

# Sinteza i solvatomorfija ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s 2,2'-bipiridinom i L-homoserinom ; Titrimetrija i gimnazijski program nastave kemije

---

Tančak, Elena

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:800232>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-29**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Kemijski odsjek

Elena Tančak

**Sinteza i solvatomorfija ternarnih koordinacijskih spojeva  
bakra(II) s 2,2'-bipiridinom i L-homoserinom  
Titrimetrija i gimnazijski program nastave kemije**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre edukacije kemije

Zagreb, 2022.

Istraživački dio ovog diplomskog rada izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju  
Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod  
mentorstvom prof. dr. sc. Biserke Prugovečki i komentorstvom dr. sc. Darka Vušaka, a  
metodički dio pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Nenada Judaša.

## ZAHVALA

*Hvala mom dragom mentoru, izv. prof. dr. sc. Nenadu Judašu na pomoći oko izrade diplomskog rada, na svakom savjetu i podršci. Zauvijek ćete mi biti uzor.*

*Hvala mojoj mentorici prof. dr. sc. Biserki Prugovečki na svim savjetima i prenesenom znanju te vremenu i uloženom trudu u izradi ovog diplomskog rada.*

*Hvala mom komentoru dr. sc. Darku Vušaku na pomoći oko izrade diplomskog rada, strpljenju, uloženom trudu i prenesenom znanju.*

*Veliko hvala mojoj dragoj Marti, najboljoj prijateljici na svijetu.*

*Veliko hvala mom najdražem Ivanu na beskrajnoj podršci i ljubavi.*

*Najveće hvala mojoj mami Tatjani, koja mi nikada nije dala da odustanem.*

**Sadržaj**

<b>1. ISTRAŽIVAČKI DIO.....</b>	<b>1</b>
1.1. UVOD.....	2
1.2. LITERATURNI PREGLED.....	3
1.2.1. Koordinacijski spojevi bakra(II).....	3
1.2.2. Aminokiseline.....	4
1.2.3. Porozni koordinacijski spojevi.....	5
1.2.4. Pretraživanje kristalografske baze podataka.....	8
1.2.5. Mehanokemijska sinteza.....	10
1.2.6. Metode mehanokemijske sinteze.....	11
1.2.7. Prednosti i nedostaci mehanokemijske sinteze.....	12
1.2.8. Instrumentne metode – teorijska osnova.....	13
1.2.8.1. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku.....	13
1.2.8.2. Infracrvena spektroskopija.....	15
1.2.8.3. Metode termičke analize.....	18
1.3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	21
1.3.1. Materijali.....	21
1.3.2. Sinteza ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-homoserinom i 2,2'-bipiridinom.....	21
1.3.3. Instrumentne metode.....	24
1.3.3.1. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku.....	24
1.3.3.2. Infracrvena spektroskopija.....	24
1.3.3.3. Termogravimetrijska analiza.....	24
1.3.3.4. Utjecaj relativne vlažnosti zraka na stabilnost spoja <b>1·2H<sub>2</sub>O</b> .....	25
1.4. REZULTATI I RASPRAVA.....	26
1.4.1. Karakterizacija sintetiziranih koordinacijskih spojeva metodom difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku.....	27
1.4.2. Karakterizacija eksperimentalno dobivenog spoja 1·2H <sub>2</sub> O infracrvenom spektroskopijom.....	30
1.4.3. Karakterizacija eksperimentalno dobivenog spoja 1·2H <sub>2</sub> O termogravimetrijskom analizom.....	31
1.4.4. Stabilnost sintetiziranog spoja 1·2H <sub>2</sub> O pri različitim relativnim vlažnostima zraka.....	31

## Sadržaj

1.5. ZAKLJUČAK ISTRAŽIVAČKOG DIJELA .....	33
<b>2. METODIČKI DIO .....</b>	<b>35</b>
2.1. VOLUMETRIJSKA ANALIZA .....	36
2.1.1. Neutralizacijska titracija.....	36
2.1.2. Indikatori za neutralizacijske titracije .....	37
2.1.3. Standardizacija.....	38
2.1.4. Uzorkovanje .....	39
2.1.5. Kemijska strana neutralizacije.....	40
2.1.5.1. Kiseline i baze .....	40
2.1.5.2. Neutralizacija .....	41
2.1.5.3. Titracija jake kiseline jakim bazom.....	42
2.1.5.4. Kemijski račun u titraciji.....	42
2.1.5.5. Primjer kemijskog izračuna.....	43
2.1.5.6. Titracijska krivulja .....	44
2.1.5.7. Izračun pH-vrijednosti.....	45
2.2. VOLUMETRIJSKA ANALIZA I NASTAVA KEMIJE .....	46
2.2.1. Osnovnoškolski i srednjoškolski nastavni program .....	48
2.2.1.1. Osnovnoškolski nastavni program .....	48
2.2.1.2. Srednjoškolski nastavni program .....	49
2.2.1.3. Titracija u udžbenicima .....	50
2.3. OBJAŠNJENJE NASTAVNOG SATA .....	51
2.3.1.1. Nastavni sat .....	51
2.3.1.2. Potrebni materijali i metode za izradu nastavnog sata .....	51
2.3.1.3. Tijek nastavnog sata .....	52
2.4. ZAKLJUČAK METODIČKOG DIJELA .....	54
<b>3. LITERATURNI IZVORI .....</b>	<b>55</b>
<b>4. DODATAK .....</b>	<b>VII</b>
<b>5. ŽIVOTOPIS.....</b>	<b>IV</b>



SAŽETAK

**SINTEZA I SOLVATOMORFIJA TERNARNIH KOORDINACIJSKIH SPOJEVA BAKRA(II) S 2,2'-  
BIPIRIDINOM I L-HOMOSERINOM  
TITRIMETRIJA I GIMNAZIJSKI PROGRAM NASTAVE KEMIJE**

Elena Tančak

Ovaj diplomski rad sastoji se od dva dijela, istraživačkog i metodičkog. U istraživačkom dijelu mehanokemijski su sintetizirana tri ternarna koordinacijska spoja bakra(II) s 2,2'-bipiridinom (bipy) i L-homoserinom (L-HHser):  $[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1·2H<sub>2</sub>O**),  $[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**1·3H<sub>2</sub>O**) i  $[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1·4H<sub>2</sub>O**). Prilikom sinteza, ispitan je utjecaj korištenih reaktanata ( $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $x = 0, 1$  i  $5$ ) i tekućine (vode, metanola ili smjese vode i metanola) na nastajanje određenog hidrata. Svi produkti mehanokemijskih sinteza su analizirani metodom difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Spoj **1·2H<sub>2</sub>O** dodatno je analiziran infracrvenom spektroskopijom i termogravimetrijskom analizom. Ispitana je stabilnost spoja **1·2H<sub>2</sub>O** pri različitim relativnim vlažnostima zraka i 20 °C.

Metodički dio rada usmjeren je na mogućnost uključivanja titracije u nastavu kemije. Na temelju analize osnovnoškolskog i srednjoškolskog programa kemije te starih i novih kemijskih udžbenika, može se reći da u praksi gimnazijske nastave kemije nema izvođenja titracija. Ipak, uvođenje ove eksperimentalne aktivnosti moglo bi nastavu kemije značajno unaprijediti, jer u sebe integrira niz ciljanih obrazovnih ishoda. Titracija kao metoda kvantitativne kemijske analize učenicima pruža širok spektar znanja, vještina i sposobnosti. Stoga je predložen 90-minutni nastavni sat koji se temelji na strategiji učenja otkrivanjem, a u kojem će učenici ovladati temeljnom idejom volumetrijske analize.

72 (58 +14) stranice, 27 slika, 8 tablica, 45 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski

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

**Ključne riječi:** difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku, mehanokemija, ternarni koordinacijski spojevi, titracija, gimnazijska nastava kemije, učenje otkrivanjem

Mentor istraživačkog dijela: prof. dr. sc. Biserka Prugovečki, KO PMF SuZ

Komentor istraživačkog dijela: dr. sc. Darko Vušak, KO PMF SuZ

Mentor metodičkog dijela: izv. prof. dr. sc. Nenad Judaš, KO PMF SuZ

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Biserka Prugovečki (KO PMF SuZ)
2. izv. prof. dr. sc. Nenad Judaš (KO PMF SuZ)
3. prof. dr. sc. Tajana Begović (KO PMF SuZ)
4. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić (KO PMF SuZ)

Zamjena: prof. dr. sc. Dubravka Matković Čalogović (KO PMF SuZ)

Datum diplomskog ispita: 19. prosinca 2022



ABSTRACT

**SYNTHESIS AND SOLVATOMORPHY OF TERNARY COORDINATION COMPOUNDS OF  
COPPER(II) WITH 2,2'-BIPYRIDINE AND L-HOMOSERINE  
TITRIMETRY AND GIMNASIUM CHEMICAL SYLABUS**

Elena Tančak

This Diploma thesis consists of two parts, the research and the methodical. In the research part, three ternary coordination compounds of copper(II) with 2,2'-bipyridine (bipy) and L-homoserine (L-HHser) were synthesized by mechanochemical methods:  $[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1·2H<sub>2</sub>O**),  $[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**1·3H<sub>2</sub>O**) and  $[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1·4H<sub>2</sub>O**). During the synthesis, the influence of the used reactants ( $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $x = 0, 1$  and  $5$ ) and liquid (water, methanol or a mixture of water and methanol) on the formation of a certain hydrate were investigated. All products of mechanochemical syntheses were analyzed by the powder X-ray diffraction method. The compound **1·2H<sub>2</sub>O** was additionally analyzed by infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis. The stability of the compound **1·2H<sub>2</sub>O** in atmospheres of different relative humidities at 20 °C was investigated.

Methodological part of this thesis is focused on involvement of titrations into gymnasium chemical lessons. Analysis of primary and secondary chemical syllabuses and of old and new chemical textbooks indicates that titrations are not part of regular gymnasium chemical teaching. But, introduction of this experimental activity would be beneficial since it integrates series of targeted educational goals and achievements. Titration as a method of quantitative chemical analysis engages a wide spectrum of pupil's content knowledge, skills and abilities. A 90-minute lesson is designed that is based on the guided inquiry-learning strategy during which students will master fundamental ideas of volumetric analysis.

72 (58+14) pages, 27 figures, 8 tables, 45 references, original in Croatian

Thesis is 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:** mechanochemistry, powder X-ray diffraction, ternary coordination compounds, titration, gymnasium chemical teaching, guided inquiry-learning

Mentor of research part: dr. sc. Biserka Prugovečki, Professor, FoS UniZg  
Assistant mentor of research part: dr. sc. Darko Vušak, FoS UniZg  
Mentor of methodology part: dr. sc. Nenad Judaš, Associate Professor, FoS UniZg

Reviewers: 1. dr. sc. Biserka Prugovečki, Professor (DC FoS UniZg)  
2. dr. sc. Nenad Judaš, Associate Professor (DC FoS UniZg)  
3. dr. sc. Tajana Begović, Professor (DC FoS UniZg)  
4. dr. sc. Iva Juranović Cindrić, Professor (DC FoS UniZg)

Substitute: dr. sc. Dubravka Matković Čalogović, Professor (DC FoS UniZg)

Date of exam: December, 19<sup>th</sup> 2022



## **1. ISTRAŽIVAČKI DIO**

## 1.1. UVOD

Ternarni koordinacijski spojevi bakra(II) s aminokiselinama i heterocikličkim bazama intenzivno se proučavaju zbog svoje biološke aktivnosti.<sup>1,2</sup> Takvi spojevi pokazuju biološka svojstva, kao što su antimikrobna, antibakterijska<sup>3</sup>, citotoksična aktivnost,<sup>4</sup> vezanje DNA te nukleaznu aktivnost.<sup>5</sup> Upravo zato, primjenu nalaze u medicini gdje se koriste u obliku raznih lijekova. Također, strukturno su zanimljivi jer posjeduju građevne jedinice koje mogu ostvarivati različite međumolekulske interakcije, posebice  $\pi$ -interakcije i vodikove veze, što im omogućuje izgradnju struktura različitih dimenzionalnosti, između ostalog i različitih poroznih struktura.<sup>2,6</sup> Porozne strukture mogu selektivno prepoznati i ugraditi različite molekule gosta poput otapala, pri čemu nastaju različiti solvatomorfi, a mogu vezati i uskladištiti različite molekule plina.<sup>7</sup>

Cilj ovog diplomskog rada je mehanokemijskim metodama sintetizirati ternarne koordinacijske spojeve bakra(II) s 2,2'-bipiridinom i L-homoserinom. Varirani su uvjeti sinteza, pri čemu je proučavan utjecaj izbora reaktanata ( $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $x = 0, 1$  i  $5$ ) i tekućine (vode, metanola ili smjese vode i metanola) na konačni produkt reakcije. Dosad u bazi podataka kristalnih struktura (engl. *Cambridge Structural Database*, CSD) nije pohranjen niti jedan spoj bakra(II) s homoserinom i 2,2'-bipiridinom.<sup>8</sup> Ispitana je stabilnost priređenih spojeva pod utjecajem različite relativne vlažnosti zraka pri 20 °C. Strukturne promjene praćene su metodom difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Dobiveni spojevi dodatno su karakterizirani infracrvenom spektroskopijom i termičkim metodama.

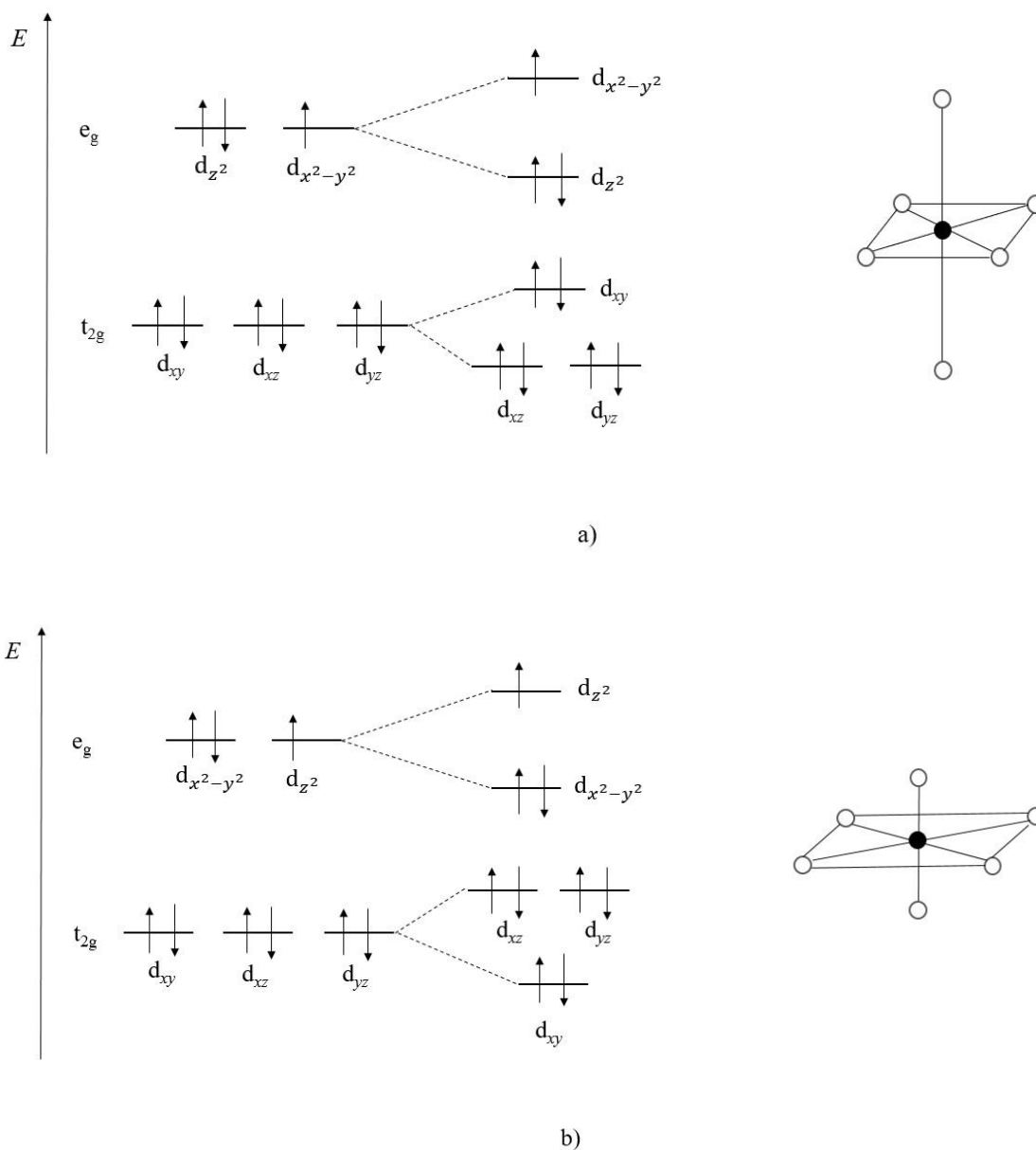
## 1.2. LITERATURNI PREGLED

### 1.2.1. Koordinacijski spojevi bakra(II)

Bakar je metal kojeg koristimo već oko 5500 godina. Zbog svojih svojstava, kao što su mekoća i rastezljivost koristio se u izradi nakita, oružja i oruđa, a njegovoj velikoj upotrebi svjedoče bakreno i brončano doba. Danas se bakar najviše koristi zbog izvrsne električne i toplinske vodljivosti te otpornosti na koroziju, a zahvaljujući kemijskim svojstvima, predmet je proučavanja ponajviše u kemiji kompleksnih spojeva.<sup>9</sup> Osim toga, bakar je jedan od esencijalnih metala, a njegov višak (ili manjak) u organizmu može dovesti do raznih bolesti, kao što su Alzheimerova, Wilsonova i Menkesova bolest.<sup>10</sup>

Bakar je prijelazni metal koji se nalazi u 11. skupini periodnog sustava elemenata. Elektronska konfiguracija mu je  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ . Karakteristične je crvenosmeđe boje, a u prirodi ga nalazimo pretežito u rudama kao što su halkopirit,  $\text{CuFeS}_2$ , halkozin,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , kovelin,  $\text{CuS}$  i kuprit,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , no, iako rijetko, može ga se naći i u elementarnom stanju.

U kemijskim spojevima bakar se može pojaviti u oksidacijskim stanjima +I, +II, +III i +IV. Najstabilnija i najzastupljenija su oksidacijska stanja +I i +II. Bakar(II) tvori veliki broj koordinacijskih spojeva u kojima može biti tetra-, penta- i heksakoordiniran. S obzirom na to da je bakrov(II) ion,  $\text{Cu}^{2+}$ , jaka Lewisova kiselina (akceptor elektronskog para), s *N*- ili *O*-donorima stvara jake koordinacijske veze. Elektronska konfiguracija bakrova(II) iona je  $[\text{Ar}]3d^9$ , d-orbitali pripada devet elektrona pa se u kompleksima pojavljuje Jahn-Tellerov efekt. Prema Jahn-Tellerovom teoremu svi nelinearni molekularni sustavi u degeneriranom stanju bit će nestabilni i podložni deformaciji u smislu nastajanja sustava niže energije i niže simetrije. Ako su d-orbitale, odnosno,  $e_g$  nivoi nejednako popunjeni, sustav će biti destabiliziran i da bi se stabilizirao, smanjit će simetriju. Time će, za koordinacijski broj 6, nastati izduženi ili spljošteni oktaedar (slika 1). U slučaju kada se dva liganda nalaze uzduž osi *z*, dva elektrona koji pripadaju  $d_{z^2}$  orbitali jače odbijaju dva nasuprotna liganda u smjeru osi *z* nego što jedan elektron  $d_{x^2-y^2}$  orbitale odbija četiri liganda na osima *x* i *y* (ravnini *xy*). Upravo zbog toga, ligandi na *z* osi slabije su vezani pa dolazi do izduženja oktaedra (izdužuju se aksijalne veze). Ukupni efekt je sniženje energije središnjeg metalnog iona i stabilizacija kompleksa. Kada je orbitala  $d_{x^2-y^2}$  popunjena, a orbitala  $d_{z^2}$  sadrži samo jedan elektron tada dva elektrona u  $d_{x^2-y^2}$  jače odbijaju četiri liganda na osima *x* i *y* te dolazi do izduženja duž *x* i *y* osi (izdužuju se ekvatorijalne veze) pa nastaje spljošteni oktaedar.<sup>11-13</sup>

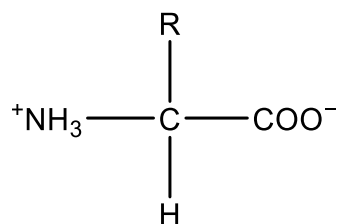


**Slika 1.** Prikaz Jahn-Tellerovog efekta kod  $\text{Cu}^{2+}$  iona pod utjecajem oktaedarskog ligandnog polja pri čemu nastaje a) izduženi ili b) spljoštjeni oktaedar

### 1.2.2. Aminokiseline

Aminokiseline su gradivni blokovi proteina. Svi proteini u svim vrstama (bakterijskim, arhejskim i eukariotskim) izgrađeni su od 20 različitih aminokiselina. Ljudski organizam sposoban je sintetizirati jedanaest od njih i nazivamo ih neesencijalnim aminokiselinama. Ostalih devet, esencijalnih, unosimo prehranom u organizam. Svaka aminokiselina sastoji se od središnjega ugljikova atoma na koji su vezani amino-skupina, karboksilna skupina,

vodikov atom i bočni ogranak. Zbog četiri različite skupine vezane na središnji ugljikov atom, sve aminokiseline osim glicina su kiralne molekule. Bočni ogranci čine ih međusobno različitim po strukturi, veličini, naboju, sposobnosti tvorenja vodikovih veza, hidrofobnosti i kemijskoj reaktivnosti. Ovisno o pH-vrijednosti, aminokiseline mogu biti različitog naboja. U otopini neutralne pH-vrijednosti postoje uglavnom kao *zwitterioni* u kojemu je amino-skupina protonirana, a karboksilna deprotonirana (slika 2).<sup>14</sup>

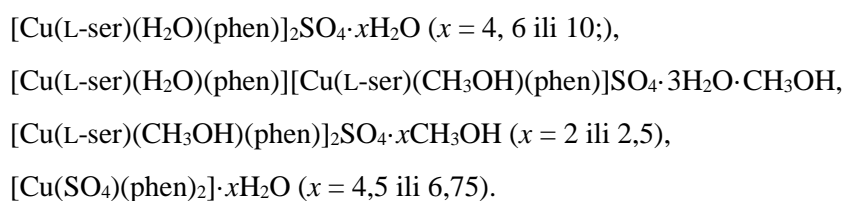


Slika 2. Opća formula aminokiselina u zwitterionskom obliku (R – bočni ogranak aminokiseline)

