

Koordinacijski polimeri bakrovih(II) halogenida s amidnim derivatima piridina i pirazina: kristali fleksibilnog mehaničkog odziva ; Međumolekulske interakcije - primjer dobre nastavne prakse.

Volmut, Antonia

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:888212>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-23**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijски odsjek

Antonia Volmut

**KOORDINACIJSKI POLIMERI
BAKROVIH(II) HALOGENIDA S AMIDNIM
DERIVATIMA PIRIDINA I PIRAZINA:
KRISTALI FLEKSIBILNOG MEHANIČKOG
ODZIVA**

**MEĐUMOLEKULSKE INTERAKCIJE –
PRIMJER DOBRE NASTAVNE PRAKSE**

Diplomski rad

predložen Kemijском odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistra edukacije kemije

Zagreb, 2021.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Marijane Đaković i neposrednim voditeljstvom Nikoline Penić, mag. educ. phys. et chem.

Metodički dio rada izrađen je pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Draginje Mrvoš-Sermek.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom „*Od oblika do funkcije: Fleksibilni kristalni materijali s kontroliranim mehaničkim odzivom*“

(IP-2019-04-1242).

Zahvale

Zahvaljujem se cijenjenim mentoricama izv. prof. dr. sc. Marijani Đaković i izv. prof. dr. sc. Draginji Mrvoš-Sermek te asistentici mag. educ. phys. et chem. Nikolini Penić na profesionalnom vođenju kroz rad. Hvala im na svim savjetima, smjernicama i prijedlozima koji su mi pomogli pri izradi ovog diplomskog rada.

Također, zahvaljujem se svojim roditeljima, sestrama i mužu bez kojih ovo ne bi bilo moguće.

Velika hvala i slava dragom Bogu koji me pratio kroz studentski život.

Sadržaj

SAŽETAK.....	IX
ABSTRACT	X
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED.....	2
2.1. Supramolekulska kemija.....	2
2.2. Međumolekulske interakcije.....	4
2.2.1. Vodikove veze.....	5
2.2.2. Graf-set oznake.....	7
2.3. Mehanički odziv.....	8
2.3.1. Regulirani i stohastički faktori.....	8
2.3.2. Metalno-organski kristali fleksibilnog mehaničkog odziva.....	9
2.4. Pretraga kristalografske baze podataka.....	11
2.4.1. Pretraga baze strukturnih podataka prema supramolekulskom motivu povezivanja u organskim sustavima.....	12
2.4.2. Pretraga baze strukturnih podataka prema supramolekulskom motivu povezivanja u metalno-organskim sustavima.....	13
2.4.3. Pretraga baze strukturnih podataka prema ligandima odabranim za ovo istraživanje.....	14
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	16
3.1. Materijali i metode.....	16
3.2. Priprava spojeva.....	18
3.2.1. Priprava spoja $[CuCl_2(isn)_2]_n$ (1).....	18
3.2.2. Priprava spoja $[CuBr_2(isn)_2]_n$ (2).....	18
3.2.3. Priprava spoja $[CuBr_2(nia)_2]_n$ (3).....	19
3.2.4. Priprava spoja $[CuBr_2(pza)_2]_n$ (4).....	19
3.3. Priprava monokristala.....	20
3.3.1. Priprava monokristala spoja $[CuCl_2(isn)_2]_n$ (1).....	20
3.3.2. Priprava monokristala spoja $[CuBr_2(isn)_2]_n$ (2).....	22
3.3.3. Priprava monokristala spoja $[CuBr_2(nia)_2]_n$ (3).....	24
3.3.4. Priprava monokristala spoja $[CuBr_2(pza)_2]_n$ (4).....	26
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA.....	28
4.1. Analiza kristalografskih podataka.....	28
4.1.1. Kristalna struktura spoja $[CuCl_2(isn)_2]_n$ (1).....	28
4.1.2. Kristalna struktura spoja $[CuBr_2(isn)_2]_n$ (2).....	30
4.1.3. Kristalna struktura spoja $[CuBr_2(nia)_2]_n$ (3).....	32

4.1.4. Kristalna struktura spoja $[\text{CuBr}_2(\text{pza})_2]_n$ (4).....	34
4.2. Ispitivanje odziva jediničnih kristala na primjenu vanjske mehaničke sile	36
4.2.1. Kvantifikacija savijanja priređenih spojeva	37
4.2.2. Elastičan odziv i međumolekulske interakcije spoja $[\text{CuCl}_2(\text{isn})_2]_n$ (1).....	40
4.2.3. Elastičan odziv i međumolekulske interakcije spojeva $[\text{CuBr}_2(\text{isn})_2]_n$ (2), $[\text{CuBr}_2(\text{nia})_2]_n$ (3), $[\text{CuBr}_2(\text{pza})_2]_n$ (4)	42
4.3. Difraktogrami praha bakrovih(II) koordinacijskih spojeva	48
4.4. Termička analiza.....	48
§ 5. ZAKLJUČAK	50
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	52
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	53
§ 8. PRILOZI.....	55
8.1. Kristalografske tablice.....	55
8.2. Difraktogrami polikristalnih uzoraka.....	60
8.3. Fleksibilni odziv.....	62
8.4. Termička analiza.....	64
§ 9. METODIČKI DIO.....	66
9.1. Uvod	66
9.2. Kemija kao nastavni predmet.....	67
9.3. Obrazovne strategije, metode i postupci.....	68
9.4. Pokusi u nastavi.....	68
9.5. Strategija učenja otkrivanjem	69
9.5.1. Socijalni oblici rada u nastavi kemije.....	69
9.6. Priprema za nastavnika.....	70
9.6.1. Međumolekulske interakcije.....	74
9.6.2. Kritički osvrt na udžbenike.....	78
9.6.3. Pogrešna shvaćanja	80
9.6.4. Smjernice pri poučavanju koncepta međumolekulskih interakcija	81
9.6.5. Priprema uz predloženi Radni listić.....	83
9.7. Prijedlog radnog listića za nastavnu jedinicu Međumolekulske interakcije	85
9.8. Zaključak.....	91
9.9. Literatura.....	92
§ 10. ŽIVOTOPIS	94



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

KOORDINACIJSKI POLIMERI BAKROVIH(II) HALOGENIDA S AMIDNIM DERIVATIMA PIRIDINA I PIRAZINA: KRISTALI FLEKSIBILNOG MEHANIČKOG ODZIVA

Antonia Volmut

Ovaj diplomski rad sastoji se od dvije cjeline: istraživačkog i metodičkog dijela.

U istraživačkom dijelu rada priređen je niz koordinacijskih polimera bakra(II) s piridin-3-karboksamidom (nia), piridin-4-karboksamidom (isn) i pirazinamidom (pza) te kloridnim i bromidnim anionima kao protuionima: $[\text{CuCl}_2(\text{isn})_2]_n$ (**1**), $[\text{CuBr}_2(\text{isn})_2]_n$ (**2**), $[\text{CuBr}_2(\text{nia})_2]_n$ (**3**) i $[\text{CuBr}_2(\text{pza})_2]_n$ (**4**). Spojevi su okarakterizirani metodom difrakcije rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (PXRD), termogravimetrijskom analizom (TGA) i diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC), dok su im kristalne strukture određene metodom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu (SCXRD). Mehanički odziv igličastih kristala priređenih spojeva ispitan je modificiranom metodom savijanja u tri točke. Uočeno je da se svi dobiveni kristali savijaju elastično samo po jednom paru nasuprotnih ploha koje se pružaju u smjeru izduženosti kristala. Odziv svih kristala je kvantificiran, a stupanj savitljivosti je koreliran s međumolekulskim interakcijama.

U metodičkom dijelu rada pod naslovom „*Međumolekulske interakcije-primjeri dobre nastavne prakse*“ načinjen je pregled i kritički osvrt udžbeničke i stručne literature na zadanu temu. Predložen je nastavni sat za učenja otkrivanjem u kojemu su ciljana obrazovna postignuća za uzrast učenika prvog razreda srednje škole te je detaljno razrađen radni listić za učenike i uputa za nastavnika.

(94 stranice, 57 slika, 7 tablica, 49 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski jezik)

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: supramolekulske arhitekture bakrovih(II) halogenida, amidi, fleksibilnost jediničnih kristala, međumolekulske interakcije, poučavanje kemije, učenje otkrivanjem

Mentor: izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković, izv. prof. dr. sc. Draginja Mrvoš-Sermek
Neposredni voditelj: Nikolina Penić, mag. educ. phys. et chem.

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Marijana Đaković
2. izv. prof. dr. sc. Draginja Mrvoš-Sermek
3. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić

Zamjena: prof. dr. sc. Željka Soldin

Datum diplomskog ispita: 28. rujna 2021.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

COPPER(II) HALIDE COORDINATION POLYMERS WITH THE AMIDE DERIVATIVES OF PYRIDINE AND PYRAZINE: CRYSTALS DISPLAYING FLEXIBLE MECHANICAL RESPONSES

Antonia Volmut

This Diploma thesis consists of two parts: the research part and the methodical part. In the research part, a family of coordination polymers of copper(II) with the amide derivatives of pyrazine (pza) and pyridine (pyridine-3-carboxamide, nia, and pyridine-4-carboxamide, isn), and halide anions as counter ions, $[\text{CuCl}_2(\text{isn})_2]_n$ (**1**), $[\text{CuBr}_2(\text{isn})_2]_n$ (**2**), $[\text{CuBr}_2(\text{nia})_2]_n$ (**3**) and $[\text{CuBr}_2(\text{pza})_2]_n$ (**4**), was prepared. The compounds were characterized by powder x-ray diffraction (PXRD), thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The crystal structures were determined by single crystal x-ray diffraction (SCXRD). Acicular crystals of all obtained compounds were subjected to the modified three-point bending method. It was observed that all compounds display one-directional elastic flexibility and the data were quantified. The difference in the hydrogen bonding and crystal packing were correlated.

In the methodical part of the Thesis entitled "*Intermolecular interaction – an example of good teaching practice*", critical review of textbooks and professional literature was made. It is suggested a teaching lesson of learning by discovery which aims educational achievements for students of the first grade of high school. Lesson is proposed with detailed worksheets for students and guidance for teachers.

(94 pages, 57 figures, 7 tables, 49 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: copper(II) halides, amides, supramolecular ring motif, flexible crystals, intermolecular forces, teaching chemistry, learning by discovery

Mentors: Dr. Marijana Đaković, Assoc. Prof., Dr. Draginja Mrvoš-Sermek Assoc. Prof.
Assistant mentor: Nikolina Penić, mag. educ. phys. et chem.

Reviewers:

1. Dr. Marijana Đaković, Assoc. Prof.
 2. Dr. Draginja Mrvoš-Sermek, Assoc. Prof.
 3. Dr. Iva Juranović Cindrić, Full Professor
- Substitute: Dr. Željka Soldin, Full Professor

Date of exam: 28th of September, 2021.

§ 1. UVOD

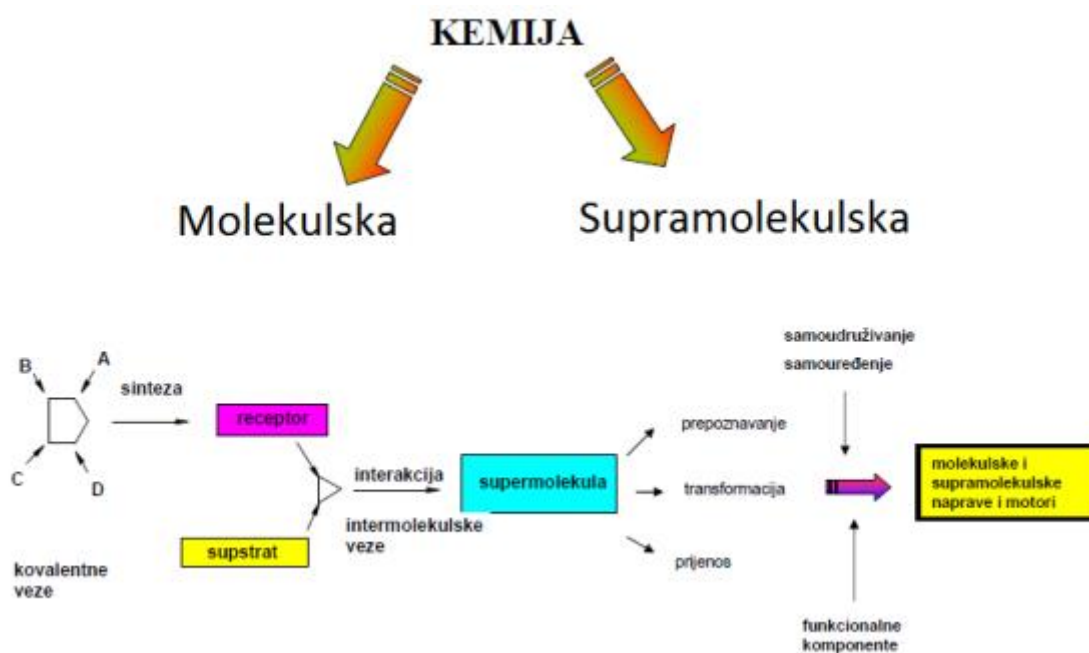
Nedavna istraživanja pokazala su da se molekularni kristali mogu prilagoditi vanjskom mehaničkom podražaju pokazujući pritom plastičan ili elastičan odziv.¹ Mogućnost fleksibilnog odziva kristala metalo-organskih spojeva na primijenjeni mehanički podražaj^{2,3} do sada je znatno manje istražena od elastične i plastične prilagodljivosti kristala organskih krutina.¹ Ustanovljeno je da se kristali metalo-organskih spojeva pod utjecajem mehaničke sile mogu elastično savijati (bez narušavanja integriteta kristala),^{2,4} ali da mogu pokazivati i plastičan odziv.³ Nadalje, ustanovljeno je da međumolekulske interakcije imaju jednu od vodećih uloga u određivanju prirode (elastičnost vs. plastičnost) mehaničkim putem potaknutog odziva kristala metalo-organskih spojeva, poglavito koordinacijskih polimera.

Vodeći se time, glavni cilj ovog istraživanja je prirediti niz novih metalo-organskih koordinacijskih polimera bakra(II) s ciljem ispitivanja fleksibilnog odziva njihovih kristala na vanjski mehanički podražaj te korelirati strukturna svojstva, poglavito nekovalentne interakcije i kristalno pakiranje sa stupnjem mehaničkog odziva. U tu svrhu priređeni su halogenidni polimerni koordinacijski spojevi bakra(II) s amidnim derivatima piridina i pirazina. Spojevi su priređeni otopinskom sintezom, a za pripremu igličastih kristala pogodnih za ispitivanje mehaničkih svojstava, koristila se tehnika tekućinske difuzije uz primjenu različitih otapala: metanola, etanola, acetona i acetonitrila, kao i njihovih koncentracija. Priređeni spojevi su okarakterizirani metodom rendgenske difrakcije u polikristalnom uzorku (PXRD), termogravimetrijskom analizom (TGA) i diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC), a kristalne strukture su im određene metodom rendgenske difrakcije u jediničnom kristalu (SCXRD). Priroda mehaničkog odziva kristala priređenih spojeva ispitana je modificiranom metodom savijanja u tri točke te je stupanj elastičnog odziva kvantificiran. Mehanički odziv kristala koreliran je sa strukturnim značajkama ispitivanog metalo-organskog sustava.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Supramolekulska kemija

Kemiju međumolekulskih interakcija Jean-Marie Lehn nazvao je supramolekulska kemija. Godine 1987. Donald J. Cram, Charles J. Pedersen i Jean-Marie Lehn dobili su Nobelovu nagradu za kemiju za njihov rad na razvoju i upotrebi molekula sa strukturno specifičnim interakcijama visoke selektivnosti. U svom govoru tijekom dodjele J. M. Lehn definirao je supramolekulsku kemiju: „*Supramolekulska kemija je kemija međumolekulskih veza, ona obuhvaća strukture i uloge entiteta (odnosno molekulskih nakupina) dobivenih udruživanjem dviju ili više kemijskih vrsta*“ (shema 1).⁵



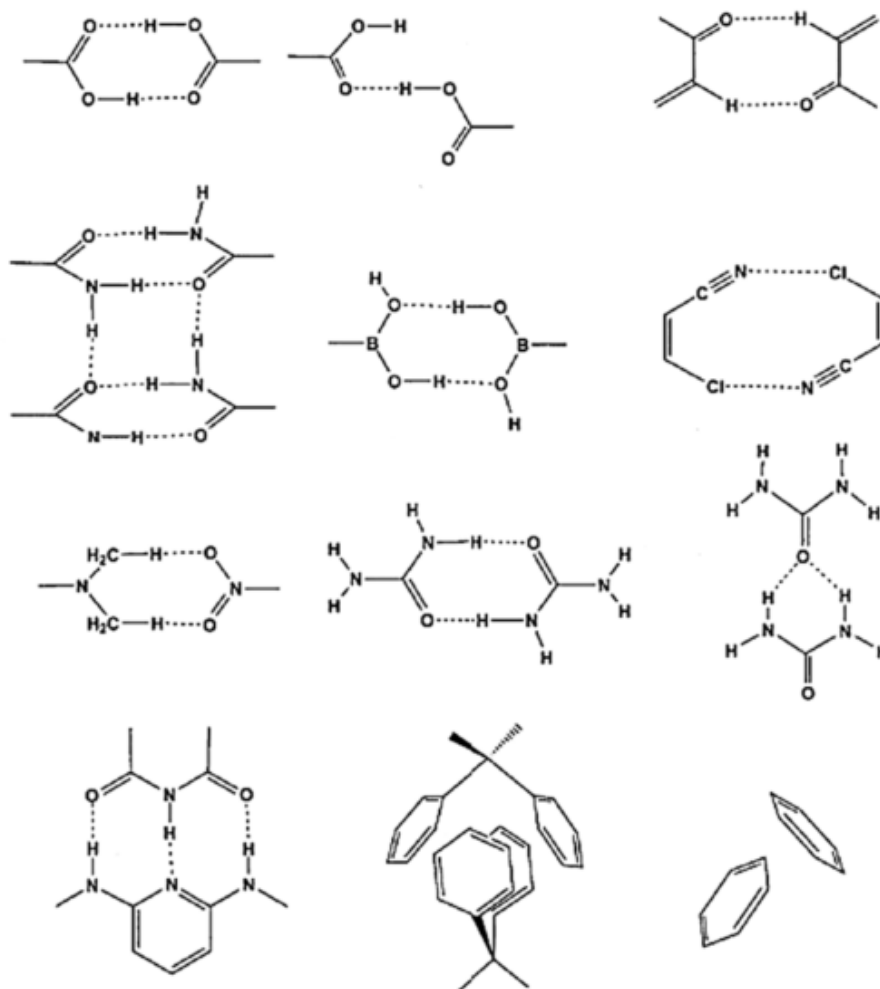
Shema 1. Prikaz koncepta supramolekulske kemije (preuzeto iz ref. 5)

Potrebno je naglasiti kako supramolekulska kemija nije isključivo produkt laboratorijskih sinteza, već postoji i u mnogim drugim biološkim sustavima. Jedan od glavnih primjera je molekula DNA, koja svoju strukturu dvostruke uzvojnice posjeduje upravo zbog unutarmolekulskih i međumolekulskih interakcija.^{6,7}

Grana supramolekulske kemije koja primjenom znanja o međumolekulskim interakcijama dizajnira i sintetizira kristalne strukture naziva se kristalno inženjerstvo, a

obuhvaća znanja i alate potrebne za izgradnju kristala željenih svojstava. Glavni cilj kristalnog inženjerstva je prirediti spoj željenih fizikalnih i kemijskih svojstava. Motivi koji obuhvaćaju fragmente molekula i međumolekulskih interakcija između njih, odnosno čine srž supramolekule su supramolekulski sintoni. Preko sintona molekule se mogu povezati u diskretne, jednodimenzijske, dvodimenzijske ili trodimenzijske strukture, te je zbog toga važna postojanost sintona u različitim supramolekulskim okruženjima.^{8,9}

Pretragom kristalografskih baza podataka može se doći do kumulativnih znanja o tome na koji su način ostvarene međumolekulske interakcije između određenih funkcionalnih skupina. Takva znanja pohranjena su u kristalografskoj bazi *Cambridge Structural Database* (CSD).¹⁰ Osnovana je 1965. godine i postala je glavni repozitorij za strukture malih organskih i metalo-organskih molekula.



Slika 1. Primjeri čestih supramolekulskih sintona (preuzeto iz ref. 8)

2.2. Međumolekulske interakcije

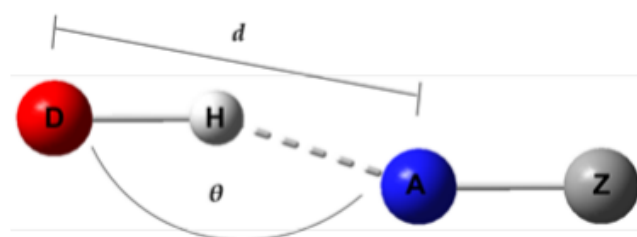
Nekovalentne interakcije imaju važnu ulogu u određivanju funkcije molekulskih kristala, a razlikuju se po jakosti, usmjerenosti i geometriji. Prema usmjerenosti međumolekulske interakcije dijele se na dvije skupine, izotropne, odnosno neusmjerene, i anizotropne, odnosno usmjerene interakcije. Izotropne interakcije su odgovorne za gusto pakiranje (C··C, C··H, i H··H interakcije), dok anizotropnim pripadaju vodikove i halogenske interakcije koje su najčešće jače od izotropnih i imaju točno određenu geometriju. Prema jakosti međumolekulske interakcije možemo podijeliti na slabe, srednje jake i jake međumolekulske interakcije. Od svih navedenih interakcija najslabije su disperzijske, a najjače su uglavnom vodikove i halogenske interakcije. Usporedba energija međumolekulskih interakcija dana je u tablici 1.

Tablica 1. Usporedba energija interakcija¹¹

Interakcija	$E/ \text{kJ mol}^{-1}$	Interakcija	$E/ \text{kJ mol}^{-1}$
ionska veza	400 – 4000	halogenska veza	5 – 150
kovalentna veza	150 – 1100	dipol-dipol	5 – 25
metalna veza	75 – 1000	don-inducirani dipol	3 – 15
ion-dipol	40 – 600	dipol-inducirani dipol	2 – 10
vodikova veza	5 – 200	disperzijske sile	0,05 – 40

2.2.1. Vodikove veze

Vodikove veze su privlačne interakcije između atoma vodika vezanog na elektronegativni atom jedne molekule s elektronegativnim atomom druge molekule. Vodikova veza označava se $D-H\cdots A-Z$, gdje $D-H$ predstavlja donorsku skupinu vodikove veze, dok $A-Z$ predstavlja akceptorsku skupinu vodikove veze (Shema 2). Akceptor (A) vodikove veze je najčešće elektronegativan atom s jednim ili više nepodijeljenih elektronskih parova. Što je donor (D) vodikove veze elektronegativniji, to je vodikova veza jača. Time se može objasniti činjenica da je vodikova veza u fluorovodiku jača nego u bromovodiku.¹¹



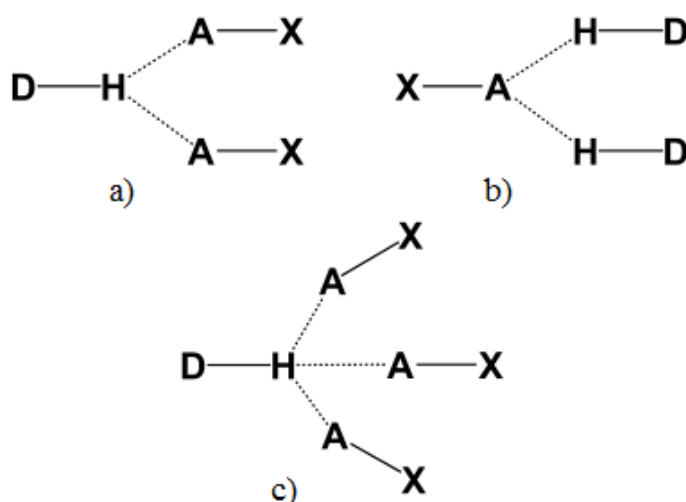
Shema 2. Shematski prikaz vodikove interakcije

Geometrija vodikove veze teži linearnosti, te što je kut interakcije bliži 180° to je vodikova interakcija jača. Zbog svoje jakosti, geometrije i usmjerenosti vodikove veze su temelj u predviđanju i ostvarivanju strukture kristalnog spoja. Jakost vodikove veze ovisi o duljini veze, kutu i elektronegativnosti atoma donora/akceptora. Prema jakosti vodikove veze možemo podijeliti na slabe, jake i vrlo jake vodikove veze (Tablica 2).^{12,13}

Tablica 2. Svojstva vodikovih veza

Vodikova veza	E / kJmol^{-1}	$d (H\cdots A) / \text{Å}$	$d (D\cdots A) / \text{Å}$	$\angle(D-H\cdots A) / ^\circ$
Slaba	10 – 50	2,2 – 3,2	3,2 – 4,0	90 – 150
Jaka	50 – 100	1,5 – 2,2	2,5 – 3,2	130 – 180
Vrlo jaka	> 100	1,2 – 1,5	2,2 – 2,5	175 – 180

Vrlo jake vodikove interakcije poput $F-H\cdots F$ djelomično su kovalentnog karaktera i linearne geometrije. Atom vodika nalazi se u središtu između atoma donora i akceptora. Kao atome akceptora i donora najčešće nalazimo elektronegativne atome kao što su atomi fluora, kisika i dušika. Jake vodikove veze kao na primjer $O-H\cdots O$ i $O-H\cdots N$ većim su dijelom elektrostatske prirode, kao što je u slučaju karboksilnih kiselina. Odstupaju od linearnosti te su blago savinute geometrije. Kod jakih vodikovih veza vodikovi atomi najčešće su vezani na atome kisika ili dušika kao što je to kod amida, aminokiselina, proteina i sličnih spojeva. Slabe vodikove veze poput $C-H\cdots O$ imaju veći raspon mogućih udaljenosti donora i akceptora te su tako podložnije odstupanjima od linearne geometrije. Donor vodikove veze je najčešće atom ugljika, dok akceptor može biti π -elektronski oblak (dvostruka veza, trostruka veza ili aromatski prsten) ili elektronegativni atom ($A = Cl, Br, S, O$). Također imaju izražen elektrostatski karakter interakcije i jače su od van der Waalsovih interakcija.^{11,12} Uzrok velikog odstupanja od linearnosti nije samo u jakosti veze već i u račvanju vodikovih interakcija. Posljedica račvanja je pristupanje više donora istom akceptoru i težnja za međusobnim povezivanjem različitog broja donora i akceptora. Tako dolazimo do složenijih bifurkiranih (dvokrakih) ili trifurkiranih (trokrakih) vodikovih veza. Takve složenije vodikove veze većinom se mogu naći u organskim strukturama gdje je često prisutno više potencijalnih atoma akceptora/donora. Na taj način, osim prema jakosti, vodikove veze se dijele i prema njihovoj geometriji (Slika 2).¹⁴

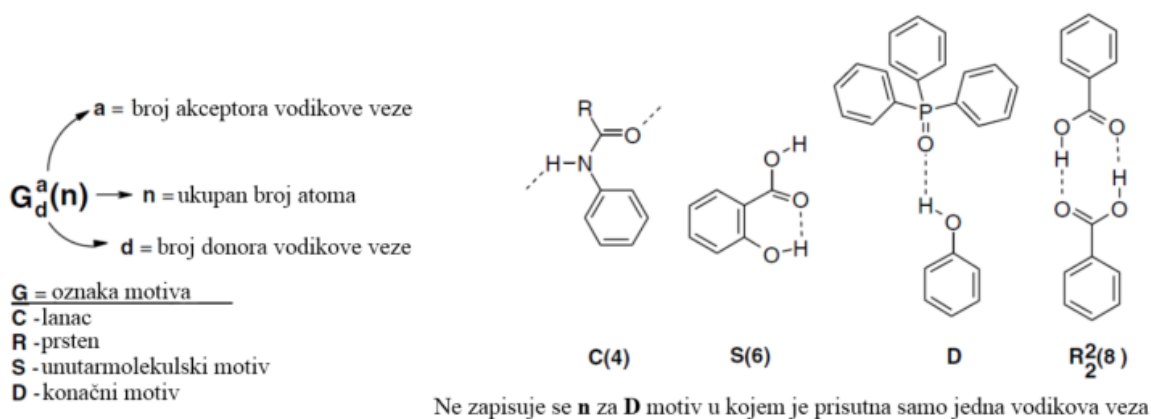


Slika 2. Geometrija vodikovih veza:

- dvokraka vodikova veza, jedan donator s dva akceptora (bifurkacija donora)
- dvokraka vodikova veza, jedan akceptor s dva donora (bifurkacija akceptora)
- trokraka vodikova veza, jedan donator s tri akceptora (trifurkacija donora) (preuzeto iz ref. 14)

2.2.2. Graf-set oznake

Definiranjem načina povezivanja molekula vodikovim interakcijama nastaju različiti motivi. Nomenklaturu tih motiva predložila je Margaret C. Etter, te je zajednos J. Bernsteinom uvela tzv. „graf-set“ notaciju. U toj notaciji vodikove veze opisane su vrstom motiva G , brojem akceptora a , donora d i ukupnim brojem atoma koji sudjeluju u stvaranju pojedinog motiva n . Razlikujemo četiri osnovna motiva: S , C , R i D . Motiv S označava unutarmolekulsku vodikovu vezu (unutarmolekulski motiv), C se odnosi na motiv lanca, a R označava motiv prstena. Ciklički dimer karboksilne kiseline je tipični primjer prstena. Motiv D označava acikličke motive i konačne/diskretne strukture, kao npr. međusobno povezane molekule fenola i acetona vodikovom interakcijom. Oznake (a i d) se ne bilježe ukoliko je broj akceptora (a) i donora (d) vodikove veze jednak jedan. Za slučajeve acikličkih struktura (D) sa samo jednom vodikovom vezom ne bilježi se ukupan broj atoma koji sudjeluju u pojedinom motivu (n). Prema tome ukupan „graf-set“ deskriptor jest $G_d^a(n)$.¹³



Slika 3. Označavanje pojedinog motiva graf-set oznakom (preuzeto iz ref. 13)

2.3. Mehanički odziv

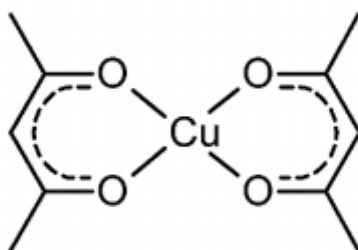
Kristali su čvrste tvari koje se sastoje od atoma, molekula ili iona prostorno raspoređenih u visoko uređenu strukturu. Primjenom vanjske mehaničke sile, kristalne krutine imaju tendenciju pucanja i/ili loma. Ipak, sve je veći broj radova u kojima su opisani fleksibilni kristali koordinacijskih polimera koji pokazuju određena fleksibilna svojstva. Mogu se deformirati pod utjecajem mehaničkog naprezanja, a uklanjanjem vanjske primijenjene sile se vraćaju u prvobitan položaj (elastično savitljivi kristali) ili ostaju deformirani i nakon što na njih više ne djeluje mehanička sila (plastično savitljivi kristali). Nisu svi kristali savitljivi na jednak način, odnosno mehanički odziv kristala može biti elastičan ili plastičan. Kako bi se postiglo svojstvo savitljivosti kristala još uvijek nije poznato koje sve strukturne značajke moraju biti prisutne u strukturi kristala. Uočena je važnost jakosti i geometrija ostvarenih međumolekulskih interakcija, kao što su vodikove veze i van der Waalsove interakcije, ali i međusoban odnos samih molekulskih struktura u kristalnom pakiranju (tzv. zaključavanje strukturnih značajki). Do elastične deformacije dolazi ako su međumolekulske interakcije podjednake jakosti. Ukoliko su razlike u energijama međumolekulskih interakcija u kristalu nešto značajnije i anizotropne može doći do lomljivosti, dok je za plastične deformacije karakteristično postojanje takozvanih kliznih ravnina, odnosno dvodimenzijskih područja slabih interakcija.^{15,16}

2.3.1. Regulirani i stohastički faktori

Kakva će biti vrsta opaženog mehaničkog odziva molekulskih kristala određuju regulirani i stohastički faktori. Karakteristika reguliranog mehaničkog odziva su relativno spori procesi koji se događaju istodobno ili neposredno nakon primjene vanjskog podražaja. Ne dolazi do raspada kristala, odnosno dezintegracije, a često se ne opaža niti narušavanje njegove kristalne strukture. Tipični regulirani mehanički odzivi javljaju se kod plastičnog ili elastičnog savijanja, a rjeđe kod listanja i ekspanzije kristala. Potaknuti su svjetlošću, toplinom, mehaničkom silom ili vlagom. Faktori stohastičkog mehaničkog odziva događaju se brзом kinetikom, gotovo uvijek dolazi do anizotropne termičke ekspanzije. Tijekom faznog prijelaza vidljive su strukturne promjene, dolazi do raspadanja kristala i stvaranja pukotina. Izlaganje kristala vidljivoj ili UV svjetlosti te zagrijavanje kristala jedni su od najčešćih vanjskih podražaja koji iniciraju stohastički efekt.¹⁶

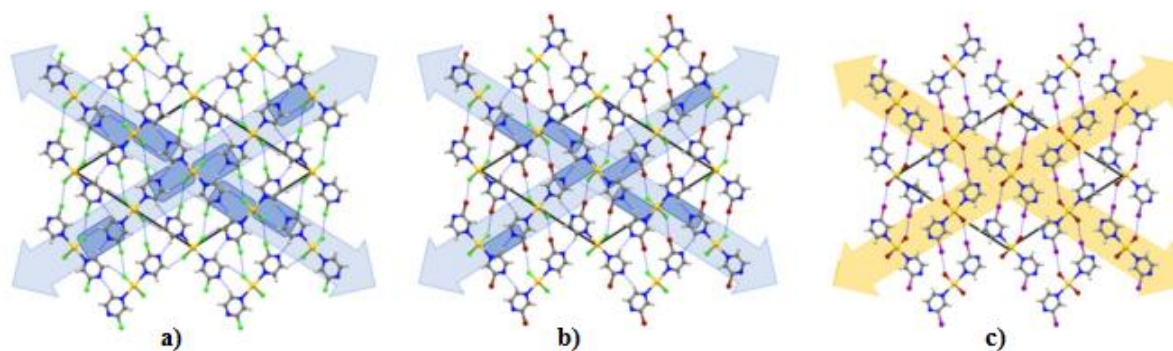
2.3.2. Metalo-organski kristali fleksibilnog mehaničkog odziva

Jedan od prvih literaturno opisanih metalo-organskih spojeva čiji kristali pokazuju elastičan odziv je bakrov(II) acetilacetonat, $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$.¹⁷ Supramolekulsko pakiranje je stabilizirano π -interakcijama i Cu- π interakcijama koje se protežu u jednom smjeru, dok se u ostalim smjerovima protežu samo slabe disperzijske interakcije. Djelovanjem vanjske mehaničke sile na kristal, molekule u kristalu se blago rotiraju kako bi kristal tijekom primijenje sile akumulirao napetost te se nakon prestanka djelovanja sile vratio u prvobitan položaj.



