

Priprava i karakterizacija koordinacijskih spojeva bakra (II) s imidazolom ili 2-metilimidazolom i adipinskom kiselinom ; Poučavanje kemije - jučer, danas, sutra

Miodrag, Natalija

Master's thesis / Diplomski rad

2024

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:198772>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-26**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijски odsjek

Natalija Miodrag

**PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA
KOORDINACIJSKIH SPOJEVA BAKRA(II) S
IMIDAZOLOM ILI 2-METILIMIDAZOLOM I
ADIPINSKOM KISELINOM**

**POUČAVANJE KEMIJE – JUČER, DANAS,
SUTRA**

Diplomski rad

predložen Kemijском odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog zvanja magistra edukacije fizike i kemije

Zagreb, 2024.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Draginje Mrvoš-Sermek i neposrednim voditeljstvom mr. sc. Marine Tašner.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta pod nazivom *Sinteza i strukturna karakterizacija organskih i kompleksnih spojeva; struktura proteina*, Sveučilište u Zagrebu; voditelj prof. dr. sc. Dubravka Matković-Čalogović.

Zahvale

Od srca hvala mojoj mentorici, izv. prof. dr. sc. Draginji Mrvoš-Sermek, koja je uvijek bila puna razumijevanja i uvijek mi izlazila ususret. Hvala vam na vašem trudu, strpljenju, podršci i svakom korisnom savjetu koji su mi pomogli da završim ovaj diplomski rad.

Veliko hvala ide i mr. sc. Marini Tašner, koja je bila uz mene tijekom svih naših sinteza. Vaša pomoć, strpljenje i susretljivost učinili su ovaj proces ljepšim i ugodnijim.

Posebno hvala prof. dr. sc. Dubravki Matković-Čalogović za pomoć oko analize kristalića, na svim poslanim slikama, tablicama i za sve korisne informacije. Vaša stručnost i podrška bili su od neprocjenjive vrijednosti.

Najveće hvala ide mojoj obitelji. Hvala mojim roditeljima, koji su mi omogućili školovanje, bili moja stalna podrška i potpora te me nakon pauziranja od fakulteta, motivirali za nastavak. Vaša ljubav i vjera u mene vodili su me kroz sve izazove.

Hvala mom suprugu Emilu(Ivanu), koji je uvijek bio uz mene, vjerovao u mene i podržavao me kroz sve uspone i padove. Tvoja ljubav i podrška bili su mi najveća snaga.

Hvala mojoj sestri Anamariji, koja je dijelila sa mnom dio mojih studentskih dana, bila moja podrška i društvo. Tvoja prisutnost i razumijevanje učinili su moje studiranje puno ljepšim.

Ona koja zaslužuje posebnu zahvalu, to je moja kćerka Anastasia, koja je sa mnom provodila vrijeme u uredu dok sam učila i pripremala ovaj diplomski rad. Iako ima samo šest godina, pokazala je veliko razumijevanje i strpljenje. Njena beskrajna ljubav i dječji osmijeh davali su mi snagu i motivaciju da ustrajem i završim ovaj diplomski rad. Anastasia, hvala ti što si bila moj svjetionik u svim trenucima kada je bilo najteže.

Hvala i svima koji nisu posebno spomenuti, a vjerovali su u mene i znali da ću usprkos svemu uspjeti. Vaša podrška značila mi je više nego što riječi mogu izraziti.

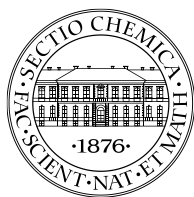
Uspjela sam!

Sadržaj

SAŽETAK	XI
ABSTRACT	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
§ 1. UVOD	15
§ 2. LITERATURNI PREGLED	16
2.1. Bakar i koordinacijski spojevi bakra	16
2.1.1. Svojstva, dobivanje i uporaba bakra.....	16
2.1.2. Koordinacijski spojevi bakra.....	17
2.1.3. Bakrov(II) nitrat trihidrat.....	19
2.2. N-donori: imidazol i derivati imidazola	19
2.2.1. Struktura i svojstva imidazola	19
2.2.2. Rasprostranjenost i primjena imidazola	21
2.2.3. 2-metilimidazol	21
2.2.4. Kemijske reakcije imidazola i derivati imidazola.....	22
2.3. O-donori: organske kiseline GRAS skupine.....	22
2.3.1. Adipinska kiselina.....	23
2.3.2. Pimelinska kiselina	24
2.3.3. Jantarna kiselina.....	24
2.4. Koordinacijski spojevi bakra(II), imidazola i nekih dikarboksinih kiselina	25
2.5. Otopinska sinteza	28
2.6. Metode karakterizacije	28
2.6.1. Rendgenska strukturna analiza.....	28
2.6.2. Infracrvena spektroskopija.....	31
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	33ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
3.1. Polazni materijali.....	Error! Bookmark not defined.33
3.2. Sintaza koordinacijskih spojeva bakra(II) s imidazolom i odabranom organskom kiselinom GRAS skupine	Error! Bookmark not defined.
3.2.1. Sintaza spoja $[Cu(Him)_2(adi)]$ (1).....	34 Error! Bookmark not defined.
3.2.2. Sintaza spoja $[Cu(Him)_2(Hadi)_2]$ (2) i spoja $[Cu_2(im)_2(adi)]$ (3).....	35
3.3. Sintaza koordinacijskih spojeva bakra(II) s derivatom imidazola i odabranom organskom kiselinom GRAS skupine	37
3.3.1. Pokušaj sinteze koordinacijskog spoja bakra(II) s 2-metilimidazolom i adipinskom kiselinom u stehimetrijskom omjeru 1:1:1	37

3.3.2. Pokušaj sinteze koordinacijskog spoja bakra(II) s 2-metilimidazolom i adipinskom kiselinom u stehiometrijskom omjeru 1:2:1	38
3.4. Metode karakterizacije	38
3.4.1. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (PXRD)	38
3.4.2. Spektroskopske metode.....	38
3.4.3. Difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu (SCXRD)	38
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA.....	40
4.1. Strukturna karakterizacija spoja 1, [Cu(Him)₂(adi)]	40
4.2. Strukturna karakterizacija spoja 2, [Cu(Him)₂(Hadi)₂] ..	Error! Bookmark not defined.
4.3. Strukturna karakterizacija spoja 3, [Cu₂(im)₂(adi)]	49
4.4. Karakterizacija produkta dobivenog sintezom 3.3.1.....	54
§ 5. ZAKLJUČAK.....	55
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA	56
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	57
§ 8. DODATAK	62
§ 9. METODIČKI DIO	69
9.1. Uvod	70
9.2. Nastava kemije u hrvatskim školama u razdoblju od 17. stoljeća do danas	70
9.2.1. Egzaktne znanosti u školama 17. i 18. stoljeća – početak visokoškolske nastave.....	70
9.2.2. Egzaktne znanosti u školama 19. stoljeća	71
9.2.3. Školstvo u Vojnoj krajini u prvoj polovici 19. stoljeća.....	72
9.2.4. Hrvatsko školstvo u drugoj polovici 19. stoljeća	73
9.2.5. Možda naši prvi nastavni planovi za kemiju u srednjoj školi – primjer za zagrebačku realnu gimnaziju.....	74
9.2.6. Padovi i usponi u poučavanju kemije od 1929. do danas	76
9.2.7. Poučavanje kemije danas	77
9.3. Povijesni razvoj odabranih pojmova, modela i teorija iz kemije u Hrvatskoj, koji su primjereni učenicima srednje škole	79
9.3.1. Povijesni pregled razvoja pojmova atom, građa atoma, model atoma, molekula i makromolekula u Hrvatskoj u 18. stoljeću.....	79
9.3.2. Povijesni pregled razvoja pojmova atom, građa atoma, model atoma i periodni sustav elemenata u Hrvatskoj u 19. i 20. stoljeću	83
9.3.3. Povijesni pregled razvoja Lewisove teorije kemijske veze, pojma iona, valencije, elektrolita i teorije elektrolitske disocijacije u Hrvatskoj u 20. stoljeću.....	88
9.3.4. Početci strukturne kemije i strereokemije u Hrvatskoj u 20. stoljeću	91
9.4. Potrebna predznanja učenika iz kemije i fizike za istraživanje povijesnog razvoja odabranog sadržaja, te odgojno-obrazovna očekivanja međupredmetnih tema	95
9.4.1. Uvodne napomene.....	95