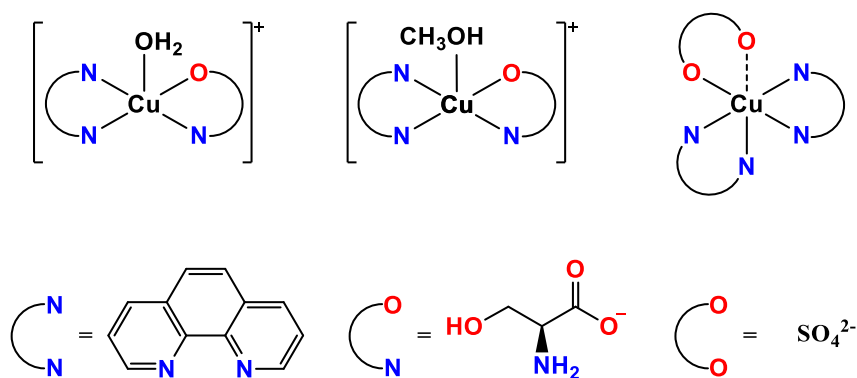
### 1.2.3. Porozni koordinacijski spojevi

Koordinacijski spojevi bakra s heterocikličkim bazama i aminokiselinama intenzivno se proučavaju zbog svoje biološke aktivnosti koja proizlazi iz njihovih kemijskih i fizikalnih svojstava. U kombinaciji s različitim ligandima organskog podrijetla, primjenu nalaze u medicini, zaštiti okoliša i kemiji materijala. Strukturno su zanimljivi jer mogu ostvarivati nekovalentne interakcije, kao što su vodikove veze i različite  $\pi$ -interakcije koje im omogućuju izradnju poroznih struktura.<sup>6</sup> U posljednjih nekoliko godina ovakvi se spojevi sve više proučavaju jer mogu pokazivati selektivno prepoznavanje molekula otapala i plinova. Posjeduju pore različitih veličina i oblika koje im omogućuju skladištenje molekula. Osim skladištenja, ovakve strukture mogu se koristiti i u katalizi.<sup>2</sup> Najviše proučavani spojevi navedenih svojstava su metaloorganske mreže (engl. *metal-organic frameworks*, MOF) koje su građene od metalnih centara povezanih organskim ligandima. Primjenjuju se u skladištenju plinova kao što su vodik, metan i ugljikov(IV) oksid. Može se reći da su MOF-ovi materijali budućnosti, zato jer je ovakav način skladištenja plinova ekološki prihvatljiv.<sup>15</sup> Osim toga, omogućuje ciljanu primjenu lijekova, što je vrlo često problem u liječenju raznih bolesti.<sup>16</sup> Također, MOF-ovi mogu imati primjenu u skladištenju vode na način da vezuju vlagu iz zraka i otpuštaju je u određenim uvjetima, što bi moglo pomoći u rješavanju problema nestašice vode s kojim se mnoga područja diljem svijeta bore.<sup>17</sup>

Do danas su sintetizirani i strukturno okarakterizirani mnogi koordinacijski spojevi bakra(II) s različitim aminokiselinama i heterocikličkim bazama. Osim toga, ispitana su i potvrđena njihova biološka svojstva.<sup>1-5</sup> U istraživačkoj grupi u kojoj je izrađen ovaj diplomski rad opisana su tri takva sustava ternarnih koordinacijskih spojeva te je ispitana njihova biološka aktivnost. Istraživani su ternarni spojevi bakra(II) s 1,10-fenantrolinom i aminokiselinama (L-serinom i L-treoninom) te ternarni spojevi bakra(II) s 2,2'-bipiridinom i glicinom. Mehanokemijski i otopinski je sintetizirano i strukturno okarakterizirano šest koordinacijskih spojeva bakra(II) s fenantrolinom i L-serinom (phen = 1,10-fenanthrolin, L-ser = L-serinat):

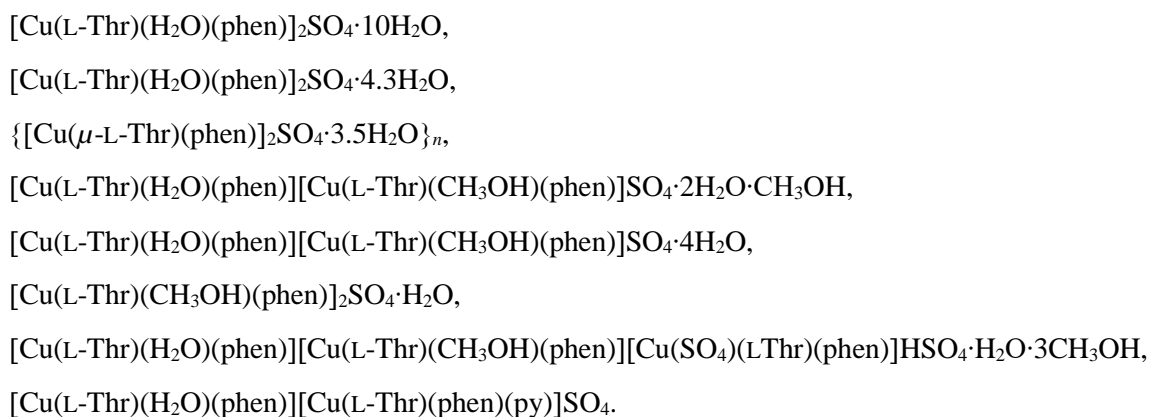


Bakrov(II) ion u ternarnim spojevima je pentakoordiniran s *N,O*-donirajućim L-serinatnim ligandom i *N,N*-donirajućim fenantrolinskim ligandom u kvadratnoj ravnini te molekulom vode ili metanola u apikalnom položaju, dok je u spojevima koji ne sadrže aminokiselinu bakrov(II) atom oktaedarski koordiniran s dva 1,10-fenantrolina i sa sulfatom (slika 3). Biološka aktivnost spojeva  $[\text{Cu}(\text{L-ser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i  $[\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{phen})_2] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$  ispitana je na tumorskim stanicama ljudske dojke (MCF-7) i pluća (H 460) pri čemu je dokazana njihova citotoksičnost.<sup>2</sup>

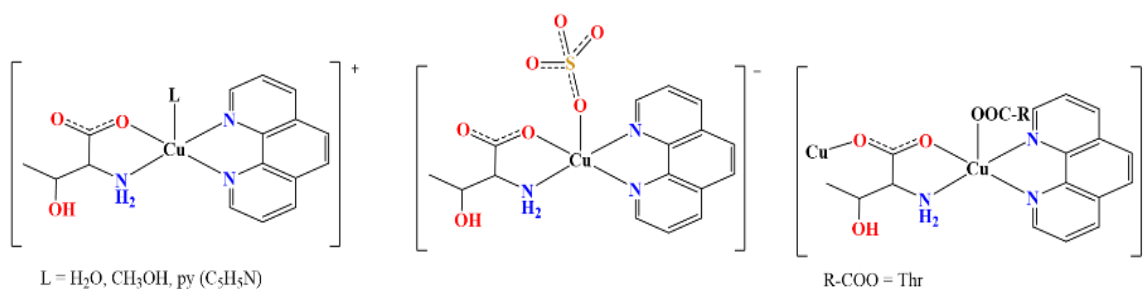


**Slika 3.** Dva tipa sintetiziranih bakrovih(II) kompleksnih kationa u ternarnim koordinacijskim spojevima bakra(II) s 1,10-fenantrolinom i L-serinom te koordinacija bakra(II) u spojevima s 1,10-fenantrolinom<sup>2</sup>

Također, mehanokemijski i otopinski su sintetizirani i strukturno okarakterizirani ternarni spojevi bakra(II) s L-treoninom i 1,10-fenantrolinom (phen = 1,10-fenanthrolin, L-Thr = L-treoninat, py = piridin):



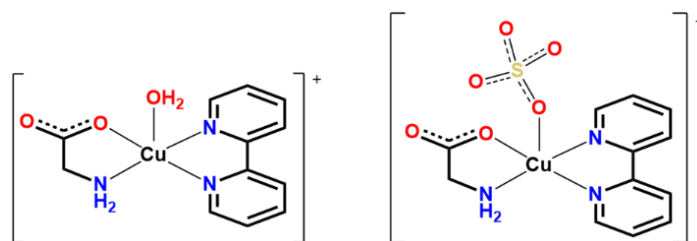
Bakrov(II) ion u navedenim spojevima je pentakoordiniran s *N,O*-donirajućim L-treoninatom i *N,N*-donirajućim fenantrolinskim ligandom u kvadratnoj ravnini te molekulom otapala (vode ili metanola ili piridina) ili sulfatnim ionom ili pak karboksilatnom iz susjedne molekule u apikalnom položaju (slika 4). Pokazana je biološka aktivnost spoja  $[\text{Cu}(\text{L-Thr})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  na stanicama hepatocelularnog karcinoma (HepG2) i stanicama akutne monocitne leukemije (THP-1).<sup>18</sup>



**Slika 4.** Tri tipa kompleksnih struktura ternarnih spojeva bakra(II) s L-treoninom i 1,10-fenantrolinom ovisno o koordinaciji bakra(II) u apikalnom položaju (L= voda ili metanol ili piridin)<sup>18</sup>

Također su sintetizirana i strukturno i biološki istražena tri ternarna spoja bakra(II) s glicinom (HGly) i 2,2'-bipiridinom (bipy):  $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{Gly})(\text{SO}_4)(\text{bipy})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4$ ,  $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Bakrov(II) ion u navedenim spojevima je pentakoordiniran s *N,O*-donirajućim glicinom i *N,N*-donirajućim 2,2'-bipiridinom te molekulom vode ili sulfatnim ionom u apikalnom položaju (slika 5). Spojevi  $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})][\text{Cu}(\text{Gly})(\text{SO}_4)(\text{bipy})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i  $[\text{Cu}(\text{Gly})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4$  pokazali su izraženu antiproliferativnu aktivnost prema šest ljudskih staničnih linija. Najveći učinak postignut je prema HepG2 staničnoj liniji pri koncentraciji  $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  te umjerena aktivnost prema stanicama KATO III (stanice raka želuca), Caco-2 (stanice raka debelog crijeva), MDA-

MB-231 (stanice raka dojke), PANC-1 (stanice raka gušterače) i MRC-5 (stanice fibroblasta pluća ljudskog fetusa).<sup>19</sup>



Slika 5. Koordinacija bakrovih iona u ternarnim spojevima s glicinom i 2,2'-bipiridinom<sup>19</sup>

#### 1.2.4. Pretraživanje kristalografske baze podataka

Kristalografska baza podataka, CSD (engl. *Cambridge Structural Database*), je baza organskih i organometalnih kristalnih struktura određenih difrakcijskim metodama (najčešće rendgenskom difrakcijom na jediničnom kristalu) koja sadrži više od milijun skupova podataka kristalnih struktura.<sup>8</sup>

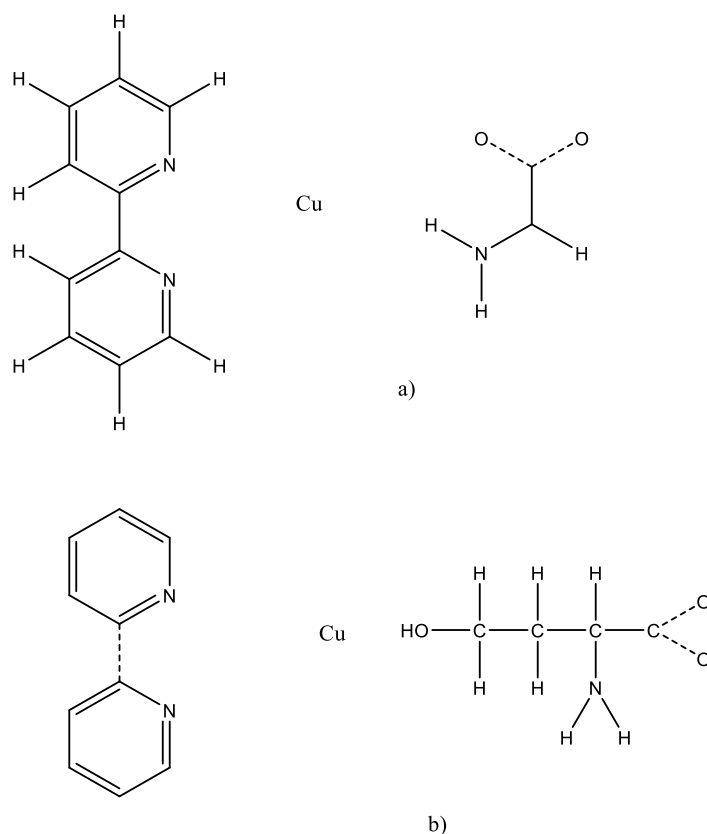
Pretragom CSD baze podataka pomoću fragmenta koji sadrži 2,2'-bipiridin (bez vodikovih atoma s opcijom reda veze „Any“ između prstenova), atom bilo kojeg prijelaznog elementa (TR) i  $\alpha$ -aminokiselinu s karboksilatnom skupinom (s opcijom reda veze „Any“) (slika 6) dobiveno je ukupno 327 skupova podataka koji sadrže ternarne koordinacijske spojeve sa sljedećim metalima: rutenij, bakar, nikal, platina, kobalt, lantan, paladij, cink, vanadij i željezo.



Slika 6. Fragment pretraživan u CSD bazi podataka koji sadrži 2,2'-bipiridin (bez vodikovih atoma s opcijom reda veze „Any“ između prstenova), bilo koji prijelazni metal (TR) i  $\alpha$ -aminokiselinu s karboksilatnom skupinom s opcijom reda veze „Any“

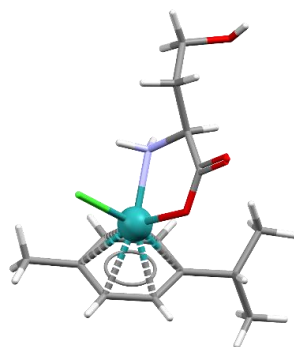
Pretragom CSD baze podataka pomoću fragmenta koji sadrži bakar, bilo koju standardnu  $\alpha$ -aminokiselinu te 2,2'-bipiridin (slika 7a) dobiveno je 57 skupova podataka, u kojima su prisutne sve aminokiseline osim leucina, cisteina, serina te asparagina. Pretragom fragmenta koji sadrži bakar, 2,2'-bipiridin i homoserin (slika 7b) nije pronađen niti jedan skup podataka.





**Slika 7.** Fragment pretraživan u CSD bazi podataka koji sadrži **a)** 2,2'-bipiridin bez vodikovih atoma s opcijom reda veze „Single“ između prstenova, bakar i bilo koju standardnu  $\alpha$ -aminokiselinu (osim leucina, cisteina, serina te asparagina) s karboksilatnom skupinom s opcijom reda veze „Any“ **b)** 2,2'-bipiridin bez vodikovih atoma s opcijom reda veze „Any“ između prstenova, bakar i homoserin s karboksilatnom skupinom s opcijom reda veze „Any“

Pretragom CSD baze podataka pomoću fragmenta koji sadrži samo L-homoserin pronađena su četiri skupa podataka, odnosno, dvije kristalne strukture od kojih je jedna struktura homoserina, a druga kompleksni spoj s rutenijem prikazan na slici 8.<sup>8</sup> Kompleksni spojevi s rutenijem proučavani su zbog potencijalne primjene u katalizi, ali i u liječenju tumorskih stanica. Rezultati istraživanja pokazali su uspješnost u katalizi, no sintetizirani spojevi nisu pokazali aktivnost u tretiranju tumorskih stanica.<sup>20</sup>



**Slika 8.** Kompleksni spoj s rutenijem i homoserinom<sup>20</sup>

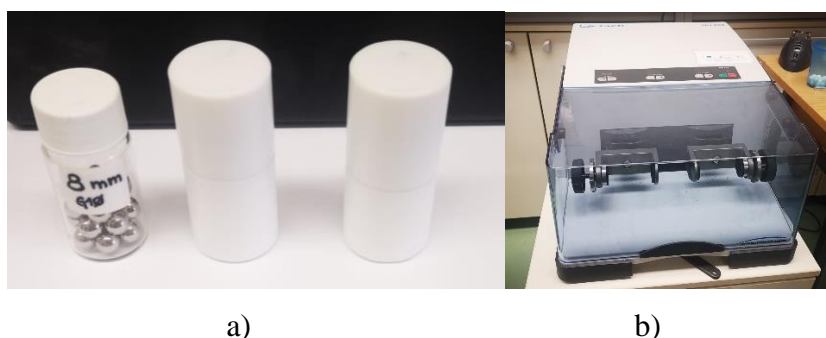
### 1.2.5. Mehanokemijska sinteza

Unatoč dugoj povijesti mehanokemijske sinteze, mehanokemijske reakcije tek su nedavno definirane prema IUPAC-u.<sup>21</sup> Mehanokemijskim reakcijama smatraju se sve kemijske reakcije uzrokovane nekom mehaničkom silom. Zbog sve većih ekoloških problema, u kemijskoj i farmaceutskoj industriji nastoje se poštivati principi tzv. zelene kemije. Zelena (ili održiva) kemija je grana kemije koja se bavi istraživanjem procesa koji smanjuju ili u potpunosti uklanjaju uporabu opasnih i štetnih kemikalija. Osim toga, proučava sintezu i analizu kemijskih proizvoda uz što manje količine otpada i bez štetnih posljedica za okoliš. U budućnosti, mehanokemijska sinteza bi mogla postati glavna metoda sinteze zato jer, za razliku od otopinske sinteze, koristi zanemarivu količinu tekućine ili se sinteza provodi bez dodatka tekućine, čime se znatno smanjuje količina otpadnih kemikalija, a samim time se isključuje problem njihovog zbrinjavanja.<sup>22</sup>

Iako je mehanokemija poznata od davnina, ne postoje povijesni i arheološki podatci o tome kako je i kada provedena prva mehanokemijska reakcija. Najraniji zapis mehanokemijske reakcije je u knjizi koju je napisao Aristotelov učenik Teofrast. U njoj se opisuje mljevenje rumenice (cinabarita) s octenom kiselinom u bakrenoj posudi pri čemu je nastala živa. Mehanokemija je korištena za obradu žitarica, trava i začina ručnim mljevenjem te u metalurgiji i rudarstvu, a jedno od najčešće korištenog kemijskog posuđa bio je tarionik s tučkom koji je služio za mljevenje. Micheal Faraday je 1820. godine objavio prvi rad u kojemu je opisana mehanokemijska sinteza. Opisao je redukciju srebrova klorida s cinkom, kositrom, željezom i bakrom u tarioniku. Mehanokemiju je, uz termokemiju, elektrokemiju i fotokemiju, kao jednu od grana kemije definirao Wilhelm Ostwald 1919. godine. Početkom 20. stoljeća i razvojem kvantne mehanike, daljnji razvoj mehanokemije bio je usporen. No, razvojem zelene kemije i sve većom potrebom za očuvanjem okoliša, raste i interes za proučavanjem mehanokemijske sinteze.<sup>23</sup>

Mehanokemijske sinteze danas se najčešće izvode u automatiziranim kugličnim mlinovima u posudicama koje sadrže kuglice za mljevenje (slika 9). Osim toga, kuglični mlinovi, za razliku od mljevenja u tarioniku s tučkom, koje je podložno nizu vanjskih čimbenika, omogućuju zatvoreno reakcijsko okruženje s definiranim parametrima, kao što su frekvencija, omjer volumena tekućine i mase uzorka, promjer kuglica za mljevenje itd. Najčešće korišteni mlinovi su planetarni i vibracijski. U planetarnom mlinu posudica za mljevenje okreće se oko svoje osi i nalazi na disku koji se također okreće oko svoje osi. U vibracijskom mlinu posudica se kreće

naprijed-nazad unaprijed definiranom frekvencijom koja određuje jačinu mljevenja. Energija sudara kuglica prenosi se na čestice reaktanata pri čemu dolazi do kemijske reakcije. Kuglice za mljevenje i posudice obično su izrađene od nehrđajućeg čelika, cirkonija, volframova karbida ili politetrafluoretina (teflona), a osim njih koriste se i posudice od prozirnog poli(metil)metakrilata (PMMA). Od navedenih, najčešće korišteni materijal je čelik, no, nakon njegovog dugotrajnog korištenja može doći do onečišćenja metalima. Da bi se to izbjeglo, upotrebljava se cirkonij koji ima gustoću vrlo sličnu čeliku, a samim time imaju usporediv učinak.<sup>24</sup>



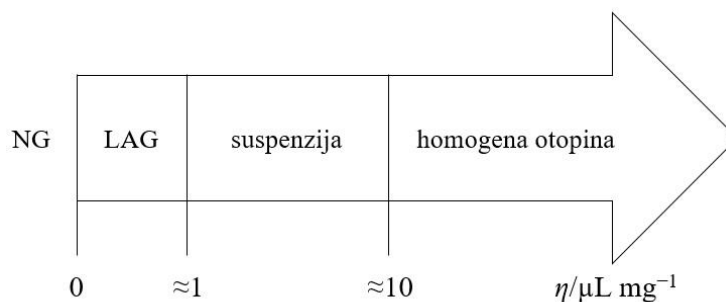
**Slika 9.** Prikaz: a) kuglice za mljevenje promjera 8 mm (lijevo), posudice od teflona (desno), b) automatiziranog kugličnog vibracijskog mlina Retsch MM200

### 1.2.6. Metode mehanokemijske sinteze

Razvoj mehanokemijske sinteze ubrzan je razvojem novih tehnika koje koriste katalitičke dodatke za kontrolu reaktivnosti inertnih reaktanata. Jedna od tih metoda jest tekućinom potpomognuto mljevenje (engl. *liquid assisted grinding*, LAG). U ovoj metodi koristi se mala količina tekućine koja katalizira reakciju i omogućuje transformacije do kojih ne bi došlo prilikom suhog mljevenja. Sami reakcijski uvjeti opisani su parametrom  $\eta$ , koji je jednak omjeru volumena dodane tekućine i ukupne mase reaktanata:

$$\eta = \frac{V(\text{tekućine})}{m(\text{reaktanata})}$$

Vrijednost parametra  $\eta$  u slučaju LAG metode mora biti između 0 i 1  $\mu\text{L}/\text{mg}$ . Ako je vrijednost  $\eta = 0$ , metoda se smatra sintezom bez prisutnosti tekućine (engl. *neat grinding*, NG), što znači da se u reakcijsku smjesu ne dodaje nikakva tekućina, odnosno, provodi se suho mljevenje krutih reaktanata. Ako je vrijednost parametra  $\eta > 1$ , sinteza se ne smatra mehanokemijskom, već se dobije suspenzija, a za vrijednosti  $\eta > 10$ , sinteza se smatra otopinskom (slika 10).<sup>24,25</sup>



Slika 10. Skala parametra  $\eta$  (prilagođeno prema ref. 24)

### 1.2.7. Prednosti i nedostaci mehanokemijske sinteze

S obzirom na sve veća onečišćenja okoliša, kemijska i farmaceutska industrija nastoje pronaći načine kako smanjiti otpadne kemikalije. Cilj je što učinkovitije upotrijebiti ishodne supstance čime bi se smanjila količina otpadnih i štetnih kemikalija te problem njihova zbrinjavanja. Posljednjih godina naglo je porastao interes za razvojem i primjenom mehanokemijske sinteze, a glavni razlog je upravo u pronalaženju učinkovite, brze i čiste metode.