Slika 4. Struktura bakrovog(II) acetilacetonata

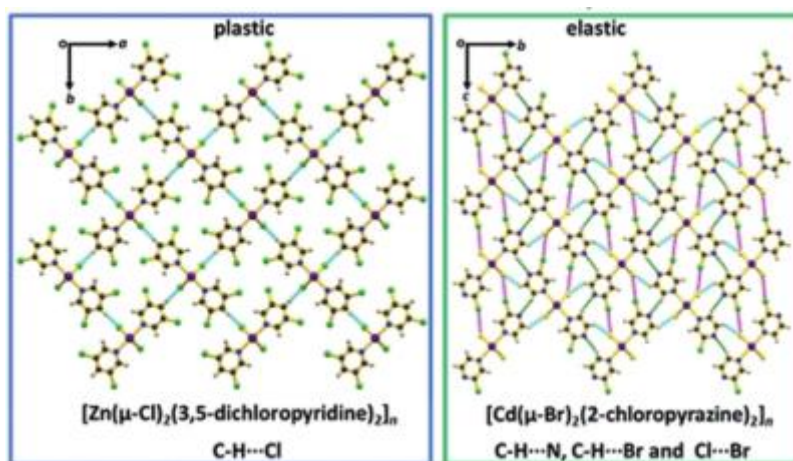
U isto vrijeme objavljeno je da elastičnu savitljivost mogu pokazivati i kristali koordinacijskih polimera. Tu je opisana skupina koordinacijski polimera kadmijevih(II) halogenida s halogenpirazinima (X-pza) kao ligandima. Kadmijev(II) ion koordiniran je s ukupno četiri halogenida i dva halogenpirazinska liganda te tako tvori strukturnu okosnicu (1D polimerni lanac) koji osigurava jake interakcije u jednom smjeru, dok su slabije interakcije u druga dva smjera postignute vodikovim i halogenskim vezama usmjerenim okomito na smjer pružanja lanaca.¹⁷ U radu je po prvi puta opisano da se malim razlikama u jakosti i geometriji međumolekulskih interakcija može postići različit stupanj elastičnosti kod molekularnih kristala uopće. Tako su sintetizirani su sljedeći spojevi različite elastičnosti: neznatno elastični $[\text{CdCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$, $[\text{CdBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$, $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$, umjereno elastični $[\text{CdCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ i jako elastični $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$, $[\text{CdCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$, $[\text{CdBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$.¹⁷



Slika 5. Prikaz kristalnog pakiranja za:

- jako elastične kristale $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$, $[\text{CdCl}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$, $[\text{CdBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$
- umjereno elastičan kristal $[\text{CdCl}_2(\text{Br-pz})_2]_n$;
- neznatno elastični kristali $[\text{CdCl}_2(\text{I-pz})_2]_n$, $[\text{CdBr}_2(\text{I-pz})_2]_n$, $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (preuzeto iz ref. 17)

Nedavno je opisan i jednodimenzijski koordinacijski polimer, $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})_2(3,5\text{-diklopiridin})_2]_n$,¹⁸ s plastičnim fleksibilnim odzivom. Uspoređujući molekulske pakiranje ovog plastičnog kristala s prethodno opisanim elastičnim koordinacijskim polimerom $[\text{Cd}(\mu\text{-Br})_2(2\text{-klorpirazin})_2]_n$ ¹⁷ koji u svojoj strukturi posjeduje jače interakcije od interakcija u strukturi $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})_2(3,5\text{-diklopiridin})_2]_n$ zaključeno je da međumolekulske interakcije mogu utjecati i na prirodu mehaničkog odziva (plastina/elastična savitljivost).¹⁸



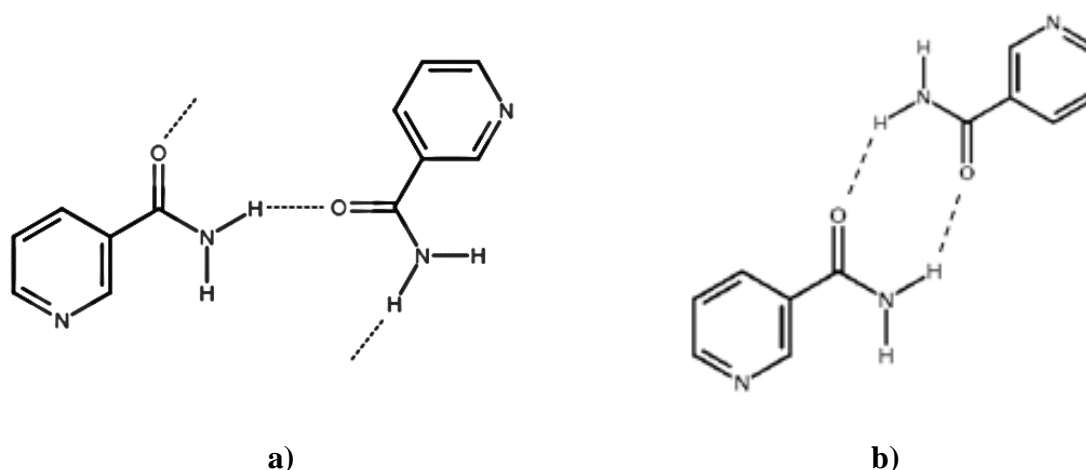
Slika 6. Prikaz molekularnog pakiranja za spojeve $[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})_2(3,5\text{-diklopiridin})_2]_n$ i $[\text{Cd}(\mu\text{-Br})_2(2\text{-klorpirazin})_2]_n$ (preuzeto iz ref. 18)

2.4. Pretraga kristalografske baze podataka

Kristalografska baza podataka CSD (*Cambridge Structural Database*)¹⁰ je repozitorij pohranjenih kristalografskih podataka organskih i metalo-organskih spojeva, a osnovana je 1965. godine. CSD baza je važan alat za pronalaženje informacija o postojećim kristalnim strukturama i interakcijama. Također, koristi se i za analizu i identifikaciju geometrijskih parametara struktura.¹⁰

Osim što sadrži više od milijun kristalnih struktura, CSD baza sada sadrži više od 900 000 različitih spojeva, a 94,5 % struktura sadrži 3D koordinate.¹⁹ Budući da je cilj ovoga rada kreirati supramolekulske arhitekture bakra(II) čije kristalne strukture pokazuju fleksibilni odziv, samo planiranje sintetske strategije i dizajn eksperimenta u ovom radu temeljeni su na dosadašnjim saznanjima i analizi kristalografske baze strukturnih podataka kao i na dobro prethodno literaturno istraženim topologijama.

Pretraga i analiza CSD¹⁰ baze načinjena je prema ligandima korištenima u ovom radu; izonikotinamidu (isn), nikotinamidu (nia) i pirazinamidu (pza). Budući da navedeni ligandi imaju amidne funkcionalne skupine, za očekivati je da će u krutom stanju navedene molekule biti povezane vodikovim interakcijama pritom tvoreći tipične amidne motive. Stoga osim prema ligandima, pretraga kristalografskih podataka načinjena je i prema supramolekulskim motivima općenito opaženim u kristalnim strukturama amida; motiv lanca i motiv prstena.

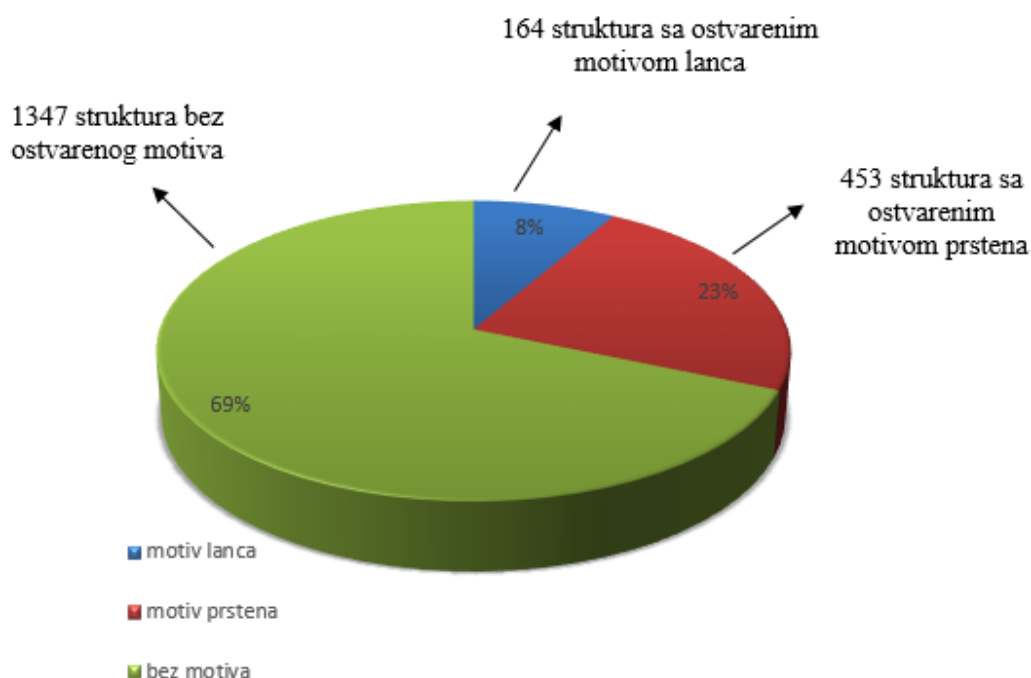


Slika 7. Mogući supramolekulska motiva lanca (a) i prstena (b) ostvarena kod povezivanja izonikotinamida, a analogan način povezivanja očekuje se i kod nikotinamida i pirazinamida

2.4.1. Pretraga baze strukturnih podataka prema supramolekulskom motivu povezivanja u organskim sustavima

Pretraga baze strukturnih podataka provedena je s ciljem pronalaska organskih i metalo-organskih spojeva koji sadrže amidnu funkcionalnu skupinu i koji su u mogućnosti ostvariti tipične amidne motive. Pretraga baze u svrhu pronalaska organskih struktura provedena je pod uvjetom da je atom ugljika dio cikličke strukture te da karbonilni atom kisika nije dalje kovalentno vezan. Nadalje, definirane su vodikove veze između amidnih skupina susjednih molekula, te je kut kojeg zatvaraju redom atomi donora, vodika i akceptora ograničen intervalom od 130° do 180° što je u skladu s literaturnim podacima koji odgovaraju jakoj vodikovoj vezi.

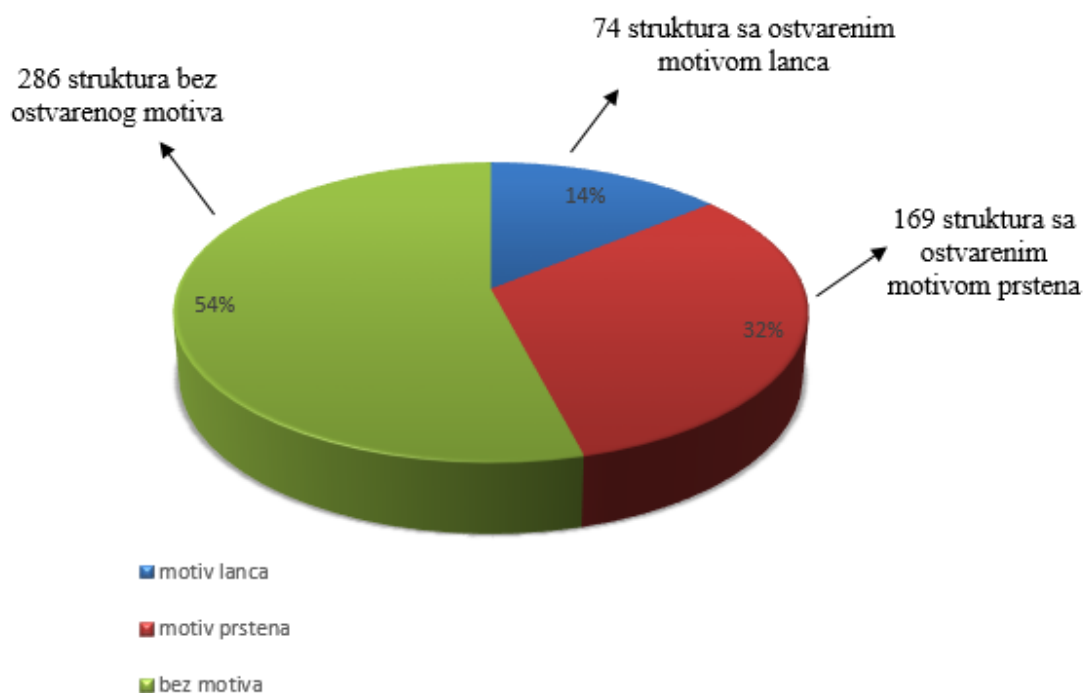
Ustanovljeno je da od 1964 organskih struktura koje sadrže amidnu funkcionalnu skupinu njih 164 (8%) ostvaruje motiv lanca, dok se u 453 (23%) spojeva ostvaruje motiv prstena. Na slici 7 prikazana je analiza rezultata pretrage CSD baze za organske sustave koje sadrže amidnu funkcionalnu skupinu.



Slika 8. Prikaz raspodjele organskih struktura na supramolekulske motive koje ostvaruju. Motiv lanca ostvaren je u 8%, a motiv prstena u 23% organskih sustava.

2.4.2. Pretraga baze strukturnih podataka prema supramolekulskom motivu povezivanja u metalo-organskim sustavima

U svrhu pronalaska metalo-organskih struktura ciljanih supramolekulskih motiva (motiv lanca, C(4) i motiv prstena, $R_2^2(8)$) provedena je pretraga pod istim uvjetima kao i za organske sustave. Ovakvom pretragom baze ustanovljeno je da od 529 metalo-organskih struktura koje sadrže amidnu funkcionalnu skupinu u 74 (14%) struktura ostvaruje se motiv lanca, a u njih 169 (32%) se ostvaruje motiv prstena. Na slici 9 prikazana je analiza rezultata pretrage CSD baze za metalo-organske sustave koje sadrže amidnu funkcionalnu skupinu.



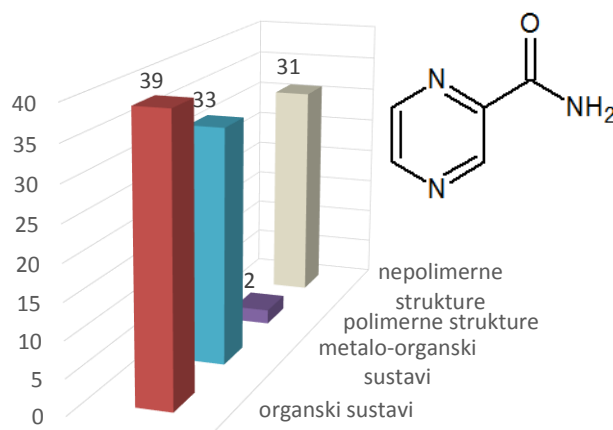
Slika 9. Prikaz raspodjele metalo-organskih struktura na supramolekulske motive koje ostvaruju. Motiv lanca ostvaren je u 14%, a motiv prstena u 32% metalo-organskih sustava

2.4.3. Pretraga baze strukturnih podataka prema ligandima odabranim za ovo istraživanje

Kako bi dobili detaljniji uvid u mogućnost ostvarivanja supramolekulskih motiva, učinjena je daljnja pretraga baze prema ligandima odabranim za ovo istraživanje. Cilj ove pretrage je bio istražiti učestalost malih molekula kao što su izonikotinamid, nikotinamid i pirazinamid koji mogu ostvariti supramolekulske sintone lanca ili prstena u organskim i metalo-organskim strukturama.

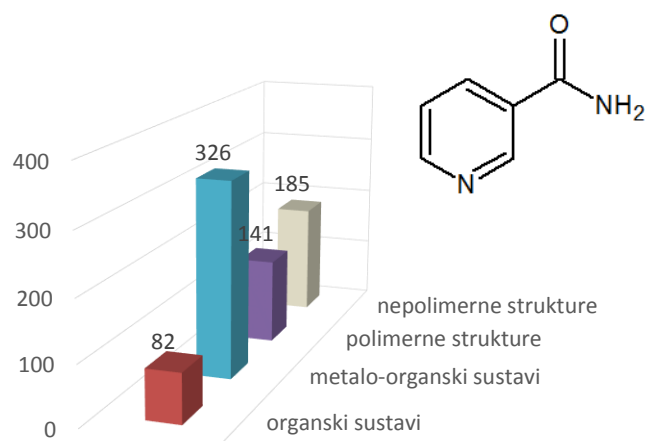
Pretraga baze provedena je pod sljedećim uvjetima:

- $R \leq 0,05$,
- prikaz struktura koje ne sadrže nered u strukturi,
- isključene ionske strukture,
- isključene pogreške,
- strukture određene iz jediničnog kristala.

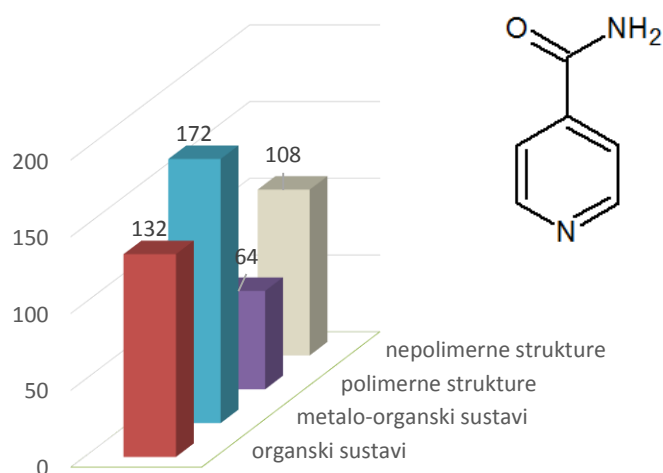


Slika 10. Prikaz raspodjele organskih, metalo-organskih, polimernih i nepolimernih struktura koje sadrže pirazinamid (pza)

Pretragom kristalografske baze strukturnih podataka koji sadrže pirazinamid ustanovljena je podjednaka prisutnost u organskim i metalo-organskim sustavima. Pronađeno je 39 struktura u organskom sustavu i 33 strukture u metalo-organskom sustavu od kojih su 31 (94%) nepolimerne i 2 (6%) polimerne strukture što je prikazano na slici 10.



Slika 11. Prikaz raspodjele organskih i metalo-organskih struktura koje sadrže nikotinamid (nia)



Slika 12. Prikaz raspodjele organskih i metalo-organskih struktura koje sadrže izonikotinamid (isn)

Pretragom kristalografske baze strukturnih podataka koji sadrže nikotinamid i izonikotinamid ustanovljena je manja prisutnost u organskim nego u metalo-organskim sustavima. Također zanimljivo je da je pretraga baze prema nikotinamidu za metalo-organske sustave pokazala da je broj polimernih (141; 43%) i nepolimernih struktura (185; 57%) približno jednak. Raspodjele organskih i metalo-organskih struktura koje se ostvaruju ovisno o ligandu izonikotinamidu (isn) i nikotinamidu (nia) prikazane su na slikama 11 i 12.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i metode

Za pripravu kompleksnih spojeva korištene su sljedeće kemikalije bez pročišćavanja:

- bakrov(II) klorid dihidrat, $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Scharlau)
- bakrov(II) bromid, CuBr_2 (Scharlau)
- piridin-4-karboksamid, izonikotinamid, isn (Alfa Aesar)
- piridin-3-karboksiamid, nikotinamid, nia (Alfa Aesar)
- pirazinamid, pza (Acros Organics)
- etanol, 96%
- metanol (Carlo Erba)
- aceton (Alfa Aesar)
- acetonitril (Lach-Ner)

CHN analiza priređenih koordinacijskih spojeva provedena je na Perkin-Elmer 2400 serije II CHN analizatoru, u Laboratoriju za analitičku kemiju, Instituta Ruđer Bošković.

Termička istraživanja obavljena su razlikovnim pretražnim kalorimetrom Mettler-Toledo DSC823 u dinamičkoj struji dušika u rasponu od 25 do 500 °C, brzinom zagrijavanja 10 °C min⁻¹ uz protok plina od 180 cm³ min⁻¹. Uzorci su prije pokusa smrvljeni u sitan prah na staklenoj pločici i uneseni u aluminijski nosač s poklopcem na kojem su probušene rupe. Također, termička istraživanja obavljena su termogravimetrijskim analizatorom MettlerToledo TGA/SDTA 850^e u dinamičkoj struji dušika u rasponu od 25 do 600 °C, brzinom zagrijavanja 10 °C min⁻¹ uz protok plina od 20 cm³ min⁻¹. Usitnjeni uzorci su uneseni u standardni aluminijski nosač s poklopcem. Za prikupljanje i obradu korišten je program STAR^e Software 9.01.13.²⁰

Difraktogrami svih praškastih uzoraka snimljeni su na rendgenskom difraktometru PHILIPS PW 1840. Za upravljanje difraktometrom i samo prikupljanje podataka korišten je programski paket Philips X'Pert Data Collector 1.3^e. Prije pokusa uzorak je smrvljen u sitan prah te je takav nanesen na nosač uzorka.

Prilikom izrade ovog rada intenziteti difrakcijskih maksimuma za priređene koordinacijske spojeve prikupljeni su na XtaLAB Synergy-S difraktometru pri temperaturi od 296 K uz korištenje molibdenskog zračenja MoK_α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Za prikupljanje podataka korišten je programski paket CrysAlisPro²¹. Metodom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu određena je molekulska i kristalna struktura spoja **4**, a za njezino rješavanje i utočnjavanje korišteni su programi *SHELXT*²² i *SHELXL*²³ u sklopu programa Olex2²⁴. Za analizu i vizualizaciju riješene kristalne strukture korišteni su programi Mercury²⁵.

Igličasti jedinični kristali priređenih spojeva su svijani uz promatranje pod digitalnim mikroskopom Dino-Lite Edge Digital Microscope (model AM4815ZT), a dobivene fotografije i video zapisi su obrađeni programom DinoCapture 2.0. v. 1.5.28²⁶.

3.2. Priprava spojeva

3.2.1. Priprava spoja $[CuCl_2(isn)_2]_n$ (1)

Pripremi se vodena otopina bakrova(II) klorida dihidrata (42,62 mg; 0,250 mmol; 1 mL) i metanolna otopina izonikotinamida (76,325 mg; 0,625 mmol; 2 mL). Priređene otopine se pomiješaju te trenutno dolazi do nastanka homogenog svijetloplavog praškastog produkta. Produkt se izolira filtracijom uz sniženi tlak, ispere malim obrocima hladne vode i suši na zraku. Iskorištenje reakcije iznosi 39,8 %.

Elementna analiza računata za $C_{12}H_{12}CuN_4O_2Cl_2$ (1): C, 38,04 %; H, 3,20 %; N, 14,79 %, a nađeno je: C, 37,03 %; H, 3,09 %; N, 14,10 %. Difraktogram praha izoliranog spoja odgovara difraktogramu računatom na temelju određene kristalne strukture spoja metodom difrakcije rendgenskih zraka u monokristalnom uzorku (vidjeti: Slika P1).

3.2.2. Priprava spoja $[CuBr_2(isn)_2]_n$ (2)

Pripremi se vodena otopina bakrova(II) bromida (69,8 mg; 0,3125 mmol; 2 mL) i etanolna otopina izonikotinamida (76,325 mg; 0,625 mmol; 2 mL). Priređene otopine se pomiješaju te trenutno dolazi do nastanka homogenog maslinastozelenog praškastog produkta. Produkt se izolira filtracijom uz sniženi tlak, ispere malim obrocima hladne vode i suši na zraku. Iskorištenje reakcije iznosi 41,2 %.

Elementna analiza računata za $C_{12}H_{12}CuN_4O_2Br_2$ (1): C, 30,81 %; H, 2,59 %; N, 11,98 %, a nađeno je: C, 29,72 %; H, 2,48 %; N, 11,46 %. Difraktogram praha izoliranog spoja odgovara difraktogramu računatom na temelju određene kristalne strukture spoja metodom difrakcije rendgenskih zraka u monokristalnom uzorku (vidjeti: Slika P2).

3.2.3. Priprava spoja $[CuBr_2(nia)_2]_n$ (3)

Pripremi se vodena otopina bakrova(II) bromida (69,8 mg; 0,3125 mmol; 2 mL) i etanolna otopina nikotinamida (76,325 mg; 0,625 mmol; 2 mL). Priređene otopine se pomiješaju te trenutno dolazi do nastanka homogenog maslinastozelenog praškastog produkta. Produkt se izolira filtracijom uz sniženi tlak, ispere malim obrocima hladne vode i suši na zraku. Iskorištenje reakcije iznosi 48 %.

Elementna analiza računata za $C_{12}H_{12}CuN_4O_2Br_2$ (**1**): C, 30,81 %; H, 2,59 %; N, 11,98 %, a nađeno je: C, 29,90 %; H, 2,32 %; N, 10,90 %. Difraktogram praha izoliranog spoja odgovara difraktogramu računatom na temelju određene kristalne strukture spoja metodom difrakcije rendgenskih zraka u monokristalnom uzorku (vidjeti: Slika P3).

3.2.4. Priprava spoja $[CuBr_2(pza)_2]_n$ (4)

Pripremi se vodena otopina bakrova(II) bromida (69,8 mg; 0,3125 mmol; 2 mL) i metanolna otopina pirazinamida (76,325 mg; 0,625 mmol; 2 mL). Priređene otopine se pomiješaju te trenutno dolazi do nastanka homogenog smeđeg praškastog produkta. Produkt se izolira filtracijom uz sniženi tlak, ispere malim obrocima hladne vode i suši na zraku. Iskorištenje reakcije iznosi 54 %.

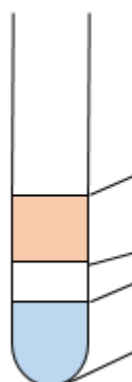
Elementna analiza računata za $C_{10}H_{10}CuN_6O_2Br_2$ (**1**): C, 29,56 %; H, 2,48 %; N, 20,69 %, a nađeno je: C, 28,55 %; H, 2,46 %; N, 20,01 %. Difraktogram praha izoliranog spoja odgovara difraktogramu računatom na temelju određene kristalne strukture spoja metodom difrakcije rendgenskih zraka u monokristalnom uzorku (vidjeti: Slika P4).

3.3. Priprava monokristala

3.3.1. Priprava monokristala spoja $[CuCl_2(isn)_2]_n$ (I)

a) Metoda tekućinske difuzije

Metodom tekućinske difuzije pripremi se niz kristalizacijskih pokusa različitih koncentracija otopina dvaju korištenih spojeva, vodene otopine bakrova(II) klorida dihidrata i nevodne otopine izonikotinamida. U svrhu proučavanja utjecaja otapala i koncentracije na morfologiju nastalih kristala, korištena su različita otapala kod pripreve nevodenih otopina izonikotinamida (etanol, metanol, aceton i acetonitril). Nadslojavanje i priprava otopina različitih koncentracija provodi se na način da se u niz epruveta ulije 1 mL polazne vodene otopine bakrova(II) klorida te se otopina u svakoj od epruveta razrijedi dodatkom različitog volumena vode. Priređena otopina u svakoj od epruveta se prvo nadsloji s po 1 mL međusloja otapala (etanol, metanol, acetona ili acetonitrila), a zatim (na prethodno opisan način razrjeđivanja) priređenom otopinom izonikotinamida u jednom od odabranih nevodenih otapala. Međusloj otapala služi za usporavanje miješanja dvaju nadslojenih otopina, vodene otopine bakrova(II) klorida i otopine izonikotinamida.



