi nalaze se u kostima i zubima. Nedostatak spojeva **tvori A** u organizmu uzrokuje osteoporozi. Na temelju navedenog opisa imenuj elementarnu **tvor A**.

---

Tvar A je kalcij.

**KORAK 2** Petrijevu zdjelicu napuni destiliranom vodom do polovice volumena. Granulu **tvori A** pincetom ubaci u Petrijevu zdjelicu. Nakon 10-15 sekundi zapaljenu šibicu prinesi tik do uzorka metala. **Zabilježi opažanja.**

---

Tvar A reagira s vodom pri čemu se voda zamuti, a dolazi do oslobađanja mjehurića plina. Prinošenjem zapaljene šibice mjehurićima plina čuje se slabi prasak.

**PITANJE 9** Koji plin nastaje reakcijom **tvori A** i vode, a dokazan je u Koraku 2 Pokusa 2?

---

Prasak dokazuje nastanak vodika.

**PITANJE 10** Opiši topljivost neplinovitog produkta nastalog u reakciji vode i **tvari A**.

Topljivost neplinovitog produkta reakcije tvari A i vode je vrlo slaba.

**KORAK 3** Otopini u Petrijevoj zdjelici dokapaj tri kapi otopine fenolftaleina. **Zabilježi opažanja.**

Nakon dokapavanja otopine fenolftaleina otopina je purpurna.

**PITANJE 11** Što dokazuje Korak 3 Pokusa 2?

Promjena boje dokazuje da je otopina lužnata.

**KORAK 4** Na satnom staklu nalazi se uzorak **tvari B**. Zabilježi opažanja.

Uzorak tvari B je siv, tanak i mekan.

**KORAK 5** Brusnim papirom očisti uzorak **tvari B** i ubaci ga u epruvetu E1 u kojoj se nalazi destilirana voda. Drugi uzorak tvari B ubaci u epruvetu E2 bez čišćenje brusnim papirom. Zabilježi opažanja.

Nakon određenom vremena na uzorku tvari B koji je očišćen brusnim papirom oslobađaju se mali mjehurići koji nastaju vrlo sporo. Na uzorku tvari B koji nije očišćen brusnim papirom nema vidljive promjene.

**KORAK 6** Epruvetu E1 u kojoj se nalazi uzorak **tvari B** zagrij do vrenja. Zabilježi opažanja.

Zagrijavanjem sadržaja epruvete do vrenja nastaje puno više mjehurića u odnosu na Korak 5.

**KORAK 7** U epruvetu E1 ulij 3 kapi otopine fenolftaleina. Zabilježi opažanja.

Nakon dokapavanja otopine fenolftaleina otopina je purpurna.

**PITANJE 12** Na temelju provedenih pokusa i opažene kemijske reaktivnosti elementarnih tvari A i B imenuj elementarnu **tvar B** ako je poznato da je relativna atomska masa **tvari A** 24,31.

Elementarna tvar B je magnezij.

**PITANJE 13** Reakcijom zemnoalkalijskih metala i vode nastaju spojevi opće formule  $M(OH)_2$  uz oslobađanje plinovitog produkta opaženoga u Koraku 2 Pokusa 2. Napiši kemijsku formulu i kemijski naziv produkta opće formule  $M(OH)_2$  kemijske reakcije tvari A i vode te kemijske reakcije tvari B i vode.

Reakcijom tvari A i vode nastaje kalcijev hidroksid čija je kemijska formula  $Ca(OH)_2$ .

Reakcijom tvari B i vode nastaje magnezijev hidroksid čija je kemijska formula  $Mg(OH)_2$ .



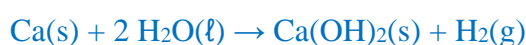
**PITANJE 14** Na temelju promjene reaktivnost zemnoalkalijskih metala unutar skupine objasni opažanja Pokusa 2.

Reaktivnost zemnoalkalijskih metala se povećava odozgo prema dolje unutar skupine. Atom kalcija je reaktivniji u odnosu na atom magnezija budući da ima nižu energiju ionizacije. Atom magnezija koji ima višu energiju ionizacije u odnosu na atom kalcija treba više energije kako bi ušao u kemijsku reakciju.