U otopinskim sintezama uglavnom se koriste velike količine otapala, što znači i veliku količinu otpada kojega je potrebno zbrinuti. S druge strane, mehanokemija nudi sintezu bez korištenja tekućine ili uz korištenje zanemarivo male količine tekućine, što je velika prednost u odnosu na otopinsku sintezu. S obzirom na to da se tekućina (skoro) uopće ne koristi, isključuje se problem zbrinjavanja otpada. Također, još jedna prednost mehanokemijske sinteze je mogućnost korištenja slabo topljivih (ili netopljivih) reaktanata za razliku od otopinske sinteze. Osim toga, reakcijsku smjesu nije potrebno zagrijavati čime se smanjuje količina utrošene energije, sama izvedba sinteze je jednostavnija, a vrijeme potrebno za dobivanje željenih produkata je kraće.<sup>24</sup> No, jedan od nedostataka mehanokemije je nemogućnost sinteze velike količine produkata, što je u industriji na velikim skalama potrebno. Za razliku od otopinske, u mehanokemijskoj sintezi teško je pročititi produkt od reaktanata i nusprodukata, što je još jedan od nedostataka. No, unatoč nedostacima, mehanokemijska sinteza nudi brojne prednosti i njenim daljnjim razvojem mogu se znatno smanjiti ekološki problemi koje uzrokuju kemijske i farmaceutske industrije.<sup>24,25</sup>

### 1.2.8. Instrumentne metode – teorijska osnova

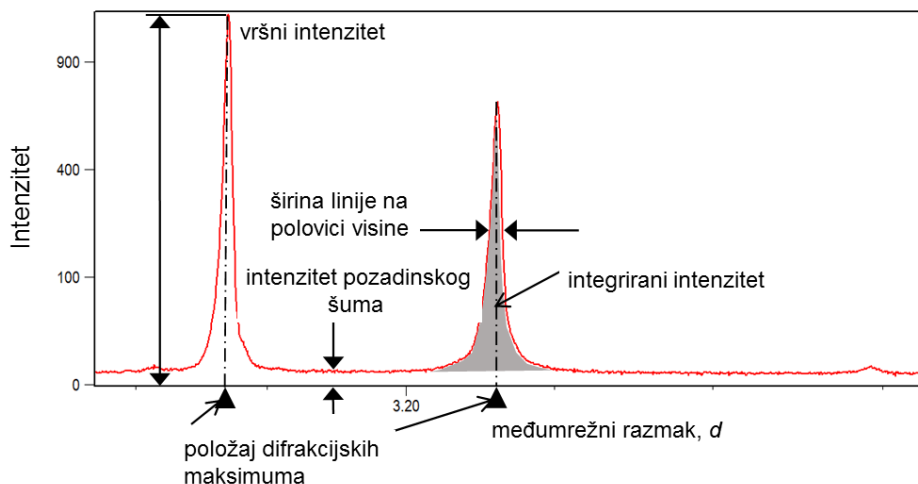
Ovisno o vrsti uzorka koji se istražuje, potrebno je koristiti različite metode u svrhu određivanja strukture i svojstava.

U ovom diplomskom radu za metodu karakterizacije tvari u čvrstom stanju korištene su sljedeće metode: difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (engl. *Powder X-ray diffraction*, PXRD), infracrvena spektroskopija (engl. *Infrared spectroscopy*, IR) i termogravimetrijska analiza (engl. *Thermogravimetric analysis*, TGA).

#### 1.2.8.1. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku

Tvari u čvrstom stanju mogu biti amorfne ili kristalne. Kristalne tvari su one čije su građevne jedinice (nabijeni ili nenabijeni atomi i molekule) periodično raspoređene, zbog čega daju oštru difrakcijsku sliku. Difrakcija rendgenskog zračenja osnovna je metoda u istraživanju i određivanju strukture kristalnih tvari. S obzirom na vrstu istraživanih uzoraka dijeli se na metodu difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu i na metodu difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. S obzirom na to da svaka kristalna tvar daje jedinstvenu difrakcijsku sliku, odnosno, vlastiti „otisak prsta“ karakterističan za tu tvar, rendgenskom difrakcijskom analizom u polikristalnom uzorku moguće je identificirati različite kristalne tvari. Osim kvalitativne fazne analize, ovom metodom moguće je i napraviti kvantitativnu faznu analizu, odnosno, odrediti udjele različitih faza u uzorku.

Difrakcija rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku rezultira nizom difrakcijskih linija i sadrži informacije o položaju, intenzitetu te profilu difrakcijskih linija u širokom području Braggovog kuta (slika 11). Svaki od tih parametara sadrži određene informacije o kristalnom uzorku. Tako se pomoću položaja i intenziteta difrakcijskih maksimuma može se identificirati svaka faza koja je prisutna u uzorku, iz intenziteta (vršnog ili integriranog) može se odrediti maseni udio faze kojoj taj maksimum pripada, iz širine i oblika difrakcijskog maksimuma može se izračunati prosječna veličina i raspodjela veličine kristalita te se iz intenziteta i oblika pozadinskog šuma može odrediti maseni udio amorfne faze u uzorku.



Slika 11. Parametri rendgenskog difraktograma na polikristalnom uzorku<sup>26</sup>

Fenomen difrakcije najjednostavnije se može opisati Braggovim zakonom:

$$2d\sin\theta = n\lambda,$$

gdje je  $d$  udaljenost između susjednih mrežnih ravnina u kristalnoj rešetki,  $\theta$  Braggov kut (upadni kut rendgenskih zraka), a  $n$  je cijeli broj.

Položaji maksimuma na difrakcijskoj slici najviše ovise o geometriji jedinične ćelije, dok intenzitet difrakcijskih linija najviše ovisi o položaju i vrsti atoma u jediničnoj ćeliji kristala, zbog čega svaka kristalna tvar daje jedinstvenu difrakcijsku sliku. Određivanjem difrakcijskih linija te usporedbom dobivenih podataka s podacima iz baze difrakcijskih podataka za polikristalne (praškaste) uzorke (engl. *International Centre for Diffraction Data–Powder Diffraction File*, ICDD–PDF) moguće je odrediti kvalitativan sastav nepoznatog polikristalnog uzorka.

Uređaj za mjerenje difraktiranog rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku naziva se difraktometar (slika 12). Osnovni dijelovi difraktometra su rendgenska cijev, generator visokog napona, goniometar, sustav za hlađenje rendgenske cijevi, detektor i računalo. Kao izvor rendgenskog zračenja najčešće se koristi klasična rendgenska cijev građena od katode, anode i berilijevih prozorčića. Katoda je najčešće volframova nit i služi kao izvor elektrona, a anoda služi kao metalna prepreka, odnosno meta za elektrone. Rendgensko zračenje nastaje tako da se elektroni koje emitira katoda ubrzavaju prema anodi zbog razlike potencijala između katode i anode. Udaranjem elektrona u anodu nastaje rendgensko zračenje koje zatim izlazi kroz berilijeve prozorčice. No, sama rendgenska cijev ima vrlo malu učinkovitost (otprilike 1 %).

Većina kinetičke energije elektrona pretvara se u toplinsku energiju, zbog čega je cijev potrebno hladiti, a samo se mali dio kinetičke energije elektrona pretvara u rendgensko zračenje.



Slika 12. Difraktometar za polikristalne uzorke Malvern Panalytical AERIS

Prolaskom snopa rendgenskog zračenja kroz polikristal dolazi do difrakcije, odnosno do raspršenja i interferencije zračenja na elektronskim oblacima atoma. Drugim riječima, difrakcija rendgenskog zračenja je posljedica međudjelovanja rendgenskih zraka i elektronskog omotača atoma. Rendgenska zraka predaje svoju energiju elektronskom omotaču, a kao posljedica toga atom zrači rendgensko zračenje iste valne duljine u svim smjerovima. Dolazi do interferencije, a intenzitet raspršenog rendgenskog zračenja opada s kutom otklona od primarnog snopa dok je amplituda proporcionalna atomskom broju. Ono što se zapravo mjeri jest intenzitet difraktiranog zračenja u ovisnosti o kutu  $2\theta$ . Pomoću detektora se difraktirano rendgensko zračenje pretvara u signal proporcionalan broju fotona difraktiranog zračenja, čime se dobiva difrakcijska slika. Obradom dobivenih difrakcijskih slika i upotrebom računskih metoda i programa mogu se dobiti različite informacije o kristalnom uzorku (kvalitativna fazna analiza, kvantitativna fazna analiza, prosječna veličina kristalita, molekulska i kristalna struktura).<sup>27</sup>

#### 1.2.8.2. Infracrvena spektroskopija

Spektroskopske metode analize temelje se na interakciji elektromagnetskog zračenja i materije, pri čemu se to zračenje može apsorbirati, emitirati ili raspršiti. Prilikom apsorpcije elektromagnetskog zračenja, atomi prelaze u pobuđeno stanje i zbog apsorpcije zračenja na uzorku dolazi do smanjenja intenziteta upadnog zračenja. Infracrvena spektroskopija (IR

spektroskopija) je metoda karakterizacije tvari koja se temelji na promjeni vibracijskih i rotacijskih stanja molekula. Drugim riječima, ovom metodom detektiraju se gibanja cijele molekule koje uključuju pomake atoma. Da bi došlo do apsorpcije elektromagnetskog zračenja, molekula mora imati dipolni moment. Ovisno o energiji apsorbiranog kvanta elektromagnetskog zračenja, u molekuli će doći do točno određenih vibracija pojedinih funkcijskih skupina. IR spektar pokazuje ovisnost apsorpcije ili transmitancije o valnoj duljini (ili valnom broju) i u spektru će biti opažene one vibracije kod kojih dolazi do vremenski periodične promjene dipolnog momenta. Intenzitet vrpce ovisi o promjeni dipolnog momenta i što je ta promjena uzrokovana vibracijom veća, intenzitet će biti veći. Određene funkcijske ili strukturne skupine molekula posjeduju vibracijske frekvencije gotovo neovisne o ostatku molekule. Prisutnost vibracijskih skupina od velike je važnosti u identifikaciji molekule koja apsorbira zračenje. Položaj vrpce u IR spektru ovisi o jačini veze i masi atoma prema sljedećoj formuli:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

gdje je  $\tilde{\nu}$  valni broj,  $c$  brzina svjetlosti,  $k$  konstanta sile, a  $\mu$  reducirana masa atoma. Iz formule je vidljivo da, što je veza među atomima jača (jača je konstanta sile), vrpce se nalaze pri višim valnim brojevima, a što je masa atoma u vezi veća, vrpce se nalaze pri nižim valnim brojevima. Razlikujemo dva osnovna načina vibracija molekula: vibracije istezanja i vibracije savijanja, a ovisno o broju atoma u molekuli, višeatomne molekule mogu imati više osnovnih (temeljnih) vibracija. Broj vibracija ovisi o stupnjevima slobode i za linearne molekule je  $3N-5$ , a za nelinearne  $3N-6$ , pri čemu  $N$  označava broj atoma. Linearne molekule imaju jedan stupanj slobode manje od nelinearnih, zato jer se rotacija oko internuklearne osi ne smatra gibanjem. Uz osnovne, postoje i skupinske vibracije čija se vrpca nalazi u spektru molekule koja sadrži određenu skupinu koja se nalazi u uskom području spektra. Karakteristične su za skupine kao što su  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2$  itd.

Energije zračenja odgovaraju energijama vibracije molekula, a područje IR zračenja obuhvaća valne brojeve od  $14\,000\text{ cm}^{-1}$  do  $20\text{ cm}^{-1}$  i obično se promatra kroz tri dijela: bliski IR (NIR)  $12\,900 - 4000\text{ cm}^{-1}$ , srednji IR (MIR)  $4000 - 200\text{ cm}^{-1}$ , daleki IR (FIR)  $200 - 10\text{ cm}^{-1}$ .

Od navedenih, najzanimljivije je područje srednjeg IR-a u kojemu se mogu vidjeti osnovne vibracije. Može se podijeliti na područje otiska prsta (koristi se za identifikaciju usporedbom IR spektra analizirane i poznate tvari) i na područje funkcijskih skupina (područje vrpce koje se



pripisuju pojedinim dijelovima molekule). Spektroskopija bliskog IR-a uglavnom se koristi za kvalitativnu analizu. Svaka molekulska vrsta ima jedinstveni infracrveni spektar, a čak i jednostavne molekule u IR spektru pokazuju veliki broj apsorpcijskih maksimuma.

IR spektroskopija omogućuje analizu uzoraka svih agregacijskih stanja. Čvrsti uzorci pripremaju se tehnikom KBr pastile i pripravom suspenzije u ulju neaktivnom u IR-u (mineralno, parafinsko ulje i sl.). Uzorak u obliku KBr pastile priprema usitnjavanjem smjese uzorka i kalijeva bromida u tarioniku u omjeru 1 : 100, nakon čega se smjesa preša u hidrauličnoj preši. Suspenzija u ulju priprema se tako da se usitnjeni uzorak pomiješa sa nekoliko kapi ulja i postavlja između dvije pločice od kalijeva bromida ili natrijeva klorida. Tekući uzorci se ubrizgavaju u posebno građene kivete za tekućine, a plinoviti se snimaju u plinskim kivetama. Snimanje IR spektara omogućuje infracrveni spektrometar koji postoji u dvije izvedbe: disperzivni infracrveni spektrometar i infracrveni spektrometar s Fourierovim transformacijama (FT-IR spektrometar). Disperzivni infracrveni spektrometar bilježi spektar u frekvencijskoj domeni. Način rada temelji se na disperziji upadnog zračenja prilikom refleksije na optičkoj rešetki. FT-IR spektrometar bilježi spektar u vremenskoj domeni kojega onda Fourierovim transformacijama pretvara u frekvencijsku. Danas se uglavnom primjenjuje FT-IR spektrometar zbog veće brzine snimanja, osjetljivosti, a samim time i točnosti. U ovome radu korištena je tehnika snimanja IR spektara bez prethodne pripreme uzorka uz prigušenu totalnu refleksiju (engl. *attenuated total reflectance*, ATR). Uređaj je prikazan na slici 13. ATR tehnika zahtijeva unutarnji refleksijski element izrađen od materijala koji neće apsorbirati IR zračenje u promatranom području valnih brojeva. Najbolji materijal je dijamant, no njegov nedostatak je visoka cijena. Osim snimanja uzoraka bez prethodne pripreme, ova tehnika omogućuje snimanje vrlo malih količina uzoraka koje se kasnije mogu koristiti u druge svrhe. Uzorak se snima na način da se stavi na ATR i utisne, što omogućuje dobar kontakt.<sup>28-30</sup>



**Slika 13.** SpectrumTwo FT-IR spektrometar s dijamantnim ATR dodatkom

### 1.2.8.3. Metode termičke analize

Metode termičke analize definiraju se kao skupina tehnika kojima se prati neko svojstvo uzorka u funkciji vremena i/ili temperature, pri čemu je uzorak podvrgnut programiranoj promjeni temperature u kontroliranoj atmosferi. Promjenom temperature, u uzorku dolazi do promjene fizikalnih i/ili kemijskih svojstava koja se detektiraju, prevode u električni signal i prenose u računalo, a kao rezultat termičke analize dobiva se termoanalitička krivulja koja opisuje ovisnost promatranog svojstva o temperaturi ili vremenu. Ovisno o temperaturno ovisnom svojstvu koje se proučava, postoje različite metode termičke analize. Najčešće korištene su termogravimetrijska analiza (TGA), kod koje se mjeri promjena mase uzorka, diferencijalna termička analiza (DTA), kod koje se mjeri razlika u temperaturi između referentnog materijala i uzorka te razlikovno pretražna kalorimetrija (DSC) kod koje se mjeri razlika toplinskih tokova prema uzorku i referentnom materijalu. Odabir tehnike ovisi o svojstvu koje se proučava i specifičnosti same tehnike. TGA metoda pogodna je za kvalitativnu i kvantitativnu analizu uzorka, određivanja vrelišta, sublimacije, temperaturne stabilnosti te za istraživanje reakcijske kinetike. DTA i DSC metode pogodne su za određivanje vrelišta i tališta, temperature faznih prijelaza te razlikovanje egzotermnih i endotermnih promjena. DSC metoda, osim navedenog, omogućuje i mjerenje toplinskog kapaciteta i entalpije faznih prijelaza.

Provođenje termičkog mjerenja sastoji se od nekoliko koraka: odabir tehnike, priprema uzorka, odabir posudice, definiranje temperaturnog programa i odabir atmosfere, evaluacija po završetku mjerenja te validacija metode. Ovisno o svojstvu materijala koji se istražuje, odabire se tehnika mjerenja. Uzorak koji se uzima za analizu mora biti reprezentativan i može biti čista tvar ili smjesa tvari. U slučaju analize nehomogenih uzoraka, potrebno ih je usitniti u homogeni prah. Također, uzorak se za vrijeme pripreme ne bi smio mijenjati, odnosno, mora biti stabilan. Osim toga, za vrijeme pripreme, važno je paziti da ne dođe do onečišćenja uzorka. Masa uzorka koja se koristi za analizu ovisi o svojstvima ispitivane tvari. Manje mase uzimaju se za tvari koje su potencijalno eksplozivne, kao što su primjerice anorganski nitrati, azidi itd. No, bez obzira na svojstva tvari, masu uzorka potrebno je prilagoditi metodi analize, a ona ovisi o osjetljivosti same tehnike i instrumenta. Uglavnom se uzimaju mase uzorka od 1 do 15 mg. Čvrste uzorke potrebno je što je moguće više usitniti kako bi se ostvario bolji kontakt s posudicom. Odabir posudice ovisi o nizu faktora. Važno je da je materijal od kojega je posudica izrađena inertan, odnosno, da ne reagira s uzorkom. Osim toga, mora imati i dobru toplinsku vodljivost. Važan parametar koji utječe na odabir posudice je i temperatura do koje se materijal

od kojega je posudica izrađena može zagrijati. Najčešće se upotrebljava aluminijska posudica zbog visoke čistoće elementarnog aluminija te niske cijene, a temperatura do koje se može zagrijati ( $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) u pravilu je dovoljna za analizu većine tvari. Osim aluminijske, koriste se još i staklene, bakrene, platinske te posudice izrađene od aluminijeva oksida. Na odabir posudice utječu još i volumen posudice, metoda analize, atmosfera, temperaturno područje i tlak. Pri odabiru posudice također treba uzeti u obzir i svojstva uzorka. Posudice mogu biti hermetički zatvorene, otvorene ili s otvorom u poklopcu. Primjerice, u slučaju jako hlapljivih tekućih uzoraka, koriste se hermetički zatvorene posudice. Što se tiče odabira temperaturnog programa, on ovisi o samoj metodi, ali se uglavnom odabiru programi u temperaturnom području od  $-150$  do  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Osim odabira temperaturnog intervala (početne i konačne temperature mjerenja), odabiru se i brzine zagrijavanja ili hlađenja (npr. brzina zagrijavanja  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) i programirane temperature koje uključuju zagrijavanje (ili hlađenje) uz stalnu promjenu temperature kao i mjerenje pri stalnoj temperaturi. Ovisno o uvjetima u kojima se reakcija želi provesti, odabire se atmosfera u kojoj se izvodi termička analiza. Najčešće se analize izvode uz propuštanje tzv. plina nosioca ili plina ispiroaca. Ti plinovi su inertni i kao takvi onemogućuju reakciju analizirane tvari s kisikom iz zraka. U tu svrhu, najčešće se koriste dušik i helij. Uloga plina nosioca jest kontrola atmosfere i odvođenje raspadnutih plinovitih produkata van instrumenta. Za razliku od inertne, reaktivna atmosfera omogućuje reakciju uzorka i plina i najčešće korišteni plinovi u tu svrhu su zrak, kisik, amonijak itd. Osim regulacije atmosfere i odvođenja raspadnutih plinovitih produkata, plin nosioc ima ulogu i prenošenja topline. S obzirom na to da se plinovi razlikuju u toplinskoj vodljivosti, moguća je i regulacija prijenosa topline različitim plinovima. Moguće je i odabrati brzinu protoka plina, čime određujemo brzinu reakcije.

Jedna od najčešće korištenih termičkih metoda analize je termogravimetrijska analiza korištena u ovome radu. Temelji se na kontinuiranom praćenju promjene mase uzorka (smanjenje ili povećanje) u ovisnosti o temperaturi ili vremenu i omogućuje kvalitativnu i kvantitativnu analizu uzorka. Rezultat termogravimetrijske analize je termogravimetrijska krivulja (TGA krivulja) koja, ovisno o broju koraka raspada uzorka može biti jednostupanjska ili višestupanjska. Iz gubitaka mase u pojedinom koraku može se odrediti sastav uzorka, kao i termička stabilnost analizirane tvari.

Instrument za termogravimetrijsku analizu sastoji se od peći, računala za upravljanje, pohranjivanje i obradu podataka i termovage (slika 14). Uzorak se smješta na zdjelicu vage koja

je spojena s procesorom koji omogućuje kontrolu rada peći i pohranu podataka u računalo. Kroz peć konstantno cirkulira plin nosioc. Masu uzorka koja se koristi za analizu potrebno je prilagoditi osjetljivosti termovage i mora biti dovoljno mala kako bi zagrijavanje uzorka bilo ravnomjerno. Brzina zagrijavanja uzorka utječe na temperaturni interval u kojemu dolazi do termičkog raspada. Tako se za svaku promjenu mase (za svaki korak) definira temperatura početka i temperatura završetka termičkog procesa.<sup>31</sup>



**Slika 14.** Uređaj za termogravimetrijsku analizu Mettler-Toledo TGA/DSC 3+

### 1.3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 1.3.1. Materijali

Za sintezu koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-homoserinom i 2,2'-bipiridinom te za ispitivanje stabilnosti spojeva u atmosferama različite relativne vlažnosti zraka korištene su, bez prethodnog pročišćavanja, kemikalije navedene u tablici 1.