Sinteza	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Volumen / mL									
V (otapalo)	0,0	2,0	0,5	1,5	1,0	0,5	1,5	0,0	2,0
V (isn)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
V (međusloj)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
V (H ₂ O)	0,0	0,0	0,5	0,5	1,0	1,5	1,5	2,0	2,0
V (CuCl ₂)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

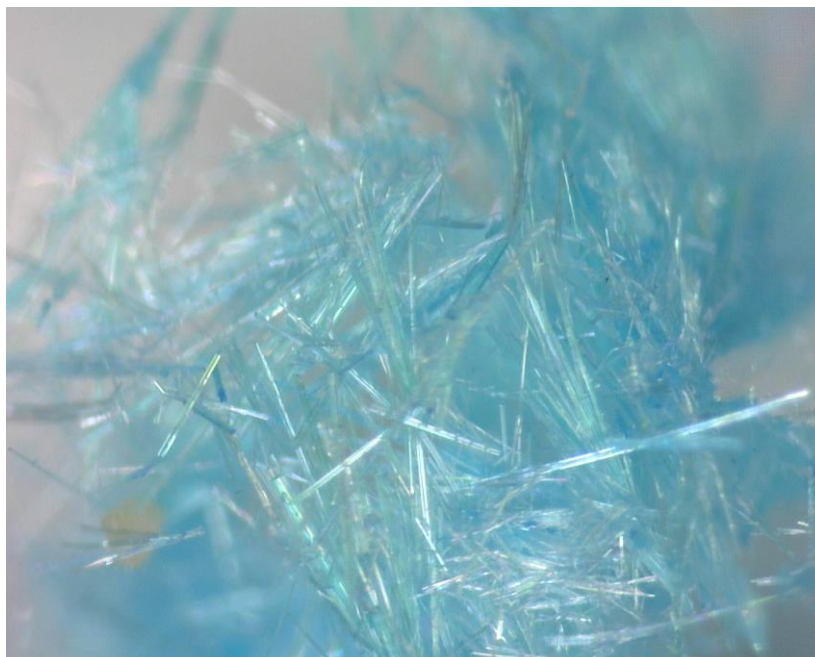
Shema 3. Kristalizacijski pokusi pripreve igličastih kristala $[CuCl_2(isn)_2]_n$ metodom tekućinske difuzije

Ukupno su provedene četiri serije sa osam kristalizacijskih pokusa (Sinteza 1 – Sinteza 9) gdje su kao otapala za pripravu različitih koncentracija otopina izonikotinamida korišteni metanol, etanol, aceton i acetonitril. Priređene nadslojene otopine se ostave stajati na sobnoj temperaturi, uz omogućenu sporu evaporaciju. Nakon nekoliko tjedana dobiveni su svijetloplavi igličasti kristali pogodni za rendgensku strukturnu analizu u jediničnom kristalu i za ispitivanje odziva kristala na primijenjenu silu.

Pripreme se polazne otopine: vodena otopina bakrova(II) klorida (85,7 mg, 0,625mmol, u 10 mL) i nevodena (metanolna, etanolna, acetonska ili acetonitrilna) otopina izonikotinamida (152,6 mg, 1,25mmol, u 10 mL) te se tako priređene otopine nadsloje kao što je prikazano na Shemi 3.

b) Otopinska sinteza

Pripremi se vodena otopina bakrova(II) klorida dihidrata (42,62 mg; 0,250 mmol; 1 mL) i etanolna, metanolna, acetonalna, acetonitrilna otopina izonikotinamida (76,325 mg; 0,625 mmol; 2 mL). Bistra otopina se ostavi stajati nekoliko dana na sobnoj temperaturi te nakon tog razdoblja nastaju kristali svijetloplave boje pogodni za rendgensku strukturnu analizu u jediničnom kristalu i za ispitivanje odziva kristala na primijenjenu silu.

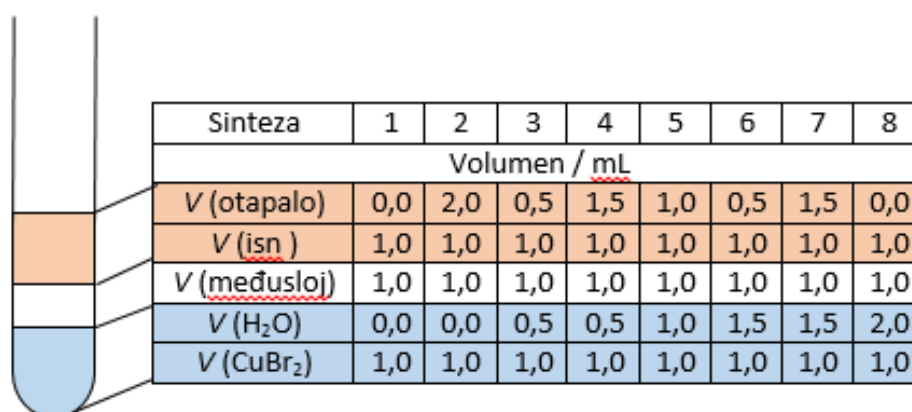


Slika 13. Svijetloplavi igličasti kristali spoja $[\text{CuCl}_2(\text{isn})_2]_n$ (**1**)

3.3.2. Priprava monokristala spoja $[\text{CuBr}_2(\text{isn})_2]_n$ (2)

a) Metoda tekućinske difuzije

Metodom tekućinske difuzije priredi se niz kristalizacijskih pokusa različitih koncentracija nadslojenih otopina; vodene otopine bakrova(II) bromida i nevodene otopine izonikotinamida. U svrhu proučavanja utjecaja otapala i koncentracije na morfologiju nastalih kristala, korištena su različita otapala (etanol, metanol, aceton i acetonitril). Nadslojavanje i priprava otopina različitih koncentracija provodi se na način da se u niz epruveta ulije 1 mL polazne vodene otopine bakrova(II) bromida te se otopina u svakoj od epruveta razrijedi dodatkom različitog volumena vode. Priređena otopina u svakoj od epruveta se prvotno nadsloji s po 1 mL međusloja otapala (etanola, metanola, acetona ili acetonitrila), a zatim (na prethodno opisan način razrjeđivanja) priređenom otopinom izonikotinamida u jednom od odabranih nevodnih otapala. Međusloj otapala služi za usporavanje miješanja dvaju nadslojenih otopina, vodene otopine bakrova(II) bromida i otopine izonikotinamida.



Sinteza	1	2	3	4	5	6	7	8
Volumen / mL								
V (otapalo)	0,0	2,0	0,5	1,5	1,0	0,5	1,5	0,0
V (isn)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
V (međusloj)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
V (H ₂ O)	0,0	0,0	0,5	0,5	1,0	1,5	1,5	2,0
V (CuBr ₂)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Shema 4. Kristalizacijski pokusi priprave igličastih kristala $[\text{CuBr}_2(\text{isn})_2]_n$ metodom tekućinske difuzije

Ukupno su provedene četiri serije sa osam kristalizacijskih pokusa (Sinteza 1- Sinteza 8) gdje su kao otapala za pripravu različitih koncentracija otopina izonikotinamida korišteni metanol, etanol, aceton i acetonitril različitih koncentracija. Priređene nadslojene otopine se ostave stajati na sobnoj temperaturi, uz omogućenu sporu evaporaciju. Nakon nekoliko tjedana dobiveni su zeleni igličasti kristali pogodni za rendgensku strukturnu analizu u jediničnom kristalu i za ispitivanje odziva kristala na primijenjenu silu.

Pripreme se polazne otopine: vodena otopina bakrova(II) bromida(140,9 mg, 0,625mmol, u 10 mL) i nevodena (metanol, etanol, aceton ili acetonitril) otopina izonikotinamida (158,9 mg, 1,25mmol, u 10 mL) te se tako priređene otopine nadsloje kao što je prikazano na Shemi 4.

b) Otopinska sinteza

Pripremi se vodena otopina bakrova(II) bromida (69,8 mg; 0,3125 mmol; 2 mL) i etanolna, metanolna, acetonalna i acetonitrilna otopina izonikotinamida (76,325 mg; 0,625 mmol; 2 mL). Bistra otopina se ostavi stajati nekoliko dana na sobnoj temperaturi te nakon tog razdoblja nastaju kristali zelene boje pogodni za rendgensku strukturnu analizu u jediničnom kristalu i za ispitivanje odziva kristala na primijenjenu silu..

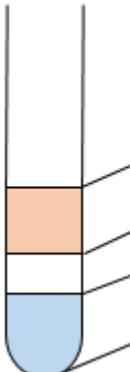


Slika 14. Zeleni igličasti kristali jediničnog spoja $[\text{CuBr}_2(\text{isn})_2]_n$ (2)

3.3.3. Priprava monokristala spoja $[CuBr_2(nia)_2]_n$ (3)

a) Metoda tekućinske difuzije

Metodom tekućinske difuzije priredi se niz kristalizacijskih pokusa različitih koncentracija nadslojenih otopina; vodene otopine bakrova(II) bromida i nevodene otopine nikotinamida. U svrhu proučavanja utjecaja otapala i koncentracije na morfologiju nastalih kristala, korištena su različita otapala (etanol, metanol, aceton i acetonitril). Nadslojavanje i priprava otopina različitih koncentracija provodi se na način da se u niz epruveta ulije 1 mL polazne vodene otopine bakrova(II) bromida te se otopina u svakoj od epruveta razrijedi dodatkom različitog volumena vode. Priređena otopina u svakoj od epruveta se prvotno nadsloji s po 1 mL međusloja otapala (etanola, metanola, acetona ili acetonitrila), a zatim (na prethodno opisan način razrjeđivanja) priređenom otopinom nikotinamida u jednom od odabranih nevodene otapala. Međusloj otapala služi za usporavanje miješanja dvaju nadslojenih otopina, vodene otopine bakrova(II) bromida i otopine nikotinamida.



Sinteza	1	2	3	4	5	6	7	8
Volumen / mL								
V (otapalo)	0,0	2,0	0,5	1,5	1,0	0,5	1,5	0,0
V (nia)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
V (međusloj)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
V (H ₂ O)	0,0	0,0	0,5	0,5	1,0	1,5	1,5	2,0
V (CuBr ₂)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Shema 5. Kristalizacijski pokusi priprave igličastih kristala $[CuBr_2(nia)_2]_n$ metodom tekućinske difuzije

Ukupno su provedene četiri serije sa osam kristalizacijskih pokusa (Sinteza 1– Sinteza 8) gdje su kao otapala za pripravu različitih koncentracija otopina nikotinamida korišteni metanol, etanol, aceton i acetonitril različitih koncentracija. Priređene nadslojene otopine se ostave stajati na sobnoj temperaturi, uz omogućenu sporu evaporaciju. Nakon nekoliko tjedana dobiveni su zeleni igličasti kristali pogodni za rendgensku strukturnu analizu u jediničnom kristalu i za ispitivanje odziva kristala na primijenjenu silu.

Pripreme se polazne otopine: vodena otopina bakrova(II) bromida (139,5 mg, 0,625mmol, u 10 mL) i nevodena (metanol, etanol, aceton ili acetonitril) otopina izonikotinamida (155,8 mg, 1,25 mmol, u 10 mL) te se tako priređene otopine nadsloje kao što je prikazano na Shemi 5.

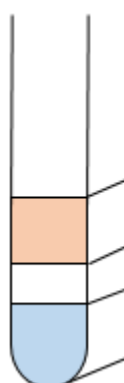
b) Otopinska sinteza

Pripremi se vodena otopina bakrova(II) bromida (69,8 mg; 0,3125 mmol; 2 mL) i etanolna, metanolna, acetonalna i acetonitrilna otopina nikotinamida (76,325 mg; 0,625 mmol; 2 mL). Bistra otopina se ostavi stajati nekoliko dana na sobnoj temperaturi te nakon tog razdoblja nastaju nastaju kristali zelene boje pogodni za rendgensku strukturnu analizu u jediničnom kristalu i za ispitivanje odziva kristala na primijenjenu silu.

3.3.4. Priprava monokristala spoja $[CuBr_2(pza)_2]_n$ (4)

a) Metoda tekućinske difuzije

Metodom tekućinske difuzije priredi se niz kristalizacijskih pokusa različitih koncentracija nadslojenih otopina; vodene otopine bakrova(II) bromida i nevodene otopine pirazinamida. U svrhu proučavanja utjecaja otapala i koncentracije na morfologiju nastalih kristala, korištena su različita otapala (etanol, metanol, aceton i acetonitril). Nadslojavanje i priprava otopina različitih koncentracija provodi se na način da se u niz epruveta ulije 1 mL polazne vodene otopine bakrova(II) bromida te se otopina u svakoj od epruveta razrijedi dodatkom različitog volumena vode. Priređena otopina u svakoj od epruveta se prvotno nadsloji s po 1 mL međusloja otapala (etanola, metanola, acetona ili acetonitrila), a zatim (na prethodno opisan način razrjeđivanja) priređenom otopinom pirazinamida u jednom od odabranih nevodene otapala. Međusloj otapala služi za usporavanje miješanja dvaju nadslojenih otopina, vodene otopine bakrova(II) bromida i otopine pirazinamida.



Sinteza	1	2	3	4	5	6	7	8
Volumen / mL								
V (otapalo)	0,0	2,0	0,5	1,5	1,0	0,5	1,5	0,0
V (pza)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
V (međusloj)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
V (H ₂ O)	0,0	0,0	0,5	0,5	1,0	1,5	1,5	2,0
V (CuBr ₂)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Shema 6. Kristalizacijski pokusi pripreve igličastih kristala $[CuBr_2(pza)_2]_n$ metodom tekućinske difuzije

Ukupno su provedene četiri serije sa osam kristalizacijskih pokusa (Sinteza 1 - Sinteza 8) gdje su kao otapala za pripravu različitih koncentracija otopina pirazinamida korišteni metanol, etanol, aceton i acetonitril različitih koncentracija. Priređene nadslojene otopine se ostave stajati na sobnoj temperaturi, uz omogućenu sporu evaporaciju. Nakon nekoliko tjedana dobiveni su zeleni igličasti kristali pogodni za rendgensku strukturnu analizu u jediničnom kristalu i za ispitivanje odziva kristala na primijenjenu silu.

Pripreme se polazne otopine: vodena otopina bakrova(II) bromida(139,6 mg, 0,625mmol, u 10 mL) i nevodena (metanol, etanol, aceton ili acetonitril) otopina pirazinamida (153,2 mg, 1,25mmol, u 10 mL) te se tako priređene otopine nadsloje kao što je prikazano na Shemi 6.

b) Otopinska sinteza

Priredi se vodena otopina bakrov(II) bromida (69,8 mg; 0,3125 mmol; 2 mL) i etanolna, metanolna, acetonalna, acetonitrilna otopina pirazinamida (76,325 mg; 0,625 mmol; 2 mL). Nekoliko dana bistra otopina se ostavi stajati na sobnoj temperaturi, te već nakon tog razdoblja nastaju kristali smeđe boje pogodni za rendgensku strukturnu analizu u jediničnom kristalu i za ispitivanje odziva kristala na primijenjenu silu.



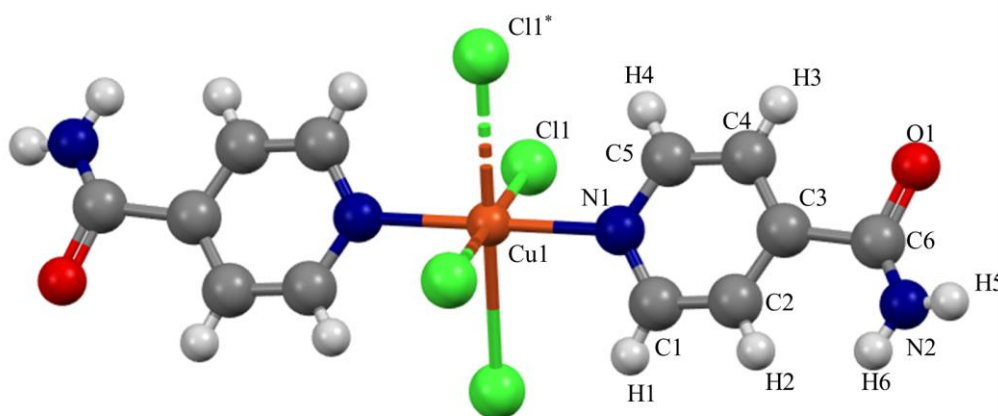
Slika 15. Smeđi igličasti kristali spoja $[\text{CuBr}_2(\text{pza})_2]_n$ (4)

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Analiza kristalografskih podataka

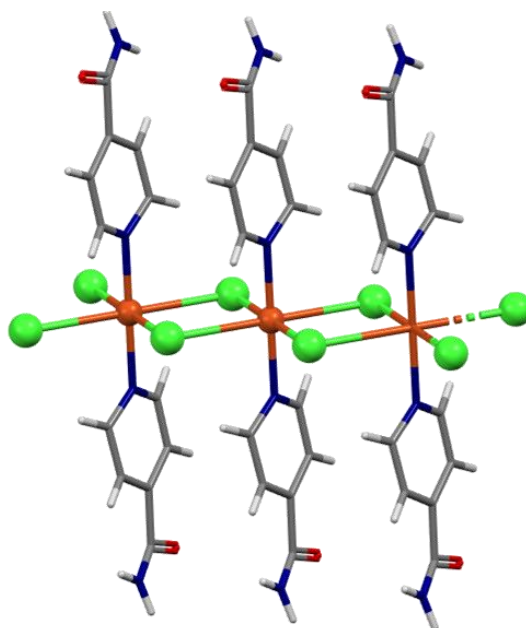
4.1.1. Kristalna struktura spoja $[\text{CuCl}_2(\text{isn})_2]_n$ (**1**)

Kristalna struktura spoja $[\text{CuCl}_2(\text{isn})_2]_n$ (**1**) određena je metodom rendgenske difrakcije u jediničnom kristalu. Koordinacijski spoj **1** kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi $C2/c$. Osnovni kristalografski podatci (tablica P1), vrijednosti odabranih veznih udaljenosti i kutova (tablica P3) nalaze se u prilogu.



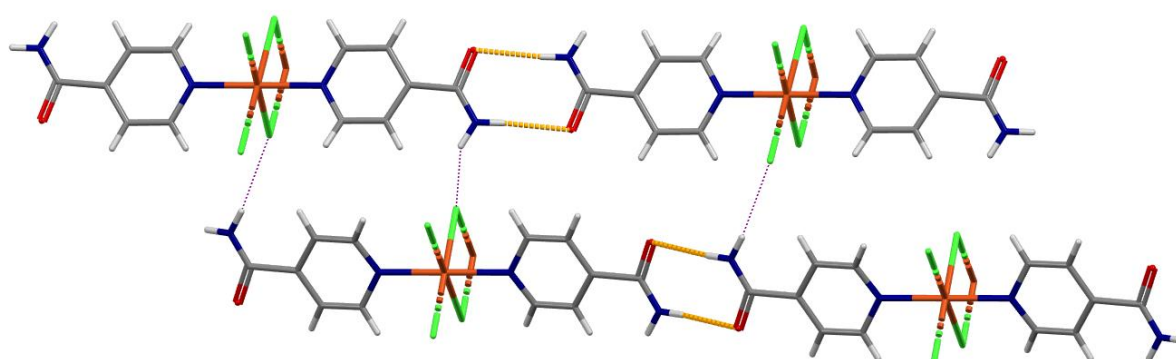
Slika 16. Monomerna jedinica spoja $[\text{CuCl}_2(\text{isn})_2]_n$ (**1**) s numeriranim atomima asimetrične jedinice

Na slici 16 prikazana je monomerna jedinica koordinacijskog spoja $[\text{CuCl}_2(\text{isn})_2]_n$ (**1**), u kojoj su bakrovi(II) kationi oktaedarski kooordinirani s dva kloridna aniona i dvije molekule izonikotinamida koji se nalaze u ekvatorijalnoj ravnini te s dva kloridna aniona u aksijalnim položajima. Susjedni bakrovi(II) kationi premošteni su preko kloridnih aniona te tako povezani stvaraju jednodimenzijski polimerni lanac paralelan s kristalografskom osi b (Slika 17).



Slika 17. Jednodimenzijanski polimerni lanac spoja $[\text{CuCl}_2(\text{isn})_2]_n$ (**1**)

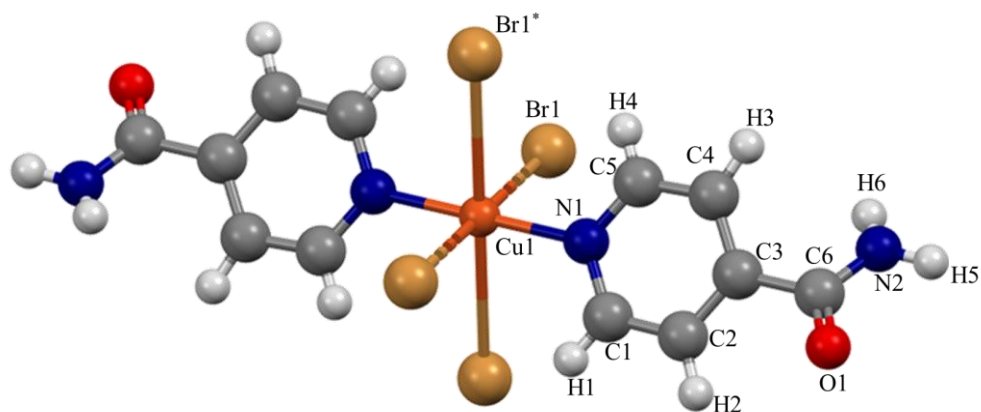
Susjedni polimerni lanci međusobno se povezuju jakim $\text{N-H}\cdots\text{O}$ vodikovim vezama između amidnih skupina molekula liganda. Na takav način dolazi do ostvarivanja supramolekulskog motiva prstena koji se može opisati *graf-set* notacijom $R_2^2(8)$. Dodatna stabilizacija kristalne strukture ostvarena je $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ međumolekulskim interakcijama između kloridnog aniona i amidne funkcionalne skupine liganda susjednih polimernih lanaca. Najvažnije vodikove veze s pripadajućom geometrijom navedene su u prilogu (tablica P7).



Slika 18. Prikaz supramolekulskog sintona prstena *graf-set* notacije $R_2^2(8)$ i dodatne stabilizacije kristalne strukture ostvarene preko $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ međumolekulskih interakcija u spoju **1**

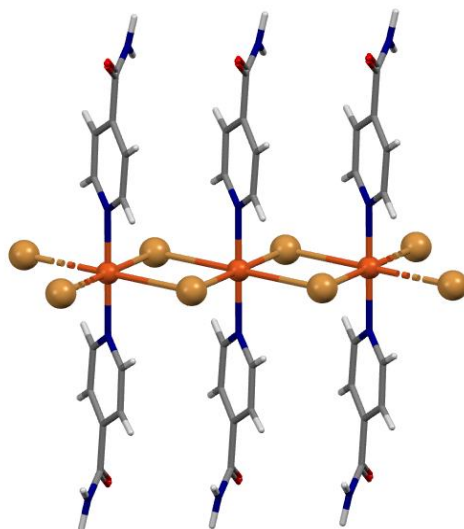
4.1.2. Kristalna struktura spoja $[\text{CuBr}_2(\text{isn})_2]_n$ (**2**)

Kristalna struktura spoja $[\text{CuBr}_2(\text{isn})_2]_n$ (**2**) određena je metodom rendgenske difrakcije u jediničnom kristalu. Koordinacijski spoj **2** kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi $P2_1/n$. Osnovni kristalografski podatci (tablica P1), vrijednosti odabranih veznih udaljenosti i kutova (tablica P4) nalaze se u prilogu.



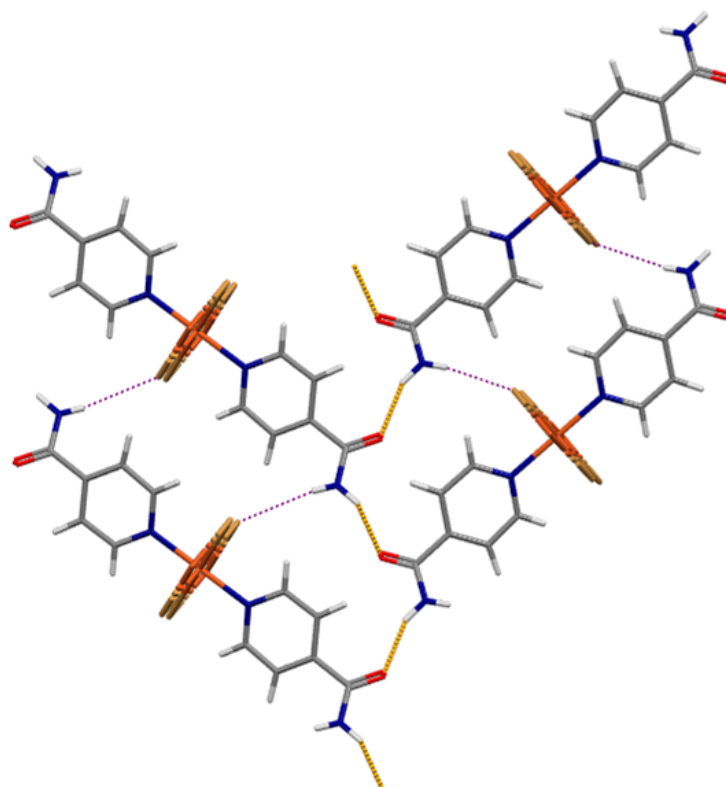
Slika 19. Monomerna jedinica spoja $[\text{CuBr}_2(\text{isn})_2]_n$ (**2**) s numeriranim atomima asimetrične jedinice

Na slici 19 prikazana je monomerna jedinica koordinacijskog spoja $[\text{CuBr}_2(\text{isn})_2]_n$, u kojoj su bakrovi(II) kationi oktaedarski koordinirani sa dva bromidna aniona i dvije molekule izonikotinamida koji se nalaze u ekvatorijalnoj ravnini te sa dva bromidna aniona u aksijalnom položaju. Susjedni bakrovi(II) ioni premošteni su preko bromidnih aniona te tako povezani stvaraju jednodimenzijski polimerni lanac paralelan s kristalografskom osi a (Slika 20)



Slika 20. Jednodimenzijski polimerni lanac spoja $[\text{CuBr}_2(\text{isn})_2]_n$ (**2**)

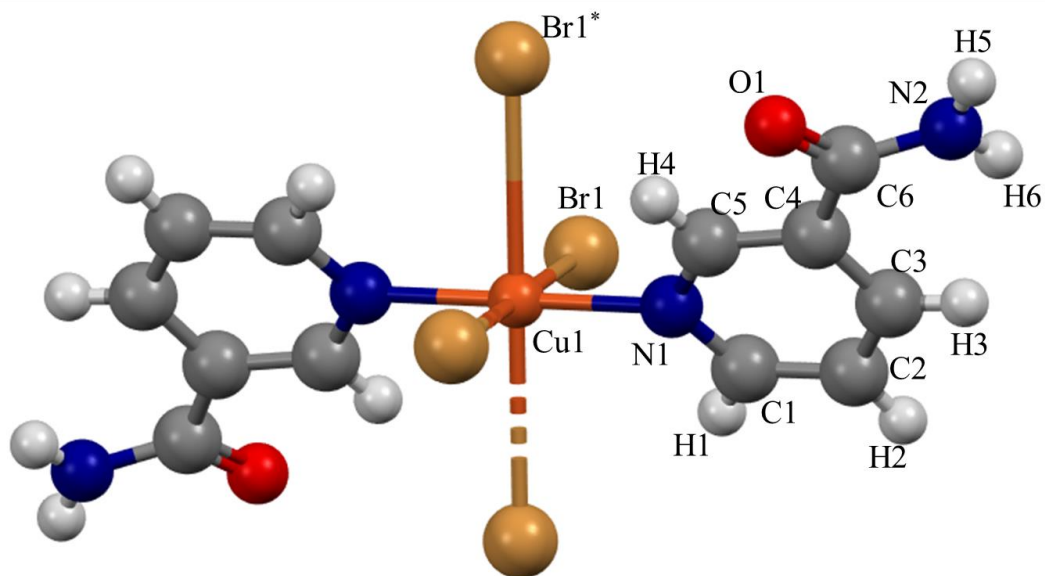
Za razliku od spoja **1**, u spoju **2** susjedni polimerni lanci međusobno se povezuju jakim $N-H\cdots O$ vodikovim vezama između vodikovog atoma jedne i karbonylnog kisikovog atoma druge amidne skupine pritom tvoreći supramolekulski motiv lanca *graf-set* notacije $C(4)$. Dodatna stabilizacija kristalne strukture ostvarena je preko $N-H\cdots Br$ međumolekulskih interakcija između bromidnog aniona i amidne funkcionalne skupine liganda susjednih polimernih lanaca. Popis vodikovih veza s pripadajućom geometrijom, kao i popis pripadajućih operatora simetrije na akceptorski atom (tablica P8) navedeni su u prilogu.



Slika 21. Prikaz motiva lanca *graf-set* notacije $C(4)$ koji je ostvaren preko $N-H\cdots O$ vodikovih interakcija i dodatne stabilizacije kristalne strukture ostvarene preko $N-H\cdots Br$ međumolekulskih interakcija u spoju **2**

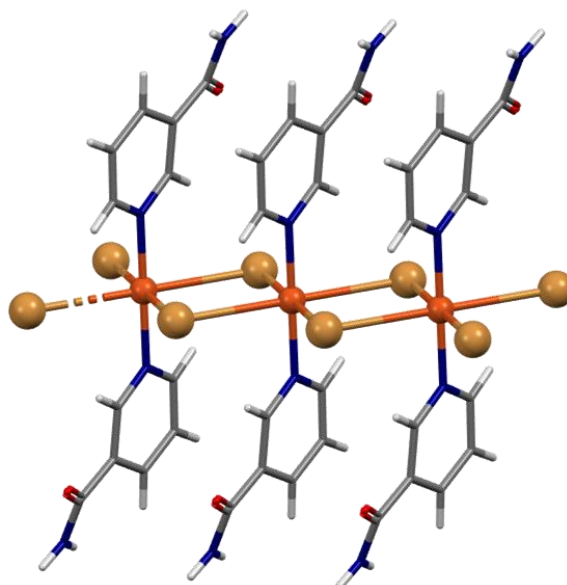
4.1.3. Kristalna struktura spoja $[\text{CuBr}_2(\text{nia})_2]_n$ (**3**)

Kristalna struktura spoja $[\text{CuBr}_2(\text{nia})_2]_n$ (**3**) određena je metodom rendgenske difrakcije u jediničnom kristalu. Koordinacijski spoj **3** kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi $P2_1/c$. Osnovni kristalografski podatci (tablica P2), vrijednosti odabranih veznih udaljenosti i kutova (tablica P5) nalaze se u prilogu.



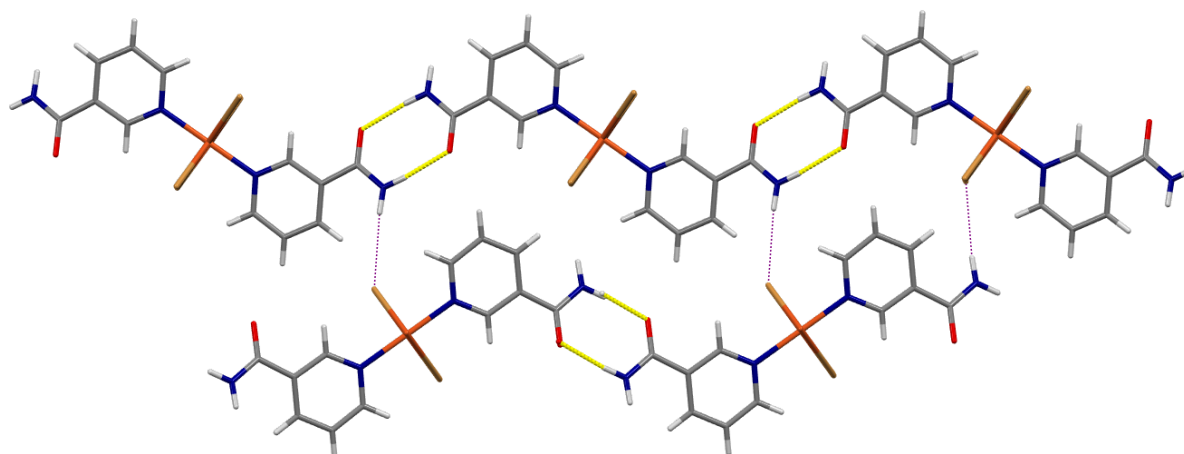
Slika 22. Monomerna jedinica spoja $[\text{CuBr}_2(\text{nia})_2]_n$ (**3**) s numeriranim atomima asimetrične jedinice

Na slici 22 prikazana je monomerna jedinica kompleksa $[\text{CuBr}_2(\text{nia})_2]_n$, u kojoj su bakrovi(II) kationi oktaedarski koordinirani sa dva bromidna aniona i dvije molekule nikotinamida koji se nalaze u ekvatorijalnoj ravnini te sa dva bromidna aniona u aksijalnom položaju. Susjedni bakrovi(II) ioni premošteni su preko bromidnih aniona te tako povezani stvaraju jednodimenzijski polimerni lanac paralelan s kristalografskom osi a (Slika 23).