**PITANJE 15** Zašto je epruvetu u kojoj se nalazio uzorak tvari B bilo potrebno zagrijati?

Reakcija je vrlo spora pa porastom temperature raste broj čestica koje imaju dostatnu energiju za kemijsku promjenu.

**PITANJE 16 (a)** Jednadžbom kemijske reakcije opiši promjenu koja se zbila u Petrijevoj zdjelici.



**(b)** Jednadžbom kemijske reakcije opiši promjenu koja se zbila u epruveti.



**PITANJE 17** Navedi kemijsku formulu i kemijski naziv kemijski značajnih vrsta prisutnih u vodenoj otopini koja se nalazi u Petrijevoj zdjelici nakon reakcije **tvari A** i vode.

$\text{H}_2\text{O}$  – molekule vode,  $\text{Ca}^{2+}$  – kalcijevi ioni,  $\text{OH}^-$  – hidroksidni ioni

**PITANJE 18** Prisutnost koje kemijske vrste određuje pH-vrijednost u otopini u Petrijevoj zdjelici?

Prisutnost hidroksidnih iona određuje pH-vrijednost otopine.

**PITANJE 19** Kako se nazivaju otopine hidroksida u vodi?

Otopine hidroksida u vodi nazivamo lužine.

### **POKUS 3 ČUDESNE LI KEMIJE...**

**Pribor:** satno staklo, tamna boca, pinceta, šibice, plamenik

**Kemikalije:** komadić magnezijeve vrpce

### **DEMONSTRACIJSKI POKUS!**

**KORAK 1** Komadić magnezijeve vrpce se nalazi na satnom staklu. **Zbilježi opažanja.**

Komadić magnezijeve vrpce je siv, tanak i mekan.

**KORAK 2** Nastavnik / nastavnica komadić magnezijeve vrpce prihvati pincetom i prinese plamenu. Nakon što se vrpca zapali, nastavnik / nastavnica pincetom ju stavlja u tamnu bocu pri čemu učenici promatraju gorenje i bilježe opažanja.

---

Magnezijeve vrpce gori blještavom svjetlošću, a gorenjem nastaje bijela, čvrsta tvar.

**PITANJE 20** Reakcijom zemnoalkalijskih metala i kisika nastaju spojevi opće formule **MO**. Jednadžbom kemijske reakcije opiši navedenu promjenu i napiši kemijsku formulu i kemijski naziv produkta kemijske reakcije magnezija i kisika.



MgO – magnezijev oksida

**PITANJE 21** Reakcijom oksida zemnoalkalijskih metala nastaju spojevi opće formule **M(OH)<sub>2</sub>**. Jednadžbom kemijske reakcije opiši navedenu promjenu i napiši kemijsku formulu i kemijski naziv produkta kemijske reakcije magnezijevog oksida i vode.



Mg(OH)<sub>2</sub> – magnezijev hidroksid

## 7.4. Zaključak

U metodičkom dijelu ovog diplomskoga rada predložene su dvije pripreme i učenički materijali za dvosate utemeljene na pokusu, a koji su osmišljeni prema starom Planu i programu i Kurikulumu za nastavni predmet Kemija za osnovne škole i gimnazije 2019. kako bi se nastavnicima ukazalo da postoje razlike u pristupu pri poučavanju ove teme. Kroz predloženi didaktički materijal načinjene su usporedbe u slijedu predznanja i ciljanih odojno-obrazovnih ishoda te obima sadržaja.