**Tablica 1.** Pregled korištenih kemikalija za sinteze (1 – 6) i ispitivanje utjecaja relativne vlažnosti zraka na stabilnost koordinacijskih spojeva (7 – 17)

	<b>Kemikalija</b>	<b>Proizvođač</b>
1	Bakrov(II) hidroksid, Cu(OH) <sub>2</sub>	Alfa Aesar
2	Bakrov(II) sulfat, CuSO <sub>4</sub>	Acros Organics
3	Bakrov(II) sulfat pentahidrat, CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Gram Mol
4	Metanol, CH <sub>3</sub> OH	Carlo Erba Reagents
5	L-homoserin, L-HHser	Fluorochem
6	2,2'-bipiridin, bipy	Acros Organics
7	Natrijev hidroksid, NaOH	Carlo Erba Reagents
8	Kalijev karbonat, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Fischer Chemical
9	Kalijev nitrat, KNO <sub>3</sub>	Alkaloid
10	Magnezijev klorid heksahidrat, MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Greenlab
11	Natrijev klorid, NaCl	Alkaloid
12	Kobaltov(II) klorid heksahidrat, CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Kemika Zagreb
13	Amonijev klorid, NH <sub>4</sub> Cl	Kemika Zagreb
14	Kalijev acetat, CH <sub>3</sub> COOK	Kemika Zagreb
15	Magnezijev nitrat heksahidrat, Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Merck
16	Kalijev klorid, KCl	Kemika Zagreb
17	Fosforov(V) oksid, P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	Acros Organics

#### 1.3.2. Sinteza ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-homoserinom i 2,2'-bipiridinom

Za mehanokemijsku sintezu ternarnih koordinacijskih spojeva bakra(II) s L-homoserinom i 2,2'-bipiridinom kao reaktanti korišteni su L-homoserin, 2,2'-bipiridin i sljedeći bakrovi(II) spojevi: bakrov(II) hidroksid i bakrov(II) sulfat (bezvodni, monohidrat i pentahidrat). Bakrov(II) sulfat monohidrat priređen je grijanjem bakrovog(II) sulfata pentahidrata pri 150 °C. Kao tekućine korištene su voda, metanol, smjesa vode i metanola, a jedna je sinteza provedena bez dodatka

tekućine. Ovisno o korištenoj tekućini i reaktantima, mehanokemijskom sintezom priređena su tri koordinacijska spoja spoja bakra(II) s L-homoserinom (L-HHser) i 2,2'-bipiridinom (bipy):

- $[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1·2H<sub>2</sub>O**)
- $[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**1·3H<sub>2</sub>O**)
- $[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1·4H<sub>2</sub>O**)

Sve sinteze izvedene su na isti način, a razlikuju se u pojedinim reaktantima ( $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0, 1$  ili  $5$ )) ili u dodanoj tekućini (voda, metanol ili smjesa vode i metanola), kao što je prikazano u tablicama 2 – 5. Sve su sinteze potpomognute tekućinom, pri čemu je  $\eta = 0,2 \mu\text{L mg}^{-1}$ , a jedna sinteza provedena je bez dodatka tekućine (mehanokemijska sinteza opisana u tablici 5). Reaktanti  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , L-HHser, bipy,  $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0, 1$  ili  $5$ ) su pomiješani u teflonskoj posudici ( $V = 14 \text{ mL}$ ) u količinama koje su navedene u tablicama 2 – 5, dodana je tekućina i čelična kuglica promjera 8 mm, a zatim je provedeno mljevenje u vibracijskom mlinu 15 minuta pri frekvenciji 25 Hz.

**Tablica 2.** Eksperimentalni podaci mehanokemijske sinteze u kojoj je kao reaktant korišten  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  i kao tekućina je korištena voda

<b>BROJ SINTEZE</b>	1
$n(\text{Cu}(\text{OH})_2) / \text{mmol}$	0,25
$m(\text{Cu}(\text{OH})_2) / \text{mg}$	24,4
$n(\text{L-HHser}) / \text{mmol}$	0,5
$m(\text{L-HHser}) / \text{mg}$	59,6
$n(\text{bipy}) / \text{mmol}$	0,5
$m(\text{bipy}) / \text{mg}$	78,3
$n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / \text{mmol}$	0,25
$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / \text{mg}$	62,1
$V(\text{H}_2\text{O}) / \mu\text{L}$	44,8
<b>PRODUKTI</b>	<b>1·2H<sub>2</sub>O + 1·3H<sub>2</sub>O + 1·4H<sub>2</sub>O + ?*</b>

\*neindefinicirana faza/faze

**Tablica 3.** Eksperimentalni podaci mehanokemijske sinteze u kojoj su kao reaktanti korišteni  $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0, 1$  ili  $5$ ) i kao tekućina je korišten metanol

<b>BROJ SINTEZE</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
$n(\text{Cu}(\text{OH})_2)$ / mmol	0,25	0,25	0,25
$m(\text{Cu}(\text{OH})_2)$ / mg	24,2	24,4	24,3
$n(\text{L-HHser})$ / mmol	0,5	0,5	0,5
$m(\text{L-HHser})$ / mg	59,8	59,9	59,7
$n(\text{bipy})$ / mmol	0,5	0,5	0,5
$m(\text{bipy})$ / mg	78,2	78,0	78,1
$n(\text{CuSO}_4)$ / mmol	0,25	–	–
$m(\text{CuSO}_4)$ / mg	39,7	–	–
$n(\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$ / mmol	–	0,25	–
$m(\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$ / mg	–	44,9	–
$n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ / mmol	–	–	0,25
$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ / mg	–	–	62,4
$V(\text{CH}_3\text{OH})$ / $\mu\text{L}$	40,4	41,4	45,0
<b>PRODUKTI</b>	<b>1·2H<sub>2</sub>O + reaktanti + ?*</b>	<b>1·2H<sub>2</sub>O + ?*</b>	<b>1·2H<sub>2</sub>O</b>

\*neindeficirana faza/faze

**Tablica 4.** Eksperimentalni podaci mehanokemijske sinteze u kojoj je kao reaktant korišten  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  i kao tekućina je korištena smjesa vode i metanola

<b>BROJ SINTEZE</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
$n(\text{Cu}(\text{OH})_2)$ / mmol	0,25	0,25	0,25
$m(\text{Cu}(\text{OH})_2)$ / mg	24,4	24,4	24,4
$n(\text{L-HHser})$ / mmol	0,5	0,5	0,5
$m(\text{L-HHser})$ / mg	59,5	59,7	59,6
$n(\text{bipy})$ / mmol	0,5	0,5	0,5
$m(\text{bipy})$ / mg	78,1	78,2	78,8
$n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ / mmol	0,25	0,25	0,25
$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ / mg	62,3	62,4	62,4
$V(\text{H}_2\text{O}) : V(\text{CH}_3\text{OH})$	1:9	3:7	1:1
$V(\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH})$ / $\mu\text{L}$	45,0	45,0	44,9
<b>PRODUKTI</b>	<b>1·2H<sub>2</sub>O</b>	<b>1·2H<sub>2</sub>O</b>	<b>1·3H<sub>2</sub>O + ?*</b>

\*neindeficirana faza/faze

**Tablica 5.** Eksperimentalni podaci mehanokemijske sinteze u kojoj je kao reaktant korišten  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  bez dodatka tekućine

<b>BROJ SINTEZE</b>	<b>8</b>
$n(\text{Cu}(\text{OH})_2)$ / mmol	0,25
$m(\text{Cu}(\text{OH})_2)$ / mg	24,4
$n(\text{L-HHser})$ / mmol	0,5
$m(\text{L-HHser})$ / mg	59,7
$n(\text{bipy})$ / mmol	0,5
$m(\text{bipy})$ / mg	78,2
$n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ / mmol	0,25
$m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ / mg	62,4
<b>PRODUKTI</b>	<b><math>1 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 1 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 1 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + ?^*</math></b>

\*neindefinicirana faza/faze

### 1.3.3. Instrumentne metode

#### 1.3.3.1. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku

Provedena je analiza svih produkata mehanokemijskih sinteza metodom difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Snimanje uzoraka provedeno je difraktometrom Malvern PANalytical Aeris, a difrakcijski podaci obrađeni programskim paketom Malvern Panalytical HighScore Software Suite.<sup>32</sup> Uzorci su snimani na nosaču od silicija pri sobnoj temperaturi, a kutno područje u rasponu  $2\theta$  bilo je vrijednosti od 5 do  $40^\circ$  i kutni pomak od  $0,022^\circ$ , a vrijeme mjerenja po koraku je iznosilo 15,045 s.

#### 1.3.3.2. Infracrvena spektroskopija

Infracrvenom spektroskopijom sniman je novosintetizirani spoj  $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  iz sinteze **4** (tablica 3) te reaktanti bakrov(II) sulfat pentahidrat,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , bakrov(II) hidroksid,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , L-homoserin i 2,2'-bipiridin instrumentom PerkinElmer Spectrum Two koji je opremljen ATR dodatkom. Spektri su snimani u području valnih brojeva  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , a broj skenova bio je četiri.

#### 1.3.3.3. Termogravimetrijska analiza

Provedena je termogravimetrijska analiza novosintetiziranog spoja  $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  iz sinteze **6** (tablica 4). Analiza je provedena na instrumentu Mettler-Toledo TGA/DSC 3+. Mjerenja su provedena



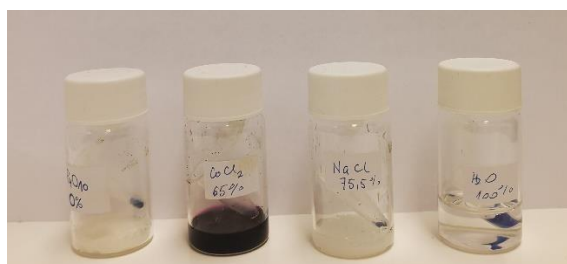
u struji kisika u posudicama od aluminijskoga oksida volumena 70  $\mu\text{L}$ . Uzorci su zagrijavani brzinom od 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  u temperaturnom rasponu od 25 do 800  $^{\circ}\text{C}$ .

#### 1.3.3.4. Utjecaj relativne vlažnosti zraka na stabilnost spoja $1\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ispitana je stabilnost novosintetiziranog spoja  $1\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pri različitim relativnim vlažnostima zraka ( $RH$ ) pri temperaturi 20  $^{\circ}\text{C}$ . Uzorci navedenog spoja raspodijeljeni su u 11 komora različitih vlažnosti zraka, od 0 do 100 % (slika 15). U jednu je komoru stavljena čista voda ( $RH = 100\%$ ), u jednu prah fosforova(V) oksida ( $RH = 0\%$ ), a u ostale komore stavljene su zasićene otopine kemijskih spojeva prikazanih u tablici 6.<sup>34</sup>

**Tablica 6.** Pregled vrijednosti relativnih vlažnosti zraka zasićenih vodenih otopina korištenih soli za ispitivanje utjecaja relativne vlažnosti zraka na stabilnost spoja  $1\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

KORIŠTENIH SOLI	$RH / \%$
natrijev hidroksid	8,90
kalijev acetat	23,4
magnezijev klorid heksahidrat	33,0
kalijev karbonat	43,2
magnezijev nitrat heksahidrat	54,4
kobaltov(II) klorid heksahidrat	65,0
natrijev klorid	75,5
amonijev klorid	79,2
kalijev klorid	85,1
kalijev nitrat	95,0



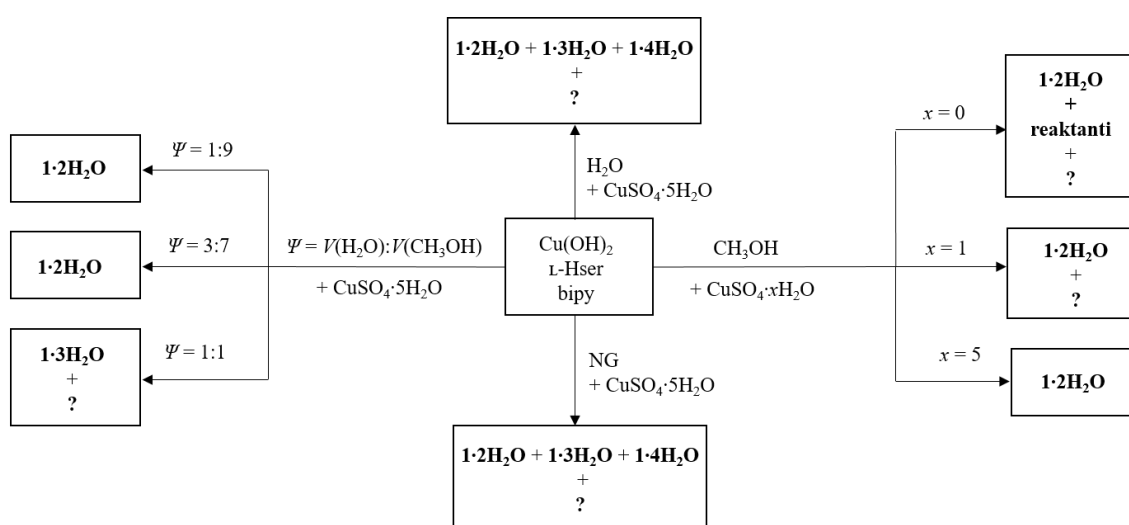
**Slika 15.** Uzorci spoja  $1\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  u komorama različitih relativnih vlažnosti zraka (0 %, 65 %, 75,5 % i 100 %)

## 1.4. REZULTATI I RASPRAVA

Mehanokemijskom sintezom priređena su tri koordinacijska spoja bakra(II) s L-homoserinom (L-HHser) i 2,2'-bipiridinom (bipy):

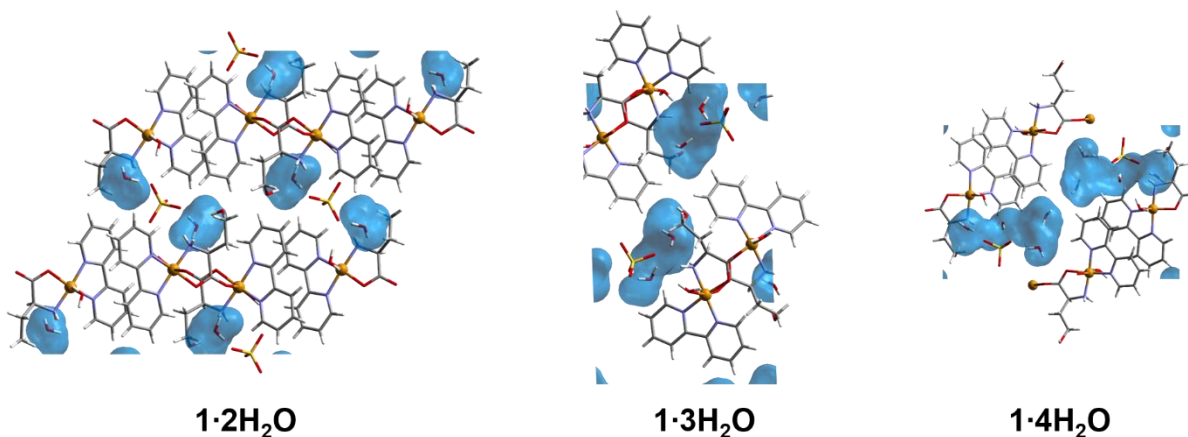
- $[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1·2H<sub>2</sub>O**)
- $[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**1·3H<sub>2</sub>O**)
- $[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1·4H<sub>2</sub>O**)

Sinteze su shematski prikazane na slici 16.



Slika 16. Shematski prikaz mehanokemijskih sinteza bakra(II) s L-homoserinom i 2,2'-bipiridinom

Kristalne strukture navedenih spojeva određene su metodom difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu u sklopu doktorskog rada dr. sc. Darka Vušaka.<sup>33</sup> Prikazi struktura dani su na slici 17. Formulska jedinka svih spojeva sadrži dva kompleksna kationa,  $[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]^+$ , jedan sulfatni anion,  $\text{SO}_4^{2-}$  te različit broj kristalizacijskih molekula vode koje su smještene u džepovima.

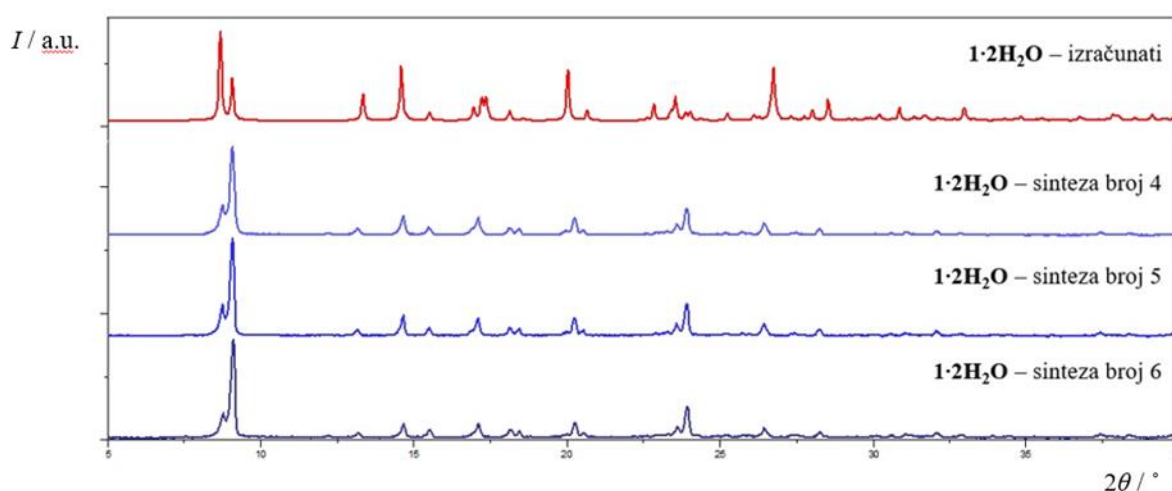


Slika 17. Kristalne strukture spojeva  $1 \cdot 2H_2O$ ,  $1 \cdot 3H_2O$  te  $1 \cdot 4H_2O$ . Plavom bojom označena je površina oko kristalizacijskih molekula vode

#### 1.4.1. Karakterizacija sintetiziranih koordinacijskih spojeva metodom difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku

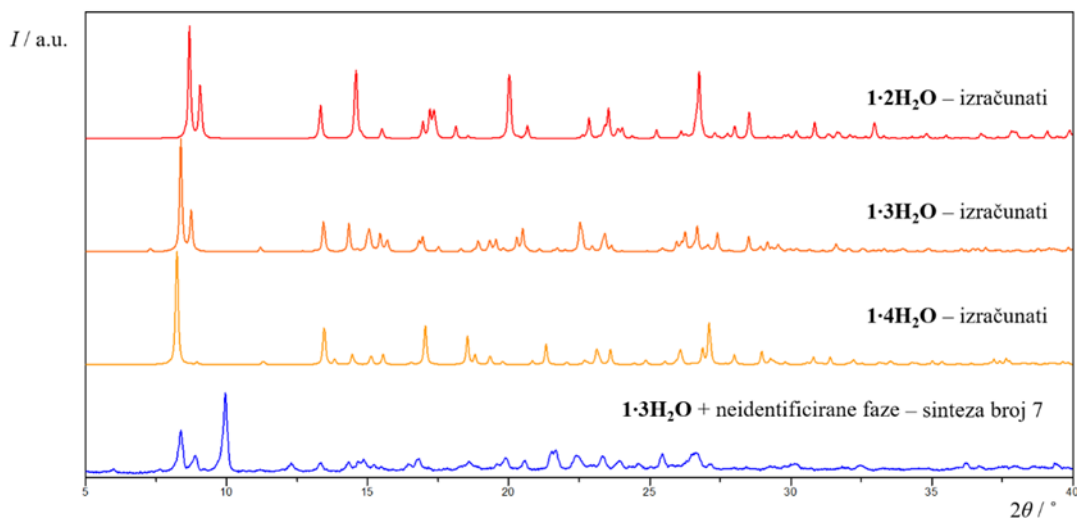
Svi produkti sinteza karakterizirani su metodom difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku, uspoređivanjem eksperimentalno dobivenih difraktograma s difraktogramima izračunatima iz kristalne strukture spojeva i difraktogramima reaktanata.

U sintezama u kojima je kao tekućina korišten metanol ili smjesa vode i metanola (u sintezi **4** je korišten samo metanol, u sintezi **5** je volumni omjer metanola i vode bio 9 : 1, a u sintezi **6** 7 : 3) i bakrov(II) sulfat pentahidrat nastao je čisti spoj  $1 \cdot 2H_2O$  (slika 18).



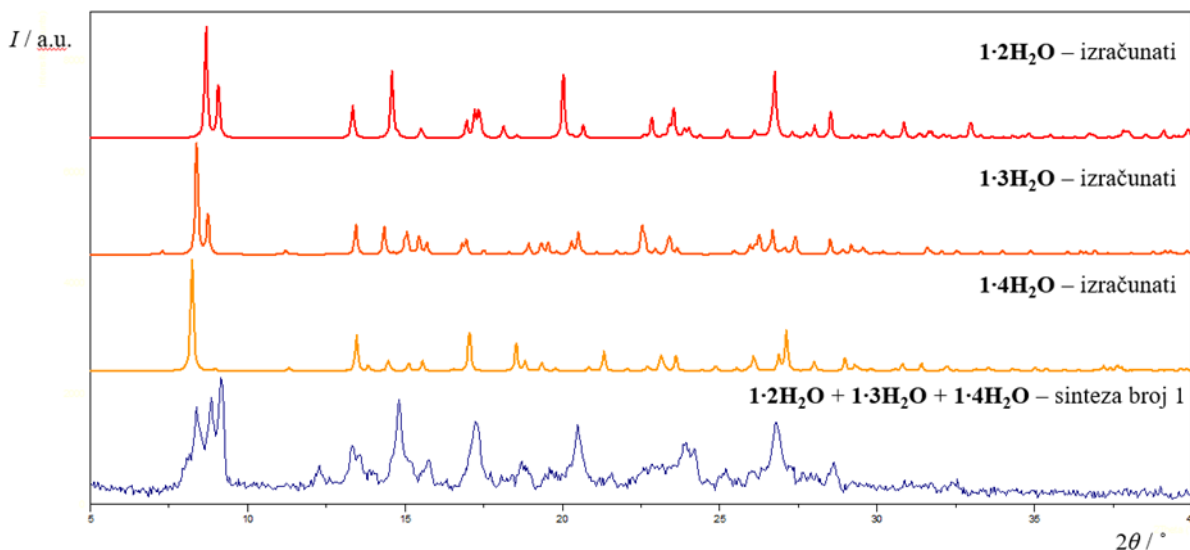
Slika 18. Usporedba eksperimentalno dobivenih difraktograma u sintezama **4** (korišten je samo metanol), **5** ( $\Psi(CH_3OH) : \Psi(H_2O) = 9 : 1$ ) i **6** ( $\Psi(CH_3OH) : \Psi(H_2O) = 7 : 3$ ) i izračunatog difraktograma spoja  $1 \cdot 2H_2O$

U sintezi **7** uz bakrov(II) sulfat pentahidrat korištena je smjesa metanola i vode u volumnom omjeru 1 : 1 te je nastao spoj **1·3H<sub>2</sub>O** u smjesi s nepoznatim fazama (slika 19).