Slika 23. Jednodimenzijски polimerni lanac spoja $[\text{CuBr}_2(\text{nia})_2]_n$ (**3**)

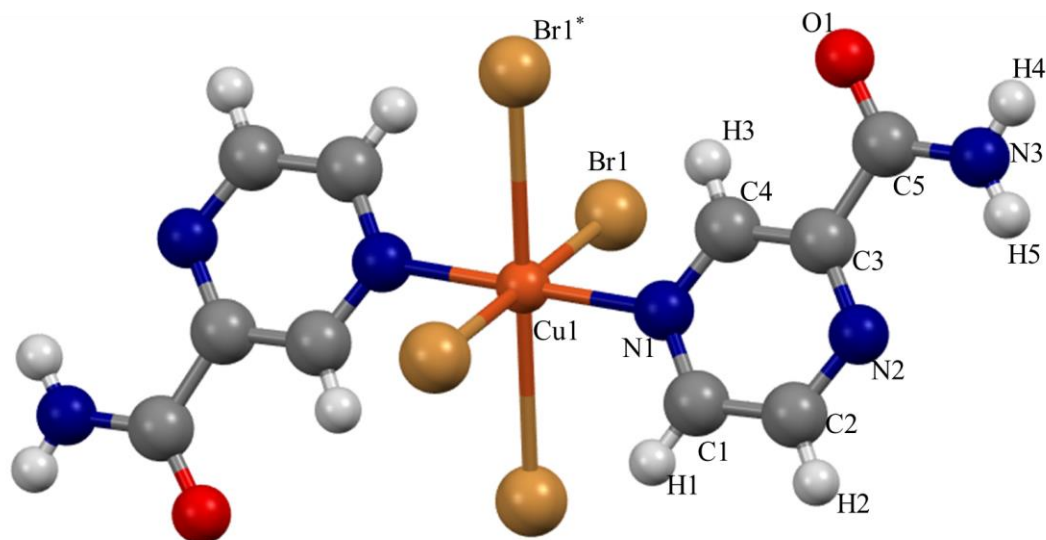
Kao i kod spoja **1**, susjedni polimerni lanci u spoju **3** međusobno se povezuju jakim $\text{N-H}\cdots\text{O}$ vodikovim vezama između vodikovog atoma jedne i karbonilnog kisikovog atoma druge amidne skupine pritom tvoreći motiv prstena, odnosno homomerni dimerni amidni motiv $R_2^2(8)$. Dodatna stabilizacija kristalne strukture ostvarena je preko $\text{N-H}\cdots\text{Br}$ međumolekulskih interakcija između bromidnog aniona i amidne funkcionalne skupine liganda susjednih polimernih lanaca. Popis vodikovih veza s pripadajućom geometrijom, kao i popis pripadajućih operatora simetrije na akceptorski atom (tablica P9) navedeni su u prilogu.



Slika 24. Prikaz supramolekulskog sintona prstena *graf-set* notacije $R_2^2(8)$ i dodatne stabilizacije kristalne strukture ostvarena preko $\text{N-H}\cdots\text{Br}$ međumolekulskih interakcija u spoju **3**

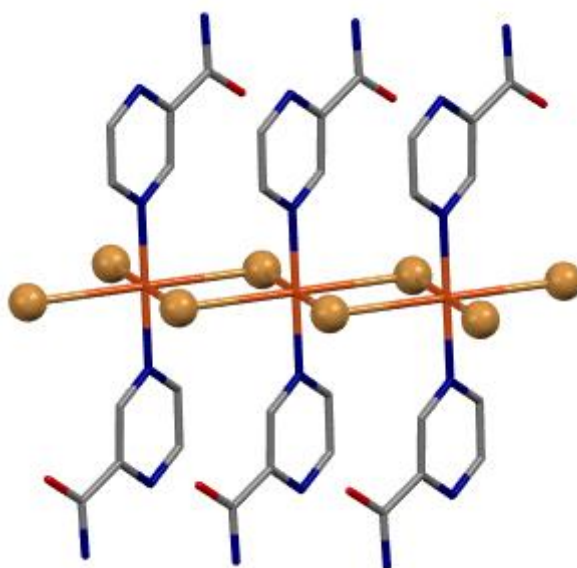
4.1.4. Kristalna struktura spoja $[\text{CuBr}_2(\text{pza})_2]_n$ (4)

Kristalna struktura spoja $[\text{CuBr}_2(\text{pza})_2]_n$ (4) određena je metodom rendgenske difrakcije u jediničnom kristalu. Koordinacijski spoj 4 kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi $P\bar{1}$. Osnovni kristalografski podatci (tablica P2), vrijednosti odabranih veznih udaljenosti i kutova (tablica P6) nalaze se u prilogu.



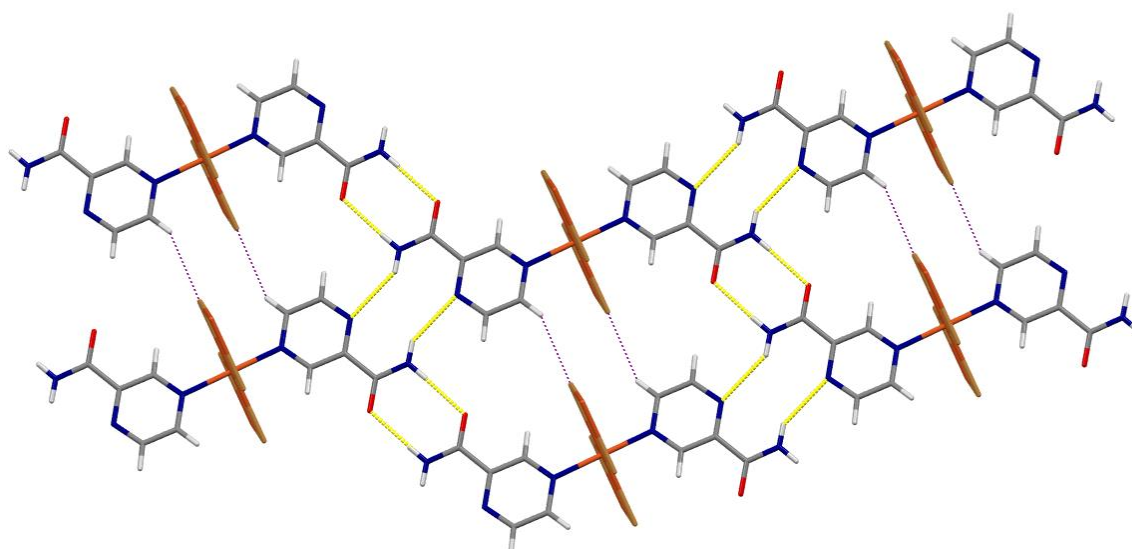
Slika 25. Monomerna jedinica spoja $[\text{CuBr}_2(\text{pza})_2]_n$ (4) s numeriranim atomima asimetrične jedinice

Na slici 25 prikazana je monomerna jedinica kompleksa $[\text{CuBr}_2(\text{pza})_2]_n$ u kojoj su bakrovi(II) kationi oktaedarski koordinirani s dva bromidna aniona i dvije molekule pirazinamida koje se nalaze u ekvatorijalnoj ravnini te sa dva bromidna aniona u aksijalnom položaju. Susjedni bakrovi(II) ioni premošteni su preko bromidnih aniona te tako povezani stvaraju jednodimenzijski polimerni lanac paralelan s kristalografskom osi a (Slika 26).



Slika 26. Jednodimenzijski polimerni lanac spoja $[\text{CuBr}_2(\text{pza})_2]_n$ (4)

U spoju **4** jednodimenzijski polimerni lanci međusobno su povezani jakim $\text{N-H}\cdots\text{O}$ i $\text{N-H}\cdots\text{N}$ vodikovim vezama ostvarujući supramolekulski sinton prstena. Kristalna struktura je dodatno stabilizirana preko slabijih $\text{C-H}\cdots\text{Br}$ međumolekulskih interakcija između bromidnog iona i pirazinamidnog prstena susjednih polimernih lanaca. Popis vodikovih veza s pripadajućom geometrijom, kao i popis pripadajućih operatora simetrije na akceptorski atom (tablica P10) navedeni su u prilogu.



Slika 27. Prikaz supramolekulskog sintona prstena *graf-set* notacije $R_2^2(8)$ i dodatne stabilizacije kristalne strukture ostvarene preko $\text{C-H}\cdots\text{Br}$ međumolekulskih interakcija u spoju **4**

4.2. Ispitivanje odziva jediničnih kristala na primjenu vanjske mehaničke sile

Za ispitivanje mehaničkog odziva uzeti su igličasti kristali uzgojeni metodom tekućinske difuzije. Savijanje je provedeno modificiranom metodom savijanja u tri točke. Jedinični kristal savijan je u paratonskom ulju na predmetnom stakalcu na način da su s jedne strane krajevi kristala naslonjeni na pincetu dok se s druge strane metalnom iglom primjenjuje mehanička sila na središnji dio kristala. Za kvantifikaciju elastičnosti, odnosno određivanja stupnja elastičnosti kristala potrebno je prije početka eksperimenta savijanja izmjeriti širinu ravnog kristala na barem tri mjesta (t_1 , t_2 , t_3) te izračunati srednju vrijednost širine (\bar{t}). Kristal se savija, te se na savijenom kristalu, neposredno prije njegovog pucanja, izmjere dvije veličine, (i) udaljenost između dvaju vrhova pincete s kojom se kristal pridržava (L), te (ii) udaljenost između točke na kristalu s maksimalnom zakrivljenosti kristala i točke na dužini L u koju je spuštена okomica iz navedene točke (h_{\max}). Iz izmjerenih vrijednosti izračuna se radijus zakrivljenosti (R) koji je dan izrazom²⁷:

$$R = \frac{h_{\max}^2 L^2 / 4}{2h_{\max}} \quad (4.1.)$$

a zatim se stupanj elastičnosti izračuna Euler-Bernoullijevu jednadžbom koja je dana izrazom:

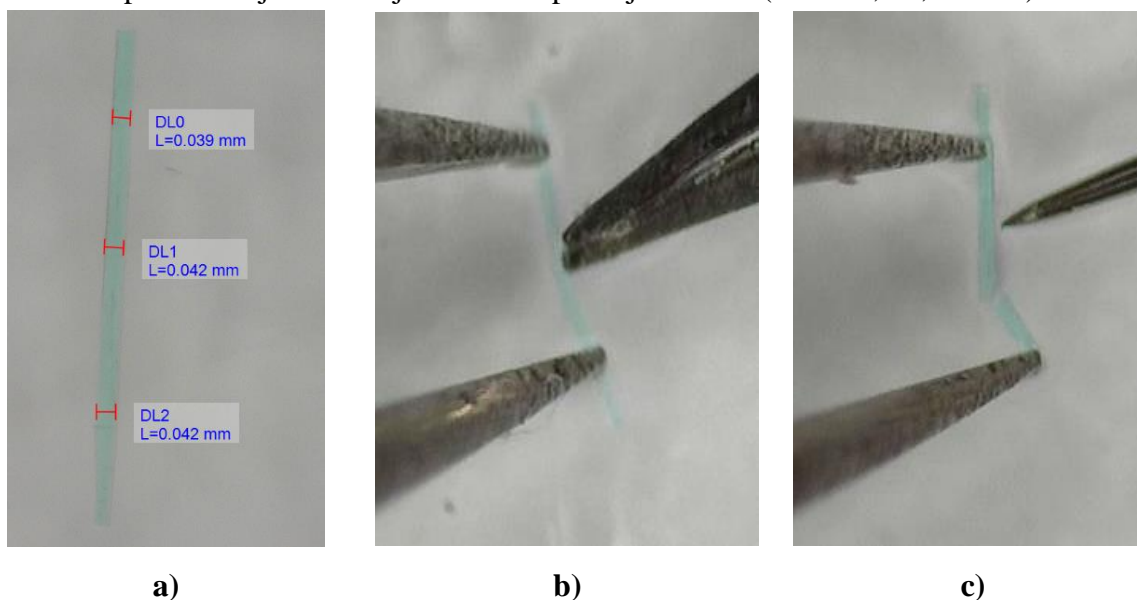
$$\varepsilon(\%) = \frac{\bar{t}/2}{R} \cdot 100 \quad (4.2.)$$

Ispitivanje mehaničkog odziva kao i određivanje stupnja savitljivosti provedeno je za sve dobivene kristalne strukture spojeva $[\text{CuCl}_2(\text{isn})_2]_n$ (**1**), $[\text{CuBr}_2(\text{isn})_2]_n$ (**2**), $[\text{CuBr}_2(\text{nia})_2]_n$ (**3**) i $[\text{CuBr}_2(\text{pza})_2]_n$ (**4**). Za sve dobivene spojeve stupanj savitljivosti je koreliran sa strukturnim značajkama, strukturnim karakteristikama organskog liganda, položaju amidne skupine, međumolekulskim interakcijama i kristalnim pakiranjem.

4.2.1. Kvantifikacija savijanja priređenih spojeva

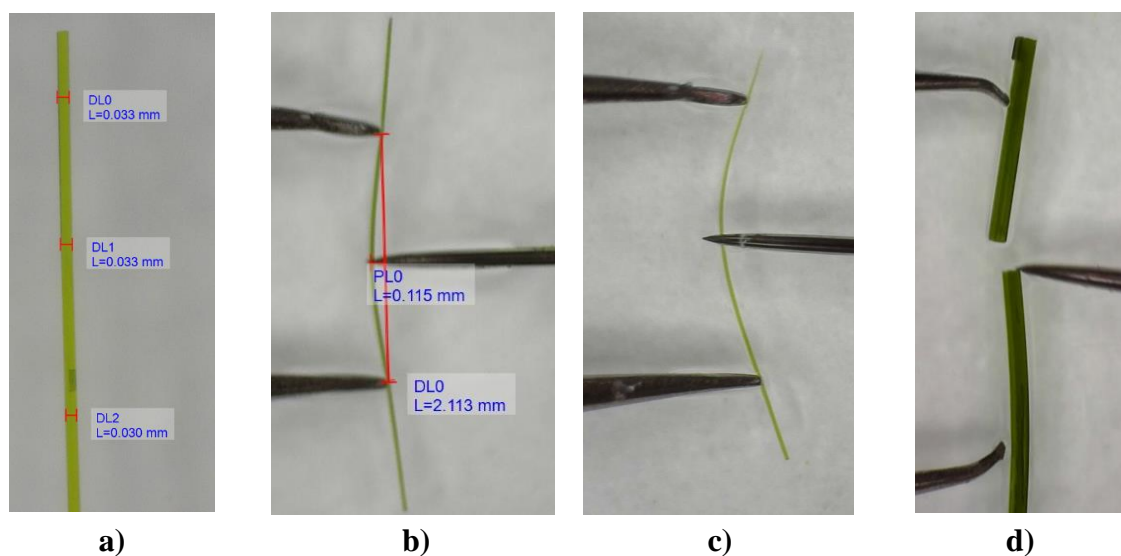
U svrhu ispitivanja mehaničkog odziva bilo je potrebno prirediti kristale zahtijevane morfologije i zadovoljavajuće kvalitete. Kristali spojeva **1**, **2**, **3** i **4** pogodni za ispitivanje odziva na primjenu vanjske mehaničke sile uspješno su priređeni metodom tekućinske difuzije iz otapala voda–metanol (spojevi **1** i **4**) i voda–etanol (spojevi **2** i **3**), gdje su priređeni kristali bili najdulji i sa najmanjim stupnjem sekundarne nukleacije. Jedinični kristali svih koordinacijskih spojeva su igličaste morfologije s dva para različito razvijenih ploha (veće i manje plohe). Jednodimenzijski polimerni lanci pružaju se u spoju $[\text{CuCl}_2(\text{isn})_2]_n$ (**1**) duž kratke kristalografske osi b , a u spojevima $[\text{CuBr}_2(\text{isn})_2]_n$ (**2**), $[\text{CuBr}_2(\text{nia})_2]_n$ (**3**) i $[\text{CuBr}_2(\text{pza})_2]_n$ (**4**) duž kratke kristalografske osi a .

Primjenom mehaničke sile okomito na plohu veće dimenzije kristali spojeva **1**, **2**, **3** i **4** se svijaju, a prestankom djelovanja sile zauzimaju početni oblik (ravan) odnosno daju elastičan odziv. Kristali svih dobivenih spojeva se mogu saviti reverzibilno više puta sve dok se ne saviju preko kritičnog radijusa nakon čega dolazi do pucanja. Uočeno je da se kristali svih dobivenih spojeva svijaju elastično samo po jednoj plohi jer primjenom i najmanje vanjske mehaničke sile okomito na plohu manje dimenzije dolazi do pucanja kristala (slike 28, 29, 30 i 31).



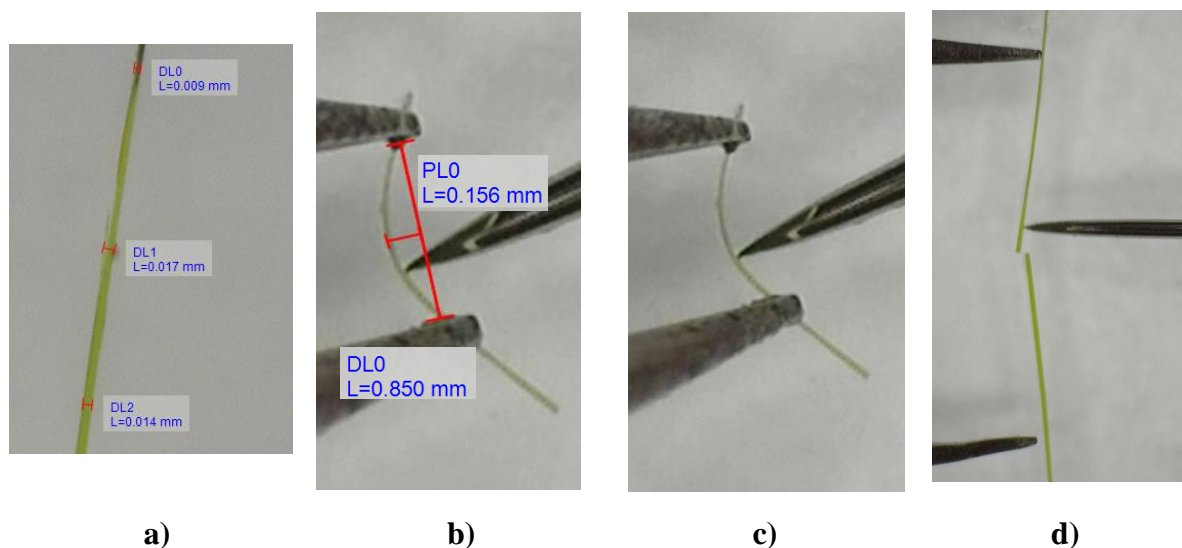
Slika 28. Svijanje kristala koordinacijskog spoja $[\text{CuCl}_2(\text{isn})_2]_n$ (**1**)

- dimenzije veće plohe kristala (pri povećanju 200 puta) korištene za kvantifikaciju stupnja savitljivosti
- elastično maksimalno svinut kristal preko plohe veće dimenzije pri povećanju 50 puta
- primjenom mehaničke sile na plohu manje dimenzije dolazi do pucanja



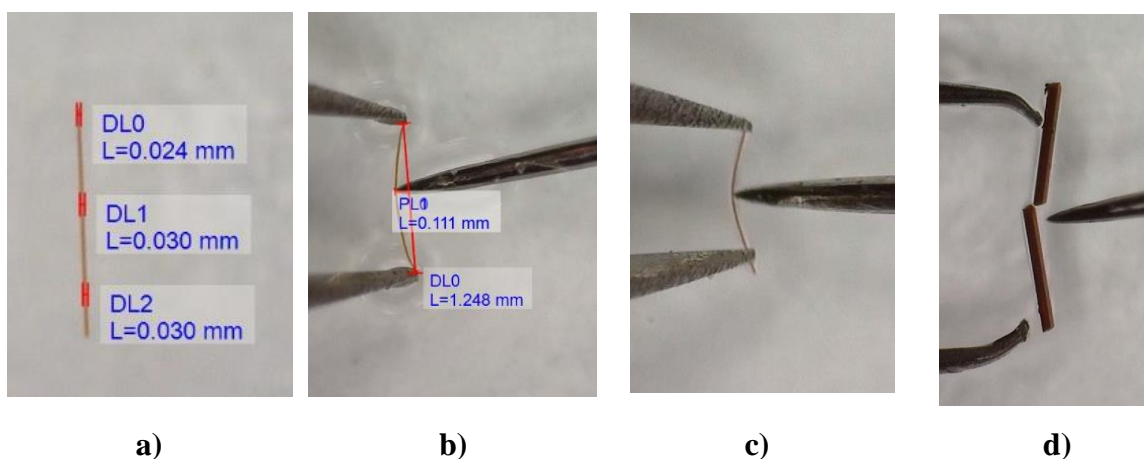
Slika 29. Svijanje kristala koordinacijskog spoja $[\text{CuBr}_2(\text{isn})_2]_n$ (2)

- a), b) dimenzije veće plohe kristala (pri povećanju 200 puta) korištene za kvantifikaciju stupnja savitljivosti
- c) elastično maksimalno savinut kristal preko plohe veće dimenzije pri povećanju 50 puta
- d) primjenom mehaničke sile na plohu manje dimenzije dolazi do pucanja



Slika 30. Svijanje kristala koordinacijskog spoja $[\text{CuBr}_2(\text{nia})_2]_n$ (3)

- a), b) dimenzije veće plohe kristala (pri povećanju 200 puta) korištene za kvantifikaciju stupnja savitljivosti
- c) elastično maksimalno svinut kristal preko plohe veće dimenzije pri povećanju 50 puta
- d) primjenom mehaničke sile na plohu manje dimenzije dolazi do pucanja



Slika 31. Svijanje kristala koordinacijskog spoja $[\text{CuBr}_2(\text{pza})_2]_n$ (4)

- a), b) dimenzije veće plohe kristala (pri povećanju 200 puta) korištene za kvantifikaciju stupnja savitljivosti
- c) elastično maksimalno svinut kristal preko plohe veće dimenzije pri povećanju 50 puta
- d) primjenom mehaničke sile na plohu manje dimenzije dolazi do pucanja

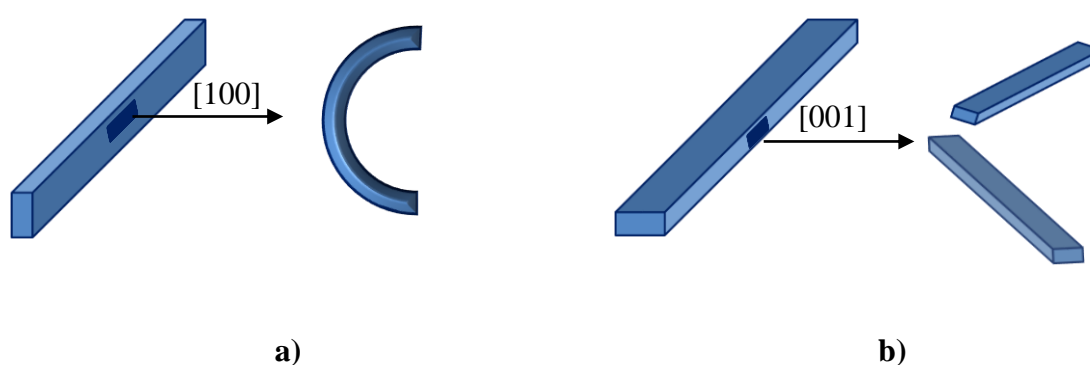
Kristali koordinacijskih spojeva $[\text{CuCl}_2(\text{isn})_2]_n$ (1) i $[\text{CuBr}_2(\text{pza})_2]_n$ (4) znatno su manji u usporedbi s kristalima spojeva 2 i 3 i vrlo je teško razlikovati plohe manje i veće dimenzije okomito na koje se vrši mehanička sila te je iz tog razloga navedene spojeve dobiveno manje eksperimentalnih podataka. Stupnjevi savijenosti $\bar{\epsilon}$ za sve spojeve nalaze se u Tablici 3, dok su geometrijski parametri svih spojeva korištenih za izračunavanje stupnja savitljivosti (ϵ) navedeni u prilogu (tablica P11 – tablica P14).

Tablica 3. Izračunati stupnjevi savijenosti $\bar{\epsilon}$ za priređene koordinacijske spoje 1, 2, 3 i 4

Koordinacijski spoj	$\bar{\epsilon} / \%$
$[\text{CuCl}_2(\text{isn})_2]_n$ (1)	0,683
$[\text{CuBr}_2(\text{isn})_2]_n$ (2)	0,510
$[\text{CuBr}_2(\text{nia})_2]_n$ (3)	0,616
$[\text{CuBr}_2(\text{pza})_2]_n$ (4)	0,409

4.2.2. *Elastičan odziv i međumolekulske interakcije spoja $[\text{CuCl}_2(\text{isn})_2]_n$ (1)*

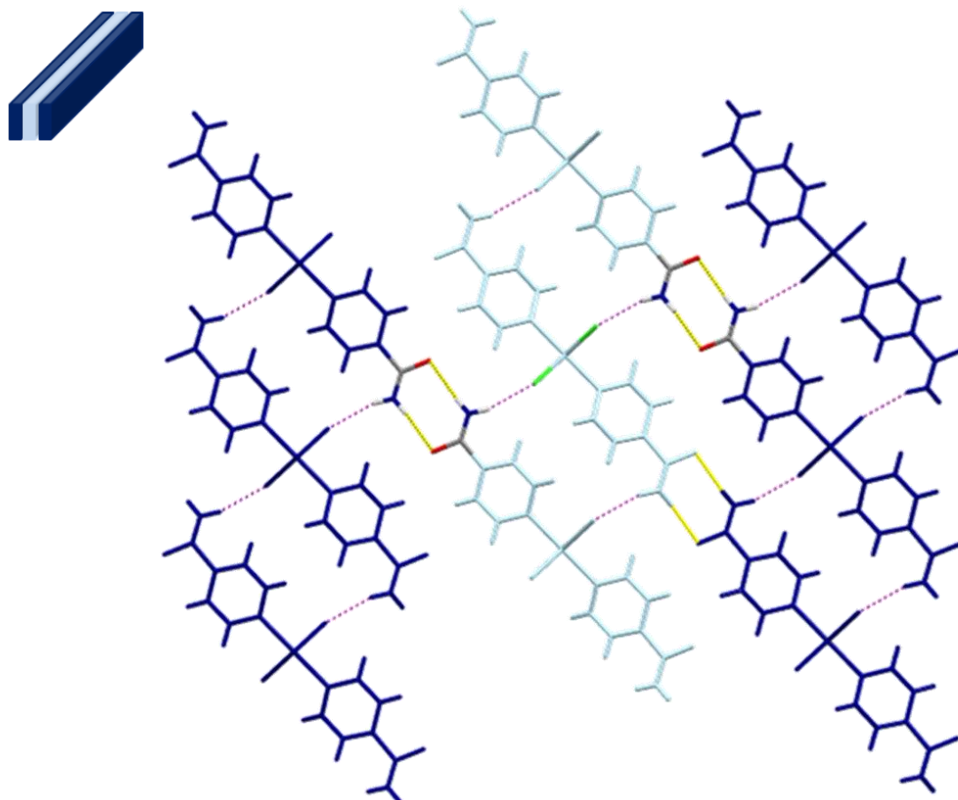
Jedinični kristali koordinacijskog spoja $[\text{CuCl}_2(\text{isn})_2]_n$ (1) su igličaste morfologije s dva para različito razvijenih ploha; plohe (100) i (001). U svrhu detaljnog ispitivanja mehaničkog odziva kristala i korelacije sa međumolekulskim interakcijama kristalu spoja $[\text{CuCl}_2(\text{isn})_2]_n$ (1) indeksirane su plohe (Slika 28) te je uočeno da pod utjecajem mehaničke sile primijenjene u smjeru [100] kristal pokazuje elastičan odziv (savijanjem preko plohe veće dimenzije), dok savijanjem preko plohe manje dimenzije (u smjeru [001]) dolazi do pucanja (Slika 32).



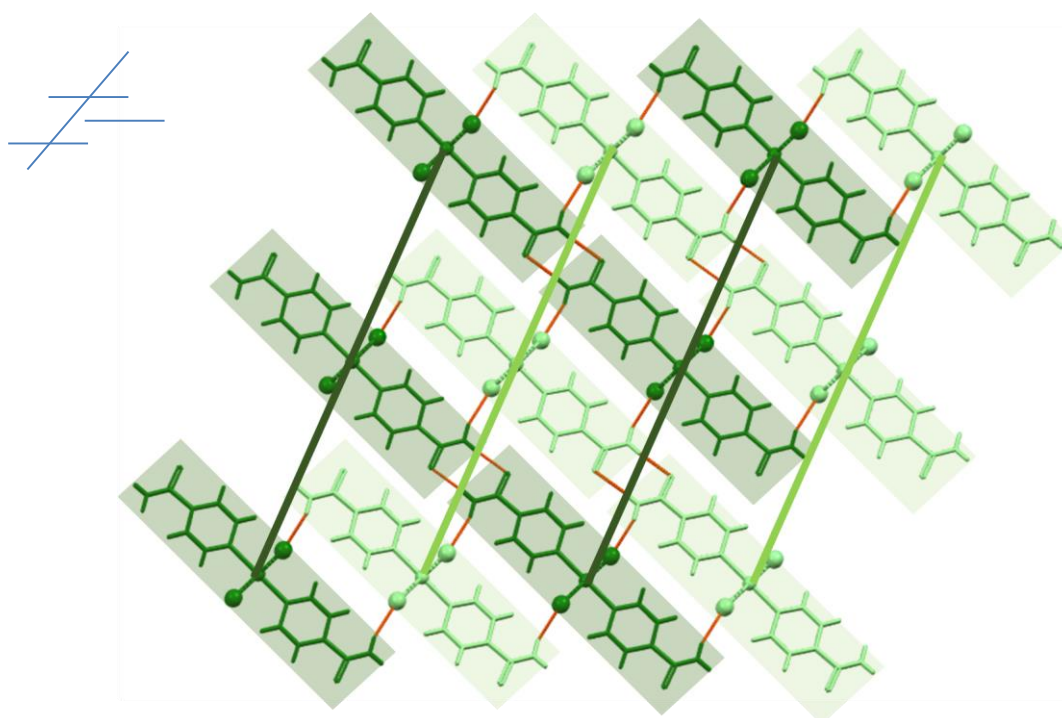
Slika 32. a) primjenom mehaničke sile okomito na plohu (100) kristal pokazuje elastičan odziv
b) primjenom mehaničke sile okomito na plohu (001) dolazi do pucanja kristala

Unutar molekulskih slojeva paralelnih sa plohom (100) jednodimenzijski polimerni lanci su međusobno povezani $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ vodikovim vezama koje se ostvaruju između amidnih funkcionalnih skupina liganda i kloridnog aniona u susjednom polimernom lancu. Molekulski slojevi međusobno su povezani $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ vodikovim vezama između amidnih skupina molekula liganda. Uočeno je da takvo povezivanje lanaca unutar i između slojeva primjenom mehaničke sile najvjerojatnije može podnijeti i akumulirati mehaničku napetost i omogućiti vraćanje kristala u prvobitan oblik, odnosno pokazivati elastičan odziv (Slika 33).

Između jednodimenzijskih polimernih lanaca unutar molekulskih slojeva paralelnih s plohom (001) nema međumolekulskih interakcija. Molekulski slojevi međusobno se isprepliću, odnosno dolazi do zaključavanja što najvjerojatnije onemogućava molekulske kretanje te dolazi do pucanja kristala (Slika 34).