9.4.2. <i>Potrebna predznanja učenika iz kemije</i>	95
9.4.3. <i>Potrebna predznanja učenika iz fizike</i>	96
9.4.4. <i>Očekivana postignuća učenika iz međupredmetnih tema</i>	97
9.5. Nastavne strategije, metode i postupci integriranja odabranog sadržaja u modernu nastavu kemije	98
9.5.1. <i>Nastavne strategije, metode i postupci</i>	98
9.5.2. <i>Integriranje odabranog sadržaja u modernu nastavu kemije metodama nastavne strategije učenja otkrivanjem</i>	99
9.5.3. <i>Integriranje odabranog sadržaja u modernu nastavu kemije metodama nastavne strategije poučavanja</i>	101
9.6. Zaključak	103
§ 10. LITERATURNI IZVORI	106
§ 11. ŽIVOTOPIS	110



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA KOORDINACIJSKIH SPOJEVA BAKRA(II) S IMIDAZOLOM ILI 2-METILIMIDAZOLOM I ADIPINSKOM KISELINOM; POUČAVANJE KEMIJE - JUČER, DANAS, SUTRA

Natalija Miodrag

Ovaj rad se sastoji od istraživačkog i metodičkog dijela. U sklopu istraživačkog dijela diplomskog rada istražena je mogućnost nastajanja koordinacijskih spojeva bakra(II) s imidazolom i odabranom organskom kiselinom i s derivatom imidazola i odabranom organskom kiselinom, koristeći različite omjere i koncentracije tvari. U tu svrhu proveden je niz otopinskih sintetskih reakcija. Dobiveni produkti analizirani su difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku i infracrvenom spektroskopijom. Za tri produkta za koje su dobiveni kvalitetni jedinični kristali, određena je kristalna i molekulska struktura metodom difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu, čime je utvrđeno da su nastali spojevi $[\text{Cu}(\text{Him})_2(\text{adi})]$, $[\text{Cu}(\text{Him})_2(\text{Hadi})_2]$ i $[\text{Cu}_2(\text{im})_2(\text{adi})]$.

U metodičkom dijelu diplomskog rada istražen je povijesni razvoj poučavanja kemije u hrvatskim školama od 17. stoljeća do danas. Pregled obuhvaća razvoj sadržaja i temeljnih kemijskih pojmova kroz dostupnu udžbeničku literaturu. U radu su predložene mogućnosti integriranja povijesnog razvoja odabranog pojma u suvremenu nastavnu praksu.

(110 + xii stranica, 49 slika, 25 tablica, 94 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

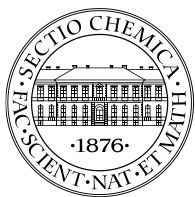
Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: bakar(II), imidazol, koordinacijski spojevi, organske dikiseline, otopinska sinteza, povijest pojmova iz kemije, povijest poučavanja kemije, rendgenska strukturna analiza

Mentor: izv. prof. dr. sc. Draginja Mrvoš-Sermek
Neposredni voditelj: mr. sc. Marina Tašner

Ocjenitelji: 1. izv. prof. dr. sc. Draginja Mrvoš-Sermek
2. izv. prof. dr. sc. Maja Planinić
3. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
Zamjene: izv. prof. dr. sc. Dalibor Paar; prof. dr. sc. Tajana Begović

Datum diplomskog ispita: 17. srpnja 2024.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF COORDINATION COMPOUNDS OF COPPER(II) WITH IMIDAZOLE OR 2-METHYLIMIDAZOLE AND ADIPIC ACID ; TEACHING CHEMISTRY - YESTERDAY, TODAY, TOMORROW

Natalija Miodrag

This diploma thesis consists of two parts: the research part and the methodological part. Within the research part of the thesis, the possibility of forming coordination compounds of copper(II) with imidazole and a selected organic acid, and also with an imidazole derivative and a selected organic acid, using different ratios and concentrations of substances was investigated. For this purpose, a number of in solution synthetic reactions were tested. The obtained products were analyzed by X-ray diffraction on polycrystalline samples and infrared spectroscopy. For three products that yielded high-quality single crystals, the crystal and molecular structure was determined using the single crystal X-ray diffraction method, establishing that the formed compounds were $[\text{Cu}(\text{Him})_2(\text{adi})]$, $[\text{Cu}(\text{Him})_2(\text{Hadi})_2]$ and $[\text{Cu}_2(\text{im})_2(\text{adi})]$.

In the methodological part of the thesis, the historical development of teaching chemistry in Croatian schools from the 17th century to the present day was explored. The review covers the development of content and basic chemical concepts through the available textbook literature. In the thesis, the possibilities of integrating the historical development of the chosen concept into contemporary teaching practice are proposed.

(110 + xii pages, 49 figures, 25 tables, 94 references, original in: croatian)

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

Keywords: coordination compounds, copper(II), history of chemical concepts, history of teaching chemistry, imidazole, organic diacids, solution synthesis, X-ray structural analysis

Mentor: Dr. Draginja Mrvoš-Sermek, Associate Professor

Assistant mentor: Mr. sc. Marina Tašner

Reviewers: 1. Dr. Draginja Mrvoš-Sermek, Associate Professor

2. Dr. Maja Planinić, Associate Professor

3. Dr. Iva Juranović Cindrić, Professor

Substitute: Dr. Dalibor Paar, Associate Professor; Dr. Tajana Begović, Professor

Date of exam: July 17, 2024

§1. UVOD

Koordinacijski spojevi imidazola i njegovih derivata s ionima esencijalnih metala od značaja su zbog povezanosti s biološkim sustavima koji sadrže aminokiselinu histidin u svojoj građi. U reakciji s ionom esencijalnog metala, molekula imidazola djeluje kao *N*-donor, što znači da donira elektronski par s dušikovog atoma i stvara koordinacijski spoj. Isti spojevi imaju potencijalnu primjenu u medicinskoj kemiji kao djelotvorna sredstva u liječenju bakterijskih, gljivičnih i tumorskih bolesti, te su korisni kao modeli za istraživanje aktivnih mjesta u metaloproteinima. Derivati imidazola se u industriji primjenjuju kao inhibitori korozije bakra i željeza. Biološka uloga koordinacijskih spojeva koji sadrže imidazol može se povezati s dva atoma dušika u građi molekule imidazola, koji imaju različita svojstva: deprotonirani atom dušika može koordinirati atom prijelaznog metala, dok protonirani atom dušika sudjeluje u vodikovoj vezi.

Koordinacijski spojevi bakra(II) s imidazolom ili derivatom imidazola i odabranom organskom kiselinom GRAS (engl. **Generally Recognized As Safe**) skupine predstavljaju još uvijek nedostavno istraženo područje.^{1,2,3}

Cilj ovog rada je istraživanje povoljnih uvjeta sinteze koordinacijskih spojeva bakra(II) s imidazolom ili derivatom imidazola i odabranom organskom kiselinom GRAS skupine s ciljem sinteze produkata u kojima svi *N*- i *O*- donori liganada sudjeluju u koordinacijskom okruženju iona metala i imaju ulogu poveznica u potencijalno poroznim sustavima metal-imidazol-organska kiselina i metal-derivat imidazola-organska kiselina. Provest će se otopinska sinteza u vodenom mediju dokapavanjem jednog reaktanta u preostalu reakcijsku smjesu, uz različite omjere reaktanata, volumene otapala i pri sobnoj temperaturi. Priređeni spojevi analizirat će se metodom IR (ATR) spektroskopije i biti će im načinjena strukturna karakterizacija rendgenskom strukturnom analizom polikristalnih uzoraka (PXRD) i/ili pogodnih jediničnih kristala (SCXRD).