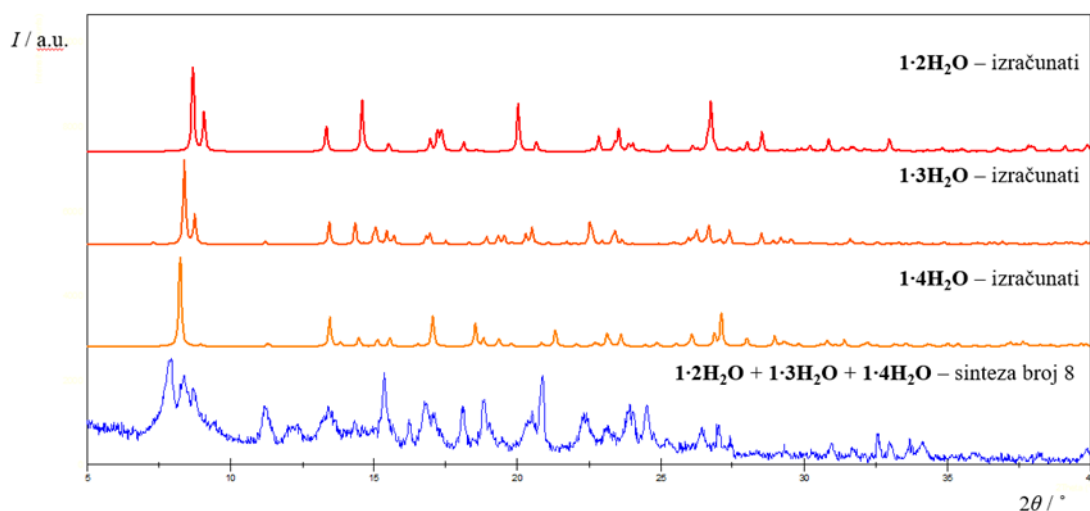


**Slika 19.** Usporedba eksperimentalno dobivenog difraktograma u sintezi **7** i izračunatih difraktograma spojeva **1·2H<sub>2</sub>O**, **1·3H<sub>2</sub>O** i **1·4H<sub>2</sub>O**

U sintezi **1**, u kojoj je kao tekućina korištena voda i bakrov(II) sulfat pentahidrat te u sintezi **8**, u kojoj je korišten bakrov(II) sulfat pentahidrat bez dodane tekućine, nastala je smjesa različitih hidrata (**1·2H<sub>2</sub>O**, **1·3H<sub>2</sub>O** i **1·4H<sub>2</sub>O**) i neidentificirane faze (slike 20 i 21).

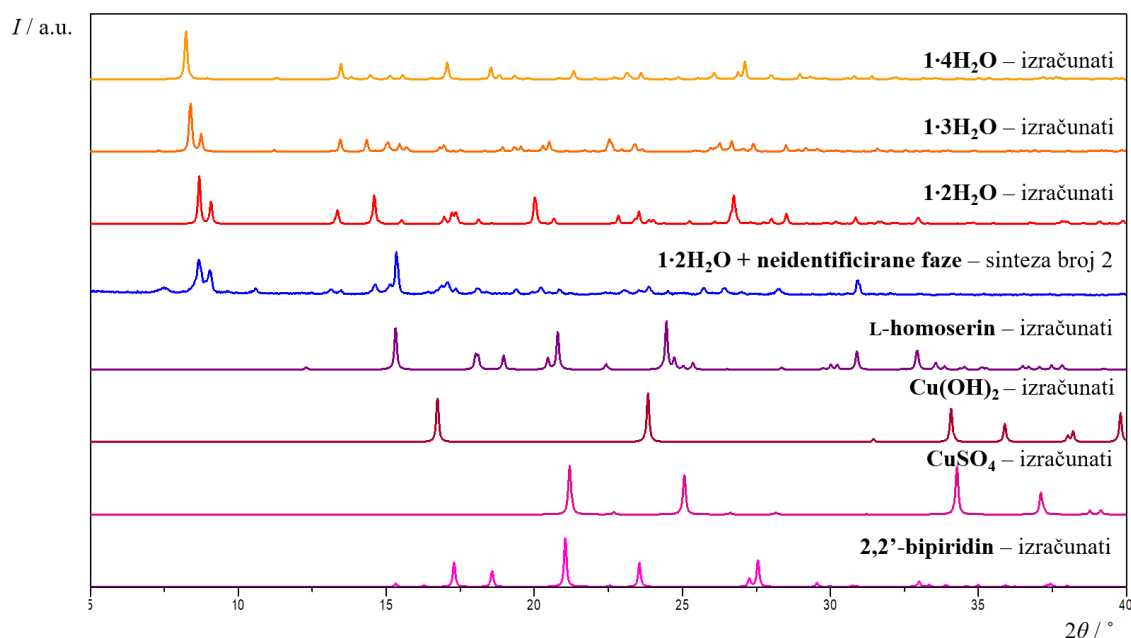


**Slika 20.** Usporedba eksperimentalno dobivenog difraktograma u sintezi broj **1** i izračunatih difraktograma spojeva **1·2H<sub>2</sub>O**, **1·3H<sub>2</sub>O** i **1·4H<sub>2</sub>O**

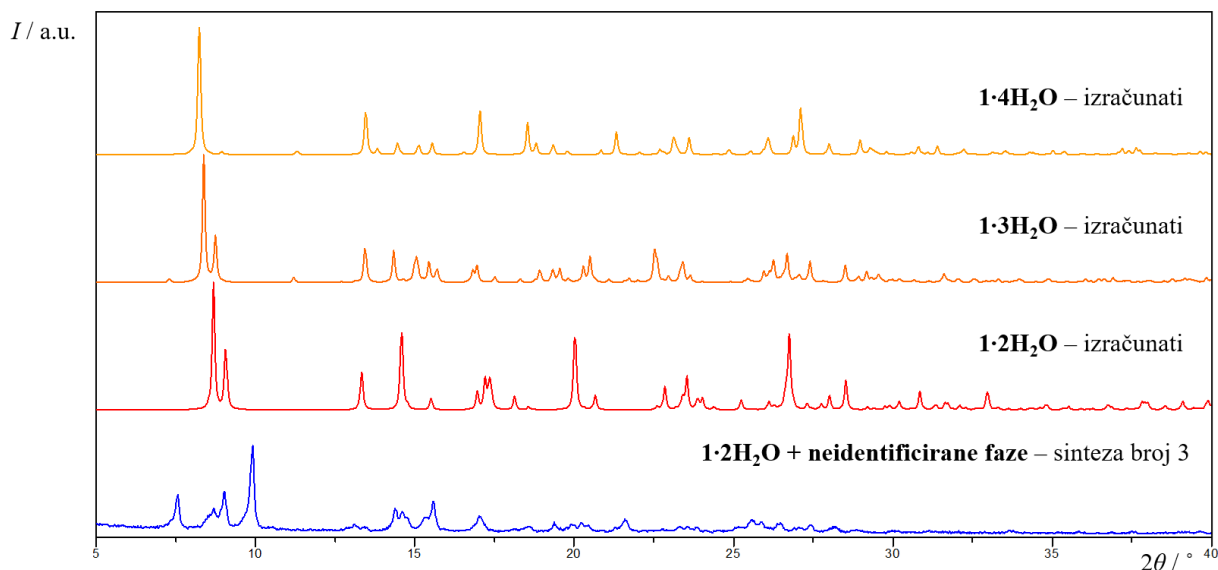


**Slika 21.** Usporedba eksperimentalno dobivenog difraktograma u sintezi **8** i izračunatih difraktograma spojeva  $1\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $1\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  i  $1\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

U sintezama s najmanjom količinom vode (sinteze **2** i **3**) u kojima su korišteni bezvodni bakrov(II) sulfat, odnosno bakrov(II) sulfat monohidrat i kao tekućina metanol, dobiven je spoj  $1\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  u smjesi s neidentificiranim fazama (slike 22 i 23). Također, u sintezi **2** su zaostali i neizreagirani reaktanti.



**Slika 22.** Usporedba eksperimentalno dobivenog difraktograma u sintezi **2**, izračunatih difraktograma spojeva  $1\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $1\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  i  $1\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  te reaktanata L-homoserin, bakrov(II) hidroksid, bezvodni bakrov(II) sulfat i 2,2'-bipiridin



Slika 23. Usporedba eksperimentalno dobivenog difraktograma u sintezi **3** i izračunatih difraktograma spojeva **1·2H<sub>2</sub>O**, **1·3H<sub>2</sub>O** i **1·4H<sub>2</sub>O**

#### 1.4.2. Karakterizacija eksperimentalno dobivenog spoja **1·2H<sub>2</sub>O** infracrvenom spektroskopijom

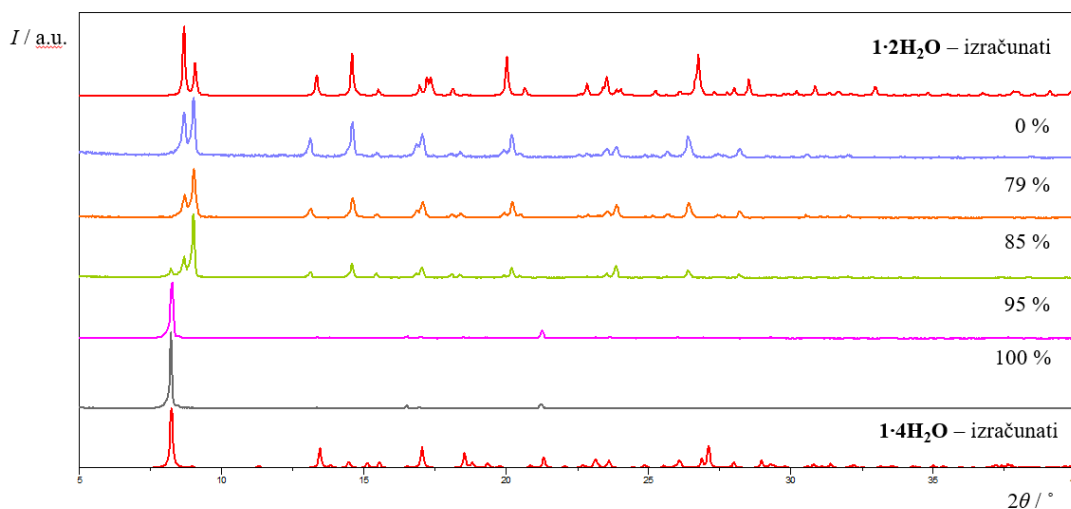
Infracrvenom spektroskopijom provedena je karakterizacija mehanokemijski sintetiziranog spoja **1·2H<sub>2</sub>O** (sinteza **4**) jer je jedino taj spoj dobiven čist. Dobiveni IR spektar prikazan je na slici D1. IR spektar pokazuje široku vrpću u području  $3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  koja odgovara asimetričnom i simetričnom istezanju O–H veza i ukazuje na niz vodikovih veza koje su posljedica prisutnosti L-homoserinata i molekula koordiniranih i kristalizacijskih voda. Vrpca koja se pojavljuje pri  $3117 \text{ cm}^{-1}$  pripisuje se asimetričnom i simetričnom istezanju N–H veza u L-homoserinu, dok se vrpce u rasponu  $3070 - 2800 \text{ cm}^{-1}$  pripisuju istezanju C–H veza. Odsutnost vrpce koje se pripisuju savijanju  $-\text{NH}_3^+$  u rasponu  $2100 - 1900 \text{ cm}^{-1}$  sugerira da je amino skupina L-homoserina deprotonirana. Asimetrično istezanje C–N veza i istezanje piridinskih prstenova opaženo je pri  $1602 \text{ cm}^{-1}$ . Vrpce pri  $1521$  i  $1432 \text{ cm}^{-1}$  pripisuju se istezanju C–C i C–N veza u bipiridinskim prstenovima.

### 1.4.3. Karakterizacija eksperimentalno dobivenog spoja $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ termogravimetrijskom analizom

Provedena je termogravimetrijska analiza mehanokemijski sintetiziranog spoja  $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (sinteza **6**) kako bi se ispitala njegova stabilnost. Zagrijavanjem spoj  $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gubi vodu pri  $138\text{ }^\circ\text{C}$ , nakon čega odmah dolazi do raspada spoja u nekoliko uzastopnih koraka. Spoj se na kraju raspada do bakrova(II) oksida,  $\text{CuO}$  što je dokazano difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (slika D2), a krivulja termičkoga raspada prikazana je na slici D3.

### 1.4.4. Stabilnost sintetiziranog spoja $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pri različitim relativnim vlažnostima zraka

Uzorak mehanokemijski sintetiziranog spoja  $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  iz sinteze **6** (u kojoj je kao tekućina korištena smjesa metanola i vode u volumnom omjeru 7 : 3), raspoređen je u komore različite relativne vlažnosti zraka pri temperaturi  $20\text{ }^\circ\text{C}$  i difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku karakterizirani su uzorci iz svih komora nakon 10 dana (slika 24) i nakon 60 dana (slike 25 i 26).

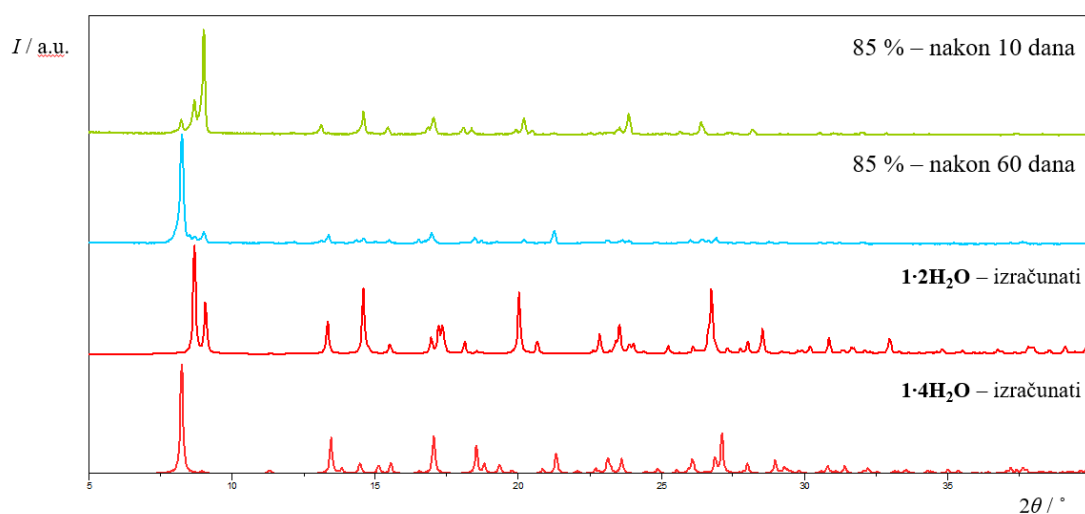


Slika 24. Usporedba difraktograma praha spoja  $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  iz sinteze **4** snimljenih nakon deset dana pri sobnoj temperaturi i različitim relativnim vlažnostima zraka (0 %, 79 %, 85 %, 95 % i 100 %) s izračunatim difraktogramima spojeva  $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i  $1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Nakon 10 dana, difraktogrami praha  $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pri relativnim vlažnostima zraka od 0 do 79 % preklapaju se s difraktogramom praha izračunatim iz kristalne strukture spoja  $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Difraktogram praha  $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pri relativnoj vlažnosti zraka 85 % je smjesa spojeva  $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i  $1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Difraktogrami praha  $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pri relativnoj vlažnosti zraka 95 % i 100 % pokazuju da

je nastao spoj  $1\cdot4\text{H}_2\text{O}$ . To znači da je spoj  $1\cdot2\text{H}_2\text{O}$  stabilan pri relativnim vlažnostima zraka od 0 do 79 %, dok se pri većim relativnim vlažnostima zraka vežu molekule vode uz nastajanje  $1\cdot4\text{H}_2\text{O}$ .

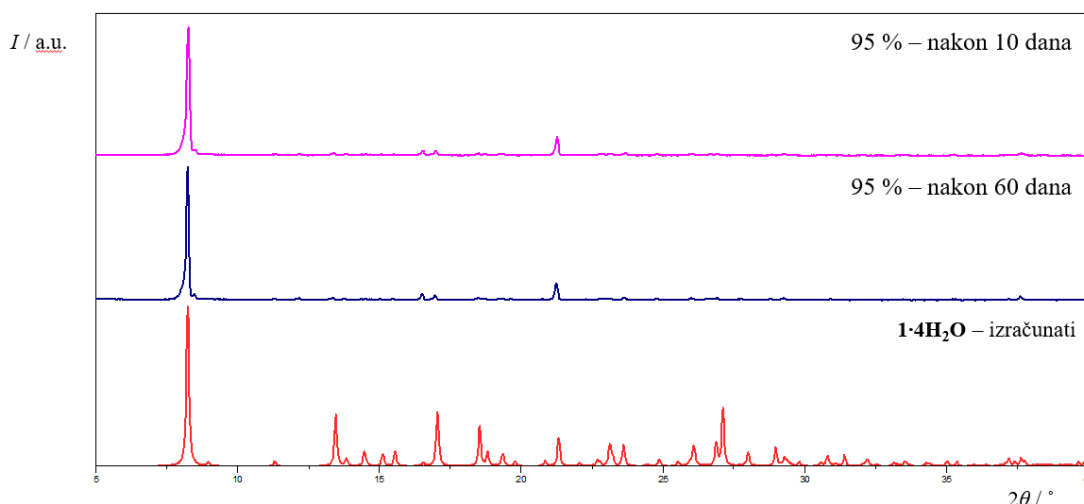
Difraktogrami praha uzorka  $1\cdot2\text{H}_2\text{O}$  koji je izlagan relativnim vlažnostima zraka od 0 do 79 % u vremenskom periodu od 60 dana odgovaraju izračunatom difraktogramu praha koordinacijskog spoja  $1\cdot2\text{H}_2\text{O}$  (slika D4). Difraktogram praha uzorka spoja  $1\cdot2\text{H}_2\text{O}$  pri relativnoj vlažnosti zraka 85 % nakon 60 dana pokazuje da je dobivena smjesa spojeva  $1\cdot2\text{H}_2\text{O}$  i  $1\cdot4\text{H}_2\text{O}$  (slika 25). Nakon 60 dana, spoj  $1\cdot2\text{H}_2\text{O}$  se pri relativnoj vlažnosti zraka 100 % otopio u vodenoj pari.



**Slika 25.** Usporedba difraktograma praha spoja  $1\cdot2\text{H}_2\text{O}$  iz sinteze 4 snimljenih nakon 10 dana i nakon 60 dana pri sobnoj temperaturi i relativnoj vlažnosti zraka 85 % s izračunatim difraktogramima spojeva  $1\cdot2\text{H}_2\text{O}$  i  $1\cdot4\text{H}_2\text{O}$

Pokazano je da su difraktogrami praha uzorka  $1\cdot2\text{H}_2\text{O}$  pri relativnoj vlažnosti zraka 95 % nakon 10 i 60 dana identični i da odgovaraju spoju  $1\cdot4\text{H}_2\text{O}$  (slika 26).





**Slika 26.** Usporedba difraktograma praha spoja  $1\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  snimljenih nakon 10 dana i nakon 60 dana pri sobnoj temperaturi i relativnoj vlažnosti zraka 95 % s izračunatim difraktogramom spoja  $1\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

## 1.5. ZAKLJUČAK ISTRAŽIVAČKOG DIJELA

Mehanokemijski su sintetizirana tri ternarna koordinacijska spoja bakra(II) s L-homoserinom (L-HHser) i 2,2'-bipiridinom (bipy):

- $[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $1\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )
- $[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $1\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )
- $[\text{Cu}(\mu\text{-L-Hser})(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})]_2\text{SO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $1\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )

Produkti svih sinteza karakterizirani su difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalu. Ispitan je utjecaj korištene tekućine (voda, metanol, smjesa vode i metanola) i korištenih reaktanata ( $\text{CuSO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $x = 0, 1$  ili  $5$ ) na produkt sinteze. Ustanovljeno je da u sintezama u kojima je kao tekućina korišten metanol ili smjesa metanola i vode ( $\psi(\text{CH}_3\text{OH}) : \psi(\text{H}_2\text{O}) = 9 : 1$  ili  $\psi(\text{CH}_3\text{OH}) : \psi(\text{H}_2\text{O}) = 7 : 3$ ) uz bakrov(II) sulfat pentahidrat nastao čisti spoj  $1\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . U sintezi uz bakrov(II) sulfat pentahidrat u kojoj je povećan volumni udio vode ( $\psi(\text{CH}_3\text{OH}) : \psi(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1$ ) nastao je spoj  $1\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  u smjesi s neidentificiranim fazama. U sintezama u kojima je korišten bakrov(II) sulfat pentahidrat i kao tekućina je korištena voda ili je sinteza provedena bez dodatka tekućine nastala je smjesa različitih hidrata ( $1\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $1\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $1\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) i neidentificirane faze. U sintezama s najmanjom količinom vode u kojima su korišteni

bezvodni bakrov(II) sulfat, odnosno, bakrov(II) sulfat monohidrat i kao tekućina metanol nastao je spoj  $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  s neidentificiranim fazama, a u sintezi u kojoj je korišten bezvodni bakrov(II) sulfat zaostali su i neizreagirani reaktanti. Spoj  $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  je jedini dobiven čist i karakteriziran je dodatno infracrvenom spektroskopijom i termogravimetrijskom analizom

Ispitana je stabilnost spoja  $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pri različitim relativnim vlažnostima zraka pri temperaturi  $20\text{ }^\circ\text{C}$  u vremenskom periodu od 60 dana. Spoj  $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  je stabilan pri relativnim vlažnostima zraka od  $0 - 79\%$ , dok pri većim vlažnostima zraka,  $85 - 100\%$ , veže vodu i prelazi u spoj  $1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

## **2. METODIČKI DIO**

## 2.1. VOLUMETRIJSKA ANALIZA

Trimetrijske metode analize velika su skupina kvantitativnih postupaka kemijske analize. Tri su vrste kvantitativne titrimetrije; volumetrijska, gravimetrijska i kulometrijska, od kojih se najviše primjenjuje volumetrijska titrimetrija.<sup>35</sup> Kod metoda volumetrijske analize određuje se volumen otopine poznate koncentracije koji je potreban za potpunu reakciju s otopinom nepoznate koncentracije. Otopina poznate koncentracije naziva se titrant, a otopina nepoznate koncentracije analit. Nadalje, razlikujemo neutralizacijske i taložne titracije. Neutralizacijske titracije temelje se na reakciji kiseline i baze, pri čemu dolazi do reakcije neutralizacije, dok se taložne titracije temelje na kemijskoj reakciji nastajanja taloga nakon dodatka titranta u analit. Određuje se volumen titranta te se iz poznatih podataka (koncentracija i volumen titranta) određuje nepoznata koncentracija otopine.

### 2.1.1. Neutralizacijska titracija

Kiselinsko-bazne reakcije kvantitativno se određuju metodom titracije pri čemu se poznata množinska koncentracija jedne otopine koristi kako bi se odredila nepoznata množinska koncentracija druge otopine. U neutralizacijskoj titraciji, standardizirana vodena otopina baze, ona čija je množinska koncentracija poznata, dodaje se u vodenu otopinu kiseline čija je množinska koncentracija nepoznata (ili obrnuto).<sup>35</sup>

Standardna otopina (ili standardni titrant) je reagens poznate množinske koncentracije koji se koristi za izvođenje volumetrijske analize. Titracija se izvodi polaganim dodavanjem standardne otopine iz birete u otopinu analita, uz konstantno miješanje tikvice u kojoj se nalazi analit.