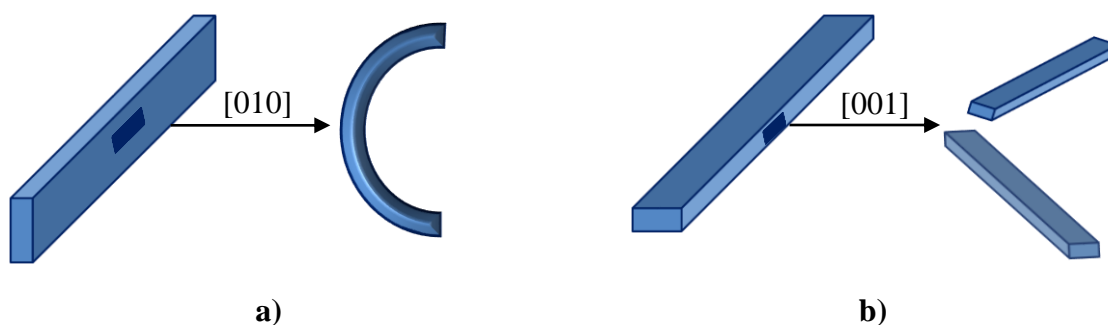
Slika 33. Povezivanje lanaca unutar (N-H...Cl) i između molekulskih slojeva (N-H...O) vodikovim interakcijama u smjeru [100]



Slika 34. Međusobno ispreplitanje (zaključavanje) molekulskih slojeva paralelnih u smjeru [001]

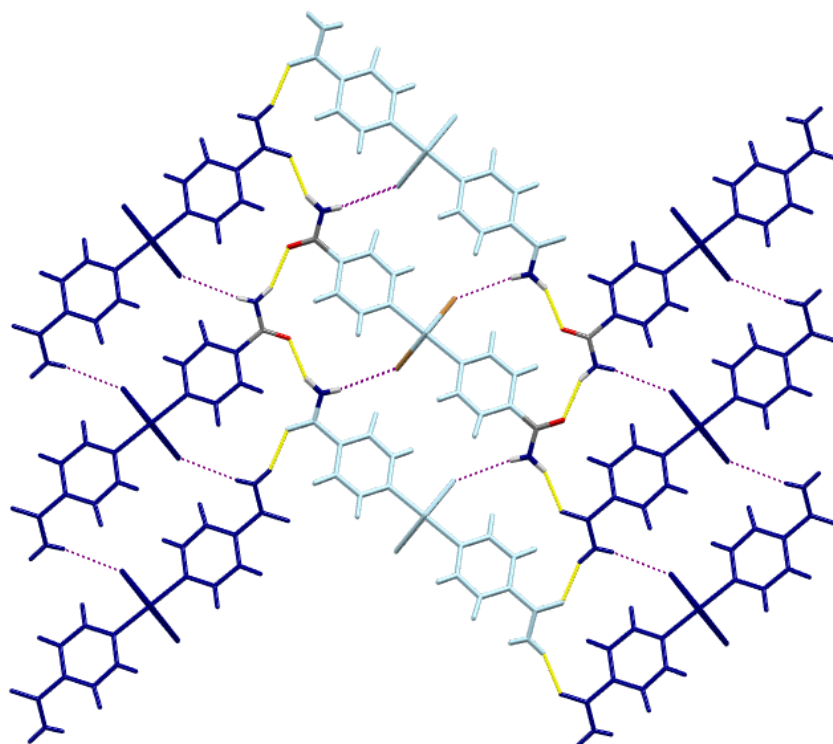
4.2.3. *Elastičan odziv i međumolekulske interakcije spojeva $[\text{CuBr}_2(\text{isn})_2]_n$ (2), $[\text{CuBr}_2(\text{nia})_2]_n$ (3), $[\text{CuBr}_2(\text{pza})_2]_n$ (4)*

Jedinični kristali koordinacijskih spojeva $[\text{CuBr}_2(\text{isn})_2]_n$ (2), $[\text{CuBr}_2(\text{nia})_2]_n$ (3) i $[\text{CuBr}_2(\text{pza})_2]_n$ (4) su igličaste morfologije s dva para različito razvijenih ploha, plohe (010) i (001). U svrhu detaljnog ispitivanja mehaničkog odziva kristala i korelacije sa međumolekulskim interakcijama kristalima spojeva 2, 3 i 4 indeksirane su plohe (slike 29, 30 i 31) te je uočeno da pod utjecajem mehaničke sile primijenjene u smjeru [010] kristal pokazuje elastičan odziv (savijanjem preko plohe veće dimenzije), dok savijanjem preko plohe manje dimenzije (u smjeru [001]) dolazi do pucanja (Slika 35).

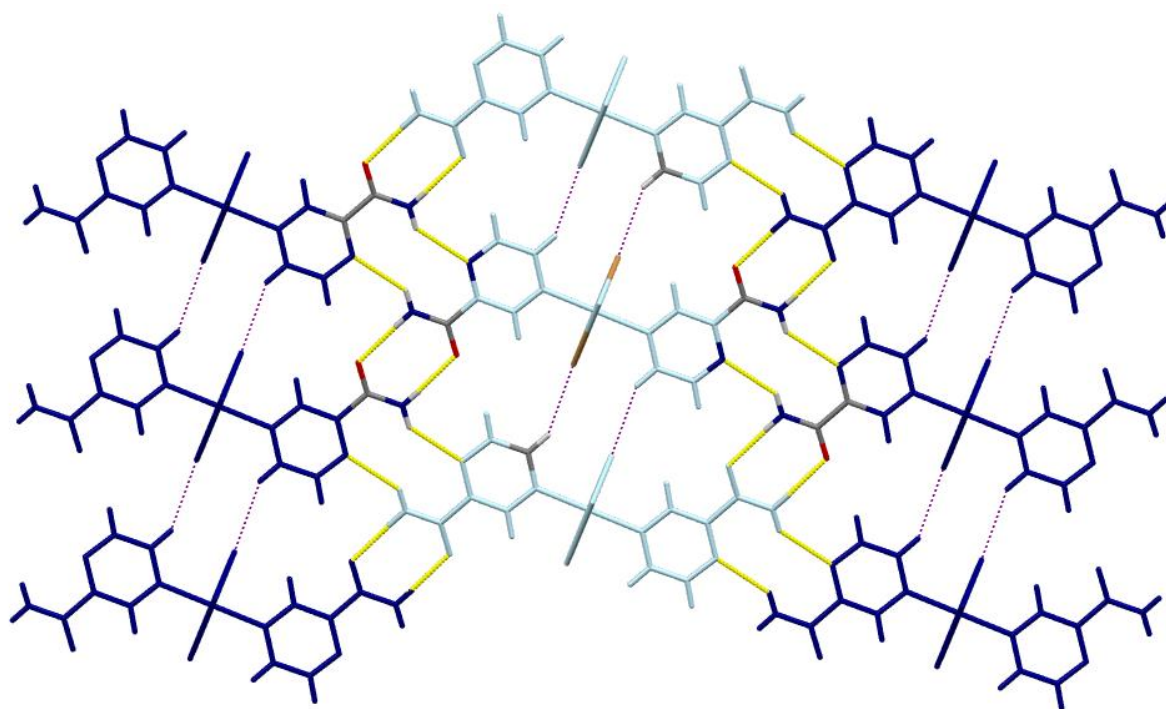


Slika 35. a) primjenom mehaničke sile okomito na plohu (010) kristal pokazuje elastičan odziv
b) primjenom mehaničke sile okomito na plohu (001) dolazi do pucanja kristala

Orijentacija polimernih lanaca u kristalnom pakiranju spoja 4 ista je kao i u spoju 1, tj. slažu se u međusobno paralelne slojeve, dok su u spoju 2 ti slojevi antiparalelno orijentirani. U spoju 2 unutar molekularnih slojeva paralelnih s plohom (010) jednodimenzijski polimerni lanci su međusobno povezani N–H···Br vodikovim vezama dok su u spoju 4 povezani C–H···Br vodikovim vezama. Tako ostvareni supramolekulski slojevi međusobno se povezuju N–H···O i N–H···N vodikovim vezama u spoju $[\text{CuBr}_2(\text{pza})_2]_n$ (4) pritom ostvarujući rigidnije supramolekulske motive ulančanih prstenova, dok su u spoju $[\text{CuBr}_2(\text{isn})_2]_n$ (2) povezani N–H···O vodikovim vezama pritom ostvarujući jednostavni lančasti supramolekulski motiv. Uočeno je da takvo povezivanje lanaca unutar i između slojeva primjenom mehaničke sile najvjerojatnije može podnijeti i akumulirati mehaničku napetost i omogućiti vraćanje kristala u prvobitan oblik, odnosno pokazivati elastičan odziv kod oba spoja (Slika 36–Slika 37).

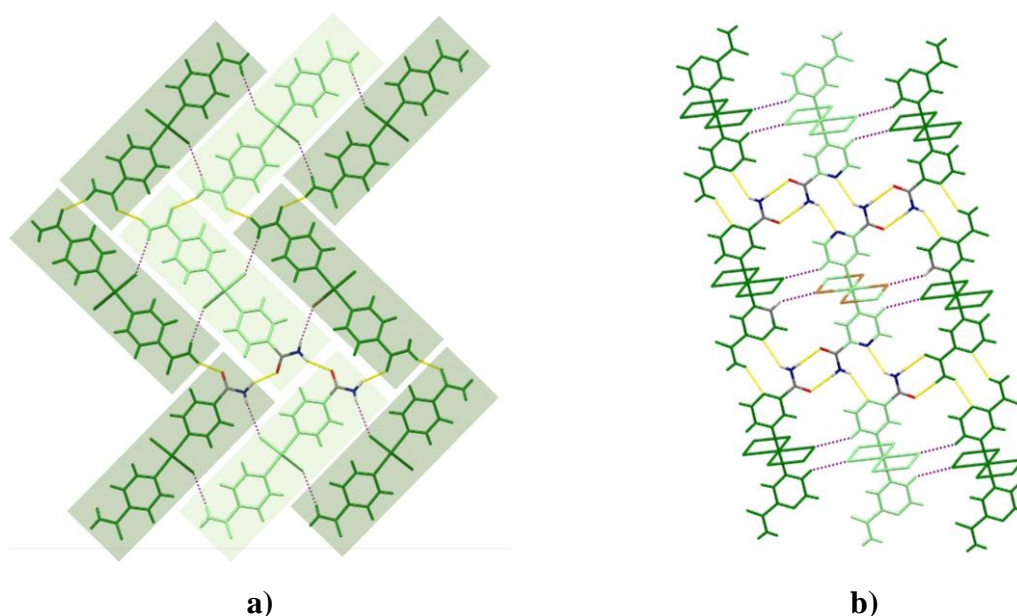


Slika 36. Povezivanje lanaca unutar ($N-H\cdots Br$) i između molekulskih slojeva ($N-H\cdots O$) vodikovim interakcijama u kristalnoj strukturi spoja $[CuBr_2(isn)_2]_n$ (2)



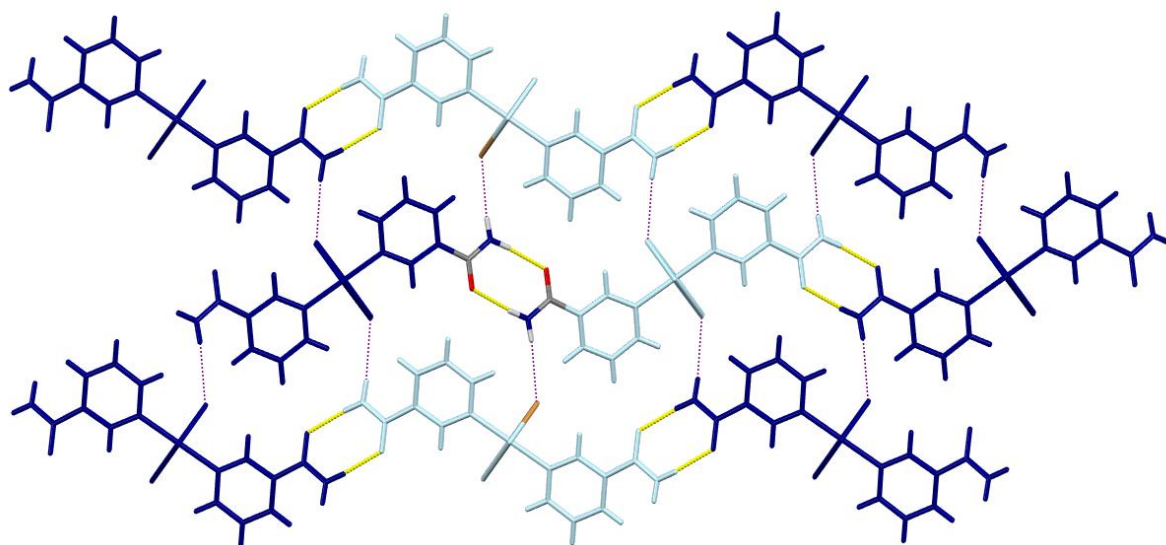
Slika 37. Povezivanje lanaca unutar ($C-H\cdots Br$) i između molekulskih slojeva ($N-H\cdots O$ i $N-H\cdots N$) vodikovim interakcijama u kristalnoj strukturi spoja $[CuBr_2(pza)_2]_n$ (4)

U koordinacijskom spoju $[\text{CuBr}_2(\text{isn})_2]_n$ (**2**) jednodimenzijski polimerni lanci su cik-cak uređeni unutar molekulskih slojeva paralelnih duž smjera [001], a sami molekulski slojevi su povezani i $\text{N-H}\cdots\text{O}$ i $\text{N-H}\cdots\text{Br}$ vodikovim vezama. Za razliku od spoja **2**, u kristalnom pakiranju koordinacijskog spoja $[\text{CuBr}_2(\text{pza})_2]_n$ (**4**) molekulski slojevi nisu isprepleteni, ali su međusobno povezani preko $\text{N-H}\cdots\text{O}$ vodikovih veza ostvarujući rigidniji motiv ulančanih prstena i preko $\text{C-H}\cdots\text{Br}$ vodikovih veza. Isprepletenost molekulskih slojeva u spoju **2** i rigidnija povezanost u spoju **4** najvjerojatnije onemogućavaju molekulsko kretanje te dolazi do pucanja kristala (Slika 38).



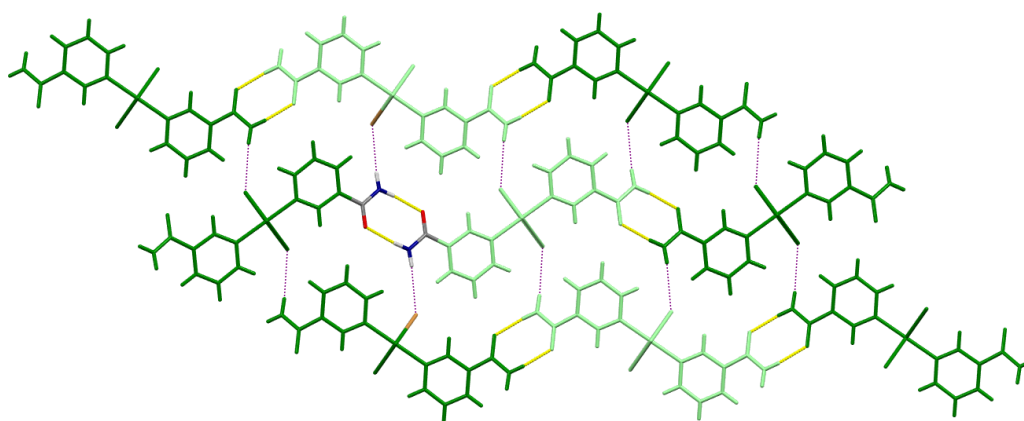
Slika 38. a) Međusobno ispreplitanje (zaključavanje) molekulskih slojeva paralelnih s [001] u spoju $[\text{CuBr}_2(\text{isn})_2]_n$ (**2**)
 b) Molekulski slojevi povezani preko $\text{N-H}\cdots\text{O}$ vodikovih veza ostvarujući rigidniji motiv prstena u koordinacijskom spoju $[\text{CuBr}_2(\text{pza})_2]_n$ (**4**)

Za razliku od spojeva **1**, **2**, i **4**, samo u koordinacijskom spoju $[\text{CuBr}_2(\text{nia})_2]_n$ (**3**) jednodimenzijski polimerni lanci su cik-cak uređeni unutar molekulskih slojeva paralelnih duž smjera [010], a povezani su $\text{N-H}\cdots\text{Br}$ vodikovim vezama, dok su međumolekulski slojevi povezani i $\text{N-H}\cdots\text{Br}$ i $\text{N-H}\cdots\text{O}$ vodikovim vezama. Uočeno je da takvo povezivanje lanaca unutar i između slojeva primjenom mehaničke sile najvjerojatnije može podnijeti i akumulirati mehaničku napetost i omogućiti vraćanje kristala u prvobitan oblik, odnosno pokazivati elastičan odziv (Slika 39).



Slika 39. Povezivanje lanaca unutar ($\text{N-H}\cdots\text{Br}$) i između molekulskih slojeva ($\text{N-H}\cdots\text{O}$ i $\text{N-H}\cdots\text{Br}$) vodikovim interakcijama u kristalnoj strukturi spoja $[\text{CuBr}_2(\text{nia})_2]_n$ (3) [010]

Uspoređujući međumolekulske interakcije unutar i između molekulskih slojeva paralelnih i sa ravninama [010] i [001] uočeno je da su međumolekulske interakcije izotropne. Molekulski slojevi međusobno se vrlo malo isprepliću, međutim primjenom vanjske mehaničke sile u smjeru [001] dolazi do pucanja kristala (Slika 40).



Slika 40. Povezivanje lanaca unutar ($\text{N-H}\cdots\text{Br}$) i između molekulskih slojeva ($\text{N-H}\cdots\text{O}$ i $\text{N-H}\cdots\text{Br}$) vodikovim interakcijama u kristalnoj strukturi spoja $[\text{CuBr}_2(\text{nia})_2]_n$ (3) u smjeru [001]

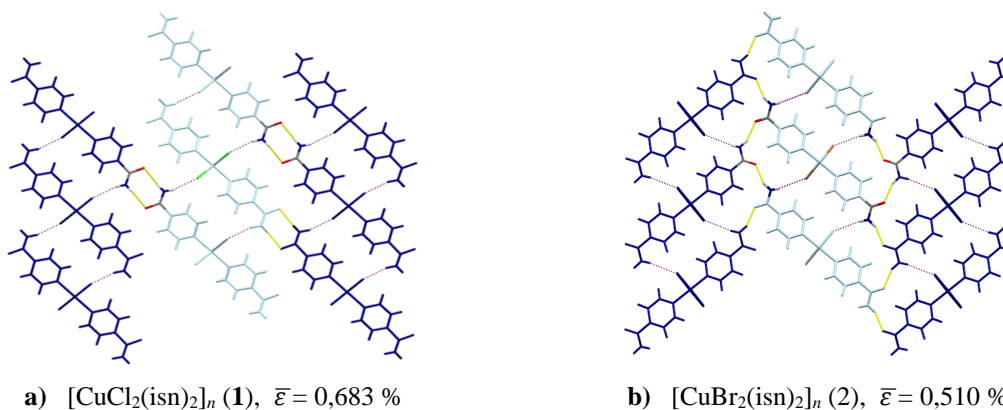
4.2.4. Korelacija elastičnog odziva sa strukturnim značajkama

U svrhu detaljne analize uzročno posljedičnih veza elastičnog odziva i kristalne strukture dobivenih spojeva, za sve koordinacijske spojeve stupanj savitljivosti je koreliran sa strukturnim značajkama; vrstama liganda, položaju amidne funkcionalne skupine, međumolekulskim interakcijama i kristalnim pakiranjem (Tablica 4).

Tablica 4. Korelacija stupnja savijenosti $\bar{\epsilon}$ i strukturnih značajki za priređene spojeve **1**, **2**, **3** i **4**

Koordinacijski spoj	ligand	Ostvarene vodikove veze	Supramolekulski motiv	$\bar{\epsilon}$ / %
[CuCl ₂ (isn) ₂] _n (1)	isn	N–H···O N–H···Cl*	prsten	0,683
[CuBr ₂ (isn) ₂] _n (2)	isn	N–H···O N–H···Br*	lanac	0,510
[CuBr ₂ (nia) ₂] _n (3)	nia	N–H···O N–H···Br*	prsten	0,616
[CuBr ₂ (pza) ₂] _n (4)	pza	N–H···O N–H···N C–H···Br*	ulančani prstenovi	0,409

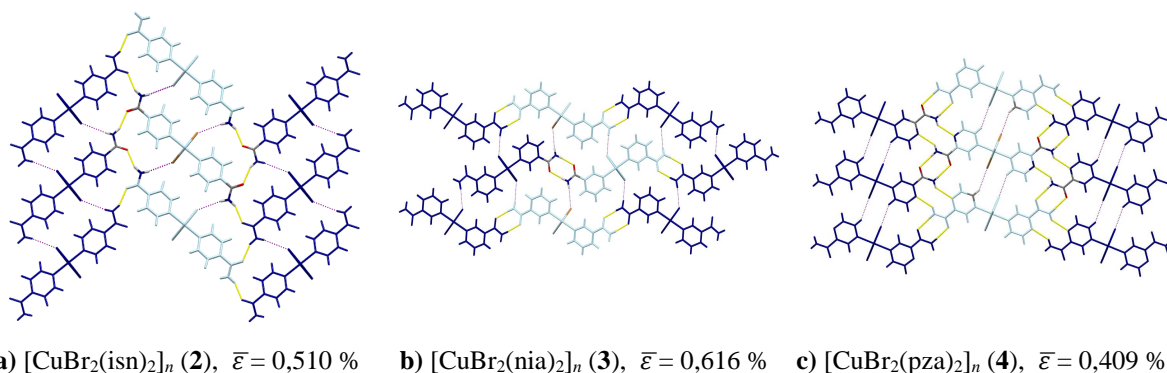
Usprkos tome što koordinacijski spojevi **1** i **2** nisu izostrukturalni, zajednička strukturna značajka im je ligand izonikotinamid (isn) dok su im protuioni (Cl/Br) različiti. Uočeno je da su u oba spoja susjedni polimerni lanci unutar molekuskog sloja povezani N–H···X (X = Cl, Br) vodikovim vezama dok se molekularni slojevi u oba spoja se povezuju preko N–H···O vodikovih veza. Koordinacijski spoj [CuCl₂(isn)₂]_n (**1**) pokazuje nešto veći stupanj savitljivosti (0,683%) od koordinacijskog spoja [CuBr₂(isn)₂]_n (**2**) (0,510%) usprkos činjenici da se u spoju **1** između molekularnih slojeva ostvaruje rigidniji supramolekulski motiv prstena, a u spoju **2** motiv lanca (Slika 41).



Slika 41. Usporedba kristalnog pakiranja koordinacijskog spoja **1** (a) i koordinacijskog spoja **2** (b)

Nadalje, zasebno su analizirani koordinacijski spojevi **2**, **3** i **4** s obzirom da svi imaju istu strukturnu okosnicu, izgrađenu od CuBr_2 jedinki, dok se razlikuju po organskom ligandu, izonikotinamidu (isn), nikotinamidu (nia) i pirazinamidu (pza) (Slika 42).

Uočeno je da su jedino u spoju **4** supramolekulski slojevi međusobno povezani dodatno stabilizirani i $\text{N-H}\cdots\text{O}$ i $\text{N-H}\cdots\text{N}$ vodikovim vezama koje ostvaruju supramolekulski motiv ulančanih prstenova koje povezuju susjedne slojeve. S obzirom da su ti ulančani prstenovi organizirani na cik-cak način, osim što međusobno povezuju susjedne (supramolekulske) slojeve doprinose i stabilizaciji samih slojeva. Rigidnost ovih ulančanih supramolekulskih prstenastih struktura najvjerojatnije je uzrok najmanjeg stupnja savitljivosti kristala spoja **4** (0,409 %) u odnosu na kristale svih spojeva istraženih u okviru ovog rada.



Slika 42. Usporedba kristalnog pakiranja koordinacijskih spojeva **2** (a), **3** (b) i **4** (c)

Kod spojeva **2** i **3** susjedni polimerni lanci unutar molekuskog sloja povezani su $\text{N-H}\cdots\text{Br}$ vodikovim vezama, dok se molekulske slojevi povezuju preko $\text{N-H}\cdots\text{O}$ vodikovih veza. Kao i kod usporedbe koordinacijskih spojeva **1** i **2**, koordinacijski spoj $[\text{CuBr}_2(\text{nia})_2]_n$ (**3**) pokazuje malo veći stupanj savitljivosti (0,616%) od koordinacijskog spoja $[\text{CuBr}_2(\text{isn})_2]_n$ (**2**) (0,510%) usprkos činjenici da se u spoju **3** između molekulkih slojeva ostvaruje rigidniji motiv prstena, a u spoju **2** motiv lanca (Slika 42).

Iako se koordinacijski spojevi **1** i **3** razlikuju po protuionu i vrsti liganda, uočeno je da imaju sličan stupanj savitljivosti kao i vrlo slično kristalno pakiranje s jedinom razlikom da su u spoju **3** polimerni lanci unutar supramolekulskog sloja uređeni antiparalelno. Malo veća isprepletenost molekulkih slojeva u koordinacijskom spoju $[\text{CuBr}_2(\text{nia})_2]_n$ (**3**) je najvjerojatnije uzrok nešto manjem stupnju savitljivost koordinacijskog spoja $[\text{CuCl}_2(\text{isn})_2]_n$ (**1**).

4.3. Difraktogrami praha bakrovih(II) koordinacijskih spojeva

Za potvrdu čistoće i homogenosti pripremljenih uzoraka korištena je difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku. Na temelju uspoređenih eksperimentalnih i računatih difraktograma praha može se zaključiti odgovara li struktura spoja određena metodom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu strukturi cijelog uzorka. U tu svrhu snimljeni difraktogrami polikristalnih uzoraka uspoređeni su s izračunatim difraktogramima praha odgovarajućih spojeva. Pritom se može uočiti potpuno preklapanje difrakcijskih maksimuma u svim slučajevima te se može utvrditi da su dobiveni produkti zadovoljavajuće čistoće i sastava (Slika P1– Slika P4).

4.4. Termička analiza

Priredeni koordinacijski polimeri bakra(II): $[\text{CuCl}_2(\text{isn})_2]_n$ (**1**), $[\text{CuBr}_2(\text{isn})_2]_n$ (**2**), $[\text{CuBr}_2(\text{nia})_2]_n$ (**3**) i $[\text{CuBr}_2(\text{pza})_2]_n$ (**4**) istraženi su termičkim metodama pri čemu su provedene termogravimetrijska metoda (TGA) i razlikovna pretražna kalorimetrija (DSC).

Iz TG krivulje za koordinacijski spoj $[\text{CuCl}_2(\text{isn})_2]_n$ (**1**) vidljivo je da se raspad spoja zbiva u jednom koraku, pri temperaturi od oko 283 °C, a tom gubitku mase (64%) odgovara endotermni pik vidljiv na DSC krivulji (Slika P5). Za pretpostaviti je da dolazi do gubitka dvije molekule liganda (udio liganda u spoju iznosi 65 %).

Prema TG krivulji za koordinacijski spoj $[\text{CuBr}_2(\text{isn})_2]_n$ (**2**) može se uočiti raspad u dva koraka, gdje se gubitku mase u prvom koraku najvjerojatnije mogu pripisati vlaga i nečistoće. Drugi korak odgovara temperaturi od oko 253 °C te je pri toj temperaturi vidljiv širi, manje intenzivan endoterman pik na DSC krivulji (Slika P6). Produkt raspada kompleksa su dvije molekule liganda te udio kompleksu izračunat prema TG krivulji iznosi 51% dok je teorijska vrijednost 52%.

Termički raspad koordinacijskog polimera $[\text{CuBr}_2(\text{nia})_2]_n$ (**3**) odvija se također u dva koraka pri temperaturama od 190 °C i 255 °C. Nižoj temperaturi odgovara neznatno intenzivan endotermni pik dok višoj temperaturi odgovara relativno uzak i intenzivan endoterman pik (Slika P7). Produkt raspada kompleksa su dvije molekule liganda te udio u kompleksu izračunat prema TG krivulji iznosi 55 % dok je teorijska vrijednost 52 %.

Koordinacijski polimer $[\text{CuBr}_2(\text{pza})_2]_n$ (**4**) raspada se u dva bliska koraka pri čemu se iz DSC krivulje može iščitati jedan endotermni pik na temperaturi od 249 °C. Produkt raspada kompleksa su dvije molekule liganda te udio u kompleksu izračunat prema TG krivulji iznosi 49 % dok je teorijska vrijednost 52 %.

Za sva četiri koordinacijska polimera (**1**, **2**, **3** i **4**) karakterističan je dodatan korak gubitka mase koji je kontinuiran kroz temperaturni raspon od oko 420 °C do 600 °C.

§ 5. ZAKLJUČAK

Priredena su četiri koordinacijska spoja bakra(II) s derivatima piridina (izonikotinamid, isn i nikotinamid, nia) i pirazina (pirazinamid, pza) te kloridnim i bromidnim anionima kao protuionima: $[\text{CuCl}_2(\text{isn})_2]_n$ (**1**), $[\text{CuBr}_2(\text{isn})_2]_n$ (**2**), $[\text{CuBr}_2(\text{nia})_2]_n$ (**3**) i $[\text{CuBr}_2(\text{pza})_2]_n$ (**4**). Svi spojevi otprije su poznati u literaturi, no ovdje su pripremljeni u svrhu ispitivanja odziva njihovih kristala na primjenu vanjske mehaničke sile te korelacije mehaničkog odziva sa strukturnim značajkama.

Svi koordinacijski spojevi oktaedarske su geometrije. Susjedni bakrovi kationi premošteni su preko halogenidnih aniona (klora, odnosno broma) te tako povezani stvaraju jednodimenzijske polimerne lance. U svim dobivenim spojevima susjedni polimerni lanci međusobno se povezuju jakim N–H···O vodikovim vezama (**1**, **2**, **3**, **4**) između amidnih skupina molekula liganda i jakim N–H···N interakcijama (**4**) koje se ostvaruju između nekoordiniranog pirazinskog dušikovog atoma i amidne skupine. U spojevima **1**, **3**, i **4** ostvaren je primarni supramolekulski motiv prstena dok je u spoju **2** ostvaren lančasti motiv.