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Bakar i koordinacijski spojevi bakra

2.1.1. Svojstva, dobivanje i uporaba bakra

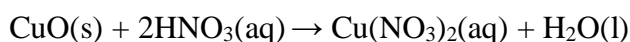
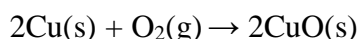
Bakar je element 11. skupine periodnog sustava elemenata. Elektronska konfiguracija osnovnog stanja atoma bakra je $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^1$. Redni broj elementa, uz neka druga fizička svojstva, prikazana su u tablici 1.

Tablica 1. Fizička svojstva atoma bakra⁴

kemijski element	Cu
atomski (redni) broj	29
relativna atomska masa	63,546
radijus atoma/nm	0,128
kristalna struktura	kubični sustav, prostorna grupa $Fm-3m$ (plošno centrirana kubična jedinična ćelija)
talište/ $^{\circ}\text{C}$	1084,62
vrelište/ $^{\circ}\text{C}$	2562
gustoća/ g cm^{-3}	8,92

Bakar je metal crvene boje, mekan, ali vrlo žilav i rastezljiv. Njegova svojstva su odlična električna i toplinska vodljivost te otpornost prema koroziji. U prirodi se nalazi samorodan ali i u mineralima poput halkopirita (CuFeS_2), halkozina (Cu_2S), kovelina (CuS) i kuprita (Cu_2O) koji su sastavni dio bakrovih ruda. Redukcijom navedenih ruda industrijski se dobiva sirovi bakar.

Zagrijavanjem bakra na zraku nastaje bakrov(II) oksid, CuO . Bakrov(II) oksid je prah crne boje, reagira s kiselinama, pri čemu nastaju otopine bakrovih soli:



Bakrov(II) sulfat pentahidrat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ najznačajnija je sol bakra. Poznata je pod nazivom *modra galica*. U industriji elektroničkih uređaja bakar ima veliku primjenu zbog odlične

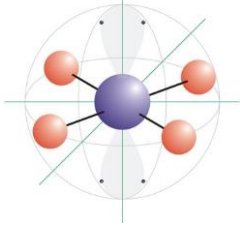
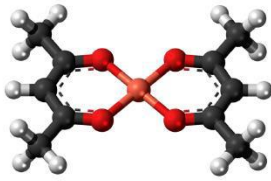
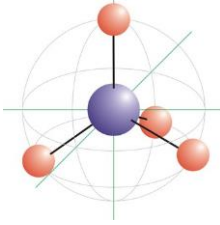
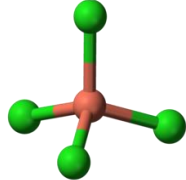
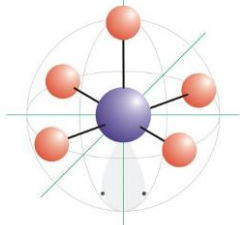
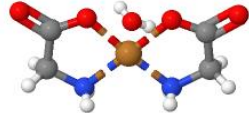
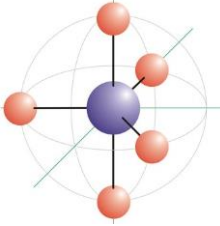
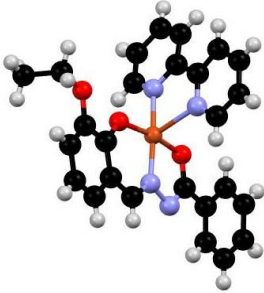
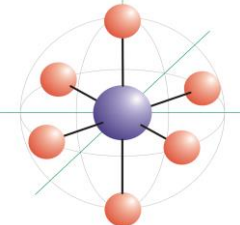
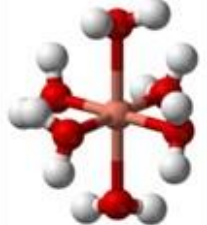
električne vodljivosti, a zbog iznimne toplinske vodljivosti koristi se u proizvodnji grijača i hladnjaka. Najpoznatija legure bakra su mjed i bronca.

Standardni redukcijski potencijal bakra pozitivniji je od vodika i zato on reagira samo s oksidirajućim kiselinama, tj. s kiselinama koje uz vodik sadrže i element koji bakar može reducirati.⁴

2.1.2. Koordinacijski spojevi bakra

Bakar tvori brojne koordinacijske spojeve. U spojevima najčešće dolazi u oksidacijskom stanju +2. Koordinacijski spojevi bakra(II) su najstabilniji spojevi ovog elementa. U koordinacijskim spojevima bakar(II) može imati koordinacijske brojeve 4, 5 i 6 (tablica 2). Koordinacijski spojevi bakra(II) u kojima je koordinacijski broj bakra(II) 4 imaju kvadratno-planarnu ili tetraedarsku geometriju, a oni u kojima je koordinacijski broj bakra(II) 5 imaju kvadratno-piramidalnu ili trigonsko-bipiramidalnu geometriju.^{4,5,6} Cu(II) ioni preferiraju koordinacijski broj 6. U takvim spojevima često se javlja Jahn-Tellerov efekt, koji uzrokuje distorziju oktaedarske geometrije, što rezultira skraćanjem ili produljenjem aksijalnih veza i nepravilnom oktaedarskom geometrijom.⁷ Koordinacijski spojevi bakra(II) su uglavnom obojeni plavo ili zeleno. Bakar(II) stvara mnoge binarne koordinacijske spojeve s halidima ili solima oksokiselina kao što je $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Cu(II) ioni i njihovi kompleksi pokazuju izvanredna katalitička svojstva. Cu(II) ion prisutan je u gotovo svim tkivima tijela te ima ključnu ulogu u proizvodnji hemoglobina, mijelina, kolagena i melanina.^{4,5,6} Cu(II) ion je jaka Lewisova kiselina i zato stvara jake veze s dušikovim donorskim ligandima (polidentatni alifatski aaminski ligandi i heterociklički dušikovi donorski ligandi) i kisikovim donorskim ligandima (fenol, alkohol, organske kiseline, organske dikiseline).

Tablica 2. Primjeri struktura koordinacijskih spojeva bakra(II) u kojima su koordinacijski brojevi bakra(II) 4, 5 i 6^{4,8,9}

KOORDINACIJSKI BROJ	GEOMETRIJA	SLIKOVITI PRIKAZ	KOORDINACIJSKI SPOJ
4	KVADRATNO-PLANARNA		 bis(pentan-2,4-dionato)bakar(II)
	TETRAEDARSKA		 tetraklorokuprat(II) ion $[\text{CuCl}_4]^{2-}$
5	KVADRATNO-PIRAMIDALNA		 bis(glicinato)bakar(II) monohidrat
	TRIGONSKO-BIPIRAMIDALNA		 $[\text{CuL}(2,2'\text{-byp})]$
6	NEPRAVILNA OKTAEDARSKA		 heksaakvabakrov(II) ion $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Postoje i koordinacijski spojevi u kojima je oksidacijsko stanje atoma bakra +1, +3 i +4. Koordinacijski spojevi bakra(I) su manje poznati od koordinacijskih spojeva bakra(II). Koordinacijski spojevi u kojima je oksidacijsko stanje atoma bakra +3 i +4 su vrlo rijetki.^{4,9}

2.1.3. Bakrov(II) nitrat trihidrat

Bakrov(II) nitrat trihidrat, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, je koordinacijski spoj u kojem je bakar(II) koordiniran s dva nitratna iona. Nitratni ioni su didentatni ligandi, vežu se s dva atoma kisika na bakar(II), rezultirajući kvadratno-planarnom geometrijom. Kristalići su tamnoplave boje (slika 1) i dobro su topljivi u vodi, alkoholu i umjereno koncentriranoj dušičnoj kiselini.