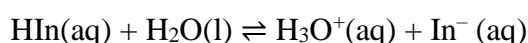
Za izvođenje titracije potreban je stativ na koji se pričvrsti bireta, stakleni lijevak za sigurno ulijevanje standardne otopine u biretu, Erlenmeyerova tikvica u koju se doda analit, pipeta kojom se dodaje određena količina analita u Erlenmeyerovu tikvicu te bijeli papir koji se se za vrijeme izvođenja titracije stavi ispod Erlenmeyerove tikvice radi boljeg uočavanja promjene boje. U tikvicu se, osim analita, doda i nekoliko kapi otopine indikatora koji mijenja boju ovisno o pH-vrijednosti otopine. Prije izvođenja titracije, sav pribor potrebno je oprati te isprati destiliranom vodom. Bireta se ispire standardnom otopinom koja se koristi za izvođenje titracije. U biretu se, pomoću staklenog lijevka, doda standardna otopina poznate množinske koncentracije. U Erlenmeyerovu tikvicu se pipetom doda određeni volumen otopine čija se

množinska koncentracija određuje te nekoliko kapi indikatora. Erlenmeyerova tikvica postavi se ispod pipca birete, a ispod nje stavi se bijela podloga (bijeli papir). Ako je osoba koja izvodi titraciju dešnjak, lijevom rukom pridrži ventil za pipac na bireti, a desnom rukom pridrži grlo Erlenmeyerove tikvice. Titracija se izvodi na način da se polagano, kap po kap, dokapava standardna otopina iz birete u Erlenmeyerovu tikvicu u kojoj se nalazi otopina analita s indikatorom. Lijevom rukom se pridrži ventil na bireti kako bi se u svakom trenutku titriranja moglo zaustaviti dokapavanje otopine u tikvicu, ako je to potrebno. Desnom rukom se miješa sadržaj tikvice i prate promjene u tikvici. Ljevak će lijevom rukom miješati sadržaj tikvice, a desnom rukom kontrolirati dokapavanje otopine iz birete. Titracija je završena pri prvoj promjeni boje indikatora (koja će tijekom miješanja sadržaja tikvice ostati trajna). Postupak se ponavlja nekoliko puta (u praksi se najčešće izvodi tri puta) te se volumen titranta određuje kao aritmetička sredina volumena utrošenih u sva tri izvođenja titracije.

### 2.1.2. Indikatori za neutralizacijske titracije

Indikatori su tvari koje promjenom nekog uočljivog svojstva, najčešće boje, ukazuje na promjenu pH-vrijednosti u promatranom sustavu. Mnoge tvari, prirodne ili sintetičke, imaju boju koja ovisi o pH-vrijednosti otopine u kojoj su otopljene. Kiselinsko-bazni indikatori su slabe organske baze ili kiseline koje, kada disociraju, podliježu strukturnim promjenama koje se odražavaju u promjeni boje.<sup>35</sup>

Sljedeće jednadžbe kemijskih reakcija opisuju moguće dinamičke ravnoteže u vodenoj otopini indikatora:



Molekulski i ionski oblik indikatora razlikuju se po boji koju daju sustavu, što znači da će se promjenom pH-vrijednosti boja sustava promijeniti ovisno o pH-području u kojem indikator prelazi iz jednog oblika u drugi. Drugim riječima, promjena boje indikatora nam je indikator promjene pH-vrijednosti otopine.

U titraciji kiselinsko-bazni indikatori služe kako bismo odredili završnu točku titracije. Boja indikatora promijenit će se kada dodamo suvišak standardne otopine, što upućuje na završetak titracije. Blizu završne točke titracije, pH-vrijednost otopine naglo pada ili raste, a s promjenom pH-vrijednosti mijenja se udio ionskog oblika indikatora, što se odražava u promjeni boje sustava. Najčešće korišteni indikatori u kiselinsko-baznim titracijama su fenolftalein, metil

crveno i metiloranž. Fenolftalein oboji sustav u purpurno pri pH-vrijednosti 8,3, a primjerice metiloranž u crveno pri pH-vrijednosti 4,2 (a u žuto pri pH-vrijednosti 6,3). Nijedna od ovih promjena boje ne pojavljuje se u točki ekvivalencije (pri pH = 7), ali obje se događaju na gotovo vertikalnom dijelu titracijske krivulje. Dakle, promjena boje, u slučaju metiloranža, iz žute u crvenu ili, uslučaju fenolftaleina, pojava purpurnog obojenja, dogodit će se oko točke ekvivalencije s kapi razlike, što ne utječe bitno na konačan rezultat.<sup>36</sup>

### 2.1.3. Standardizacija

Standardne otopine su otopine poznatih množinskih koncentracija koje se u titraciji koriste za određivanje nepoznate množinske koncentracije uzorka. Primarni standardi su spojevi visoke čistoće koji služe kao referentne tvari u volumetrijskim titrimetrijskim metodama. Moraju biti visoke čistoće, stabilni na zraku, kemijski sastav im se ne smije mijenjati s promjenom relativne vlažnosti zraka, poželjno je da su velike molekulske mase, čime se smanjuje relativna pogreška vaganja te da su dostupni po pristupačnoj cijeni. Broj primarnih standarada je mali, zbog čega se podliježe korištenju sekundarnih standarada, spojeva manje čistoće. Idealna standardna otopina bi za volumetrijsku analizu trebala: biti stabilna tako da je potrebno samo jednom odrediti njezinu množinsku koncentraciju, reagirati brzo s otopinom analita tako da je vrijeme između dodatka titranta i njegove reakcije s analitom što je moguće kraće, reagirati s analitom potpuno te da se ta kemijska reakcija može opisati jednostavnom jednadžbom kemijske reakcije. Za određivanje koncentracije standardnih otopina koriste se dvije osnovne metode. Kod izravne metode otopi se točno određena količina primarnog standarda i razrijedi na točno određeni volumen. Kod neizravne metode, otopina se standardizira titracijom izvagane količine primarnog standarda, izvagane količine sekundarnog standarda ili izmjerenog volumena druge standardne otopine. Titrant koji se standardizira prema sekundarnom standardu naziva se i sekundarnom standardnom otopinom. Postupak određivanja koncentracije standardne otopine naziva se standardizacija.

Najčešće korištena standardna kiselina za titraciju baza je klorovodična kiselina. Vrlo je stabilna, zbog čega je postupak standardizacije dovoljno napraviti jednom. Kiseline se često standardiziraju titracijom odvagane količine natrijeva karbonata čistoće primarnog standarda. Za priređivanje standardnih otopina baza najčešće se koristi natrijev, a osim njega kalijev i barijev hidroksid. Nijedna od navedenih baza ne može se dobiti u čistom primarnog standarda,

zbog čega nije dovoljno samo jednom napraviti standardizaciju. Baze se standardiziraju pomoću primarnog standarda ili standardne otopine kiseline.<sup>35</sup>

#### **2.1.4. Uzorkovanje**

Kemijska analiza provodi se na malom uzorku puno većega sustava koji se ispituje. Da bi rezultati analize bili valjani, uzorak mora imati isti sastav kao i promatrani sustav. Postupak kojim se dobiva reprezentativni dio ispitivane tvari naziva se uzorkovanje. S obzirom na to da većina sustava koji se analiziraju nisu homogene smjese, odnosno, u svim svojim dijelovima nemaju jednak kemijski sastav, priprema reprezentativnog uzorka iz velike količine tvari vrlo je zahtjevan posao i često baš uzorkovanje ograničava točnost analitičkoga postupka. Uzorkovanjem se dobije homogeni uzorak vrlo male mase čiji sastav mora biti što je moguće sličniji prosječnom sastavu ukupne mase promatranog sustava. Drugim riječima, sastav uzorka mora biti što sličniji sastavu cijele mase tvari koja se analizira. Tri su glavna postupka uzimanja uzorka iz velike količine tvari: identifikacija populacije iz koje se uzorak uzima, sakupljanje velikog uzorka, odnosno, predstavnika cijele populacije i konačno, smanjenje velikog uzorka na homogeni laboratorijski uzorak prikladan za analizu. Tekućine i plinove, kad god je moguće, prije uzorkovanja treba dobro promiješati kako bi se osigurala homogenost velikog uzorka. Miješanje otopine nekada je nemoguće, ako je volumen jako velik. Tada se upotrebljava boca koja se puni na različitim dijelovima sustava. Industrijski plinovi i tekućine često se uzorkuju dok teku cijevima, pri čemu uzorak mora biti stalan dio cijeloga toka. Za uzorkovanje čvrstih tvari, dobivanje slučajnog uzorka iz velike količine materijala zahtjevan je posao. Jedna od metoda jest propuštanje materijala kroz mehaničku jedinicu, tzv. korito, gdje se dio uzorka neprekidno odvaja. Uzorci kovina i legura dobivaju se piljenjem, mljevenjem ili svrdlanjem. Veličina čestica čvrstih uzoraka najčešće se smanjuje mrvljenjem i drobljenjem i tim postupcima može se promijeniti sastav uzorka. Npr. toplina nastala tijekom drobljenja može prouzročiti gubitak hlapljivih sastojaka. Razlike u tvrdoći sastojaka uzorka također može utjecati na točnost rezultata. Mekše tvari melju se brže od tvrdih zbog čega se mogu izgubiti u obliku prašine. Dijelovi koji tijekom drobljenja i mljevenja lete zbog male veličine mogu sadržavati veći dio tvrdog materijala, čime se dobiva pogrešan uzorak. Djelotvornost mrvljenja često se povećava prosijavanjem, pri čemu se osnovni uzorak miješa na žičanom ili vlaknastom situ koje propušta čestice željene veličine. Postupak se ponavlja dok cijeli uzorak ne prođe kroz sito. Najtvrđi sastojak posljednji se smanjuje i posljednji prolazi kroz sito. Pogreške također

može prouzročiti i mogućnost onečišćavanja uzorka tijekom usitnjavanja. Površine materijala koji se upotrebljavaju za mljevenje i drobljenje uzoraka ponekad mogu onečistiti uzorak zbog mehaničkog djelovanja i abrazije. Slučajna raspodjela sastojaka čvrstog uzorka postiže se temeljitim miješanjem. Čvrsti laboratorijski uzorci najčešće sadrže vodu zbog čega je sastav uzorka ovisan o relativnoj vlažnosti i temperaturi okoline tijekom analize. Da bi se izbjegle razlike u sastavu, vlaga se iz čvrstih uzoraka uglavnom uklanja prije vaganja ili se određuje količina vode neposredno prije vaganja uzorka.<sup>35</sup>

## 2.1.5. Kemijska strana neutralizacije

### 2.1.5.1. Kiseline i baze

Tri su opće kiselinsko bazne teorije, Arrheniusova, Brønsted-Lowryeva i Lewisova. Ovdje će težište biti stavljeno na Brønsted-Lowryevu.

Johannes Nicolaus Brønsted i Thomas Martin Lowry definirali su kiseline i baze. Kiseline su jedinke koje daju proton (proton donori), a baze su jedinke koje primaju proton (proton akseptori). Što se događa u vodenim otopinama kiselina? S kemijske vrste koja je Brønsted-Lowryeva kiselina prebacuje se proton na drugu kemijsku vrstu i tu protolitičku reakciju smatramo neutralizacijom. Tijekom kiselinsko-bazne titracije doći će do Brønsted-Lowryeve neutralizacije što će imati za posljedicu promjenu pH-vrijednosti sustava. Kao posljedica toga, promijenit će se udio molekuskog oblika indikatora u sustavu te će doći do promjene boje.

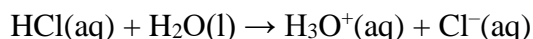
Jakost kiselina i baza određuje stupanj disocijacije,  $\alpha$ . Jake kiseline i baze u vodi u potpunosti disociraju na ione, za razliku od slabih kiselina i baza. Odnosno, u vodenim otopinama slabih kiselina i baza prisutne su i njihove nedisocirane molekule. U tablici 1 navedeni su primjeri nekih jakih i slabih kiselina i baza.

Tablica 7. Primjeri nekih jakih i slabih kiselina i baza

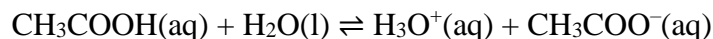
JAKE KISELINE	SLABE KISELINE	JAKE BAZE	SLABE BAZE
klorovodična kiselina	fluorovodična kiselina	litijev hidroksid	amonijak
sumporna kiselina	fosforna kiselina	natrijev hidroksid	magnezijev hidroksid
prklorna kiselina	octena kiselina	kalcijev hidroksid	berilijev hidroksid

Ionizacijom Brønsted-Lowryevih kiselina u vodi, nastaju oksonijev ion i kiselinski ostatak. Jednadžba kemijske reakcije ionizacije klorovodične kiseline (jake kiseline):

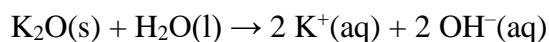




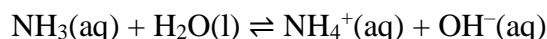
Jednadžba kemijske reakcije ionizacije octene kiseline (slabe kiseline):



Jake baze sadrže ili hidroksidni ion, npr. kalcijev hidroksid,  $\text{Ca(OH)}_2$ , ili oksidni ion (npr. kalijev oksid,  $\text{K}_2\text{O}$ ).<sup>36</sup> Oksidni ion reagira s molekulama vode pri čemu nastaju hidroksidni ioni:



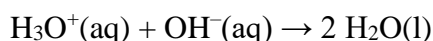
Slabe baze ne sadrže ni hidroksidne niti oksidne ione. Takav je primjerice amonijak. U molekulama amonijaka na strani dušikovog atoma povećana je elektronska gustoća koja privlači vodikove protone iz molekula vode, te dolazi do prijenosa protona, tj. protolitičke reakcije, pri čemu nastaju hidroksidni ioni:



Za kemijske reakcije koje se zbivaju samo u jednom smjeru, odnosno, napreduju do produkata, kažemo da su nepovratne. Kemijske reakcije koje se zbivaju u oba smjera, odnosno, kod kojih se nakon nekog vremena uspostavlja stalan odnos između množina reaktanata i produkata nazivamo povrativima. Ionizacija jakih kiselina i baza je nepovratna, jer u vodi u potpunosti disociraju na ione. Ionizacija slabih kiselina i baza su povratne.

#### 2.1.5.2. Neutralizacija

U Arrheniusovom smislu, neutralizacija je kemijska reakcija između kiselina i baza pri kojoj nastaje voda. Oksonijevi ioni koji nastaju ionizacijom kiselina u vodi reagiraju s hidroksidnim ionima koji nastaju ionizacijom baza u vodi:



U Brønsted-Lowryevom smislu oksonijevi ioni su jaki proton donori, a hidroksidni ioni jaki proton akceptori. pH-vrijednost vodene otopine koja će nastati reakcijom ekvivalentnih količina kiselina i baze treba biti sedam, odnosno, takva otopina treba biti neutralna. Pojam ekvivalentna količina znači da reagiraju jednake množine oksonijevih i hidroksidnih iona te da su svi prisutni oksonijevi ioni reagirali sa svim hidroksidnim ionima.

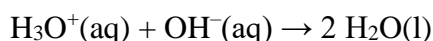
Osim molekula vode, u otopini će biti prisutni anioni kiseline te kationi baze. Uparavanjem otopine dobit ćemo sol. Primjerice, neutralizacijom klorovodične kiseline i natrijeve lužine nastat će slana otopina iz koje će, uparavanjem, nastati sol, natrijev klorid.

### 2.1.5.3. Titracija jake kiseline jakom bazom

Titracijom jake kiseline jakom bazom određuje se nepoznata množinska koncentracija kiseline. Baza poznate množinske koncentracije dodaje se u kiselinu čija se množinska koncentracija određuje. Nakon dodatka određene količine baze, kako se titracija bliži kraju, dodatak baze uzrokuje privremeni višak hidroksidnih iona, zbog čega se boja indikatora mijenja u boju koju indikator ima u lužnatom mediju. Miješanjem tikvice boja indikatora se ponovno mijenja u boju koju indikator ima u kiselom mediju, jer taj privremeni višak hidroksidnih iona reagira s preostalim oksonijevim ionima. Dva su ključna pojma u titraciji: točka ekvivalencije u kojoj je množina oksonijevih iona jednaka množini dodanih hidroksidnih iona i završna točka titracije kada je dodan mali višak hidroksidnih iona (u odnosu na oksonijeve ione) koji trajno mijenjaju boju indikatora. Primjerice, ako se u kiselinu prije početka izvođenja doda nekoliko kapi fenolftaleina, otopina će biti bezbojna, jer je fenolftalein u kiselom mediju bezbojan. Dodatkom baze, boja otopine se ne mijenja dok gotovo svi oksonijevi ioni ne izreagiraju s hidroksidnim. Kako se titracija bliži kraju, dodatak baze će trenutno promijeniti boju indikatora u purpurnu na mjestu u otopini gdje padne kap baze. Miješanjem sadržaja tikvice, dodani hidroksidni ioni dolaze u doticaj s preostalim oksonijevim ionima i kada izreagiraju, otopina se na mjestu gdje je bila purpurna obezboji, jer nastanu molekule vode. Kada svi oksonijevi ioni izreagiraju s dodanim hidroksidnim ionima te se doda još jedna kap baze, boja otopine će se trajno promijeniti u purpurnu, jer tada u otopini postoji mali višak hidroksidnih iona zbog čega sustav poprimi purpurn obojenje. Tada je titracija završena i očita se volumen utrošene baze na bireti. Pri izračunu, taj višak dodane baze ne uzima se u obzir, jer je toliko mali u odnosu na količinu baze koja je potrebna da se dostigne točka ekvivalencije i ne utječe na konačan rezultat.

### 2.1.5.4. Kemijski račun u titraciji

Nepoznata množinska koncentracija kiseline odredi se iz stehiometrijskog odnosa množina kiseline i baze. Iz jednadžbe kemijske reakcije:



proizlazi da je množina reagiranih oksonijevih iona jednaka množini dodanih hidroksidnih iona,

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{OH}^-).$$

Množinska koncentracija je omjer množine tvari i volumena otopine. S obzirom na to da je klorovodična kiselina monoprotična, njezina množinska koncentracija jednaka je omjeru množine hidroksidnih iona i volumena otopine u Erlenmeyerovoj tikvici u koju je dodavana lužina. Množina hidroksidnih iona određena je točnim očitanjem volumena dodane lužine koji očitamo na skali birete kad se postigne točka završetka titracije.

Množinska koncentracija baze je poznata, poznati su i volumen titrirane otopine kiseline i volumen lužine utrošen za neutralizaciju kiseline, te je množinska koncentracija kiseline određena izrazom:

$$c(\text{kiselina}) = [c(\text{baza}) \cdot V(\text{lužina})] / V(\text{kiselina}).$$

S obzirom na to da se u pravilu titrira manji volumen otopine kiseline, tzv. alikvot, potrebno je izvršiti potrebno skaliranje množinske koncentracije kiseline. Alikvot je reprezentativan uzorak otopine kiseline (njezin manji djelić koji ima sve karakteristike ukupnog sustava) korekcijski faktor za izražavanje konačne množinske koncentracije kiseline definiran je omjerom ukupnog volumena uzorka kiseline i volumena alikvota, dakle kao  $V(\text{ukupni kiselina}) / V(\text{aliquot})$ .

#### 2.1.5.5. Primjer kemijskog izračuna

Potrebno je odrediti množinsku koncentraciju klorovodične kiseline. Kiselina je titrirana natrijevom lužinom množinske koncentracije,  $c(\text{NaOH}) = 0,1000 \text{ mol dm}^{-3}$ . Bireta koja je korištena imala je ukupni volumen 25,00 mL. Pipetom volumena 20,00 mL kiseline uzet je uzorak otopine kiseline. U tablici su podaci o utrošenim volumenima baze.

**Tablica 8.** Utrošeni volumeni baze prema titracijama

REDNI BROJ TITRACIJE	V(NaOH) / mL
1.	13,95
2.	13,90
3.	14,05

Za volumen utrošene natrijeve lužine uzeta je aritmetička sredina dobivenih podataka:

$$V(\text{NaOH}) = 13,97 \text{ mL}$$

S obzirom na to da je riječ o titraciji jake kiseline jakim bazom, njihove množine jednake su množinama oksonijevih i hidroksidnih iona.

IZRAČUN:

$$n(\text{HCl}) = n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{OH}^-) = n(\text{NaOH})$$

$$c(\text{HCl}) = n(\text{HCl}) / V_{\text{OT}}(\text{HCl}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) / V_{\text{OT}}(\text{HCl})$$

$$c(\text{HCl}) = 0,1000 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 13,97 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3 / 20,00 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 0,06985 \text{ mol dm}^{-3}$$

Titracijom klorovodične kiseline natrijevom lužinom množinske koncentracije određena je množinska koncentracija klorovodične kiseline,  $c(\text{HCl}) = 6,985 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ .

#### 2.1.5.6. Titracijska krivulja

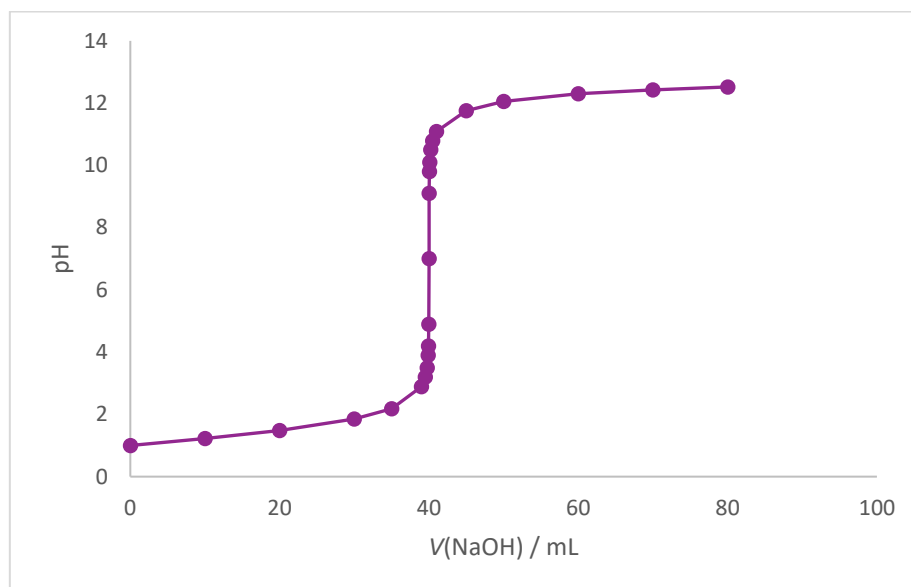
Titracijska krivulja grafički je prikaz ovisnosti pH-vrijednosti otopine o volumenu titranta. Tri su ključna područja titracijske krivulje (slika 27):

1. Područje prije dodatka baze. pH-vrijednost je niska s obzirom na to da je pristuna samo vodena otopina jake klorovodične kiseline. Dodatkom baze smanjuje se koncentracija oksonijevih iona zato jer dolazi do neutralizacije. Kako se smanjuje koncentracija oksonijevih iona, povećava se pH-vrijednost otopine.