Za ispitivanje mehaničkog odziva kristala na primjenu vanjske mehaničke sile pripremljeni su igličasti kristali zadovoljavajuće kvalitete. Uočeno je da se kristali svih spojeva (**1–4**) savijaju jednosmjerno elastično (savijaju se samo preko plohe veće dimenzije), a sam elastičan odziv kristala je kvantificiran; $[\text{CuCl}_2(\text{isn})_2]_n$ (**1**), $\bar{\epsilon} = 0,683\%$, $[\text{CuBr}_2(\text{isn})_2]_n$ (**2**), $\bar{\epsilon} = 0,510\%$, $[\text{CuBr}_2(\text{nia})_2]_n$ (**3**), $\bar{\epsilon} = 0,616\%$ i $[\text{CuBr}_2(\text{pza})_2]_n$ (**4**), $\bar{\epsilon} = 0,409\%$. Kod svih priređenih spojeva supramolekulski slojevi međusobno su povezani N–H···O vodikovim vezama između amidnih skupina molekula liganda te je uočeno je da takvo povezivanje između slojeva primjenom mehaničke sile najvjerojatnije može podnijeti i akumulirati mehaničku napetost i omogućiti vraćanje kristala u prvobitan oblik, odnosno pokazivati elastičan odziv. Uspoređujući komplekse koji sadrže isti liganda a različit protuion (spojevi **1** i **2**), uočeno je da je stupanj savitljivosti veći kod onog spoja kod kojeg se između molekulskih slojeva ostvaruje rigidniji motiv prstena (spoj **1**). U slučaju spojeva s bromidnim anionima (**2–4**) uočen je isti trend osim iznimke gdje se ostvaruje supramolekulski motiv ulančanih prstenova čija je dodatna rigidnost, ali i pružanje tih ulančanih prstenova na cik-cak način što djelomično doprinosi i stabilizaciji samih supramolekulskih slojeva, najvjerojatniji uzrok najmanjem stupnju savitljivosti spoja **4**. Kod sličnog kristalnog pakiranja uočeno je da manja isprepletenost polimernih lanaca unutar samih slojeva utječe na stupanj savitljivosti. Prisutnost međusobnog

ispreplitanja molekulskih slojeva, najvjerojatnije onemogućava molekulsko kretanje te prije dolazi do pucanja kristala.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

isn	piridin-4-karboksamid, izonikotinamid
nia	piridin-3-karboksamid, nikotinamida
pza	pirazinamid
1	spoj $[\text{CuCl}_2(\text{isn})_2]_n$
2	spoj $[\text{CuBr}_2(\text{isn})_2]_n$
3	spoj $[\text{CuBr}_2(\text{nia})_2]_n$
4	spoj $[\text{CuBr}(\text{pza})]_n$
EtOH	EtOH
CH ₃ OH	MeOH
C ₃ H ₆ O	aceton
CH ₃ CN	acetonitril
H ₂ O	voda
CuCl ₂ ·2 H ₂ O	bakrov(II)klorid dihidrat
CuBr ₂	bakrov(II)bromid
TGA	termogravimetrijska analiza
DSC	diferencijalna skenirajuća kalorimetrija
vdW	van der Waals

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. P. Naumov, S. Chizhik, M. K. Panda, N. K. Nath, E. Boldyreva, *Chem. Rev.* **115** (2015) 12440–12940.
2. M. Đaković, M. Borovina, M. Pisačić, C. B. Aakeröy, Ž. Soldin, B.-M. Kukovec, I. Kodrin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 15107–15021.
3. M. Pisačić, I. Biljan, I. Kodrin, N. Popov, Ž. Soldin, M. Đaković, *Chem. Mater.* **33** (2021) 3660–3668.
4. A. Worthy, A. Grosjean, M. C. Pfunder, Y. Xu, C. Yan, G. Edwards, J. K. Clegg, J. McMurtrie, *Nat. Chem.* **10** (2018) 65–69.
5. M. Žinić, *Supramolekularna kemija*, IRB, Zagreb, 2012.
6. J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular chemistry*, John Wiley and Sons, Wiltshire, UK, 2009.
7. J. W. Steed, D. R. Turner, K. J. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, John Wiley and Sons, West Sussex, UK, 2007.
8. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 2311–2327.
9. C. B. Aakeröy, A. S. Sinha, K. N. Epa, P. D. Chopade, M. M. Smith, J. Desper *Cryst. Growth Des.* **13** (2013) 2687–2695.
10. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-core/components/csd/> (datum pristupa 18. kolovoza 2021.)
11. R. G. Desiraju, J.J. Vittall, A. Ramanan, *Crystal Engineering: A Textbook*, World Scientific Publishing Company, Inc., Hackensack, New Jersey, 2011.
12. D. Grdenić, *Molekule i kristali*, Školska knjiga, Zagreb, 2005.
13. J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley and Sons, Wiltshire, UK, 2009.
14. Christer B. Aakeröy and Kenneth R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **22** (1993) 397–407.
15. P. Naumov, S. Chizhik, M.K. Panda, N.K. Nath, E. Boldyreva, *Chem.Rev.* **115** (2015) 12444–12446.
16. P. Commins, I. T. Desta, D.P. Karothu, M.K. Panda, P. Naumov, *Chem. Commun.*, **52** (2016) 13941–13954.
17. M. Đaković, M. Borovina, M. Pisačić, C. B. Aakeröy, Ž. Soldin, B. M. Kukovec, I. Kodrin, *Angew. Chem.* **130** (2018) 15017–15021.

18. B. Bhattacharya, Adam .A. L. Michalchuk, D. Silbernagl, M. Rautenberger, T. Schimd, T. Fieler, K. Reiman, A. Ghalgaoui, H. Strum, B. Paulus, F. Emmerling, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59** (2020) 5557–5561.
19. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot and S. C. Ward, *Acta Cryst.* **B72** (2016) 171–179.
20. STARe Software v.9.01., MettlerToledo GmbH, 2006.
21. Oxford Diffraction, Xcalibur CCD System, CrysAlis, Version 171.31, Oxford Diffraction Ltd., 2004.
22. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **A71** (2015) 3–8. (SHELXT)
23. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **A64** (2008) 112–122. (SHELXL)
24. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **42** (2009) 339–341.
25. C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek and P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **41** (2008) 466–470.
26. https://dinocapture.software.informer.com/download/?fbclid=IwAR1UwKAvGW6Zlcn_myd3zrgi3kEu6EtjddY3welY9pKVBaBb6FMV1t01zLYM (preuzeto 10. srpnja 2021.)
27. S. Timoshenko, *Strength of materials*, D. Van Nostrand Company, New York, 1940.

§ 8. PRILOZI

8.1. Kristalografske tablice

Tablica P1. Kristalografski podaci za spojeve 1 i 2

spoj	[CuCl ₂ (isn) ₂] _n (1)	[CuBr ₂ (isn) ₂] _n (2)
molekulska formula	C ₁₂ H ₁₂ CuN ₄ O ₂ Cl ₂	C ₁₂ H ₁₂ CuN ₄ O ₂ Br ₂
relativna molekulska masa	378,45	467,6
prostorna grupa	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
kristalni sustav	monoklinski	monoklinski
<i>a</i> / Å	24,320(4)	3,8846(3)
<i>b</i> / Å	3,7549(2)	23,760(5)
<i>c</i> / Å	16,433(3)	7,9582(4)
<i>α</i> / °	90	90
<i>β</i> / °	111,7538(4)	96,190(2)
<i>γ</i> / °	90	90
<i>V</i> / Å ³	1393,78(5)	730,244(3)
<i>Z</i>	4	1

Tablica P2. Kristalografski podaci za spojeve 3 i 4

spoj	[CuBr ₂ (nia) ₂] _n (3)	[CuBr ₂ (pza) ₂] _n (4)
molekulska formula	C ₁₂ H ₁₂ CuN ₄ O ₂ Br ₂	C ₁₀ H ₁₀ CuN ₆ O ₂ Br ₂
relativna molekulska masa	467,6	469,57
prostorna grupa	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
kristalni sustav	monoklinski	monoklinski
<i>a</i> / Å	3,9119(2)	3,7970(3)
<i>b</i> / Å	13,828(4)	6,8449(3)
<i>c</i> / Å	13,500(4)	13,710(5)
α / °	90	104,357
β / °	90,883(2)	90,02(1)
γ / °	90	92,757
<i>V</i> / Å ³	730,179(3)	344,77(4)
<i>Z</i>	1	1

Tablica P3. Vezne udaljenosti u strukturi spoja [CuCl₂(isn)₂]_n (1)

kemijska veza	<i>d</i> / Å
Cu1–N1	2,09(2)
Cu1–Cl1	2,845(2)
N1–C5	1,33(3)
N1–C1	1,30(3)
N2–H6	0,87(4)
N2–H5	0,87(5)
N2–C6	1,19(3)
O1–C6	1,30(3)

Tablica P4. Vezne udaljenosti u strukturi spoja $[\text{CuBr}_2(\text{isn})_2]_n$ (2)

kemijska veza	$d / \text{Å}$
Cu1–Br1	3,0733(5)
Cu1–N1	2,021(3)
N1–C1	1,350(6)
N1–C5	1,343(6)
N2–H5	0,92(5)
N2–H6	0,78(7)
N2–C6	1,325(6)
O1–C6	1,231(5)

Tablica P5. Vezne udaljenosti u strukturi spoja $[\text{CuBr}_2(\text{nia})_2]_n$ (3)

kemijska veza	$d / \text{Å}$
Cu1–Br1	3,050(2)
Cu1–N1	2,015(3)
N1–C1	1,34(1)
N1–C3	1,35(1)
N2–H1	0,881(3)
N2–H2	0,881(2)
N2–C6	1,35(1)
O1–C6	1,23(1)

Tablica P6. Vezne udaljenosti u strukturi spoja [CuBr₂(pza)₂]_n (4)

kemijska veza	<i>d</i> / Å
Cu1–Br1	2,4022(5)
Cu1–N1	2,046(7)
N1–C1	1,334(7)
N1–C4	1,339(6)
N2–C2	1,345(6)
N2–C3	1,333(8)
N3–H4	0,83(6)
N3–H5	0,84(6)
N3–C5	1,324(6)
O1–C5	1,237(6)

Tablica P7. Geometrija vodikovih veza u kristalnoj strukturi spoja [CuCl₂(isn)₂]_n (1)

Vodikova interakcija	<i>d</i> (D–H) / Å	<i>d</i> (H···A) / Å	<i>d</i> (D···A) / Å	∠(D–H···A) / °	Simetrijski operator
N2–H5···O1	0,85(5)	2,14(4)	2,99(3)	176(4)	$\frac{3}{2} - x, \frac{3}{2} - y, 1 - z$
C2–H2···Cl1	0,93(4)	3,06(4)	3,84(2)	142(3)	$x, 1 - y, -\frac{1}{2} + z$

Tablica P8. Geometrija vodikovih veza u kristalnoj strukturi spoja [CuBr₂(isn)₂]_n (2)

Vodikova interakcija	<i>d</i> (D–H) / Å	<i>d</i> (H···A) / Å	<i>d</i> (D···A) / Å	∠(D–H···A) / °	Simetrijski operator
C4–H4···Br1	0,99(5)	3,03(5)	3,640(5)	121(3)	$1 - x, -y, -z$
C2–H2···O1	1,01(5)	2,55(6)	3,406(6)	142(4)	$-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$

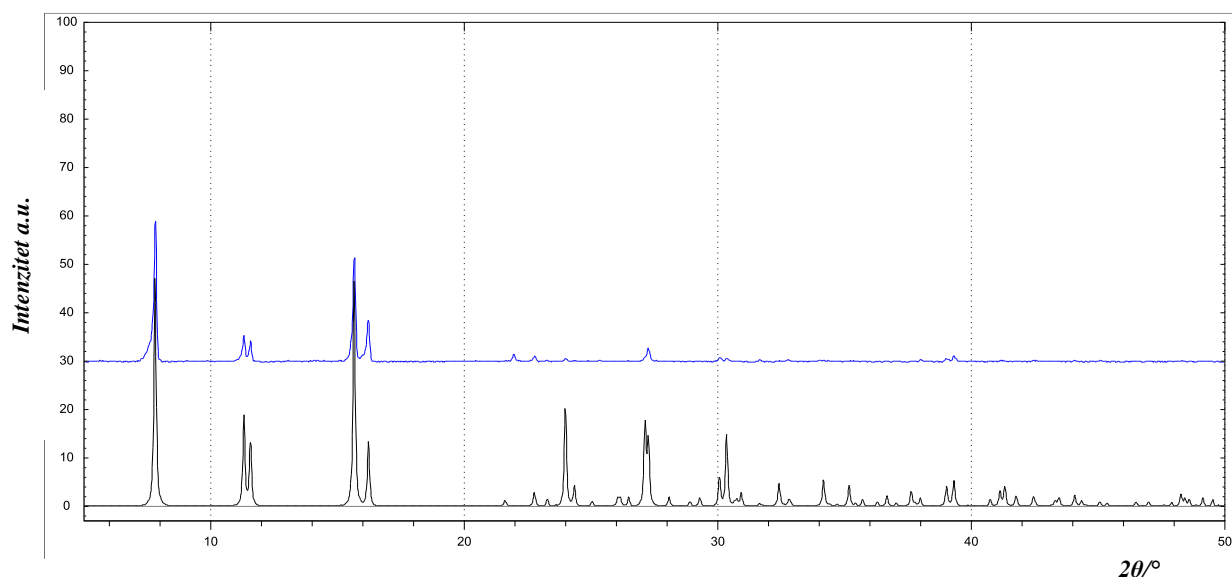
Tablica P9. Geometrija vodikovih veza u kristalnoj strukturi spoja $[\text{CuBr}_2(\text{nia})_2]_n$ (3)

Vodikova interakcija	$d(\text{D-H})$ /Å	$d(\text{H}\cdots\text{A})$ /Å	$d(\text{D}\cdots\text{A})$ /Å	$\angle(\text{D-H}\cdots\text{A})$ /°	Simetrijski operator
N2-H1 \cdots O1	0,88(4)	2,03(4)	2,911(10)	173(4)	$2-x, -y, 1-z$
C5-H6 \cdots O1	0,95(3)	2,70(3)	3,396(11)	131(5)	$x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$
C5-H6 \cdots Br1	0,95(4)	2,86(4)	3,642(11)	128(5)	$1+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$
N2-H2 \cdots Br1	0,88(5)	2,75(4)	3,625(7)	170(4)	$1+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$

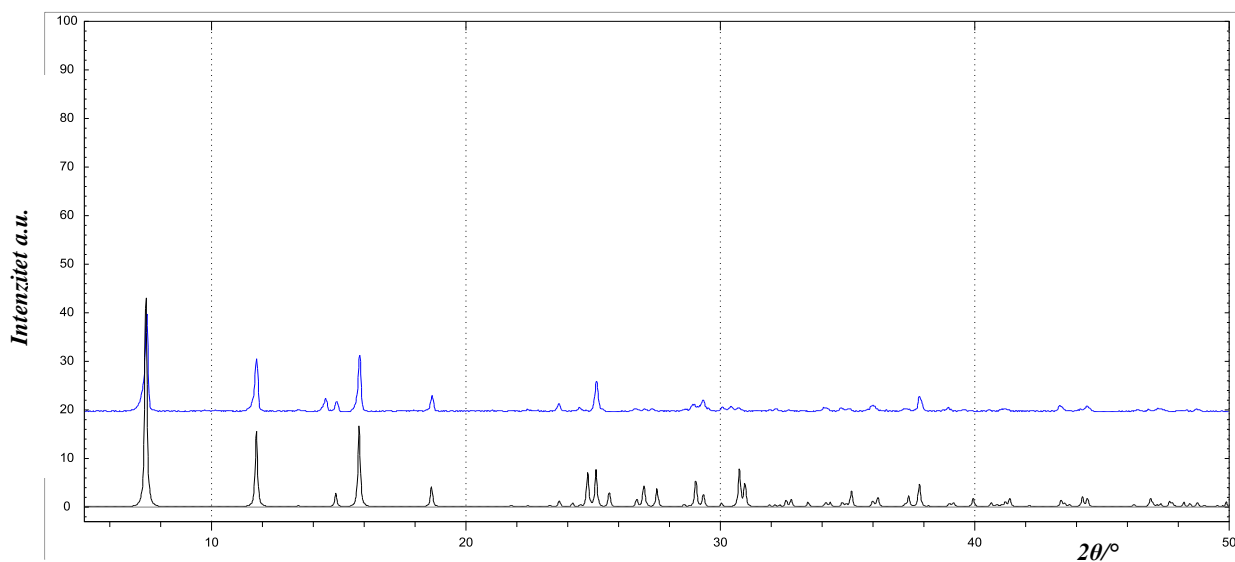
Tablica P10. Geometrija vodikovih veza u kristalnoj strukturi spoja $[\text{CuBr}_2(\text{pza})_2]_n$ (4)

Vodikova interakcija	$d(\text{D-H})$ /Å	$d(\text{H}\cdots\text{A})$ /Å	$d(\text{D}\cdots\text{A})$ /Å	$\angle(\text{D-H}\cdots\text{A})$ /°	Simetrijski operator
C4-H3 \cdots Br1	0,95(5)	3,15(5)	3,446(4)	100(4)	$x, -1+y, z$
N3-H5 \cdots N2	0,84(6)	2,48(6)	3,190(6)	143(5)	$1-x, -y, -z$

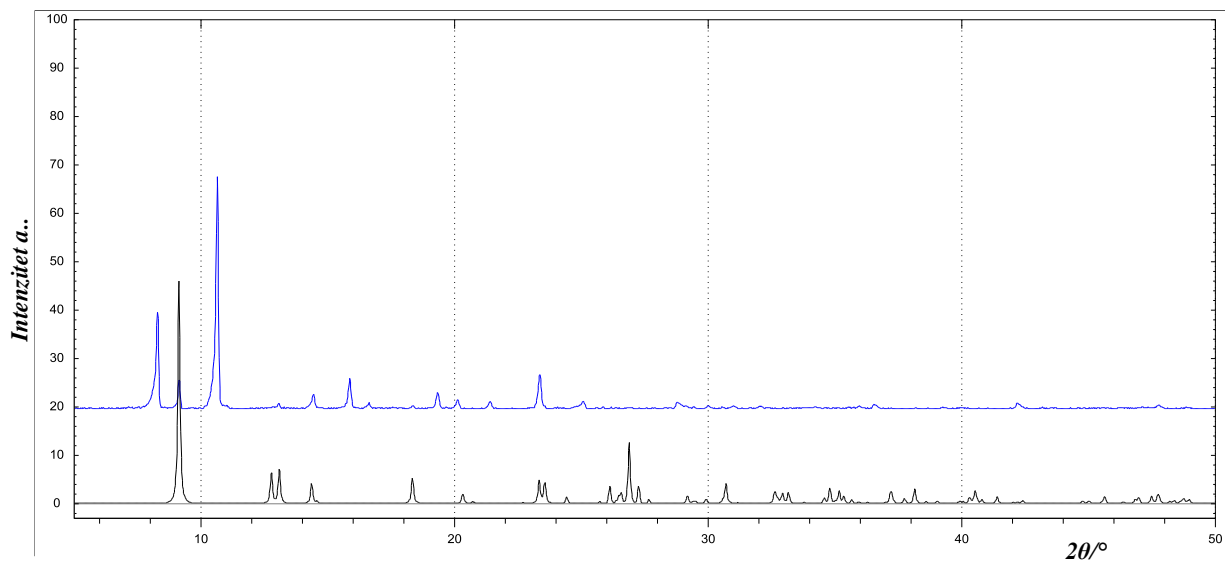
8.2. Difraktogrami polikristalnih uzoraka



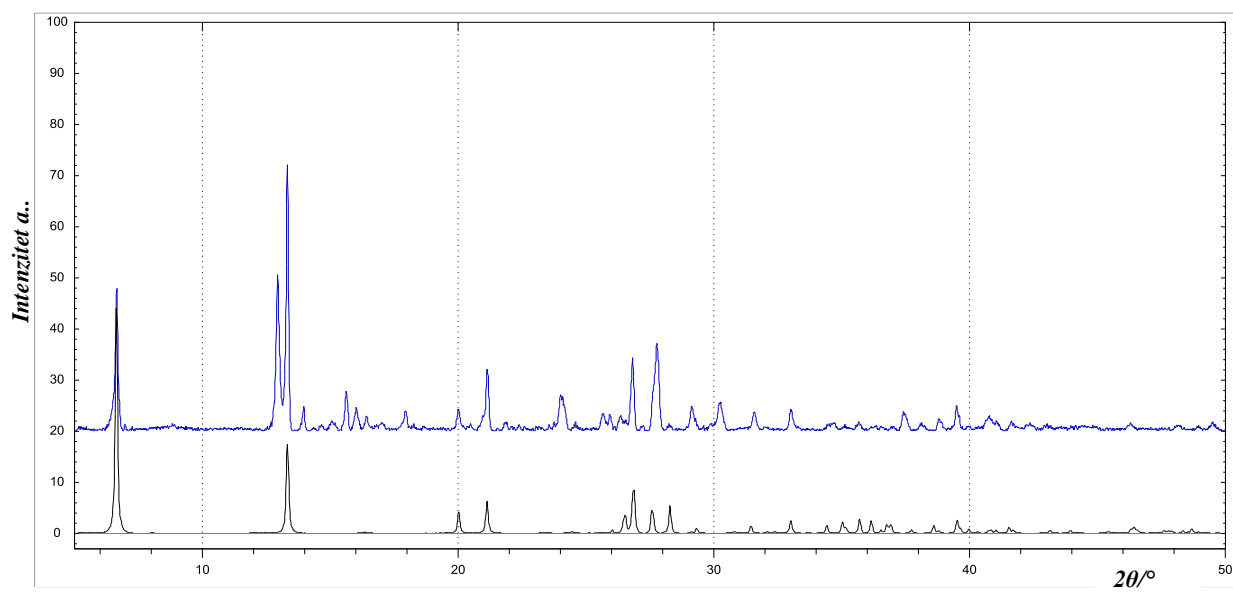
Slika P1. Uspoređeni difraktogrami polikristalnog uzorka spoja $[\text{CuCl}_2(\text{isn})_2]_n$ (**1**) – računati (crni) i eksperimentalni (polikristalni produkt priređen otopinskog sintezom, plavi)



Slika P2. Uspoređeni difraktogrami polikristalnog uzorka spoja $[\text{CuBr}_2(\text{isn})_2]_n$ (**2**) – računati (crni) i eksperimentalni (polikristalni produkt priređen otopinskog sintezom, plavi)



Slika P3. Uspoređeni difraktogrami polikristalnog uzorka spoja $[\text{CuBr}_2(\text{nia})_2]_n$ (3) – računati (crni) i eksperimentalni (polikristalni produkt priređen otopinskog sintezom, plavi)



Slika P4. Uspoređeni difraktogrami polikristalnog uzorka spoja $[\text{CuBr}_2(\text{pza})_2]_n$ (4) – računati (crni) i eksperimentalni (polikristalni produkt priređen otopinskog sintezom, plavi)

8.3. Fleksibilni odziv

Tablica P11. Geometrijski parametri korišteni za izračunavanje stupnja savitljivosti (ε) za kristalnu strukturu spoja 1

Spoj $[\text{CuCl}_2(\text{isn})_2]_n$ (1)						
Kristal	\bar{t} / mm	L / mm	$h_{\text{max}} / \text{mm}$	R / mm	$\varepsilon / \%$	$\bar{\varepsilon} / \%$
I	0,021	0,719	0,043	1,524	0,688	0,683
II	0,021	0,472	0,018	1,547	0,678	

Tablica P12. Geometrijski parametri korišteni za izračunavanje stupnja savitljivosti (ε) za kristalnu strukturu spoja 2

Spoj $[\text{CuBr}_2(\text{isn})_2]_n$ (2)						
Kristal	\bar{t} / mm	L / mm	$h_{\text{max}} / \text{mm}$	R / mm	$\varepsilon / \%$	$\bar{\varepsilon} / \%$
I	0,0286	2,209	0,284	2,228	0,643	0,510
II	0,044	2,914	0,312	3,499	0,628	
III	0,034	1,58	0,125	2,512	0,676	
IV	0,025	1,712	0,128	2,878	0,434	
V	0,042	2,257	0,205	3,148	0,667	
VI	0,041	2,113	0,115	4,866	0,421	
VII	0,029	1,452	0,089	2,969	0,488	
VIII	0,032	1,537	0,077	3,840	0,416	
IX	0,049	2,343	0,158	4,368	0,560	

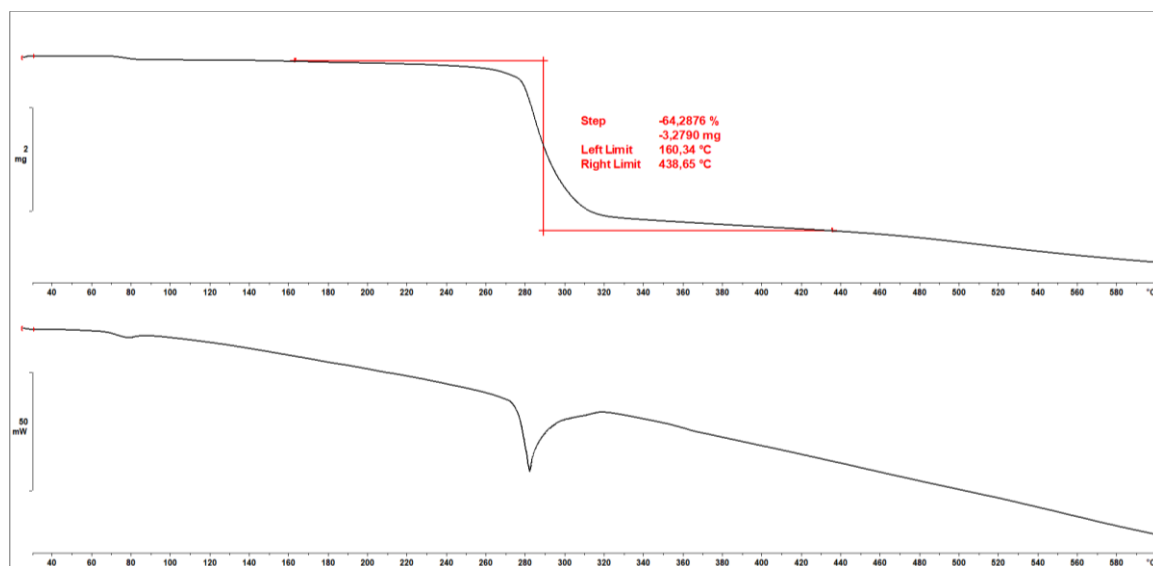
Tablica P13. Geometrijski parametri korišteni za izračunavanje stupnja savitljivosti (ε) za kristalnu strukturu spoja 3

Spoj [CuBr₂(nia)₂]_n (3)						
Kristal	\bar{t}/mm	L/mm	h_{max}/mm	R/mm	$\varepsilon/\%$	$\bar{\varepsilon}/\%$
I	0,019	1,334	0,114	1,964	0,500	0,616
II	0,0133	1,257	0,204	1,009	0,660	
III	0,009	0,801	0,113	0,722	0,645	
IV	0,0236	1,048	0,077	1,788	0,661	

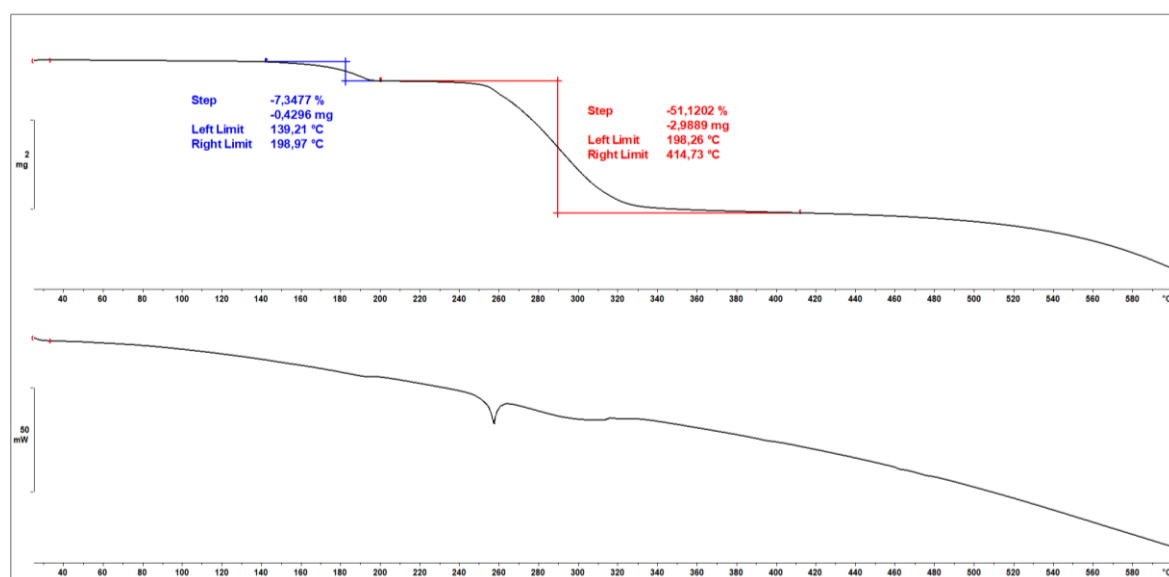
Tablica P14. Geometrijski parametri korišteni za izračunavanje stupnja savitljivosti (ε) za kristalnu strukturu spoja 4

[CuBr₂(pza)₂]_n (4)						
Kristal	\bar{t}/mm	L/mm	h_{max}/mm	R/mm	$\varepsilon/\%$	$\bar{\varepsilon}/\%$
I	0,016	1,293	0,103	2,039	0,392	0,409
II	0,024	1,006	0,045	2,813	0,426	

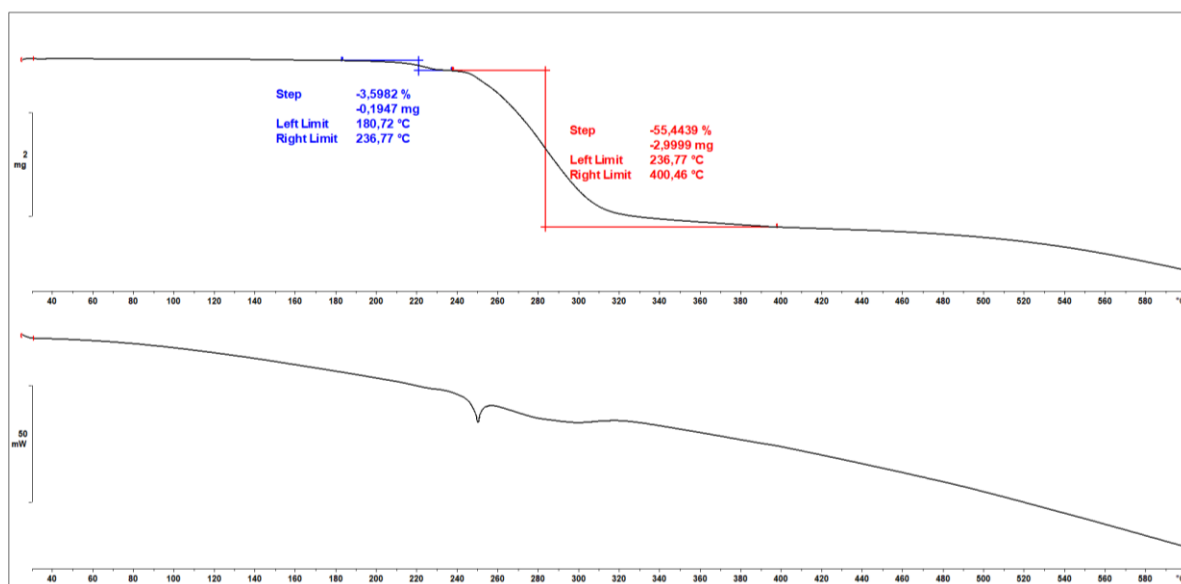
8.4. Termička analiza



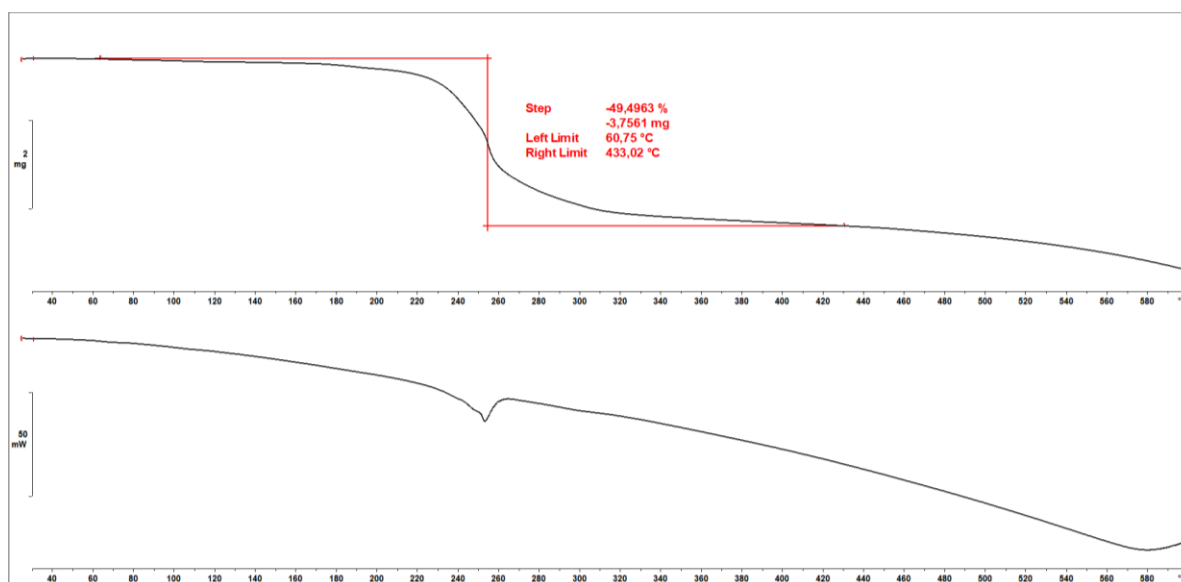
Slika P5. TGA krivulja (gore) i DSC krivulja (dolje) koordinacijskog spoja $[\text{CuCl}_2(\text{isn})_2]_n$ (1)



Slika P6. TGA krivulja (gore) i DSC krivulja (dolje) koordinacijskog spoja $[\text{CuBr}_2(\text{isn})_2]_n$ (2)



Slika P7. TGA krivulja (gore) i DSC krivulja (dolje) koordinacijskog spoja $[\text{CuBr}_2(\text{nia})_2]_n$ (3)



Slika P8. TGA krivulja (gore) i DSC krivulja (dolje) koordinacijskog spoja $[\text{CuBr}_2(\text{pza})_2]_n$ (4)

§ 9. METODIČKI DIO

MEĐUMOLEKULSKE INTERAKCIJE – PRIMJER DOBRE NASTAVNE PRAKSE

9.1. Uvod

Cilj metodičkog dijela ovog diplomskog rada je upoznati učenika s pojmom i značajem međumolekulskih interakcija kroz izbor jednostavnog demonstracijskog pokusa uz nastavnu cjelinu „*Međumolekulske interakcije*“ i njegovu detaljnu razradu kroz pripremu za nastavnika i učenički radni list. Nastavni sat će se temeljiti na strategiji učenja otkrivanjem u kojoj su ciljana obrazovna postignuća primjerena za učenika prvog razreda srednje škole. Predloženi nastavni sat probno je održan u okviru studentskog seminara iz kolegija *Metodika nastave kemije 2*, a u metodičkom dijelu ovog diplomskog rada unaprijeđen na temelju vlastitog 'nastavničkog' iskustva.