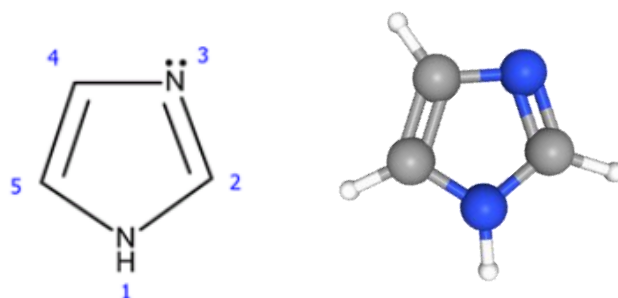
Slika 1. Plavi kristalići bakrova(II) nitrata trihidrata¹⁰

Bakrov(II) nitrat trihidrat dobivamo reakcijom elementarnog bakra, bakrovog oksida ili bakrovog karbonata i dušične kiseline.^{11,12}

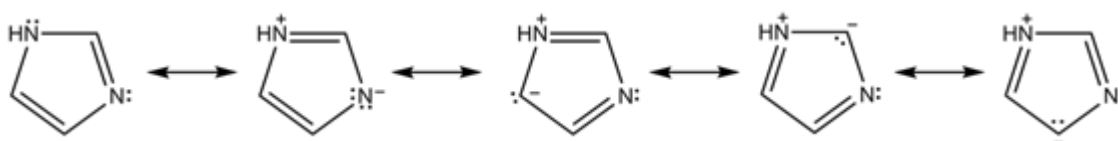
2.2. N-donori: imidazol i derivati imidazola

2.2.1. Struktura i svojstva imidazola

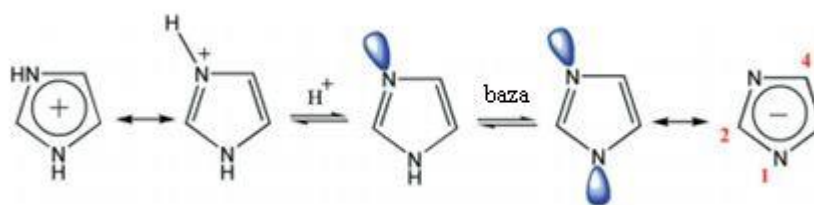
Imidazol (1,3-diaza-2,4-ciklopentadien, $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$) pripada skupini spojeva pod nazivom *azoli*, peteročlanih aromatskih heterocikličkih spojeva koji sadrže dušik. U svojoj cikličkoj strukturi molekula imidazola sadrži tri ugljikova atoma, te dva dušikova atoma (pirolni dušik na položaju 1 i piridinski dušik na položaju 3) (slika 2).^{13,14} Obzirom da vodikov atom može biti vezan na dušikov atom na položaju 1 i na dušikov atom na položaju 3, tautomeri imidazola su 1H-imidazol i 3H-imidazol.

Slika 2. Strukturna formula i prostorni model molekule imidazola¹⁵

Imidazol je aromatski spoj zbog prisutnosti planarnog prstena koji sadrži 6 π elektrona (par elektrona iz protoniranog atoma dušika i po jedan iz svakog od preostala četiri atoma prstena). Molekula imidazola može se prikazati odgovarajućim rezonantnim strukturama (slika 3).¹⁶

Slika 3. Rezonantne strukture molekule imidazola¹⁷

Imidazol je amfoteran spoj, može djelovati kao kiselina i kao baza (slika 4). Ako djeluje kao kiselina ima pK_a vrijednost 14 i to ga čini slabijom kiselinom od karboksilnih kiselina, fenola i imida, ali jačom od alkohola. Deprotonacijom imidazola nastaje imidazolni anion. Ako djeluje kao baza pK_a vrijednost konjugirane kiseline je u rasponu od 7 do 7,7 i to ga čini šest puta bazičnijim od piridina. Protonacijom imidazola nastaje imidazolni kation. Zbog svoje amfoternosti, imidazol ima važnu funkciju u aktivnim mjestima enzima.^{13,14}

Slika 4. Shema protoniranja i deprotoniranja molekule imidazola pri različitim uvjetima¹⁴

Imidazol je planarna i vrlo polarna molekula s vrijednosti dipolnog momenta 3,67 D. Zbog toga je dobro topljiv u vodi i polarnim organskim otapalima kao što su metanol, etanol itd.¹⁶

2.2.2. Rasprostranjenost i primjena imidazola

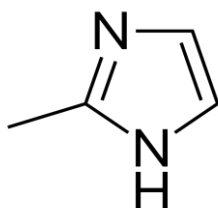
Imidazol je široko rasprostranjen u prirodi. Sastojak je mnogih važnih bioloških molekula kao što su histidin, histamin, biotin, alkaloidi i purini. Ima važnu ulogu u medicinskoj kemiji. Neki od njegovih derivata pokazuju značajnu biološku aktivnost kao antibakterijska, antikancerogena, analgetička i terapijska sredstva.^{16,18} Uočeno je da imidazol ima visoku inhibitorsku aktivnost protiv HIV-a¹⁹, te da je prisutan u antitumorskom lijeku merkaptopurinu protiv leukemije.²⁰

Također ima široku primjenu u industriji. Koristi se kao inhibitor korozije bakra i željeza, za elektroforezu na SDS-PAGE gelovima pri detekciji proteina te za pročišćavanje proteina obilježenih histidinom u imobiliziranoj metal afinitetnoj kromatografiji. Imidazol se također može naći u tradicionalnim bojama, u fluorescentnim sredstvima za izbjeljivanje, poluvodičkim materijalima i elektroničkim elementima.¹⁸

2.2.3. 2-metilimidazol

2-metilimidazol (slika 5) je bijela ili bezbojna krutina molekulske formule $C_4H_6N_2$ i molarne mase $82,10 \text{ g mol}^{-1}$. Dobro je topljiv u vodi i polarnim organskim otapalima. 2-metilimidazol koristi se u sintezi nekoliko nitroimidazolnih antibiotika koji se koriste u borbi protiv anaerobnih bakterijskih i parazitskih infekcija.

Sintetizira se iz glioksala, amonijaka i acetaldehida Debus-Radziszewski reakcijom. 2-metilimidazol je sterički ometeni imidazol koji se koristi za simulaciju koordinacije histidina s hem kompleksima.²¹



Slika 5. Strukturna formula molekule 2-metilimidazola²¹

2.2.4. Kemijske reakcije imidazola i derivati imidazola

Kemijska reakcija kelacije imidazola s metalnim kationom odvija se putem dušikovog atoma imidazolnog prstena, s kojeg imidazolni prsten donira elektronski par metalnom kationu i to ga čini *N*-donorom. Molekula imidazola djeluje kao ligand, vežući se za metalni kation i rezultirajući nastankom koordinacijskog spoja.¹⁴

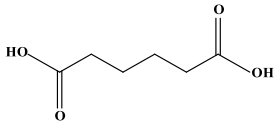
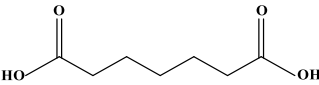
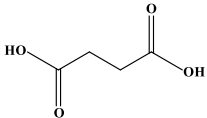
Imidazolni prsten se može supstituirati na svakom atomu u prstenu. Nukleofilna supstitucija na ugljikovim atomima imidazolnog prstena je ograničena na zamjenu halogenima ili sulfoskupinama. Kada je riječ o elektrofilnoj supstituciji na ugljikovim atomima imidazolnog prstena, primarno dolazi do halogenacije i sulfonacije. Elektrofilna adicija teži protoniranju imidazolnog prstena, dovodeći do stvaranja imidazolijskih soli, koje su slabo reaktivne.²² Imidazolijske soli (npr. imidazolij klorid) nastaju iz protonacije ili supstitucije na dušikovu atomu imidazolnog prstena. Imidazolati (npr. natrij-imidazolat) su soli imidazola koje nastaju iz deprotonacije na dušikovu atomu imidazolnog prstena.²³ Halogeniranje se može odvijati na sva tri ugljikova atoma imidazolnog prstena, predstavljajući jednu od najopćenitijih elektrofilnih reakcija. U uvjetima gdje je dušikov atom na položaju 3 zaštićen, imidazolni karbanion može nastati u reakciji s jakim bazom. Imidazolni karbanion može reagirati s aldehydima, ketonima, esterima i organskim nitrilima unoseći raznolikost funkcionalnih skupina.