2. Područje oko točke ekvivalencije. Oko točke ekvivalencije dolazi do naglog porasta pH-vrijednosti otopine. To se događa kada je množina dodanih hidroksidnih iona gotovo ekvivalentna početnoj množini oksonijevih iona. Daljnji dodatak male količine baze neutralizirat će preostalu količinu oksonijevih iona. Točka ekvivalencije je područje titracijske krivulje u kojemu je množina dodanih hidroksidnih iona ekvivalentna početnoj množini oksonijevih iona, odnosno, u slučaju titracije klorovodične kiseline natrijevom lužinom, kada su te dvije množine jednake. Otopina ima pH-vrijednost sedam, odnosno, neutralna je.

3. Područje nakon točne ekvivalencije. pH-vrijednost otopine se povećava daljnjim dodatkom baze. U točki ekvivalencije svi prisutni oksonijevi ioni su izreagirali s hidroksidnim ionima pri

čemu su nastale molekule vode i daljnji dodatak hidroksidnih iona uzrokuje kontinuirano povećanje pH-vrijednosti otopine.



**Slika 27.** Primjer titracijske krivulja jake kiseline jakim bazom. Na ordinatu nanose se izračunate pH-vrijednosti, a na apscisu volumen standardne otopine

### 2.1.5.7. Izračun pH-vrijednosti

Poznavajući kemijske vrste prisutne u svakom trenutku titracije, može se izračunati pH-vrijednost te nacrtati titracijska krivulja. Kemijski izračun bit će podijeljen u nekoliko dijelova s obzirom na kemijske vrste prisutne u otopini.

#### 1. Prije početka titracije:

U tikvici se nalazi samo klorovodična kiselina. Klorovodična kiselina je jaka kiselina koja u potpunosti ionizira. U otopini su prisutne molekule vode, oksonijevi ioni i kloridni ioni. S obzirom na to da klorovodična kiselina u potpunosti ionizira, koncentracija oksonijevih iona jednaka je koncentraciji kiseline. pH-vrijednost računa se kao negativan logaritam oksonijevih iona.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c(\text{HCl})$$

$$\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+] / \text{mol dm}^{-3})$$

## 2. Nakon dodatka male količine NaOH:

Dodana je mala količina natrijeve lužine (manja od ekvivalentne količine). Dio oksonijevih iona reagirao je s dodanim hidroksidnim ionima. U otopini se smanjila množina oksonijevih iona:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (n_{\text{POČ}}(\text{HCl}) - n_{\text{DOD}}(\text{NaOH})) / (V(\text{HCl}) + V_{\text{DOD}}(\text{NaOH}))$$

$$\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+] / \text{mol dm}^{-3})$$

## 3. Točka ekvivalencije:

Nakon dodatka ekvivalentne količine natrijeve lužine u otopini su prisutne molekule vode, natrijevi i kloridni ioni. Svi oksonijevi ioni su izreagirali s dodanim hidroksidnim ionima, zbog čega pH-vrijednost otopine ovisi samo o konstanti ionskog produkta vode. Konstanta ionizacije vode ovisi o temperaturi. Pri 25 °C iznosi  $10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ .

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = 7$$

## 4. Nakon točke ekvivalencije:

Nakon točke ekvivalencije, koncentracija hidroksidnih iona je u suvišku. pH-vrijednost ovisi o koncentraciji hidroksidnih iona. S obzirom na to da je natrijeva lužina jaka baza, u potpunosti disocira na ione, zbog čega je koncentracija hidroksidnih iona jednaka koncentraciji dodane baze nakon točke ekvivalencije. Nakon točke ekvivalencije, računa se koncentracija baze u suvišku.

$$[\text{OH}^-] = c_{\text{suv}}(\text{NaOH})$$

$$\text{pOH} = -\log([\text{OH}^-] / \text{mol dm}^{-3})$$

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH}$$

## 2.2. VOLUMETRIJSKA ANALIZA I NASTAVA KEMIJE

Jedan od najvažnijih ciljeva nastave kemije jest razviti interes učenika prema prirodnim znanostima. Da bi učenici mogli usvojiti kemijske koncepte, važno je usvojiti prirodoslovnu

pismenost koja obuhvaća usvajanje prirodnoznanstvenog pogleda, razumijevanje metoda znanstvenog istraživanja te usvajanje vještina znanstvene komunikacije i interpretacije podataka. Kemija je jedna od temeljnih prirodnih znanosti i proučava građu, sastav, svojstva i pretvorbe tvari. U Hrvatskoj se kemija poučava kao zaseban i obavezan predmet u sedmom i osmom razredu osnovne škole te u gimnazijskom programu od prvog do četvrtog razreda srednje škole. Odgojno-obrazovni ciljevi učenja i poučavanja nastavnog predmeta *Kemije* (definirani predmetnim kurikulumom) su sljedeći:

- stjecanje iskustava koja će pobuditi znatiželju, pozitivan stav i interes za kemiju i prirodoslovlje
- razumijevanje i komuniciranje o temeljnim konceptima kemije
- usvajanje i primjena kemijskog nazivlja i simbolike
- razumijevanje principa znanstvenoga i etičkoga pristupa istraživanju te rješavanju kemijskih problema
- stjecanje metakognitivnoga znanja kao preduvjeta za razvijanje samostalnosti, samopouzdanja, inovativnosti, odgovornosti i kreativnosti.

Kemijski nastavni sadržaji raspoređeni su unutar četiri koncepta predmetnog kurikuluma: *Tvari, Promjene i procesi, Energija i Prirodnoznanstveni pristup* (vrijedi i za osnovnoškolski i za gimnazijski program nastave kemije). U predmetnom kurikulumu, uz odgojno-obrazovne ishode (kao i njihova razrada), navode se i sadržaji na razini konceptata za pojedinu godinu učenja u kojima je dan pregled onoga što je nužno poučavati.

Poučavanje kemije temelji se na pokusu. Kemiju, kao znanost o tvarima, najlakše je upoznati i razumjeti vlastitim iskustvom, odnosno pokusom. Nastavna praksa pokazala je kako je strategija učenja otkrivanjem najuspješnija u poučavanju kemije. U središtu ove strategije je pokus koji učenicima omogućuje da sam dođe do spoznaja, koristeći pritom svoje sposobnosti. Osim toga, učenje na ovaj način učenicima omogućuje da, osim što steću nova znanja, razvijaju vještinu eksperimentiranja, sposobnost opažanja promjena te donošenje zaključaka na temelju rezultata, a te sposobnosti, osim što su korisne i potrebne u svakom zanimanju, potrebne su i u svakodnevnom životu. Iako je titracija široko primijenjena metoda kemijske analize, u osnovnoškolskom i gimnazijskom nastavnom programu kemije se ne spominje.<sup>37,38</sup> No, da bi učenik uspješno savladao vještinu izvođenja titracije i mogao razumjeti kemijsku stranu problematike titracije, potreban je niz predznanja i spretnost u rukovanju kemijskim posuđem. Stoga, titracija (volumetrijska analiza) može biti dobra podloga za postizanje niza obrazovnih

ishoda. Postupnim poučavanjem od prvog razreda u kojemu se učenici susretnu s kemijom sve do završetka srednjoškolskog gimnazijskog programa, titracija se može uključiti u nastavni program. U sljedećim poglavljima bit će dan pregled odgojno-obrazovnih ishoda i sadržaja u osnovnoškolskom i gimnazijskom nastavnom programu kemije koji se mogu povezati s pojmom titracija.

### **2.2.1. Osnovnoškolski i srednjoškolski nastavni program**

#### *2.2.1.1. Osnovnoškolski nastavni program*

S nastvom kemije učenici se susreću u sedmom razredu osnovne škole. Unutar koncepta *Tvari* odgojno-obrazovni ishodi koji se mogu povezati s pojmom titracija su:

- istražuje svojstva i vrstu tvari
- primjenjuje kemijsko nazivlje i simboliku za opisivanje sastava tvari
- kritički razmatra upotrebu tvari i njihov utjecaj na čovjekovo zdravlje i okoliš

Osim odgojno-obrazovnih ishoda, navode se i sadržaji na razini koncepta za pojedinu godinu učenja. Za koncept *Tvari* nastavni sadržaji koji su povezani s titracijom su:

- čiste tvari: kemijski spojevi
- kemijska svojstva tvari: reaktivnost, kiselost, lužnatost,
- fizikalna svojstva tvari: boja, agregacijsko stanje, topljivost
- stehiometrijski koeficijent i indeks
- svojstva anorganskih i organskih tvari
- spojevi: kiseline, hidroksidi, soli, oksidi metala i nemetala.

Unutar koncepta *Promjene i procesi*, s titracijom se može povezati sljedeći ishod: analizira fizikalne i kemijske promjene. Unutar navedenog ishoda, važno je da učenici nauče odrediti reaktante i produkte kemijske reakcije, razlikuju vrste kemijskih reakcija (za titraciju je važna reakcija neutralizacije), razlikuju stehiometrijske koeficijente i indekse što im je potrebno za napisati jednadžbu kemijske reakcije.

Za koncept *Prirodnoznanstveni pristup*, važna je sposobnost prikazivanja podataka tablično i grafički (primjerice, tablično i grafički prikazati ovisnost pH-vrijednosti o volumenu dodanog titranta). Osim toga, unutar ovoga koncepta, učenik će naučiti objasniti upotrebu laboratorijskoga posuđa i pribora.



U osmom razredu u konceptu *Tvari* obrađuju se ioni i ionski spojevi, molekule i formulske jedinice, anorganski spojevi metala i nemetala (kisljine, hidroksidi, soli), a od organskih spojeva spominju se mravlja i octena kislina. Koncept *Promjene i procesi* podrazumijeva reakcije nastajanja soli i unutar ovog odgojno-obrazovnog ishoda može se spomenuti metoda titracije u reakcijama kislina i lužina. Osim toga, učenici jednadžbama kemijskih reakcija prikazuju kemijske promjene. Koncept *Prirodoznanstveni pristup* uključuje povezivanje rezultata i zaključaka istraživanja s konceptualnim spoznajama te uočavanje zakonitosti uopćavanjem podataka prikazanih tekstem, crtežom, modelima, tablicama i grafovima.

### 2.2.1.2. Srednjoškolski nastavni program

U srednoj školi su, kao i u osnovnoj, nastavni sadržaji raspoređeni unutar četiri koncepta: *Tvari*, *Promjene i procesi*, *Energija* i *Prirodoznanstveni pristup*.

U prvom razredu unutar koncepta *Tvari* s titracijom se može povezati nomenklatura organskih i anorganskih spojeva (kisljine, baze, soli). Koncept *Promjene i procesi* uključuje vrste i svojstva kemijskih veza i unutar tog koncepta učenik može razlikovati ionsku i kovalentnu vezu. Koncept *Prirodoznanstveni pristup*, kao i u osnovnoškolskom programu, uključuje povezivanje rezultata i zaključaka istraživanja s konceptualnim spoznajama te uočavanje zakonitosti uopćavanjem podataka prikazanih tekstem, crtežom, modelima, tablicama i grafovima. Osim toga, spominje se i odgojno-obrazovni ishod primjene matematičkih znanja i vještina, što uključuje množinu tvari, brojnost, molarnu masu i stehiometriju kemijskih reakcija. U drugom razredu za koncept *Tvari* se, kao i u prvom razredu veže analiza svojstava, sastav i vrsta tvari. Osim toga, u sklopu ishoda kritički razmatra upotrebu tvari i njihov utjecaj na okoliš, spominje se utjecaj kislina, baza, oksida i soli te njihov utjecaj na okoliš. Unutar koncepta *Promjene i procesi* spominje se analiza kemijske promjene anorganskih i organskih tvari, što kemijske promjene oksida metala i nemetala, baza, kislina i soli. Koncept *Prirodoznanstveni pristup*, kao i u prvom razredu, uključuje primjenu matematičkih znanja i vještina, ali u drugom razredu se uče računski i problemski zadatci iz područja sastava otopina.

U trećem razredu učenik može samostalno izvoditi titraciju. Unutar koncepta *Tvari* navedeni su sljedeći odgojno-obrazovni ishodi:

- istražuje svojstva, sastav i vrstu tvari,
- primjenjuje kemijsko nazivlje i simboliku za opisivanje sastava tvari.

U razradi navedenih ishoda stoji sljedeće:

- navodi definicije kiselina i baza po Arrheniusu, Brønsted-Lowryju i Lewisu,
- uspoređuje kiseline i baze po sastavu, vrsti i svojstvima,
- jednadžbom kemijske reakcije prikazuje promjene i procese unutar koncepta.

Također, navedeni su sljedeći sadržaji: kiseline, baze, soli, indikatori, karboksilne kiseline.

Unutar koncepta *Promjene i procesi* analizira kemijske promjene na primjerima anorganskih i organskih tvari, što uključuje metode dobivanja soli (jedna od metoda je reakcija neutralizacije). U razradi navedenog ishoda stoji:

- određuje jakost kiselina i baza,
- opisuje djelovanje indikatora, kiselost otopine na temelju pH-vrijednosti,
- objašnjava disocijaciju, ionizaciju i neutralizaciju.

Koncept *Prirodnoznanstveni pristup*, kao u prvom i drugom razredu navodi sljedeće ishode: povezuje rezultate pokusa s konceptualnim spoznajama, primjenjuje matematička znanja i vještine, uočava zakonitosti uopćavanjem podataka prikazanih crtežima, grafikonima i tablicama. U sadržaju stoji:

- pH-vrijednost vodenih otopina kiselina i baza,
- vrste podataka za interpretaciju: titracijske krivulje.

Iako se titracija u kurikulumu ne spominje, unutar sadržaja koncepta *Prirodnoznanstveni pristup* navode se titracijske krivulje koje mogu poslužiti za grafički prikaz podataka.

U četvrtom razredu odgojno-obrazovni ishodi navedeni su u sklopu sljedećih tema: *Elektromagnetsko zračenje i tvari*, *Kemija okoliša*, *Kemija odabranih biomolekula*, *Znanost o materijalima* i *Kemija koloida*. Titracija se ne spominje ni u odgojno-obrazovnim ishodima i njihovoj razradi niti u sadržaju navedenih tema.

### 2.2.1.3. Titracija u udžbenicima

Pregledom aktualnih i starijih osnovnoškolskih udžbenika kemije ustanovljeno je da se titracija ne pojavljuje.<sup>39-41</sup> Titracija se ne pojavljuje niti u starijim srednjoškolskim udžbenicima za učenike gimnazijskog programa.<sup>40-44</sup> Pregledom aktualnih udžbenika ustanovljeno je da se titracija spominje u udžbenicima za treći razred srednje škole u sklopu nastavne cjeline *Kiseline, baze i soli*. U jednom udžbeniku titracija se spominje na kraju nastavne teme *Kiselo-bazne reakcije* na način da je u osam koraka opisan pokus *Titracija jake kiseline jakim bazom*. Nakon opisanog pokusa, dan je prikaz jedne titracijske krivulje uz objašnjenje što je i koji su najčešće korišteni indikatori.<sup>45</sup> Iako se titracija čini kao jednostavan analitički postupak i u školskim je

udžbenicima opisana u nekoliko rečenica, zahtijeva dobro razumijevanje kemijske strane problema, kao i same pripreme uzorka i standardnih otopina. Osim toga, za uspješno izvođenje titracije potrebna je dobra uvježbanost, preciznost i pravilna upotreba kemijskog posuđa.

## 2.3. OBJAŠNJENJE NASTAVNOG SATA

### 2.3.1.1. Nastavni sat

Za potrebe ovog diplomskog rada osmišljen je nastavni sat u kojem će učenici naučiti kemijsku stranu titracije i pravilno izvesti pokus. Osmišljeni nastavni sat temelji se na metodi učenja otkrivanjem u kojoj su učenici u središtu nastavnog procesa. Učenici provode pokus i na temelju opažanja, prijašnjih iskustava u izvođenju pokusa i prethodno stečenih znanja, uz vodstvo nastavnika, istražuju problem i dolaze do novih spoznaja i rješenja problema. Na ovaj način učenici sami dolaze do otkrića, odnosno novih znanja, čime se ostvaruju novi obrazovni ishodi koji će koristiti tijekom učenja kemije i stjecanja novih obrazovnih postignuća.

### 2.3.1.2. Potrebni materijali i metode za izradu nastavnog sata

**Pokus:** Jedna manje-više ili previše?

**Pribor:** pipeta 10,00 mL, propipeta, bireta 25,00 mL, Erlenmeyerova tikvica 100 mL, čaša 100 mL, stakleni lijevak, stativ, klema, mufa

**Kemikalije:** otopina fenolftaleina, natrijeva lužina,  $c(\text{NaOH}) = 0,1000 \text{ mol dm}^{-3}$ , klorovodična kiselina,  $c(\text{HCl}) = \text{_____ mol dm}^{-3}$

**Ključna opažanja tijekom pokusa:** Dodatkom fenolftaleina u kiselinu ne dolazi do pojave boje. Nakon nekoliko mililitara dodane lužine, boja otopine se na mjestu gdje je pala kap lužine promijeni u purpurnu, a nastalo obojenje nestane nakon što se promiješa sadržaj tikvice. Daljnjim dodavanjem lužine, purpurna boja sve sporije nestaje miješanjem sadržaja tikvice, sve dok se, nakon dodane određene količine lužine, otopina u potpunosti i trajno ne oboji purpurno.

**Glavni nastavni cilj:** usvajanje temeljnih ideja volumetrijske analize

**Razred:** 3. razred srednje škole, gimnazija

**Oblik rada:** grupni

**Nastavna cjelina:** Kiselinsko-bazne reakcije

**Nastavna tema:** Titracija jake kiseline jakom bazom

**Prethodno potrebne vještine, znanja i sposobnosti:**

- rukovati kemijskim posuđem
- opisati sustav na atomsko-molekulskoj razini
- razlikovati Brønsted-Lowryeve kiseline i baze
- objasniti pojmove mono-, di- i triprotonska kiselina
- razlikovati jake i slabe kiseline
- razlikovati jake i slabe baze
- objasniti pojam dinamička ravnoteža (kemijska ravnoteža)
- objasniti podrijetlo boje tvari
- objasniti što je kiselinsko-bazni indikator
- objasniti pojmove mol i množinska koncentracija
- objasniti pojam pH-vrijednost
- primijeniti osnove kemijskog računa
- predvidjeti utjecaj promjene koncentracije tvari na stanje ravnoteže smjese

**Procjena opasnosti i rizika:**

Potreban je oprez prilikom rukovanja s klorovodičnom kiselinom i natrijevom lužinom.

**Povezane nastavne jedinice (pokusi):**

- soli (metode dobivanja soli)
- puferi

**Titracija u svakodnevnom životu:** Sam postupak titriranja nema značajnije izravne primjene u svakodnevnom životu prosječnog čovjeka, ali mu je na neizravan način izrazito bitan jer je u svakodnevnoj primjeni u svim vrstama industrije (prehrambena, farmaceutska, kemijska...). Međutim, u nastavnom smislu ovladavanje temeljnim principima volumetrijske analize predstavlja dobru vježbu u primjeni znanstvene metode i znanstvenog načina razmišljanja. Osim toga, predstavlja i bitnu vježbu u poimanju značenja i vrijednosti rezultata do kojih dolazimo preciznim mjerenjima.

### *2.3.1.3. Tijek nastavnog sata*

Učenici su podijeljeni u skupine. Svaka skupina ima jedan pribor za izvođenje pokusa, a svaki učenik svoj radni list. Na početku nastavnog sata učenici moraju utvrditi da imaju sav potreban pribor i kemikalije navedene u radnom listu. Na stolu nužno ne mora biti pripremljeno sve ono što je navedeno u radnom listu pa nastavnik na ovaj način može provjeriti jesu li učenici s

razumijevanjem pročitali upute. Nakon što su utvrdili imaju li potreban pribor i kemikalije, učenike je potrebno uvesti u problematiku metode. S obzirom na to da se učenici prvi puta susreću s titracijom, prije nego krenu u izvođenje pokusa, potrebno je da učenici sami, na temelju rasprave s nastavnikom dizajniraju pokus. Prvo je važno da učenici shvate što će uopće određivati. Na radnom listu u navedenim kemikalijama na mjestu množinske koncentracije klorovodične kiseline stoji prazan prostor koji će im poslužiti da upišu vrijednost. Dakle, imaju zadatak odrediti nepoznatu množinsku koncentraciju. Učenici bi najprije raspravom došli do odgovora kako uopće možemo odrediti množinsku koncentraciju. O čemu ona ovisi? Time uvodimo raspravu kojom učenici sami dizajniraju pokus, iako još uvijek ne poznaju metodu titracije. Sljedeće što ga zanima jest o čemu ovisi množinska koncentracija klorovodične kiseline. Učenici sada moraju znati da je to jaka kiselina koja u vodi ionizira potpuno te da će množina molekula klorovodične kiseline biti jednaka množini molekula oksonijevih iona. Nakon što dobije odgovore, učenicima može postaviti pitanje da navedu koje su kemijske vrste prisutne u navedenoj kiselini te da napišu jednadžbu kemijske reakcije ionizacije klorovodične kiseline u vodi. Zatim slijedi rasprava kako uopće možemo doći do nepoznate množinske koncentracije ako ne znamo množinu molekula klorovodične kiseline (oksonijevih iona). Možemo li dodati nešto čime bismo odredili nepoznatu množinu oksonijevih iona? Pomno postavljenim pitanjima nastavnik može doći do odgovora da u određeni volumen kiseline možemo dodati hidroksidne ione poznate množinske koncentracije koji će reagirati s oksonijevim ionima. Zatim može s učenicima raspraviti odakle možemo dobiti hidroksidne ione. Učenici se sada mogu prisjetiti neutralizacije te objasniti što je neutralizacija. Ovu raspravu prate ZADATAK 1 i ZADATAK 2 u kojima učenici bilježe odgovore. Učenicima se sada postavlja pitanje kako će odrediti nepoznatu množinsku koncentraciju klorovodične kiseline. Upravo to je cilj ZADATKA 3, u kojemu na temelju jednadžba kemijskih reakcija napisanih u ZADATKU 2 i prethodne rasprave, dođu do izraza za množinsku koncentraciju klorovodične kiseline. Nakon toga, nastavnik može pitati učenike kako će znati kada su dodali dovoljno lužine u kiselinu te doći do rasprave o kiselinsko-baznim indikatorima. Slijedi sastavljanje aparature. Nastavnik vodi raspravu s učenicima kako bi, koristeći posuđe koje im je pripremljeno na stolu, složili aparaturu. Učenici predlažu kako aparatura za titraciju izgleda, a zatim sami, uz pomoć nastavnika, slažu svoju aparaturu. U ZADATKU 4 crtaju skicu aparature. Učenici su sami dizajnirali pokus, a nastavnik uvodi pojam titracija te im objašnjava da su opisali metodu titracije. Prije nego krenu u izvođenje pokusa, nastavnik raspravlja s

učenicima na što sve moraju pripaziti prilikom izvođenja pokusa. Učenicima se dijeli uzorak klorovodične kiseline nepoznate množinske koncentracije i svaka skupina učenika titraciju provodi tri puta, a volumene utrošene natrijeve lužine upisuju u tablicu 1. Nakon toga, u ZADATKU 5, računaju množinsku koncentraciju klorovodične kiseline. Da bi odgovorili na PITANJE 1, učenici trebaju pogledati jednadžbu kemijske reakcije klorovodične kiseline i natrijeve lužine. U ovom trenutku nastavnih uvodi pojam ekvivalentna točka. U ZADATKU 6 učenici pišu koje su kemijske vrste prisutne u određenom trenutku titracije, na temelju čega mogu objasniti opažanja. Nakon toga nastavnik postavlja učenicima pitanje kako znamo kada prekinuti titriranje, na što učenici odgovaraju na temelju opažanja i riješenog ZADATKA 6. Uvodi se novi pojam, završna točka titracije i rješavaju PITANJE 2.