Prijašnje poučavanje bilo je sinteza i primjena ranije stečenih temeljnih kemijskih znanja na primjeru jedne skupine kemijskih elemenata, zemnoalkalijskih metala. Prema novom kurikulumu ovaj pristup nije moguć jer elementarne tvari i spojevi iz ove skupine –kemijskih elemenata služe kao odabrani primjeri za usvajanje temeljnih kemijskih pojmova pri čemu izostaje cjelovitost koncepta jedne skupine elemenata periodnog sustava . Oba pristupa imaju prednosti i nedostatke. Predloženi nastavni dvosati od učenika zahtijevaju izvođenje pokusa, bilježenje opažanja te iznošenje zaključaka na temelju opaženoga. Za izvođenje predloženih pokusa potrebno je malo jednostavnog kemijskog pribora i kemikalija dostupnih u većini škola, Priprema nastavnika za ovakve sate izrazito je velika jer je nastavnik dužan učenike sigurno i aktivno voditi kroz cijeli proces. Nastavnik tijekom poučavanja novog sadržaja treba učenicima ponuditi vezu između makroskopske, čestične i simboličke razine poučavanog sadržaja i 'usidriti' nove pojmove u postojeće učeničke koncepcije koje su nerijetko nepotpune što dodatno usložuje pripremu za nastavni sat.

Znanja o zemnoalkalijskim metalima korisna su u svakodnevnom životu jer spojeve ove grupe kemijskih elemenata surećemo svakodnevno što treba u nastavi iskoristiti kao motivacijski element.

## 7.5. Literaturni izvori

<sup>1</sup>[http://dokumenti.ncvvo.hr/Nastavni\\_plan/gimnazije/obvezni/kemija.pdf](http://dokumenti.ncvvo.hr/Nastavni_plan/gimnazije/obvezni/kemija.pdf)

pristupljeno: 24.9.2020.

<sup>2</sup>[https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019\\_01\\_10\\_208.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_01_10_208.html) pristupljeno: 24.9.2020.

<sup>3</sup> D. Mrvoš-Sermek, M. Tašner, I. Radanović, *Učeničko razumijevanje temeljnih kemijskih koncepcija*, ed. P. Novak XXI. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Knjiga sažetaka, 317-317, Kutina: Petrokemija d.d., 2009.

<sup>4</sup> M. Sikirica, *Metodika nastave kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 2003.

<sup>5</sup> L. Bognar, M. Matijević, *Didaktika*, Školska knjiga, Zagreb, 2002.

<sup>6</sup> D. Mrvoš Sermek, M. Kovačević, D. Barić, *Kemija 7*, ALFA, Zagreb, 2014.

<sup>7</sup> M. S. Silberberg, *Chemistry, the molecular nature of matter and change* (5ed), McGraw-Hill, New York, 2009.

<sup>8</sup> B. Averill, P. Eldredge, *General chemistry: principles, patterns and application*, Prentice Hall, USA, 2011.

<sup>9</sup> M. Sikirica, B. Korpar-Čolig, *Praktikum iz opće kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 2005

<sup>10</sup> D. Nöthing Hus, M. Herak, *Opća kemija 2*, Školska Knjiga, Zagreb, 1998.

<sup>11</sup> M. Sikirica, K. Holenda, *Kemija istraživanjem 7*, Školska Knjiga, Zagreb, 2006.

<sup>12</sup> I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1995. str. 887-903

<sup>13</sup> S. Reif-Acherman, *J. Chem. Educ.* **92** (2015) 467–475.

<sup>14</sup> M. Sikirica, B. Korpar-Čolig, *Kemija s vježbama 2 za 2. razred gimnazije*, Školska knjiga, Zagreb, 2002.

<sup>15</sup> I. Planinić, N. Kallay, T. Cvitaš, *Rješavanje računskih zadataka u kemiji II. dio*, Hrvatsko kemijsko društvo, 2008

## §8. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Slavica Petrović

Datum rođenja: 18. svibnja 1996.

Mjesto rođenja: Nova Gradiška, Hrvatska

### Obrazovanje

2003. – 2011. Osnova škola Ljudevita Gaja, Nova Gradiška

2011. – 2015. Gimnazija Nova Gradiška, Nova Gradiška

2015. – Integrirani preddiplomski i diplomski studij biologije i kemije,  
Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2015. – 2019. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka (Dan i noć na PMF-u)

2016. – 2017. Smotra Sveučilišta u Zagrebu