Različiti derivati imidazola mogu nastati kemijskim reakcijama na imidazolnom prstenu. Atome vodika mogu zamijeniti različite alkilne, arilne ili druge organske skupine. Supstitucija se može odvijati na jednom ili više atoma u prstenu, rezultirajući mnoštvom derivata različitih svojstava.²⁴

2.3. *O*-donori: organske kiseline GRAS skupine

Organske kiseline svrstane u GRAS (engl. **G**enerally **R**ecognized **A**s **S**afe) skupinu su dikarboksilne kiseline (tablica 3).

Tablica 3. Odabrane organske kiseline GRAS skupine²⁵

KISELINA	STRUKTURNA FORMULA
Adipinska (heksanska dikiselina)	
Pimelinska (heptanska dikiselina)	
Jantarna (butanska dikiselina)	

Dikarboksilne kiseline su alifatske i aromatske kiseline koje sadrže dvije karboksilne ($-\text{COOH}$) skupine. Čvrste su tvari na sobnoj temperaturi i imaju viša tališta od monokarboksilnih kiselina istog broja ugljikovih atoma, zbog jačih međumolekulskih veza. Dikarboksilne kiseline u vodenim otopinama ioniziraju u dva stupnja. Svaka karboksilna skupina može neovisno ionizirati. Prva ima niži pK_a , što znači da lakše ionizira. Dikarboksilne kiseline su stabilne u prisutnosti oksidansa, osim oksalne kiseline koja djeluje kao redukcijsko sredstvo. Toplinska stabilnost ovisi o položaju karboksilnih skupina.^{26,27}

2.3.1. Adipinska kiselina

Adipinska kiselina je dikarboksilna kiselina molekulske formule $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$. Bijeli kristalići adipinske kiseline (slika 6) slabo su topljivi u vodi, a dobro u alkoholu i acetonu.^{28,29}

Slika 6. Kristalići adipinske kiseline³⁰

Uglavnom se proizvodi iz cikloheksana dobivenog hidrogeniranjem benzena kroz dva procesa uzastopne oksidacije, oksidacijom cikloheksanola ili cikloheksanona.

Adipinska kiselina se primjenjuje u industriji umjetnih smola i polimernih materijala, a u prehrambenoj industriji može zamijeniti vinsku kiselinu. Poznata je kao aditiv za hranu pod E brojem E355. Koristi se kao regulator kiselosti. Adipinska se kiselina prirodno nalazi u šećernoj repi.²⁸

2.3.2. Pimelinska kiselina

Pimelinska kiselina je dikarboksilna kiselina molekulske formule $C_7H_{12}O_4$. Bijeli prah pimelinske kiseline (slika 7) dobro je topljiv u vodi.^{31,32}



Slika 7. Bijeli prah pimelinske kiseline³³

Derivati pimelinske kiseline su uključeni u biosintezu aminokiseline lizin i vitamina biotin. Za proizvodnju pimelinske kiseline, kao i za druge jednostavne dikarboksilne kiseline, razvijene su mnoge metode. Jedna od njih je sinteza pimelinske kiseline iz cikloheksanona i salicilne kiseline.³¹

2.3.3. Jantarna kiselina

Jantarna kiselina je dikarboksilna kiselina molekulske formule $C_4H_6O_4$ i simetrične molekulske građe. Bezbojni ili bijeli kristalići jantarne kiseline (slika 8) dobro su topljivi u vodi, a slabo u etanolu, eteru, acetonu i glicerolu.^{34,35}



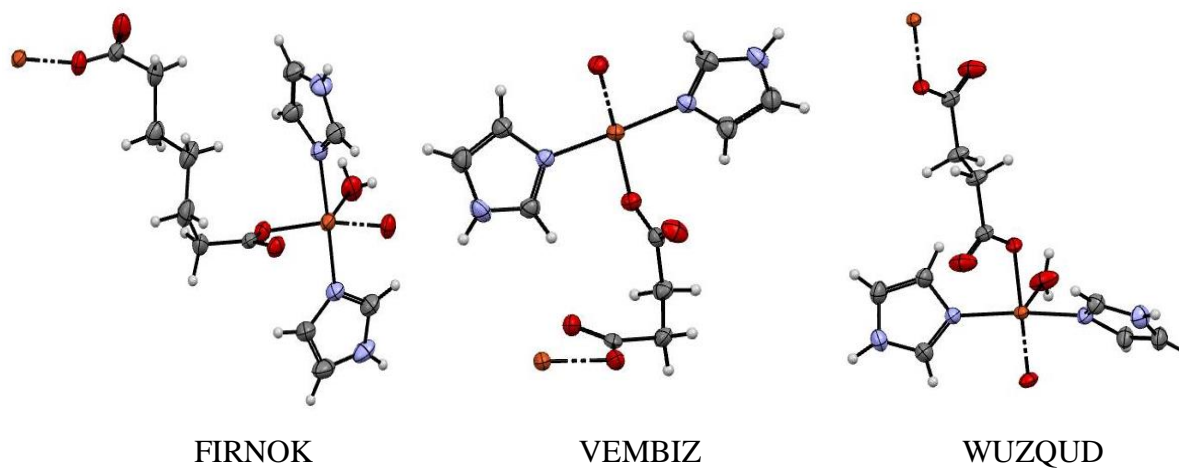
Slika 8. Kristalići jantarne kiseline³⁶

Jantarna kiselina je međuprodukt u Krebsovom i glioksilatnom ciklusu. Proizvodi se katalitičkim hidrogeniranjem maleinske ili fumarne kiseline.³⁴

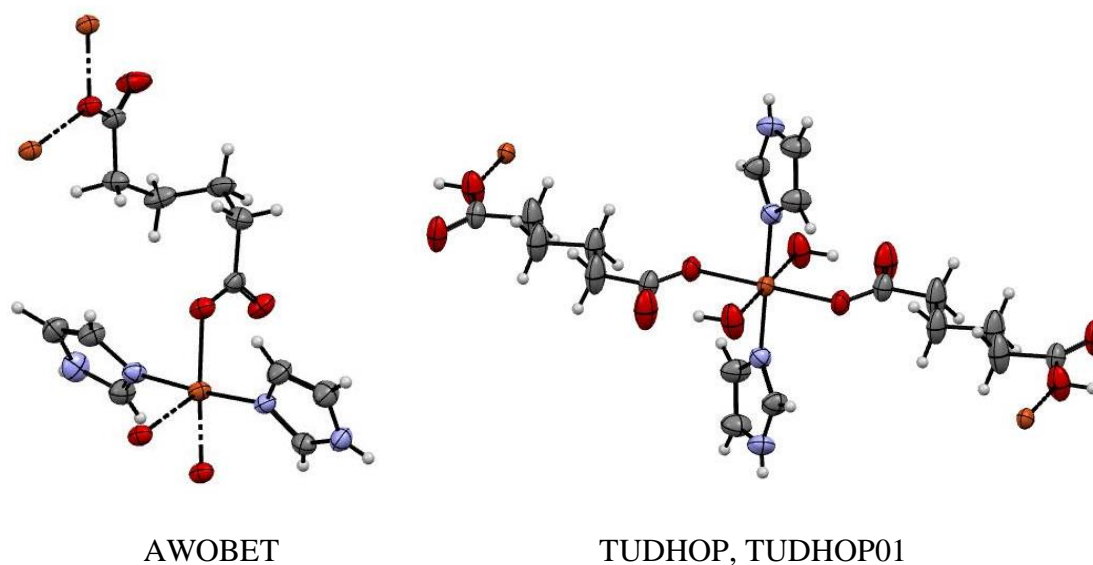
Jantarna kiselina ima raznoliku primjenu. U prehrambenoj industriji primjenu je našla kao aditiv za hranu pod brojem E363. Koristi se kao regulator kiselosti i pojačivač okusa. Također, ima široku primjenu u kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji. U industriji je našla primjenu kao jedan od materijala inženjerske plastike, herbicid, fungicid, itd. Jantarna se kiselina prirodno nalazi u brokuli, rabarbari, šećernoj repi, šparogama, kiselom kupusu, siru i u gotovo svim biljnim i životinjskim tkivima.^{37,38}