9.2. Kemija kao nastavni predmet

Kemija je prirodna znanost koja proučava građu, svojstva i promjene tvari. Kao nastavni predmet kemija se poučava u 7. i 8. razredu osnovne škole, te u srednjoj školi. U srednjoškolskom obrazovanju kemija se poučava kroz A i B program. Program A obuhvaća učenje kemije kroz sve četiri godine srednjoškolskog obrazovanja, dok program B obuhvaća učenje samo kroz prva dva razreda srednje škole. Kemija se tijekom osnovne i srednje škole (A i B) obrađuje dva sata tjedno, odnosno 70 sati godišnje.¹

Temeljni dokument koji određuje sve bitne sastavnice odgojno-obrazovnog sustava u predškolskoj, osnovnoškolskoj i srednjoškolskoj razini je Nacionalni kurikulum. Njime su definirane osnovne odgojno-obrazovne vrijednosti, ciljevi odgoja i obrazovanja. Temelj je za izradu nastavnih planova, odnosno definiranje opterećenja učenika i izradbu predmetnog kurikuluma. Njime je definirano da učenik promatra i opisuje pojavu, da je uključen u izvođenje pokusa, rješavanje problema i kritičko rasuđivanje.² Razvojem predmetnih kurikuluma postojeći Nacionalni okvirni kurikulum će se unaprijediti.² Kemija se poučava u četiri organizacijska područja: *Tvari, Promjene i procesi, Energija i Prirodoslovnostveni pristup*. U Kurikulumu nastavnog predmeta kemija složeni su odgojno-obrazovni ishodi prema konceptima koji se obrađuju tijekom učenja i poučavanja kemije. Obavezna je realizacija odgojno-obrazovnih ishoda, a učiteljeva je sloboda u redoslijedu njihove obrade.² Glavni cilj nastave kemije je da se na temelju malog broja odabranih primjera i problema razvije sustav razmišljanja.¹ To se može postići odabirom atraktivnih primjera iz svakodnevnog života, odnosno izvođenjem jednostavnih pokusa. Zbog toga je potrebno voditi računa o cilju nastave kemije, povezivanju drugih nastavnih programa prirodoslovnih predmeta te o psihofizičkom uzrastu učenika.

Opći zadatci nastave kemije:

- razviti vještinu eksperimentiranja,
- razviti sposobnost opažanja promjena tijekom eksperimenta,
- razviti sposobnost usmenog i pisanog izražavanja o opaženim promjenama,
- razviti sposobnost zaključivanja o rezultatima eksperimentiranja,
- razviti sposobnost predviđanja kemijskih promjena u danim okolnostima i dr.¹

9.3. Obrazovne strategije, metode i postupci

Nastavne strategije su skup postupaka i metoda koje dovode do ostvarivanja odgojno-obrazovnih ciljeva. U prirodoznanstvenom području najvažnije su strategije učenja otkrivanjem i strategija učenja poučavanjem. Učenje otkrivanjem temelji se na vlastitom iskustvu, koriste se metode istraživanja, simulacije i projekta. Sva potrebna znanja ne mogu se steći vlastitim iskustvom, zbog toga je potrebna strategija učenja poučavanja. U nastavi kemije uz učenje otkrivanjem i poučavanjem koriste se i druge nastavne strategije kao što su učenje doživljavanjem, vježbanje, izražavanje i stvaranje. Kako se obrazovanje ne bi pretvorilo u memoriranje velikog broja slučajno odabranih činjenica preporučljivo je kombinirati i izmjenjivati više različitih nastavnih strategija. Nastavna metoda nastoji aktivirati učenika kroz razgovor, usmeno izlaganje, rad na tekstu, demonstraciju ili praktični rad. U nastavi kemije vizualne metode trebaju biti najviše zastupljene, zato što čovjek više od 80 % činjenica o objektivnoj stvarnosti prima vidom. U nastavi kemije vizualna metoda je eksperiment, odnosno pokus, kojim učenik na temelju vlastitog iskustva, opažanja i zaključivanja upoznaje procese i pojave u prirodi. Pokusi pridonose konceptualnom razumijevanju kemijskih sadržaja i povezivanju tih sadržaja s drugim prirodoznanstvenim zakonitostima.¹

9.4. Pokusi u nastavi

U prirodoznanstvenim istraživanjima do podataka se najčešće dolazi na temelju pokusa, odnosno namjerno izazvane promjene sustava. Pomoću pokusa učenici na jednostavniji, brži i njima iskustveni način dolaze do prirodnih zakonitosti. Svaki nastavni sat kemije treba započeti s određenim ciljem, a to je definirati problem i odgovoriti na postavljeno pitanje. Na temelju prethodnih znanja učenik predlaže načine kojim dolazi do odgovora, odnosno formulira hipotezu. U nastavi kemije razlikujemo tri načina izvođenja pokusa: (a) *demonstracijski*, (b) *grupni* i (c) *individualni pokus*. Učenik izvodi pokus, te na temelju prikupljenih podataka, zabilješki i mjerenja odgovara na postavljeno pitanje. Nakon izvođenja pokusa učenik donosi zaključak koji je u skladu sa suvremenom znanstvenom teorijom. Važnu ulogu u izvedbi pokusa i donošenju zaključka ima nastavnik koji svojim potpitanjima usmjerava učenike na pravilno rješavanje problema. Ovakvim načinom učenik ne samo da na temelju vlastitih iskustva dolazi do rješenja problema, već dolazi i do razvoja njegovih kognitivnih sposobnosti.¹

9.5. Strategija učenja otkrivanjem

Mnogi smatraju da je najbolja strategija proučavanja kemijskih zakonitosti upravo *strategija učenja otkrivanjem*. Učenik na temelju pokusa, odnosno vlastitog iskustva upoznaje kemijska svojstva tvari. Polazi se od definiranja problema, preko vlastite aktivnosti do pronalaženja rješenja i izvođenja zaključka. Iskustveno učenje služi se trima nastavnim metodama: *istraživanjem*, *projektom* i *simulacijom*. *Znanstveno istraživanje* bazira se na pokusu, kako bi se na temelju uočene promjene i rezultata mjerenja objasnile kemijske promjene.¹



Slika M1. Shematski prikaz strategije znanstvenog istraživanja

Neke kemijske promjene ili gibanje čestica ne možemo vidjeti pokusom te se zbog toga primjenjuje nastavna metoda *simulacije*. Ona se primjenjuje kada sudjelovanje u stvarnim situacijama nije moguće. Kroz zamišljenu situaciju nastavnik vodi učenike prema krajnjem rješenju kroz igre uloga, igre s pravilima, analize ili prikazom preko računala. Zadnja, možda i najmanje zastupljena, metoda u strategiji učenja otkrivanjem je metoda *projekta*. Ovakvim načinom rada osim znanja učenici pokazuju i ostale vrijednosti kao što su snalažljivost, samostalnost i inicijativa. Prikupljanjem ispravnih podataka iznose svoje stavove i zaključke na zadanu temu u obliku prezentacije, eseja ili plakata.¹

9.5.1. Socijalni oblici rada u nastavi kemije

Socijalni oblici rada u nastavi kemije su: *frontalni*, *grupni oblik rada*, *rad u paru* i *individualni rad*. *Frontalni oblik* rada je nastavni proces orijentiran prema nastavniku. Nastavnik objašnjava neki sadržaj, dok se aktivnost učenika svodi na pasivno sjedenje, slušanje, gledanje i pravljenje zabilješki. Takvim načinom rada dio učenika samo je fizički prisutno u prostoriji, dominira jednosmjerna komunikacija koja nije dovoljna za ostvarivanje ciljeva odgoja i obrazovanja. Frontalni oblik rada u nastavi kemije se koristi pri izvođenju demonstracijskih pokusa. *Grupnim oblikom rada* učenici iznose svoje mišljenje, uvažavaju sugovornika, a najviše od svega moraju ostvariti dobru suradnju kako bi došli do krajnjeg cilja. Grupni oblik rada prvenstveno je usmjeren na učenika, koji ima određeni dio zadatka u izvođenju grupnog pokusa. Na kraju pokusa učenici u grupi diskutiraju o rezultatima pokusa i predstavljaju svoje zaključke cijelom

razredu. Važno je da nema podjela grupa po intelektualnim sposobnostima. Takvim načinom rada potiče se natjecateljski duh, emocionalni razvoj, kreativnost i međusobna suradnja. Radom *u paru* kod učenika postiže se obostrana komunikacija, tolerancija i jača samouvjerenost vlastite sposobnosti. Svaki član para rješava dio zadatka da bi na kraju zajednički izložili rezultate svoga istraživanja. *Individualni oblik* rada je nastavni proces orijentiran prema učeniku. Učenik svojom snalažljivošću pronalazi izvore informacija, što ga osposobljava za samostalan rad i učenje.¹

9.6. Priprema za nastavnika

Metodički dio ovog diplomskog rada zamišljen je kao usustavljanje pojmova o međudjelovanju jedinki tvari temeljeno na njihovoj građi, u sklopu nastavne jedinice „*Međumolekulske interakcije*“, unutar nastavne cjeline *Kemijske veze*. Jedan nastavni sat temelji se na strategiji učenja otkrivanjem u kojoj su ciljna obrazovna postignuća primjerena za učenika prvog razreda srednje škole.

Nastavni sat započinje izvođenjem demonstracijskog pokusa koji je odabran zbog jednostavnosti izvođenja, jasno vidljive i uočljive promjene boje. Opisani pokus u *Radnom listiću* predloženo je napraviti nakon upoznavanja učenika s osnovnim pojmovima o međumolekulskim interakcijama. Na temelju opisanog pokusa učenik uočava odnose jakosti između pojedinih interakcija. Učenik mora imati potrebna kemijska predznanja o vrstama tvari, fizikalnim svojstvima tvari, građi atoma, periodnom sustavu elemenata, povezivanju atoma i molekula te o kemijskim vezama. Učenici moraju biti upoznati s pojmovima elektrolita i neelektrolita. Elektroliti su kemijski spojevi koji su električki vodljivi ili to postaju u otopljenom ili rastaljenom stanju jer sadrže ili stvaraju pokretljive ione koji mogu prenositi električni naboj.³ Neki od primjera elektrolitnih otopina (koje se u literaturi često nazivaju elektroliti) su vodene otopine jakih kiselina, baza i soli, dok u neelektrolite ubrajamo npr. jednostavne i složene šećere i alkohol. Jakost elektrolita je u proporcionalnom odnosu s brojem iona i njihovim nabojem, tj. što je broj iona i njihov naboj veći, to je otopina jači elektrolit.⁴

Tablica M1. Pregled nastavnih tema i željenih obrazovnih ishoda koji prethode obradi nastavne jedinice „Međumolekulske interakcije“^{2,6-11}

ODGOJNO-OBRAZOVNI ISHODI	NASTAVNE TEME	RAZRADA ISHODA
<p>KEM OŠ A.7.1. Istražuje svojstva i vrstu tvari</p>	<p>Svojstva i promjene tvari</p>	<ul style="list-style-type: none"> navesti fizikalna svojstva tvari (boja, agregacijsko stanje, toplinska vodljivost, električna vodljivost, magnetičnost, gustoća, talište, vrelište, topljivost)
		<ul style="list-style-type: none"> opisati fizikalne i kemijske promjene
		<ul style="list-style-type: none"> razlikovati fizikalne i kemijske promjene⁶⁻⁸
	<p>Vrste tvari</p>	<ul style="list-style-type: none"> razvrstava tvari na čiste tvari i smjese tvari, čiste tvari na elementarne tvari i kemijske spojeve, a smjese na homogene i heterogene smjese
		<ul style="list-style-type: none"> prepoznati pojmove elementarne tvari i kemijskog spoja
		<ul style="list-style-type: none"> analizirati fizikalna i kemijska svojstva tvari i razvrstati ih na elementarne tvari i kemijske spojeve⁶⁻⁸
<p>KEM OŠ A.7.2. Primjenjuje kemijsko nazivlje i simboliku za opisivanje sastava tvari</p>	<p>Građa atoma i kemijski element</p>	<ul style="list-style-type: none"> opisati građu atoma
		<ul style="list-style-type: none"> navesti definicije atoma, kemijskog elemenata i izotopa
		<ul style="list-style-type: none"> zapisati simbolima kemijske elemente
		<ul style="list-style-type: none"> razlikovati kvalitativno i kvantitativno značenje kemijskih simbola⁶⁻⁸
	<p>Periodni sustav elemenata</p>	<ul style="list-style-type: none"> opisati strukturu periodnog sustava elemenata
		<ul style="list-style-type: none"> poznavati imena i kemijske simbole atoma prvih četiriju perioda te Au, Hg, Pb, i I
		<ul style="list-style-type: none"> uočiti da su u PSE atomi svrstani u niz prema broju protona u jezgri
		<ul style="list-style-type: none"> uvidjeti da se na lijevoj strani i u sredini PSE nalaze metali, a na desnoj nemetali⁶⁻⁸
	<ul style="list-style-type: none"> razlikovati molekule elementarnih tvari od molekula kemijskih spojeva 	

<p>KEM OŠ A.7.2. Primjenjuje kemijsko nazivlje i simboliku za opisivanje sastava tvari</p>	Građa kemijskih spojeva	<ul style="list-style-type: none"> prepoznati kemijske spojeve građene od molekula i kemijske spojeve građene od iona
		<ul style="list-style-type: none"> razlikovati atome od iona, odnosno katione i anione
		<ul style="list-style-type: none"> definirati kako se označuju ioni
		<ul style="list-style-type: none"> objasniti značenje pojma formulska jedinka spoja iona, odnosno empirijska formula spoja
		<ul style="list-style-type: none"> povezati da u ionskom spoju zbroj pozitivnih naboja kationa mora biti jednak broju negativnih naboja aniona
		<ul style="list-style-type: none"> imenovati nekoliko jednostavnih spojeva molekulske građe
		<ul style="list-style-type: none"> definirati ione te pravilno zapisivati katione i anione
	Valencije, kemijske formule i imenovanje kemijskih spojeva	<ul style="list-style-type: none"> razlikovati kvalitativno i kvantitativno značenje kemijskog spoja⁶⁻⁸
		<ul style="list-style-type: none"> odrediti valencije atoma (I. i II. skupine, C, N, O, S, F, Cl, Br, I) na temelju položaja elemenata u periodnom sustavu elemenata
		<ul style="list-style-type: none"> prikazati kemijskim formulama elementarne tvari i binarne kemijske spojeve (oksidi, kloridi, bromidi, jodidi, sulfidi) koristeći se valencijama atoma i indeksima⁶⁻⁸
<p>KEM SŠ A.1.1. Analizira svojstva, sastav i vrstu tvari</p>	Tvari	<ul style="list-style-type: none"> analizirati svojstva, sastav i vrstu tvari usporediti tvari po sastavu, vrsti i svojstvima
		<ul style="list-style-type: none"> objasniti značenje agregacijskih stanja tvari
		<ul style="list-style-type: none"> analizirati fizikalne i kemijske promjene
		<ul style="list-style-type: none"> razvrstavati tvari na elementarne tvari i kemijske spojeve⁹⁻¹¹
	Građa atoma	<ul style="list-style-type: none"> objasniti pojam atoma kao temeljne čestice elementarne tvari
		<ul style="list-style-type: none"> navesti svojstva subatomskih čestica u atomu
<ul style="list-style-type: none"> na temelju prikazane elektronske konfiguracije prepoznati vrstu atoma i iona⁹⁻¹¹ 		






KEM SŠ A.1.1. Analizira svojstva, sastav i vrstu tvari	Periodni sustav elemenata	<ul style="list-style-type: none"> • procijeniti građu atoma nekog elementa prema položaju u PSE-u i na temelju toga predvidjeti fizikalna i kemijska svojstva elementarne tvari
		<ul style="list-style-type: none"> • utvrditi broj elektrona i elektronsku konfiguraciju valentne ljuske atoma elemenata prema položaju u PSE-u
		<ul style="list-style-type: none"> • objasniti pojmove: polumjer atoma, elektronegativnost, energija ionizacije i elektronski afinitet
		<ul style="list-style-type: none"> • povezati polumjer, energiju ionizacije, elektronski afinitet i elektronegativnost s elektronskom strukturom atomske vrste i položajem u PSE-u
		<ul style="list-style-type: none"> • usporediti tvari na temelju periodičnosti kemijskih svojstava
		<ul style="list-style-type: none"> • predvidjeti kemijsku reaktivnost elementarnih tvari i njihova svojstva na temelju položaja elemenata u PSE-u⁹⁻¹¹
KEM SŠ A.1.4. Kritički razmatra upotrebu tvari i njihov utjecaj na okoliš	Kemijske veze	<ul style="list-style-type: none"> • razlikovati i objasniti obilježja kovalentnih i ionskih veza
		<ul style="list-style-type: none"> • objasniti i usporediti različite polumjere atoma (atomske, kovalentni, ionski, van der Wallsovi)
		<ul style="list-style-type: none"> • procijeniti vrstu kemijske veze na temelju razlike u elektronegativnosti povezanih atoma
		<ul style="list-style-type: none"> • objasniti Lewisovu simboliku
		<ul style="list-style-type: none"> • prikazati Lewisove simbole atomskih te strukture formule anorganskih i organskih molekula i iona⁹⁻¹¹

* KEM – Kemija; OŠ – Osnovna škola; A – koncept kojem ishod pripada (A – Tvari, B – Promjene i procesi, C – Energija, D – Prirodnoznanstveni pristup); 7.1. – razred (7.)

9.6.1. Međumolekulske interakcije

Promatrajući različita agregacijska stanja molekula čiji su atomi povezani kovalentnim vezama možemo predvidjeti da između molekula u tekućinama ili čvrstim tvarima postoje određena privlačna međudjelovanja. Molekule plina gibaju se kaotično i međusobno su vrlo udaljene pa je utjecaj međumolekulskih interakcija zanemarivo mali. Posljedica takvih međumolekulskih interakcija su različita svojstva tvari (agregacijsko stanje, talište, vrelište, topljivost, viskoznost, površinska napetost, tlak pare).¹² Ovisno o građi molekulskih struktura i jačini privlačne sile, međumolekulske interakcije možemo podijeliti u nekoliko vrsta, što je prikazano u Tablici M2.

Tablica M2. Vrste međumolekulskih interakcija¹²

Vrsta interakcije	Shematski prikaz	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	Primjer
ion-dipol		40–600	$\text{Na}^+ \cdots \text{O} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array}$
vodikova veza	X–H···Y	4–40	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{--H} \\ \\ \text{H} \end{array} \cdots \begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{--H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
dipol-dipol		5–25	I–Cl ··· I–Cl
ion-inducirani dipol		3–15	$[\text{Fe}]^{2+} \cdots \text{O}_2$
dipol-inducirani dipol		2–10	H–Cl ··· Cl–Cl
Londonova sila		0,05–40	F–F ··· F–F

Ion-dipol interakcija

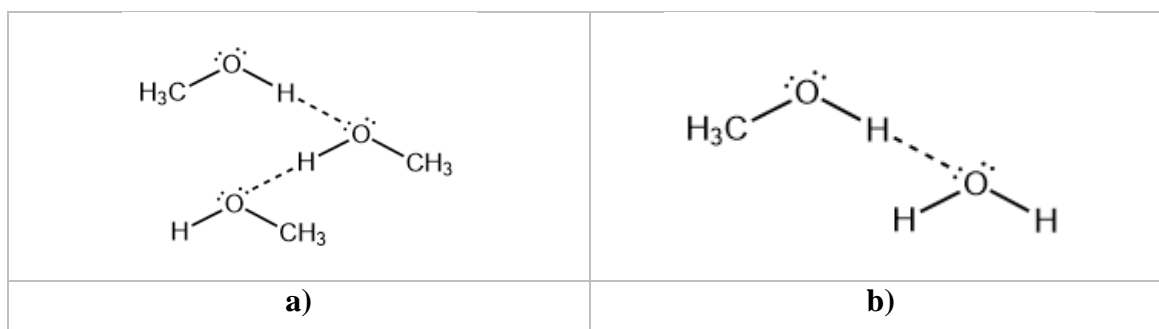
Kada se u međusobnoj blizini nađu ion i polarna molekula koja ima stalni dipolni moment privlače se ion-dipol interakcijom. Najbolji prikaz ion-dipol interakcije je otapanje ionskih spojeva u vodi. U dodiru s vodom ioni koji grade kristalnu strukturu se međusobno razdvajaju, dolazi do privlačenja između molekula vode i iona (aniona i kationa).



Slika M2. Ion-dipol interakcije između a) iona klora i molekula vode i b) natrijevih iona i molekula vode (preuzeto iz ref. 13)

Vodikove veze

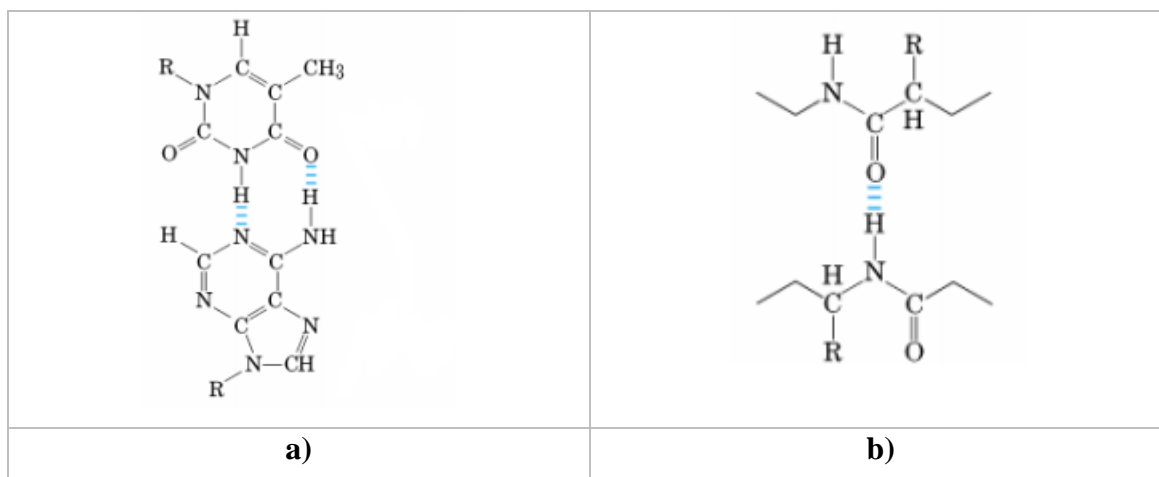
Vodikove veze su privlačne interakcije između atoma vodika vezanog na elektronegativni atom jedne molekule s elektronegativnim atomom druge molekule. Vodikova veza označava se $\text{D-H}\cdots\text{A}$, gdje D-H predstavlja donora vodikove veze, dok A predstavlja akceptora vodikove veze. Tri točkice označavaju dio vodikove veze između atoma vodika i akceptora vodikove veze (A).¹⁴ U molekulama hidrida (HF , H_2O , NH_3) i brojnim organskim molekulama veza D-H je polarna zbog velike razlike u elektronegativnosti atoma, pa će među njima postojati vodikova veza. Tvari čije su molekule povezane vodikovim vezama imaju viša vrelišta i tališta od očekivanih, jer su privlačne sile među molekulama jače pa je potrebno više energije za njihovo kidanje.



Slika M3. Vodikova veza između: a) molekula metanola

b) molekule vode i metanola

Ne smijemo zaboraviti da vodikove veze mogu biti prisutne i unutar same molekule. Takve veze nazivamo *intramolekulske vodikove veze*. One utječu na geometriju, postojanost i stabilnost molekule. Većinom su prisutne u složenim molekulama kao što su salicilaldehid, DNA, proteini itd.

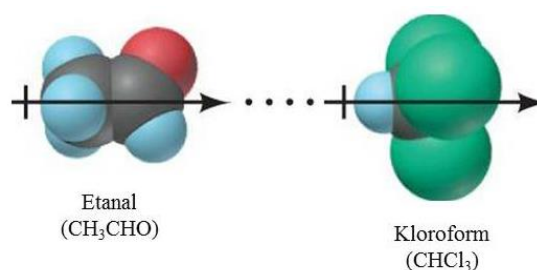


Slika M4. Intramolekulska vodikova veza između:

- a) nukleotidnih baza u DNA
- b) peptidnih grupa u polipeptidima (preuzeto i prilagođeno prema ref. 15)

Dipol-dipol interakcija

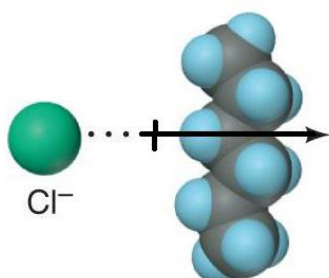
Dipol-dipol interakcija ostvaruje se između dviju polarnih molekula koje se orijentiraju tako da negativno nabijeni kraj jedne molekule dođe u neposrednu blizinu pozitivno nabijenog kraja druge molekule. Privlačenje suprotno nabijenih krajeva dipolnih molekula označava dipol-dipol interakcije elektrostatske prirode.



Slika M5. Dipol-dipol interakcija između molekula etanala i kloroforma (preuzeto iz ref. 12)

Ion-inducirani dipol interakcije

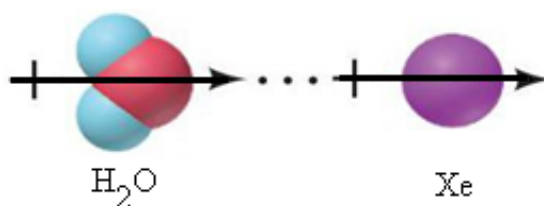
Ion (kation ili anion) i nepolarna molekula (nema stalni dipolni moment) se privlače ion-inducirani dipol interakcijom, odnosno dolazi do polariziranja. Ion poremeti elektronsku gustoću nepolarne molekule, zatim se javljaju privlačne sile te ona postaje inducirani dipol.¹⁴



Slika M6. Ion-inducirani dipol interakcija između klorovog iona i molekula heksana (preuzeto iz ref. 12)

Dipol-inducirani dipol interakcije

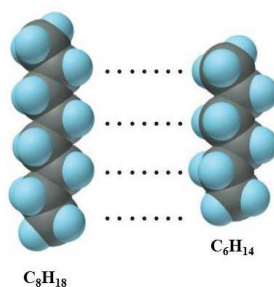
Kada se u neposrednoj blizini nađu dipolna (stalni dipolni moment) i nepolarna (nema stalni dipolni moment) molekula dolazi do polariziranja. Dipolna molekula poremeti elektronsku gustoću nepolarne molekule i tako ona postaje inducirani dipol. Udaljavanjem polarne molekule gubi se i inducirani dipol. Privlačna sila između dipolne i nepolarne molekule naziva se interakcijom dipol-inducirani dipol.



Slika M7. Dipol-inducirani dipol interakcija između molekule vode i atoma ksenona (preuzeto iz ref.12)

Londonove disperzijske sile (inducirani dipol-inducirani dipol)

Londonove ili disperzijske sile su privlačne interakcije koje nalazimo među nepolarnim molekulama. Molekule su nepolarne zbog svoje simetrije, odnosno prostorne građe te tako nemaju stalni dipolni moment. Zbog nejednake raspodjele elektrona nastaju trenutačni dipoli koji polariziraju susjedne molekule. Kaotičnim gibanjem elektrona dolazi do pojave različite gustoće elektrona, te nepolarna molekula trenutno postaje inducirani dipol. Jakost Londonovih sila raste s povećanjem relativne molekulske mase, odnosno veličine molekule. Molekule veće mase imaju više elektrona, stoga su i dipolni momenti induciranih dipola tih molekula veći.¹¹ U skupinama prema dolje raste relativna atomska masa, veličina molekula i jačaju Londonove sile. Tako npr. u 17. skupini periodnog sustava elemenata najslabije su privlačne sile među molekulama fluora, a najjače među molekulama joda.

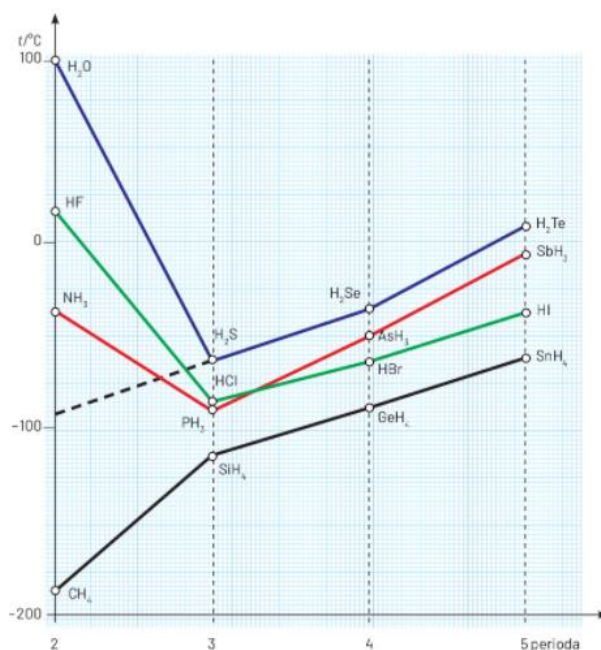


Slika M8. Londonove disperzijske sile između molekula oktana i heksana (preuzeto iz ref. 12)

9.6.2. Kritički osvrt na udžbenike

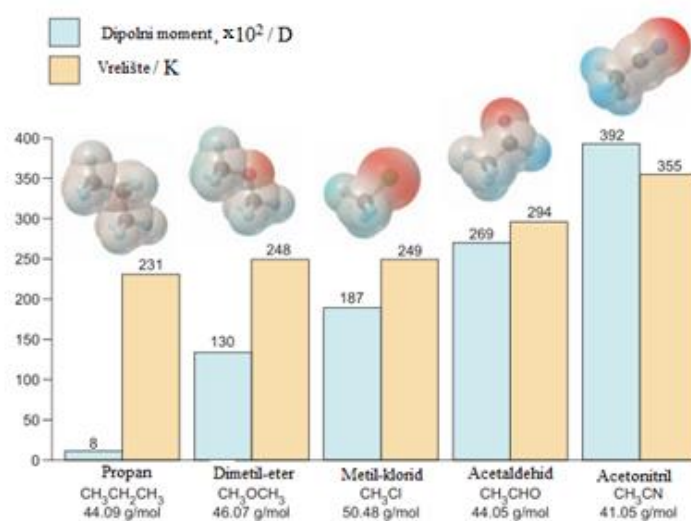
Za pripremu metodičkog dijela diplomskog rada korišteno je nekoliko srednjoškolskih i sveučilišnih udžbenika. Udžbenici za srednju školu polaze od tvrdnje kako su različita svojstva tvari (agregacijsko stanje, talište, vrelište, topljivost, viskoznost, površinska napetost, tlak pare) posljedica međumolekulskih sila između molekula. One su puno slabije od kemijskih veza, stoga se kidaju prije cijepanja kemijskih veza, primjerice već pri laganom zagrijavanju tvari. U srednjoškolskim udžbenicima učenici na temelju grafičkog prikaza ovisnosti vrelišta hidrida nemetala pokušavaju zaključiti zašto voda, fluorovodik i amonijak imaju neočekivano više vrelište od njima srodnih spojeva veće molekulske mase (Slika M9.). Dolaze do zaključka da

je za odvajanje tih relativno malih molekula vode, fluorovodika i amonijaka potrebno više energije, čemu su uzrok jake međumolekulske sile.