## 2.4. ZAKLJUČAK METODIČKOG DIJELA

Jedna od najvažnijih zadaća nastave kemije jest razviti interes učenika prema prirodnim znanostima i pokazati da su znanja iz područja prirodnih znanosti dio opće kulture. Nastavom kemije učenicima bi trebala olakšati razumijevanje svijeta oko sebe, razviti svijest o okolišu i steći odgovarajuća znanja i navike. Učenjem otkrivanjem učenici razvijaju vještinu eksperimentiranja, sposobnost opažanja, usmenog i pismenog izražavanja o opaženim promjenama, sposobnost razvijanja kritičkog promišljanja i zaključivanja te sposobnost predviđanja kemijskih promjena.<sup>38</sup> Navedene vještine i sposobnosti nisu im potrebne samo tijekom školovanja i u nastavi kemije, već su univerzalne i primjenjive kako u obrazovanju, tako i u svim životnim okolnostima. Ovaj diplomski rad prikazuje mogućnost uključivanja titracije u nastavu kemije, iako na žalost nije u praksi da se titracija izvodi u nastavi kemije. Hoće li predloženi nastavni sadržaj biti uporabljen na nastavi ovisi o nastavnicima i njihovoj procjeni mogućnosti njihovih učenika. Titracija kao metoda kvantitativne kemijske analize učenicima pruža širok spektar znanja, vještina i sposobnosti. Osim toga, metoda ima veliku primjenu u analitičkoj kemiji i kao takva trebala bi naći mjesto u nastavi kemije.

### **3. LITERATURNI IZVORI**

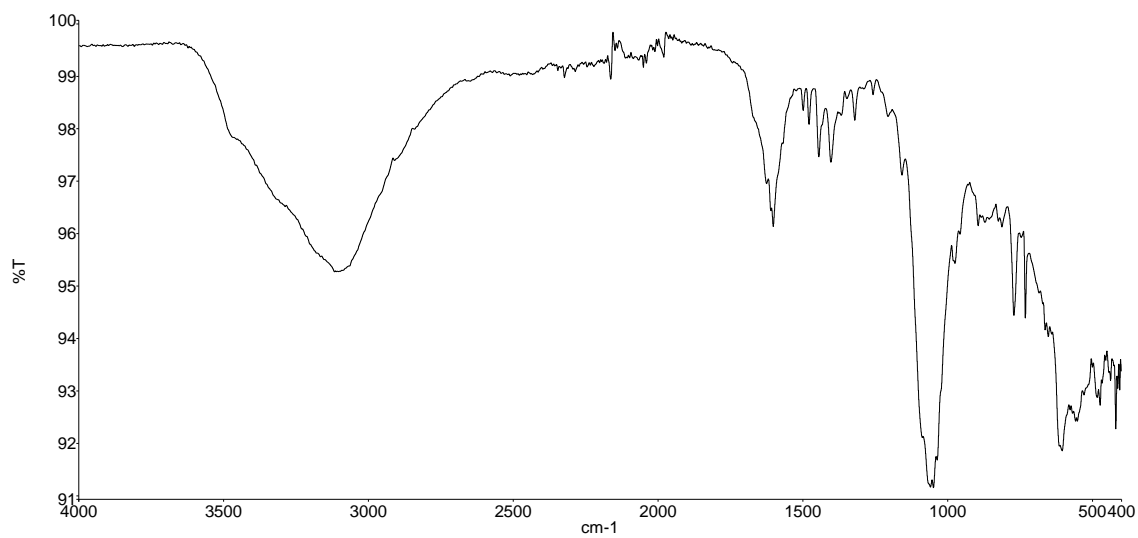
1. H. L. Seng, W. S. Wang, S. M. Kong, H. K. Alan Ong, Y. F. Win, R. N. Z. R. Raja Noor Zaliha, M. Chikira, W. K. Leong, M. Ahmad, A. S. B. Khoo, C. H. Ng, *BioMetals* **25** (2012) 1061–1081.
2. D. Vušak, B. Prugovečki, D. Milić, M. Marković, I. Petković, M. Kralj, D. Matković-Čalogović, *Cryst. Growth Des.* **17** (2017) 6049–6061.
3. S. A. Amolegbe, S. Adewuyi, C. A. Akinremi, J. F. Adediji, A. Lawal, A. O. Atayese, J. A. Obaleye, *Arabian J. Chem.* **8** (2015) 742–747.
4. J. D. Ranford, P. J. Sadler, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* (1993) 3393–3399.
5. S. Zhang, J. Zhou, *J. Coord. Chem.* **61** (2008) 2488–2498.
6. T. Sugimori, H. Masuda, N. Ohata, K. Koiwai, A. Odani, O. Yamauchi, *Inorg. Chem.* **36** (1997) 576–583.
7. M. J. Kalmutzki, C. S. Diercks, O. M. Yaghi, *Adv. Mater.* **30** (2018) 1–26.
8. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst.* **B72** (2016) 171–179.
9. J. R. Davis, *Copper and Copper Alloys*, ASM International, 2001, str. 3–6
10. P. De Bie, P. Muller, C. Wijmenga, L. W. J. Klomp, *J. Med. Genet.* **44** (2007) 673–688.
11. P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, M. Hagerman, *Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry*, Oxford University, 2010, str. 481–482.
12. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, 1991, str. 323–324.
13. D. Grdenić, *Molekule i kristali*, Školska knjiga, Zagreb, 2005, str. 353–355.
14. J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biokemija*, Školska knjiga, Zagreb, 2013, str. 27–28.
15. M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **295** (2002) 469–472.
16. I. A. Lázaro, R. S. Forgan, *Coord. Chem. Rev.* **380** (2019) 230–259.
17. R. B. Lin, Y. He, P. Li, H. Wang, W. Zhou, B. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **48** (2019) 1362–1389.
18. D. Vušak, K. Ležaić, J. Jurec, D. Žilić, B. Prugovečki, *Heliyon* **8** (2022) 1–12.
19. D. Vušak, K. Mišković Špoljarić, J. Jurec, D. Žilić, B. Prugovečki (neobjavljeni rezultati)



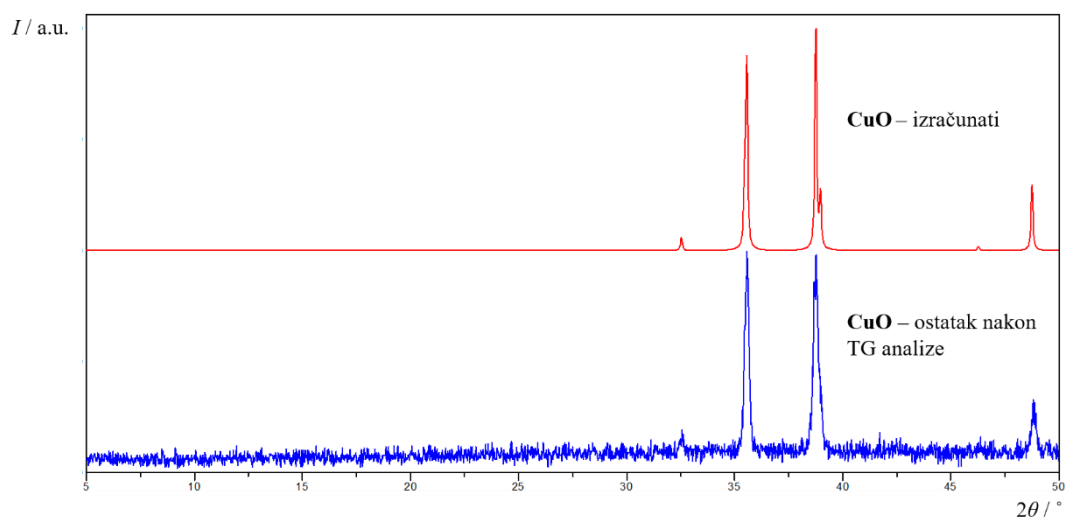
20. L. Biancalana, I. Abdalghani, F. Chiellini, S. Zacchini, G. Pampaloni, M. Crucianelli, F. Marchetti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **26** (2018) 3041–3057.
21. A. D. McNaught and A. Wilkinson, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.
22. S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.*, **41** (2012) 413–447.
23. L. Takacs, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 7649–7659.
24. J. L. Do, T. Friščić, *ACS central science*, **3** (2017) 13–19.
25. T. Friščić, C. Mottillo, H. M. Titi, *Angewandte Chemie*, **132** (2020) 1030–1041.
26. M. Cindrić, Z. Popović, B. Prugovečki, V. Vrdoljak, *Priprava i karakterizacija anorganskih spojeva*, Alfa d.d., Zagreb, 2002, str. 158.
27. V. Pecharsky i P. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*
28. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999, str. 567–572.
29. N. L. Alpert, W. E. Keiser, H. A. Szymanski, *IR: Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*, Springer Science & Business Media, 2012, str. 1–8.
30. K. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, 2005, str. 224–243.
31. M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis*, Kluwer Academic, New York, 2004, str. 1–54.
32. T. Degen, M. Sadki, E. Bron, W. König, G. Nénert, *Powder Diffr.* **29** (2014) S13–S18.
33. D. Vušak, *Strukturne transformacije u kompleksima kobalta, nikla i bakra s odabranim  $\alpha$ -aminokiselinama i njihovim derivatima*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2020.
34. L. Greenspan, *J. Res. Natl. Bur. Stand. A Phys Chem.* **81** (1977) 89–96.
35. D. A. Skoog, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999
36. M. S. Silberberg, *Chemistry; The Molecular Nature of Matter and Change With Advanced Topics*, McGraw Hill, New York, 2018
37. [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019\\_01\\_10\\_208.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_01_10_208.html) (datum pristupa 5. srpnja 2022.)
38. M. Sikirica, *Metodika nastave kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 2003.

39. L. Frkanec, R. Najman, Kemija 7: udžbenik za sedmi razred osnovne škole, Alfa, Zagreb, 2005
40. M. Petković, B. Tvrtković, Svijet tvari 2: udžbenik iz kemije za osmi razred osnovne škole, Profil, Zagreb, 2006
41. S. Lukić, I. Marić Zerdun, N. Trenčevska, M. Varga, S. Rupčić Petelinec, Kemija 7: udžbenik kemije u sedmom razredu osnovne škole, Školska knjiga, Zagreb, 2019
42. I. Halasz, D. Turčinović, Opća kemija 1: udžbenik kemije za 1. razred gimnazije, Školska knjiga, Zagreb, 2011
43. M. Herak, D. Nöthig Hus, F. Novosel, Opća kemija 2: udžbenik za 2. razred gimnazije, Školska knjiga, Zagreb, 2007
44. A. Petreski, D. Sović, B. Tkalčec, Kemijski elementi i njihovi spojevi: udžbenik za treći razred gimnazije, Školska knjiga, Zagreb, 2011
45. D. Bajić, M. Barić Tominac, A. Habuš, S. Liber, Kemija 3: udžbenik za treći razred gimnazije, Profil Klett, Zagreb, 2020

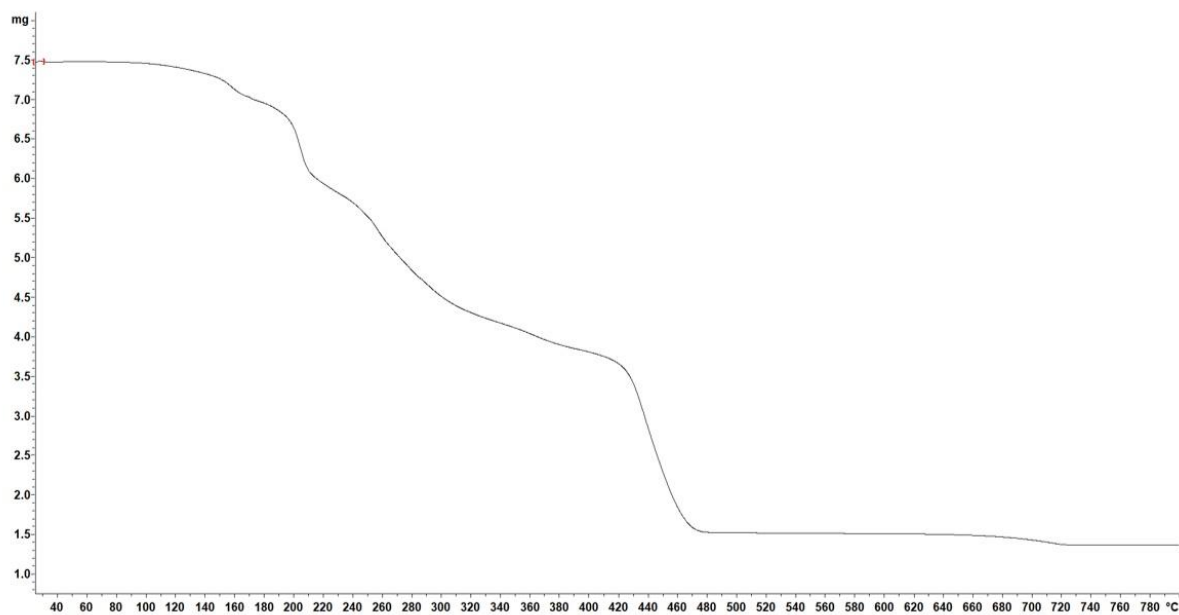
#### **4. DODATAK**



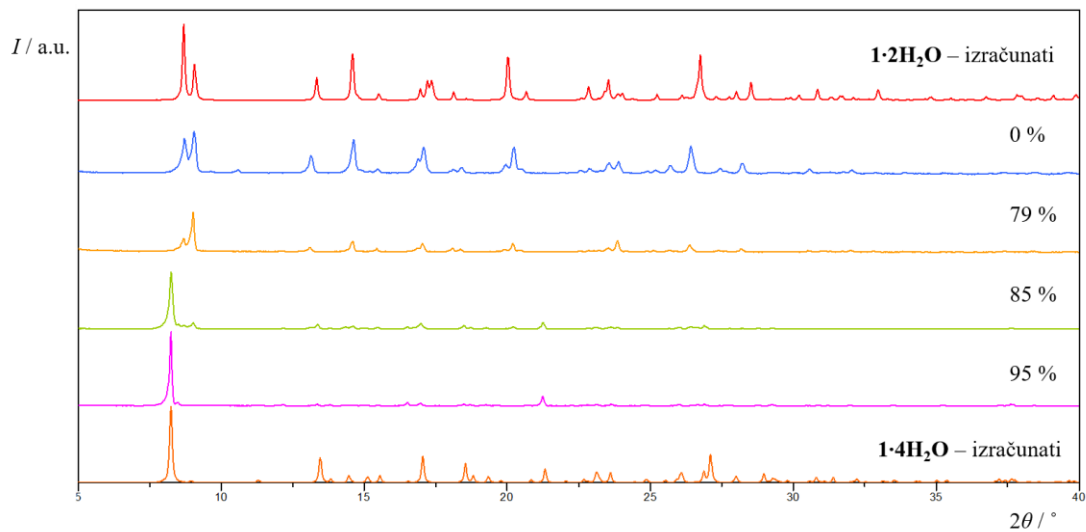
Slika D1. IR spektar mehanokemijski sintetiziranog spoja  $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (sinteza 4)



Slika D2. Difraktogram bakrova(II) oksida dobivenog termičkim raspadom mehanokemijski sintetiziranog spoja  $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (sinteza 6)



**Slika D3.** Termogravimetrijska krivulja raspada mehanokemijski sintetiziranog spoja  $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (sinteza **6**)



**Slika D4.** Usporedba difraktograma praha spoja  $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  iz sinteze **4** snimljenih nakon 60 dana pri sobnoj temperaturi i različitim relativnim vlažnostima zraka (0 %, 79 %, 85 % i 95 %) s izračunatim difraktogramima spojeva  $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i  $1 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

**POKUS JEDNA MANJE-VIŠE ILI PREVIŠE?**

**Pribor:** pipeta 10,00 mL, propipeta, bireta 25,00 mL, Erlenmeyerova tikvica 100 mL, čaša 100 mL, stakleni lijevak, stativ, klema, mufa

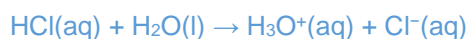
**Kemikalije:** otopina fenolftaleina, natrijeva lužina,  $c(\text{NaOH}) = 0,1000 \text{ mol dm}^{-3}$ , klorovodična kiselina,  $c(\text{HCl}) = \text{_____ mol dm}^{-3}$

**ZADATAK 1** Napiši kemijske nazive i kemijske formule svih kemijskih vrsta prisutnih u vodenim otopinama klorovodične kiseline i natrijeve lužine.

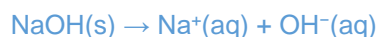
HCl: \_\_\_\_\_  
 $\text{H}_3\text{O}^+$ , oksonijevi ioni  $\text{Cl}^-$ , kloridni ioni,  $\text{H}_2\text{O}$ , molekule vode

NaOH: \_\_\_\_\_  
 $\text{Na}^+$ , natrijevi ioni,  $\text{OH}^-$ , hidroksidni ioni,  $\text{H}_2\text{O}$ , molekule vode

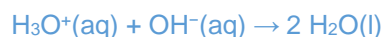
**ZADATAK 2.a)** Napiši jednadžbu kemijske reakcije ionizacije klorovodične kiseline u vodi.



**ZADATAK 2.b)** Opiši simboličkim jezikom elektrolitičku disocijaciju natrijevog hidroksida u vodi.



**ZADATAK 2.a)** Napiši jednadžbu kemijske reakcije klorovodične kiseline i natrijeve lužine.



**ZADATAK 3** S obzirom na jednadžbe kemijskih reakcija iz ZADATKA 2, napiši izraz prema kojem ćeš izračunati množinsku koncentraciju klorovodične kiseline na temelju množine izreagirane lužine.

$$n(\text{HCl}) = n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{OH}^-) = n(\text{NaOH})$$

$$n(\text{OH}^-) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$$

$$c(\text{HCl}) = n(\text{HCl}) / V_{\text{OT}}(\text{HCl}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) / V_{\text{OT}}(\text{HCl})$$

**ZADATAK 4** Nacrtaj skicu aparature za titraciju.



**KORAK 1** U Erlenmeyerovu tikvicu otpipetiraj 10,00 mL uzorka klorovodične kiseline te dodaj 2 kapi fenolftaleina. Biretu napuni natrijevom lužinom do oznake. Polako, kap po kap dodavaj natrijevu lužinu uz konstantno miješanje tikvice do prve trajne promjene boje otopine. **Zabilježi opažanja.** Na bireti očitaj volumen dodane lužine te podatak upiši u tablicu 1. Postupak ponovi tri puta.

---



---



---



---

Klorovodična kiselina i natrijeva lužina su bezbojne bistrte tekućine. Dodatkom fenolftaleina u kiselinu ne dolazi do promjene boje. Nakon nekoliko mililitara dodane lužine, boja otopine se promijeni u purpurnu pa nestane miješanjem tikvice. To se ponavlja sve dok u jednom trenutku nakon dodane određene količine lužine boja otopine u potpunosti trajno ne poprimi purpurnu boju.

Tablica 1. Volumen utrošene natrijeve lužine.

	V(NaOH) / mL
1.	9,95
2.	9,90
3.	10,05

**ZADATAK 5** Koristeći podatke u tablici 1 izračunaj množinsku koncentraciju klorovodične kiseline.

$$n(\text{OH}^-) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = 0,1000 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 9,97 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3$$

$$n(\text{OH}^-) = 9,97 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{OH}^-) = 9,97 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{HCl}) = 9,97 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$c(\text{HCl}) = n(\text{HCl}) / V_{\text{OT}}(\text{HCl}) = 9,97 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / 20 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 = 0,04985 \text{ mol dm}^{-3}$$

**PITANJE 1** Da bi došlo do neutralizacije klorovodične kiseline natrijevom lužinom, potrebno je dodati:

**A** ekvivalentnu količinu lužine

**B** suvišak lužine

**ZADATAK 6** Na temelju opažanja iz KORAKA 1 na predviđena mjesta napiši koje su kemijske vrste prisutne u TIKVICI te objasni zabilježena opažanja:

1. PRIJE TITRACIJE:

KEMIJSKE VRSTE: \_\_\_\_\_  
 $\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}$

Otopina je bezbojna zato jer je fenolftalein bezbojan u kiselom mediju, odnosno, u prisutnosti oksonijevih iona.

## 2. PRIJE TOČKE EKVIVALENCIJE:

KEMIJSKE VRSTE:



U blizini točke ekvivalencije, boja se mjestimično promijeni u purpurnu jer su gotovo svi oksonijevi ioni reagirali sa dodanim hidroksidnim, no miješanjem tikvice preostala količina oksonijevih iona reagira sa dodanim hidroksidnim ionima i dolazi do obezbojenja.

## 3. TOČKA EKVIVALENCIJE:

KEMIJSKE VRSTE:



U točki ekvivalencije otopina je bezbojna, jer fenolftalein mijenja boju u purpurnu pri pH-vrijednosti 8,3, odnosno, kada su prisutni hidroksidni ioni.

## 4. NAKON TOČKE EKVIVALENCIJE:

KEMIJSKE VRSTE:



Boja otopine se promijeni u purpurnu jer je prisutna mala količina hidroksidnih iona u suvišku.

**PITANJE 2** Koja je razlika između točke ekvivalencije i završne točke titracije?

Točka ekvivalencije je područje pH-vrijednosti u kojem je dodana ekvivalentna količina titranta, a završna točka titracije je područje pH-vrijednosti u kojem je dodan mali suvišak titranta i očituje se u promjeni boje indikatora.



## **5. ŽIVOTOPIS**

**Osobni podatci**

Ime i prezime: Elena Tančak

Datum rođenja: 30. prosinca 1993.

Mjesto rođenja: Zagreb

**Obrazovanje**

2000 – 2008 OŠ Bogumila Tonija, Samobor

2008 – 2012 Prirodoslovna škola Vladimira Preloga, Zagreb

2013 – 2022 Prediplomski i diplomski sveučilišni studij kemije PMF SuZ

**Sudjelovanja u popularizaciji znanosti**

2015 – 2016 Sudjelovanje u organizaciji i izvedbi Otvorenog dana Kemijskog odsjeka

**Priopćenja na znanstvenim skupovima**

Vušak, Darko; **Tančak, Elena**; Prugovečki, Biserka, *Solvatomorphism in copper(II) ternary coordination compounds with L-homoserine and 2,2'-bipyridine*, V. Simpozij supramolekulske kemije, Zagreb, 2022. (poster)