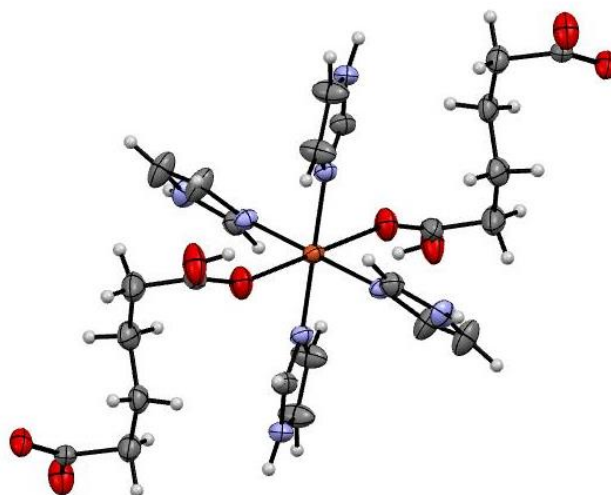
2.4. Koordinacijski spojevi bakra(II), imidazola i nekih dikarboksilnih kiselina

Pregledom spojeva čije strukture sadrži baza podataka CSD (*Cambridge Structural Database*) pronađen je svega jedan koordinacijski spoj Cu(II) iona s imidazolom i pimelinskom kiselinom (CSD kôd FIRNOK³⁹), odnosno dva s jantarnom kiselinom (CSD kodovi VEMBIZ⁴⁰, WUZQUD⁴¹) (slika 9). Najzastupljeniji su spojevi u kojima je *O*-donor adipinska kiselina (CSD kodovi TUDHOP⁴², TUDHOP01⁴³, AWOBET⁴³ i COQWAH⁴⁴) (slika 10).



Slika 9. Prikaz polimernih struktura koordinacijskih spojeva Cu(II) s imidazolom i pimelinskom kiselinom (CSD kôd FIRNOK³⁹), odnosno jantarnom kiselinom (CSD kodovi VEMBIZ⁴⁰ i WUZQUD⁴¹).

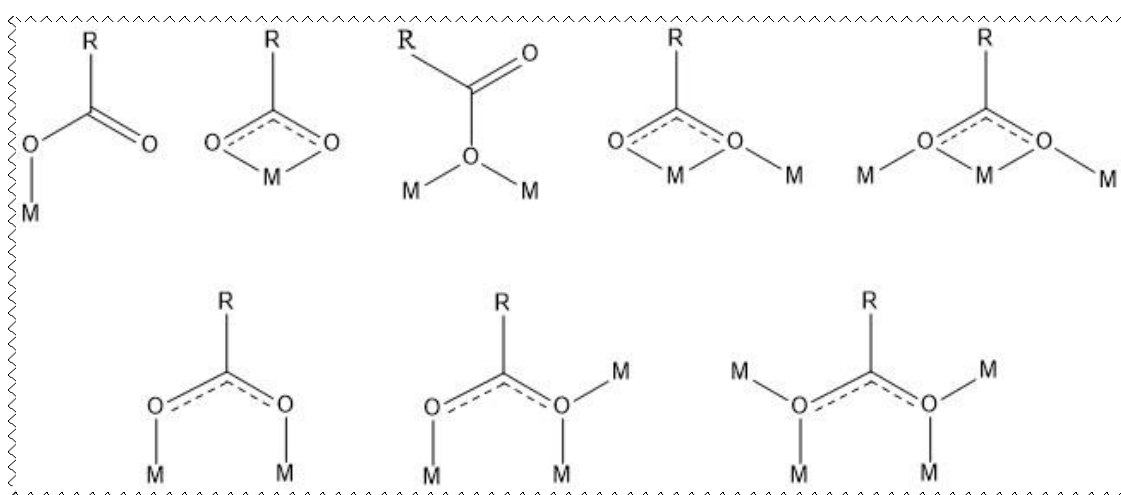




COQWAH

Slika 10. Prikaz polimernih struktura koordinacijskih spojeva Cu(II) s imidazolom i adipinskom kiselinom (CSD kodovi AWOBET⁴³, TUDHOP⁴² i TUDHOP01⁴³) i diskretne koordinacijske jedinice (CSD kôd COQWAH⁴⁴).

Bilo bi vrijedno istražiti nove sintetske postupke i neopisane, a potencijalno moguće i poželjne porozne sustave koje bi mogli graditi koordinacijski spojevi Cu(II) iona s imidazolom ili derivatom imidazola ako je *O*-donor dikarboksilna kiselina. Na slici (11) prikazani su mogući načini koordinacije karboksilatnog iona na metalne centre.



Slika 11. Karboksilatni ion može koordinirati metalne ione kao monodentatni, didentatni (kelatirajući) i premošćujući (više različitih načina) ligand.

2.5. Otopinska sinteza

Otopinska sinteza je najstarija metoda sinteze koordinacijskih spojeva. Ova metoda sinteze uključuje odabir pogodnog otapala, u kojemu su svi reaktanti dobro topljivi. Čimbenici koji utječu na topljivost su: koncentracija, temperatura, stehiometrijski omjer i vrsta reaktanata.

Nakon odabira pogodnog otapala, potrebno je otopiti sve reaktante u najmanjem potrebnom volumenu tog otapala. Miješanje otopine pospješuje otapanje tvari. Da bi nastao produkt, otopina mora biti prezasićena. Prezasićenje je moguće postići na više načina: isparavanjem otapala, zagrijavanjem ili hlađenjem otopine, dodatkom otapala u kojemu je produkt manje topljiv.

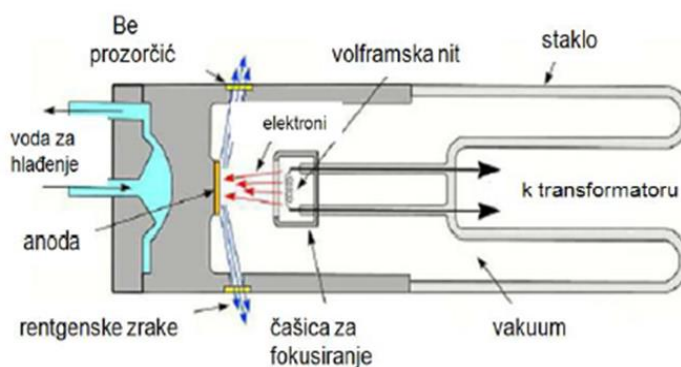
Najjednostavniji i najčešće korišten način za dobivanje produkta je isparavanje otapala.^{45,46}

2.6. Metode karakterizacije

2.6.1. Rendgenska strukturna analiza

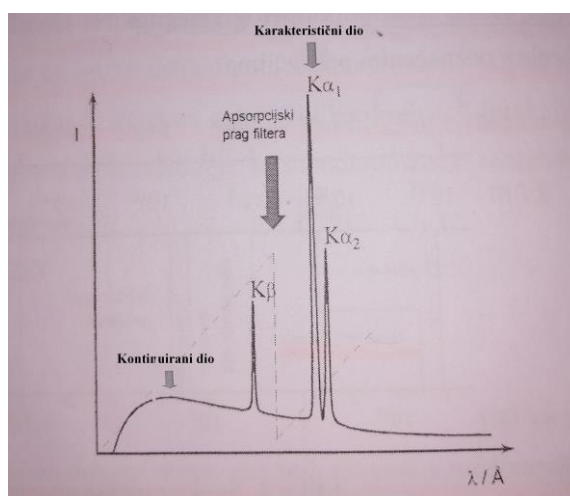
Rendgenska strukturna analiza je najvažnija i najmoćnija metoda za istraživanje svojstava (karakterizaciju) tvari u čvrstom stanju. Rendgensko zračenje je elektromagnetsko zračenje valnih duljina od 0,01–10 nm. Valna duljina rendgenskog zračenja usporediva je s veličinom atoma i zato je rendgensko zračenje pogodno za ispitivanje kristalne i molekulske strukture.