Slika M9. Vrelišta vodikovih spojeva s elementima iz 14., 15., 16. i 17. skupine periodnog sustava elemenata (preuzeto iz ref. 11)

Silberberg na primjeru polarnih organskih molekula sličnih molarnih masa uspoređuje dipolni moment i vrelišta molekula. Primjerice, metil-klorid ima manji dipolni moment od acetaldehida kojem je potrebno manje energije za kidanje dipol-dipol interakcije, te zbog toga vrije na nižoj temperaturi.¹²



Slika M10. Usporedba dipolnog momenta i vrelišta za tvori sličnih molarnih masa (preuzeto i prilagođeno prema ref. 12)

Nakon uspoređivanja vrelišta molekula sličnih molarnih masa, odnosno upoznavanja različitih međumolekulskih sila između molekula većina udžbenika prelazi s makroskopskog na čestični prikaz pojedinih interakcija. Na ovoj razini čestični model je pogodan alat u vizualizaciji djelovanja međumolekulskih sila između pojedinih molekula. Možemo reći kako je čestični prikaz ključan u razumijevanju i prikazu međumolekulskih interakcija.

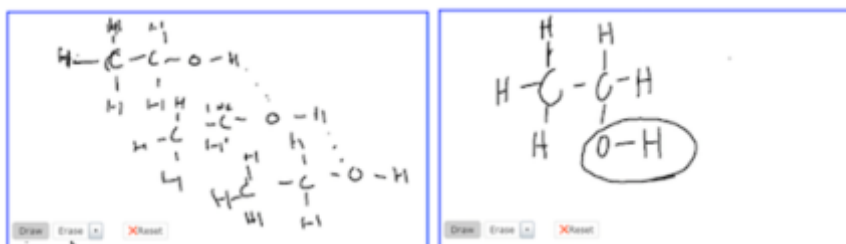
9.6.3. Pogrešna shvaćanja

Tijekom obrade novog nastavnog gradiva učenici mogu razviti pogrešna shvaćanja. Tomu mogu pridonijeti nedovoljno dobro odabrane nastavne strategije, metode učenja ili krivi odabir nastavnih materijala i pokusa. Također, pogrešna shvaćanja nastaju i miješanjem kemijskih i intuitivnih ideja proizašlih iz potrebe objašnjavanja kemijskih koncepata i situacija iz svakodnevnog života. Još jedan razlog pogrešnog shvaćanja je da učenici koriste različite izvore nepotvrđenih informacija. Pogrešna shvaćanja koncepta međumolekulskih interakcija u velikom broju nastaju i pri razumijevanju koncepata koji prethode obradi međumolekulskih interakcija, kao što su osnovne fizikalne i kemijske promjene. Provedeno je istraživanje o poznavanju međumolekulskih interakcija i neka od najčešćih pogrešnih shvaćanja učenika su:

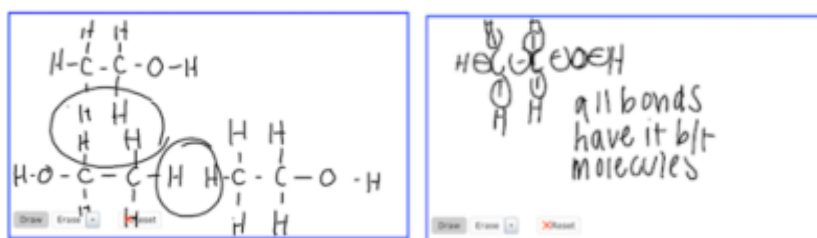
- kovalentne veze su isto što i međumolekulske interakcije,
- međumolekulske interakcije nazivaju međumolekulske „veze“,
- vodikova veza je kovalentna veza,
- bilo koja molekula koja sadrži atome vodik i kisik povezana je vodikovom vezom i dr.¹⁶

Jedno od opisanih istraživanja je ono u kojem su sudjelovala 94 studenta koji su morali riječima opisati koje međumolekulske interakcije poznaju i definirati svaku zasebno. Nakon toga su trebali Lewisovim simbolima prikazati građu molekule etanola (C_2H_5OH) i pokazati povezivanje triju molekula etanola vodikovim vezama. 93 % pisanih odgovora studenata o međumolekulskim interakcijama je bilo neodređeno. Pogledom na njihov prikaz međumolekulskih interakcija mogu se zaključiti pravilna ili pogrešna shvaćanja. Slika M11. prikazuje crtež dvaju studenata, od kojih jedan prikazuje da je vodikova veza prisutna između

molekula, dok drugi student prikazuje 'vodikovu vezu' u samoj molekuli kao $-O-H$. Takvo nerazumijevanje vidimo i prema odgovorima studenata o poznavanju Londonovih sila kao „najjednostavnijim i najslabijim međumolekulskim interakcijama unutar molekule“¹⁶ (Slika M12.). Sličnim pogrešnim shvaćanjima se u svojim radovima bave i autori poput M. M. Cooper, L.C. Williams, S.M. Underwood¹⁷, L. N. Mohanam, A. J. Holton¹⁸ i M. Ogden¹⁹.



Slika M11. Prikaz studentskih odgovora o vodikovoj vezi između molekula etanola (preuzeto i prilagođeno prema ref. 16)



Slika M12. Prikaz studentskih odgovora o Londonovoj sili između molekula etanola (preuzeto i prilagođeno prema ref. 16)

9.6.4. Smjernice pri poučavanju koncepta međumolekulskih interakcija

Primjenom pravilnih nastavnih metoda i strategija kod učenika je moguće umanjiti ili potpuno ukloniti pogrešna shvaćanja. Strategija učenja otkrivanjem i učenja poučavanjem najvažnije su strategije u prirodosnanstvenom području. Potrebno je omogućiti izvođenje pokusa, te tako učenik na temelju vlastitog iskustva izvodi zaključke i nalazi rješenje. Prema metodičkom pravilu nova znanja treba uvoditi od jednostavnijeg prema složenijem. Zbog toga pri poučavanju koncepta međumolekulskih interakcija veliku važnost treba posvetiti

poznavanju osnovnih fizikalnih i kemijskih promjena, kovalentne veze i polarnosti molekula. Potrebno je obraditi pokuse: *promjena agregacijskih stanja vode, sublimacija joda, ispitivanje polarnosti molekula i otapanje joda u vodi.*⁸⁻¹¹ Bromfield Lee i Beggs u svom istraživanju pomoću kuglica od stiropora uvode modele u prikazivanju strukture molekula, dok im čičak služi za simulaciju međumolekulskih interakcija.²⁰ Slika M13. prikazuje vidljivu razliku između kemijskih veza unutar molekule i međumolekulskih interakcija među molekulama. Kod objašnjavanja Londonovih sila na početku sata potrebno je izvesti pokus *sublimacija joda* te uz pomoć nastavne strategije simulacije, odnosno metode animacije prikazati premještanje elektronskog oblaka, odnosno stvaranje trenutnog dipola. Primjenom pravilnih nastavnih strategija i metoda učenik usvaja niz ispravnih činjenica. Jedna od njih je da su u molekulama atomi međusobno povezani kemijskom vezom (kovalentna, ionska ili metalna), te da su molekule međusobno povezane međumolekulskim interakcijama. Također, potrebno je usvojiti da su vodikove veze privlačne međumolekulske interakcije između atoma vodika vezanog na elektronegativni atom jedne molekule s elektronegativnim atomom druge molekule. Trebamo razlikovati vodikove veze između molekula (intermolekulske) i unutar same molekule (intramolekulske). Energija koja je potrebna da bi došlo do fizikalne promjene (kidanja međumolekulskih interakcija) manja je od energije potrebne da bi došlo do kidanja kemijske veze.



Slika M13. Modeliranje Londonovih sila između molekula propana (preuzeto iz ref. 20)

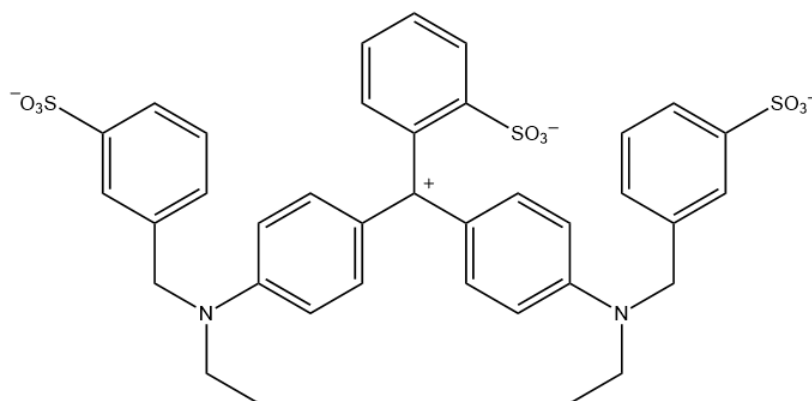
9.6.5. Priprema uz predloženi Radni listić

Pribor i kemikalije za jednu grupu učenika:

- stalak za epruvete
- 1 obična epruveta
- 2 epruvete od 30 mL
- plastična žličica za kavu
- 2 gumena čepa
- 2 menzure od 10 mL
- 2 Petrijeve zdjelice
- 2 kapalice
- tarionik, tučak
- šibice
- amonijev sulfat
- natrijev klorid
- prehrambena plava boja

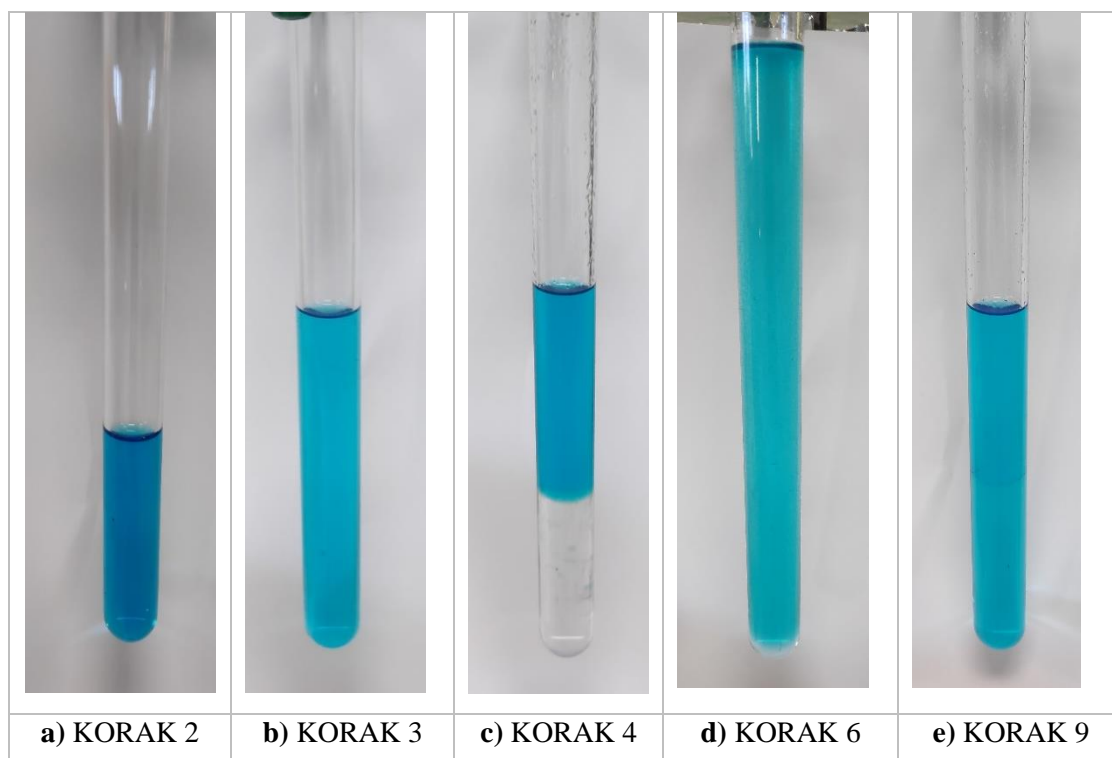
Tablica M3. Detaljna objašnjenja i opaske uz Radni listić^{14,21–22}

Korak /Zadatak	Opaske, pojašnjenja
ZADATAK 1	Nastavnik demonstracijski prikazuje potreban pribor i kemikalije.
KORAK 1	Za pokus se mogu upotrijebiti i druge soli (npr. Fe_3SO_4).
ZADATAK 2	Na čestičnom crtežu potrebno je naznačiti parcijalno negativni i parcijalno pozitivni dio molekule. Nastavnik može uz pomoć prezentacije prikazati što se događa kada stavimo sol, natrijev klorid, u vodu. Pogledati poglavlje 1.6.1 Međumolekulske interakcije (dipol-dipol interakcije).
KORAK 2	Korištena prehrambena plava boja Blue Brilliant Blue FCF.
ZADATAK 3	Prehrambena plava boja se miješa s vodom jer su njihove molekule polarne (dipol-dipol interakcije koje uključuju i vodikove veze).
KORAK 3 ZADATAK 5	Javlja se dipol-dipol interakcija između molekule alkohola i molekula „boje“, koja uključuje i vodikove veze.
KORAK 4	Usitnjavanjem soli dolazi do veće dodirne površine između čestica soli i molekula vode, otapanje je brže.
ZADATAK 7 ZADATAK 8	Nastavnik prihvaća sve moguće odgovore bez komentara, a nakon eksperimentalne provjere (KORAK 5) odbaci krive navode.
KORAK 5	Nastavnik provodi eksperimentalnu potvrdu na temelju odgovora na ZADATAK 7 i 8 i odbacuje moguće krive pretpostavke u odgovoru na ZADATAK 8.
KORAK 9	Za pokus s NaCl postavljeni su eksperimentalni uvjeti kao i u pokusu ranije obzirom na ukupni volumen otopine i množinu soli u otopini.



Slika M14. Strukturna formula molekule FD&C Blue #1 Brilliant Blue FCF

Po uzoru na članak E. C. Person i D. R. Golden („*Salting effects as on illustration of the relative strenght of intermolecular forces*“), napravljen je pokus koji istražuje učinak soljenja i određivanje jakosti međumolekulskih sila. Pokusom je pokazano da su ion-dipol interakcije puno snažnije od vodikovih veza i dipol-dipol interakcija (Slika M15.). Također, u ovom pokusu je pokazana veća ionska jakost amonijeva sulfata u odnosu na natrijev klorid, zbog čega je amonijev sulfat pogodniji izbor soli za isoljavanje kada se planira školski pokus.



Slika M15. Rezultati pokusa

Mjere opreza

Tijekom pokusa potrebno je upotrijebiti zaštitne rukavice i naočale, te pažljivo rukovati s kemikalijama i raditi s minimalnom količinom jer je propanol lako zapaljiv. Kako ne bi došlo do nezgode u razredu učenici u grupama unaprijed dobivaju točno određeni volumen propan-2-ola potreban za izvođenje pokusa. Također, potrebno im je napomenuti da gorenje propan-2-ola može biti preintezivno i ako do toga dođe, da plamen ugase poklapanjem s drugom Petrijevom zdjelicom.

9.7. Prijedlog radnog listića za nastavnu jedinicu Međumolekulske interakcije

Razred: 1. razred srednje škole

Nastavna cjelina: Kemijske veze

Cilj: Usustavljivanje pojmova o međudjelovanju jedinki tvari temeljeno na njihovoj građi.

POKUS 1. „Neka sila nas privlači“

Pribor: stalak za epruvete, 1 obična epruveta, 2 epruvete od 30 mL, plastična žličica za kavu, 2 gumena čepa, 2 menzure od 10 mL, 2 Petrijeve zdjelice, 2 kapalice, tarionik, tučak, šibice

Kemikalije: destilirana voda, propan-2-ol, natrijev klorid, amonijev sulfat, prehrambena plava boja

Mjere opreza: Upotrijebiti zaštitne rukavice i naočale. Pažljivo rukovati kemikalijama te raditi s minimalnom količinom kemikalija jer je propan-2-ol lako zapaljiv.

ZADATAK 1 Imenuj, promotri i opiši tvari koje se koriste u pokusu.

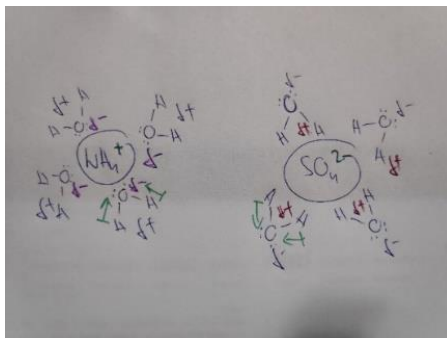
<i>Naziv</i>	<i>Opis</i>
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____

Natrijev klorid i amonijev sulfat su bijele kristalne tvari.
Destilirana voda je bezbojna tekućina, bez mirisa i okusa.
Propan-2-ol je bezbojna tekućina s intenzivnim mirisom.
Prehrambena plava boja je plava vodena otopina.

KORAK 1 U epruvetu s amonijevim sulfatom dodaj vode do oznake. **Zabilježi opažanja.**

Amonijev sulfat se otopio u vodi.

ZADATAK 2 Čestičnim crtežom obrazloži promjenu iz KORAKA 1.



KORAK 2 U epruvetu **E1** (od 30 mL) ulij 10 mL destilirane vode i 2-3 kapi plave boje. Začepi epruvetu gumenim čepom i lagano promiješaj protresanjem. **Zabilježi opažanja.**

Nastaje otopina plave boje.

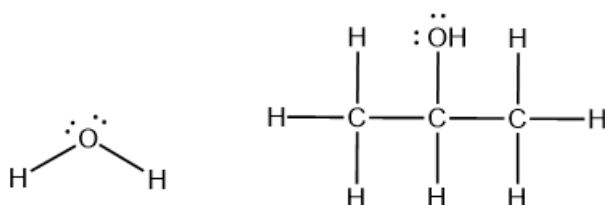
ZADATAK 3 Obrazloži promjenu iz KORAKA 2.

Do miješanja je došlo jer su molekule „plave boje“ polarne kao i molekule vode, te se one međusobno dobro miješaju zbog stvaranja novih međumolekulskih interakcija.

KORAK 3 Ulij potom u epruvetu **E1** 10 mL propan-2-ola, začepi gumenim čepom te protresi sadržaj epruvete. **Zabilježi opažanja.**

Propan-2-ol se također miješa s plavom otopinom.

ZADATAK 4 Nacrtaj Lewisovu strukturnu formulu molekule vode i molekule propan-2-ola.



ZADATAK 5 Popuni tablicu s nazivima međumolekulskih interakcija prisutnih među molekulama u sadržaju epruvete **E1** nakon KORAKA 3.

	molekule vode	molekule propan-2-ola	molekule boje
molekule vode	vodikove veze	vodikove veze	dipol-dipol (uključujući vodikove veze)
molekule propan-2-ola	–	vodikove veze	dipol-dipol (uključujući vodikove veze)
molekule boje	–	–	dipol-dipol

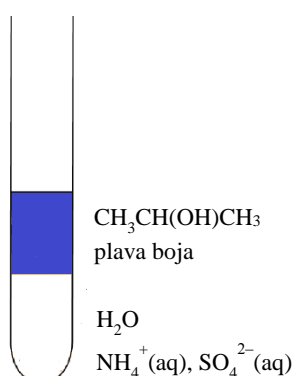
ZADATAK 6 Pretpostavi što će se dogoditi ako u sadržaj epruvete **E1** dodamo sol, amonijev sulfat.

Otopit će se, neće se otopiti, mjehurići i burna reakcija, nema vidljive promjene, povećat će se volumen sadržaja i sl.

KORAK 4 Uspi u epruvetu **E1** 4,5 g u prah usitnjenog amonijeva sulfata. Začepi epruvetu gumenim čepom te miješaj snažnim mućkanjem 30 sekundi. Sadržaj epruvete stavi na stalak za epruvete da odstoji. **Zabilježi opažanja.**

Amonijev sulfat se otopio u otopini, nakon kratkog mirovanja sadržaj epruvete se dijeli u dva sloja: gornji obojen plavo, a donji bezbojan.

ZADATAK 7 Na temelju opažanja iz KORAKA 4 skiciraj epruvetu **E1** i kemijskim formulama prikaži značajne vrste u njenom sadržaju.



ZADATAK 8 Predloži eksperimentalni način provjere kojim će se odrediti gdje se nalazi koja tvar u sadržaju epruvete **E1**.

Zapaliti uzorak tekućine iz oba sloja. Provjeriti električnu vodljivost otopine pojedinog sloja.

KORAK 5 Provedi eksperimentalnu potvrdu na temelju odgovora na ZADATAK 8. **Zabilježi opažanja.**

Gornji plavi sloj otopine se zapalio, dok se donji bezbojni dio nije zapalio. Pretpostavka u ZADATKU 7 je ispravna.

ZADATAK 9 Popuni tablicu nazivima međumolekulskih interakcija nakon dodatka amonijeva sulfata u sadržaj epruvete (KORAK 4) i obrazloži promjenu.

	molekule vode	molekule propan-2-ola	molekule boje	NH ₄ ⁺ (aq)	SO ₄ ²⁻ (aq)
molekule vode	vodikove veze	–	–	ion-dipol	ion-dipol
molekule propan-2-ola	–	vodikove veze	dipol-dipol (uključujući vodikove veze)	–	–
molekule boje	–	dipol-dipol	dipol-dipol	–	–
NH ₄ ⁺ (aq)	ion-dipol	–	–	x	x
SO ₄ ²⁻ (aq)	ion-dipol	–	–	x	x

x (interakcije koje nisu razmatrane)

Vodikove veze između molekula vode i molekula propan-2-ola zamijenjene su jačim interakcijama između iona i molekula voda (ion-dipol), stoga je došlo do razdvajanja u dva sloja: alkoholni i vodeni sloj. Također, dipol-dipol interakcije između molekula vode i boje zamijenjene su ion-dipol interakcijama između iona i molekula vode, stoga molekule plave boje prelaze u gornji sloj gdje su u dipol-dipol interakciji s molekulama propan-2-ola.

ZADATAK 10 Na temelju pokusa i odgovora na ZADATAK 7 i ZADATAK 9 poredaj navedene međumolekulske interakcije po porastu jakosti.

dipol-dipol < vodikova veza < ion-dipol

KORAK 6 Po uzoru na KORAK 5 predloži način kojim bi se makroskopsko opažanje sustava iz KORAKA 4 vratilo na ono kakvo je bilo u KORAKU 3. **Obrazloži prijedlog.**

Dodati vode u suvišku. Cijela otopina ponovno je plave boje. Nema podjele u slojevima jer opet nastaju interakcije između molekula vode, molekula propan-2-ola i molekula boje.

KORAK 7 U novu epruvetu **E2** (od 30 mL) ulij 10 mL destilirane vode i 2-3 kapi plave boje. Začepi epruvetu gumenim čepom i lagano promiješaj protresanjem. **Zabilježi opažanja.**

Nastaje vodena otopina plave boje.

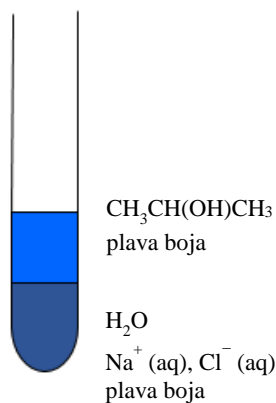
KORAK 8 Ulij potom u epruvetu **E2** 10 mL propan-2-ola, začepi gumenim čepom te protresi sadržaj epruvete. **Zabilježi opažanja.**

Propan-2-ol se također miješa s plavom vodenom otopinom.

KORAK 9 Uspi u sadržaj epruvete **E2** iz KORAKA 8 **3 g** natrijeva klorida koji je usitnjen u prah, začepi gumenim čepom te snažno mućkaj 60 sekundi. Sadržaj epruvete stavi na stalak za epruvete da odstoji. **Zabilježi opažanja.**

Nakon dužeg mućkanja natrijev klorid se otopio u otopini. Poslije kratkog mirovanja sadržaj epruvete se podijelio u dva sloja: gornji koji je obojen svjetlo plavo, a donji koji je tamno plave boje.

ZADATAK 11 Na temelju opažanja iz KORAKA 9 skiciraj epruvetu **E2** i kemijskim formulama prikaži značajne vrste u njenom sadržaju.



ZADATAK 12 Objasni slojeve u koje se razdijelio sadržaj epruvete **E2**.

Vodena otopina natrijeva klorida je elektrolitna otopina (elektrolit). Topljivost soli u otopini značajno se smanjuje prisutnošću neelektrolita propan-2-ola u vodenom sloju. Zbog slabe ionske jakosti elektrolita (vodene otopine natrijeva klorida) i prisutnosti neelektrolita (propan-2-ola) topljivost soli natrijeva klorida je manja od amonijeva sulfata u sličnim eksperimentalnim uvjetima. To vidimo po slabom odjeljivanju slojeva.

ZADATAK 13 Popuni tablicu nazivima međumolekulskih interakcija nakon dodatka natrijeva klorida u sadržaj epruvete (KORAK 9).

	molekule vode	molekule propan-2-ola	molekule boje	Na ⁺ (aq)	Cl ⁻ (aq)
molekule vode	vodikove veze	–	dipol-dipol	ion-dipol	ion-dipol
molekule propan-2-ola	–	vodikove veze	dipol-dipol	–	–
molekule boje	–	dipol-dipol	dipol-dipol	–	–
Na ⁺ (aq)	ion-dipol	–	–	x	x
Cl ⁻ (aq)	ion-dipol	–	–	x	x

x (interakcije koje nisu razmatrane)

KORAK 10 Predloži način kojim bi se makroskopsko opažanje sustava iz KORAKA 9 vratilo na ono kakvo je bilo u KORAKU 8. **Obrazloži prijedlog.**

Dodati vode, da bude u suvišku. Cijela otopina ponovno je plave boje. Nema podjele u slojevima jer opet nastaju interakcije između molekula vode, molekula propan-2-ola i molekula boje.

ZADATAK 14 Na temelju opažanja u KORAKU 4 i KORAKU 9 usporedi korištene soli prema moći odjeljivanja vodenog i alkoholnog sloja i pokušaj obrazložiti uočene razlike.

Učinak amonijeva sulfata na odjeljivanje vodenog i alkoholnog sloja (isoljavanje) bio je brži i potpuniji u odnosu na natrijev klorid. Isoljavanje ovisi o ionskoj jakosti otopine elektrolita, amonijev sulfat je sol veće ionske jakosti jer je u sličnim eksperimentalnim uvjetima istisnuo molekule alkohola i boje te 'zarobio' sve molekule vode dok natrijev klorid uspijeva istisnuti molekule neelektrolita alkohola, ali ne i molekule boje. Ionska jakost otopine elektrolita ovisi o topljivosti soli i naboju broju iona.
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 (\text{s}) \rightarrow 2 \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$; $\text{NaCl} (\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

ZADATAK 15 Za domaću zadaću istraži gdje se i u kojim kemijskim postupcima koristi metoda isoljavanja?

9.8. Zaključak

U okviru metodičkog dijela ovog diplomskog rada, predložen je nastavni sat koji ima za cilj potaknuti buduće nastavnike kemije na promišljanje i provedbu nastave utemeljene na pokusu i obrazovnoj strategiji učenja otkrivanjem za odabrane odgojno-obrazovne ishode unutar koncepta *Međumolekulske interakcije*, primjerene uzrastu učenika 1. razreda gimnazije. Nakon upoznavanja učenika s osnovnim pojmovima o međumolekulskim interakcijama predložen je demonstracijski pokus koji uključuje polarna otapala, elektrolitne otopine i neelektrolit uz detaljno razrađene metodičko-didaktičke materijale. U odabiru pribora i kemikalija vodilo se računa o mjerama opreza, dostupnosti, brzini promjene i njenoj zornosti. Učenik na temelju vlastitog iskustva izvodi zaključke i uočava odnose jakosti između pojedinih međučestičnih interakcija. Kroz priloženi radni listić i pripremu za nastavnika predloženi nastavni sat u skladu je s predmetnim kurikulumom i pogodan je za provedbu u redovnoj nastavi.

9.9. Literatura

1. M. Sikirica, *Metodika nastave kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 2003.
2. Kurikulum nastavnog predmeta kemija za osnovne škole i gimnazije, Ministarstvo znanosti i obrazovanja, Zagreb, 2019. (datum pristupa 10.4.2021.)
3. *Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje*. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. (datum pristupa 15.9.2021.)
4. S. Krka, E. Generalić, *Zbirka zadataka iz analitičke kemije*, Split, 2012.
5. Ispitni katalog iz Kemije, Nacionalni centar za vanjsko vrednovanje, Zagreb, 2021. (datum pristupa 5.4.2021.)
6. M. Mamić, D. Mrvoš- Sermek, V. Peradinović, N. Ribarić, *Kemija 7*, udžbenik iz kemije za sedmi razred osnovne škole, Alfa, Zagreb, 2019.
7. T. Banović, K. Holenda, S. Lacić, E. Kovač-Andrić, N. Štiglić, *Kemija 7*, udžbenik kemije za sedmi razred osnovne škole, Profil, Zagreb, 2018.
8. D. Turčinović, I. Halasz, *Opća kemija 1*, udžbenik kemije za 1. razred gimnazije, Školska knjiga, Zagreb, 2010.
9. M. Luetić, V. Petrović Peroković, T. Preočanin, S. Rupčić Petelinc, D. Turčinović, *Udžbenik kemija u prvom razredu gimnazije*, Školska knjiga, Zagreb, 2019.
10. A. Petreski, B. Borovnjak-Zlatarić, M. Tkalčec, *Kemija*, udžbenik za 1. razred strukovnih škola s jednogodišnjim programom kemije, Zagreb 1998.
11. M. Barić Tominac, A. Habuš, S. Liber, R. Vladušić, *Kemija 1*, udžbenik kemije za 1. razred gimnazije, Profil, 2019.
12. M. S. Silberberg, *Chemistry, the molecular nature of matter and change* (5ed), McGraw-Hill, New York, 2017.
13. https://www2.chemistry.msu.edu/courses/cem151/Intramolecularforces_Ch11.pdf (datum pristupa 20.4.2021.)
14. N. Škvorc, *Izučavanje kokristalizacije 9,10-fenantrenkinona s donorima vodikove i halogenske veze, Međumolekulske interakcije – učenje otkrivanjem*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2014, str. 59–61.
15. <http://dial-in.mef.hr/meddb/slike/pisac16/file791p16.pdf> (datum pristupa 15.9.2021.)
16. M. M. Cooper, L. C. Williams, S. M. Underwood, *J. Chem. Educ.* **92** (2015) 1288–1298.
17. M. M. Cooper, L.C. Williams, S.M. Underwood, *J. Chem. Educ.* **92** (2015) 1288–1298.
18. L. N. Mohanam, A. J. Holton *J. Chem. Educ.* **97** (2020) 4044–4048.

19. M. Ogden, *J. Chem. Educ.* **94** (2017) 897–902.
20. D.C. Bromfield Lee, G.A. Beggs, *J. Chem. Educ.* **98** (2021) 1328–1334.
21. E. J. Person, D. R. Golden, *J. Chem. Educ.* **87** (2010) 1332–1335.
22. M. Sikirica, *Zbirka kemijskih pokusa*, Školska knjiga, Zagreb, 2011.

§ 10. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Antonia Volmut

Datum rođenja: 13. travnja 1996.

Mjesto rođenja: Osijek

Obrazovanje

2003.–2011. Osnovna škola Miroslava Krleže, Čepin

2011.–2015. III. gimnazija, Osijek

2015.–2019. Preddiplomski studij kemija, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Zagreb