Izvori rendgenskog zračenja su rendgenske cijevi (klasične ili s rotirajućom anodom) i sinhrotoni. Primarni izvor rendgenskog zračenja u laboratoriju je klasična rendgenska cijev (slika 12). Rendgenska cijev je ili metal-staklena cijev ili metal-keramička cijev i u njoj je visoki vakuum. Katoda (električki grijana volframska nit) emitira elektrone koji se ubrzavaju velikom razlikom potencijala te sudarom s anodom (hlađena vodom) nastaje rendgensko zračenje koje iz rendgenske cijevi izlazi kroz berilijske prozorčiće.

Slika 12. Shematski prikaz rendgenske cijevi⁴⁷

Interakcijom rendgenskog zračenja s kristaliničnim uzorkom dolazi do difrakcije koju bilježi detektor. Difrakcija rendgenskog zračenja opisuje se Braggovim zakonom.

Rendgenski emisijski spektar sastoji se od nekoliko karakterističnih spektralnih linija i kontinuiranog dijela spektra (slika 13).

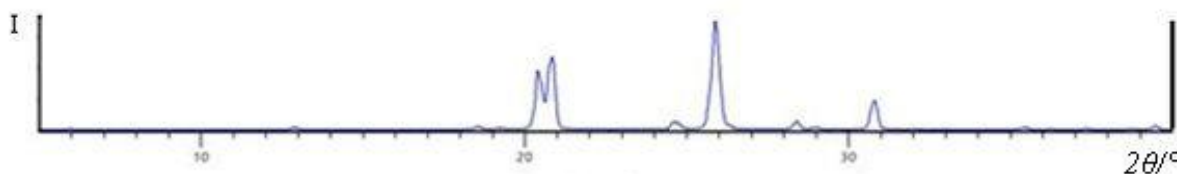
Slika 13. Shematski prikaz tipičnog rendgenskog emisijskog spektra⁴⁷

Kontinuirani dio spektra nastaje zbog razlike u energijama upadnih elektrona i zato što se većina elektrona ne zaustavi potpuno u sudaru s anodom. Karakterističan spektar ovisi o materijalu od kojeg je anoda načinjena. Njegovo emitiranje se može pojasniti činjenicom da ubrzani upadni elektroni u sudaru s anodom pobude dio elektrona u atomima anode u viša energijska stanja. Prelaskom elektrona iz viših energijskih stanja u niža, emitira se rendgensko zračenje. Iz spektra rendgenskih zraka uklanja se neželjeno zračenje (kontinuirani dio zračenja

i K_{β} komponenta), kako bi se dobila što jednostavnija difrakcijska slika. Za to se upotrebljavaju monokromatori.

Ovisno o vrsti uzorka koji se analizira, rendgensku strukturnu analizu možemo podijeliti na difrakciju rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (prahu) (engl. powder X-ray diffraction-PXRD) i difrakciju rendgenskih zraka na jediničnom kristalu (monokristalu) (engl. single crystal X-ray diffraction-SCXRD).

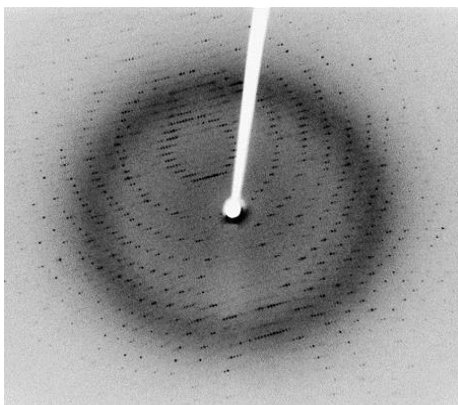
Difrakcija na *polikristalnom uzorku* koristi se za kvalitativnu i kvantitativnu analizu ispitivanog uzorka, za određivanje parametara jedinične ćelije, određivanje molekulske i kristalne strukture, za određivanje prosječne veličine kristalita, za proučavanje naprežanja u materijalu te preferirane orijentacije kristalita ili teksture. Polikristalni (praškasti) uzorak sadrži velik broj kristalica s nasumičnom orijentacijom. Za mjerenje difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku koristi se difraktometar. Difraktogram polikristalnog uzorka predstavlja intenzitete difraktiranog zračenja (*pikovi*) u ovisnosti o difrakcijskom kutu 2θ (slika 14).



Slika 14. Difraktogram praha imidazola

Svaki kristaliničan kemijski spoj ima svoj karakterističan difraktogram praha. Svaki parametar koji možemo isčitati iz difraktograma sadrži informacije o kristalnoj strukturi materijala, karakteristikama uzorka i parametrima instrumenta.⁴⁷

Difrakcija na *jediničnom kristalu* (monokristalu) koristi se za određivanje kristalne i molekulske strukture „malih“ organskih i anorganskih spojeva te struktura makromolekula (slika 15).

Slika 15. Difrakcijska slika monokristalnog uzorka⁴⁸

Jedinični kristal (monokristal) je čvrsto tijelo koje ima prostorni periodični raspored strukturnih motiva strogo određen simetrijskim elementima, s uređenošću dugoga dosega, s ravnim ili nepravilnim vanjskim plohama.⁴⁹ Tipična rendgenska strukturna analiza jediničnog kristala sastoji se od nekoliko koraka: odabir prikladnog jediničnog kristala (monokristala) za difrakcijski pokus, stavljanje i centriranje kristala na difraktometru, preliminarno prikupljanje difrakcijskih maksimuma, pronalaženje parametara jedinične ćelije i Laueove simetrije difrakcijske slike, prikupljanje difrakcijskih podataka, redukcija difrakcijskih podataka, rješavanje, utočnjavanje i evaluacija kristalne strukture, interpretacija kristalne strukture.⁵⁰

2.6.2. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija (IR) je analitička metoda koja se temelji na interakciji tvari i infracrvenog zračenja. Infracrveno zračenje je elektromagnetsko zračenje u području valnih duljina od 0,8–1000 μm , odnosno valnih brojeva od 12 800–10 cm^{-1} . Infracrveno zračenje dijeli se na: blisko (engl. *near infrared*, NIR), srednje (engl. *mid infrared*, MIR) i daleko (engl. *far infrared*, FIR) IR područje (tablica 4).⁵¹

Tablica 4. Područja infracrvenog zračenja⁵²

Područje IR	Valna duljina ($\lambda / \mu\text{m}$)	Valni broj ($\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$)	Frekvencija (ν / Hz)
Blisko (NIR)	0,78 – 2,50	12 800 – 4000	$3,8 \times 10^{14} - 1,2 \times 10^{14}$
Srednje (MIR)	2,50 – 25	4000 – 400	$1,2 \times 10^{14} - 1,2 \times 10^{13}$
Daleko (FIR)	25 – 1000	400 – 10	$1,2 \times 10^{13} - 3,0 \times 10^{11}$

Infracrveno zračenje nema dovoljno energije da bi se molekula pobudila u više elektronsko stanje, već se induciraju prijelazi između vibracijskih i rotacijskih stanja u osnovnom elektronskom stanju molekule. Molekula će apsorbirati IR zračenje samo ako tijekom vibracije dolazi do promjene dipolnog momenta molekule (ili po veličini ili smjeru), što se u apsorpcijskom spektru opaža kao jača ili slabija apsorpcijska vrpca.⁵³

Vibracija predstavlja takvo gibanje kod kojeg se svi atomi gibaju u fazi i istovremeno. To rezultira promjenom položaja atoma, ali ne i težišta.

Načini vibriranja molekule su: vibracije istezanja veza (simetrične i antisimetrične) i vibracije savijanja veza, odnosno promjene veznih kutova (u ravnini i izvan ravnine). Infracrveni spektar se dobiva bilježenjem apsorpcije zračenja. Vide se samo IR aktivne molekulske vibracije. Vibracije istezanja veza se javljaju u području od $4000\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$ i to područje se naziva područje funkcijskih skupina. Vibracije deformacije veznih kutova se javljaju u području od $1400\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ i to područje se naziva područje otiska prsta. Prikaz IR spektra je graf ovisnosti apsorpcije (transmitancije) o valnoj duljini ili valnom broju. Spektar sadrži tzv. vrpce. Vrpce predstavljaju molekulske vibracije.⁵¹

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Polazni materijali

Za otopinsku sintezu koordinacijskih spojeva bakra(II) s imidazolom i odabranom organskom kiselinom GRAS skupine i s derivatom imidazola i odabranom organskom kiselinom GRAS skupine korišteni su, bez pročišćavanja, polazni spojevi navedeni u tablici 5.

Tablica 5. Polazni spojevi navedenih proizvođača i čistoća

NAZIV SPOJA	KEMIJSKA FORMULA	M_r	PROIZVOĐAČ	ČISTOĆA
Bakrov(II) nitrat trihidrat	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	241,60	Kemika Zagreb	p.a.
Imidazol	$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$	68,08	Acros Organics	99 %
2-metilimidazol	$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$	82,10	Sigma Aldrich	99 %
Adipinska kiselina	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$	146,14	Acros Organics	99 %
Trietilamin	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$	101,19	Sigma-Aldrich	> 99 %
Demineralizirana voda	H_2O	18,01		

3.2. Sinteza koordinacijskih spojeva bakra(II) s imidazolom i odabranom organskom kiselinom GRAS skupine

Za pripravu koordinacijskih spojeva bakra(II) s imidazolom i odabranom organskom kiselinom GRAS skupine kao polazni spojevi, korištene su vodene otopine bakrova(II) nitrata trihidrata i imidazola, od organskih kiselina vodena otopina adipinske kiseline, te trietilamin. Sinteza je provedena miješanjem reaktanata u stehiometrijskim omjerima 1:1:1 i 1:2:1 (shema 1). Otopinska sinteza provedena je miješanjem reakcijske smjese na magnetskoj miješalici pri sobnoj temperaturi tijekom četiri sata, pri čemu je otopina bakrove(II) soli nadokapavana na otopinu liganda (slika 16).



Slika 16. Otopinska sinteza dokapavanjem jednog reaktanta (otopine Cu(II) soli) u reakcijsku smjesu uz miješanje na magnetskoj miješalici

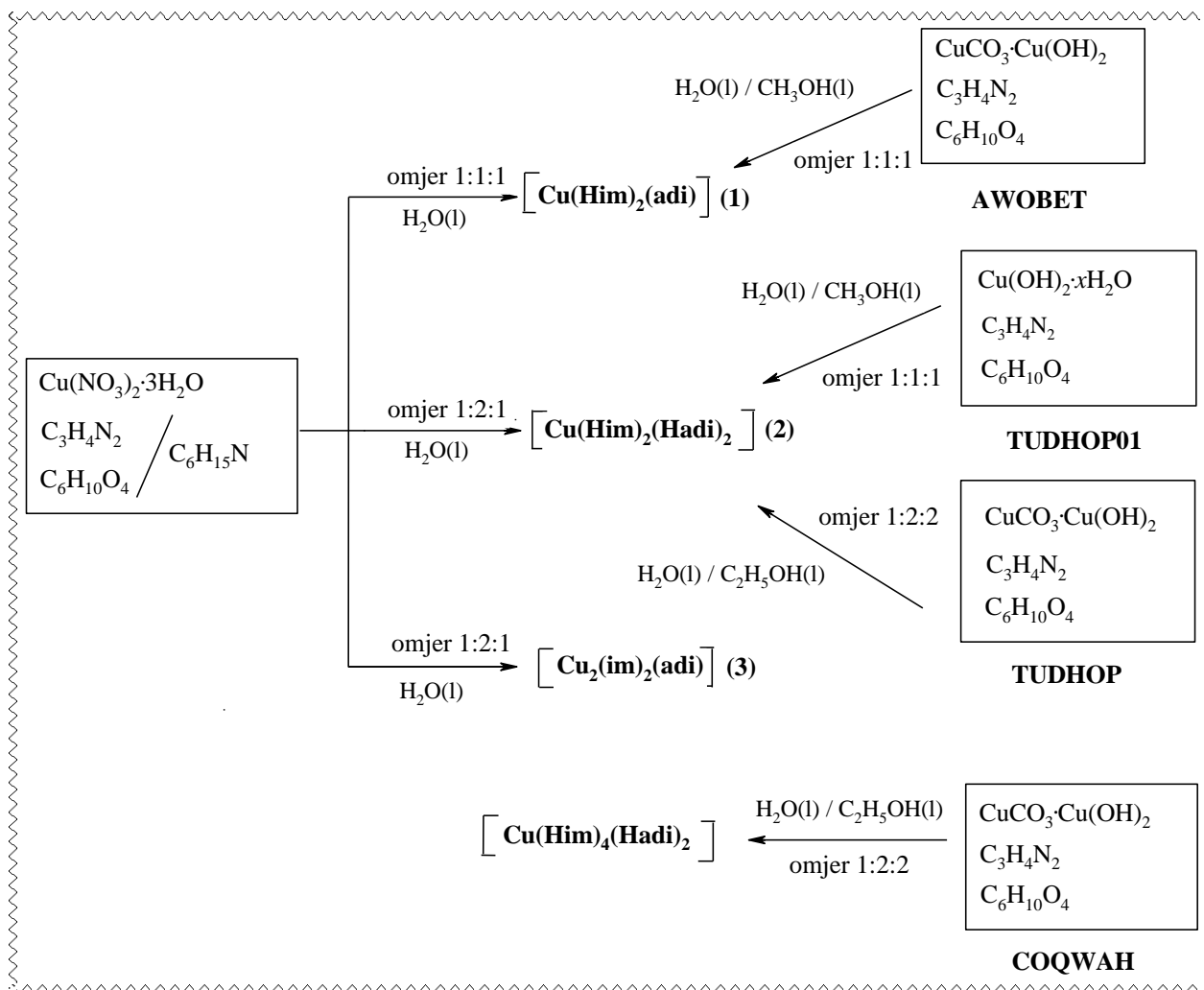
3.2.1. Sinteza spoja $[Cu(Him)_2(adi)]$ (I)

Imidazol (68 mg; 1 mmol) je otopljen u 5 mL demineralizirane vode. Adipinska kiselina (146 mg; 1 mmol) je otopljena u 19 mL demineralizirane vode. Otopine imidazola i adipinske kiseline su pomiješane i dodan je trietilamin (0,3 mL; 2 mmol, $\rho = 0,726 \text{ g cm}^{-3}$) kako bi se reakcija odvijala u lužnatom mediju. pH-vrijednost priređene otopine iznosila je 9. Otopina bakrova(II) nitrata trihidrata (242 mg; 1 mmol, 5 mL) je dodavana kap po kap, uz miješanje na

magnetskoj miješalici pri sobnoj temperaturi tijekom četiri sata. Tijekom dokapavanja otopine bakrove(II) soli, boja reakcijske smjese mijenja se iz plavozelene do svjetloplave i dolazi do zamućenja reakcijske smjese i nastanka male količine svjetloplavog taloga. Dobivena otopina je profiltrirana. Iz matičnice su nakon nekoliko dana iskristalizirali plavi kristali iz kojih je izdvojen pogodan kristal (**1**) za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Rendgenskom strukturnom analizom jediničnog kristala spoja (**1**) utvrđeno je da se radi o spoju već opisane strukture (CSD kôd AWOBET⁴³) priređenom različitim sintetskim postupkom i u različitim uvjetima reakcije. Zajedničko objema preparacijama je stehiometrijski omjer bakrovih(II) iona i *N*- i *O*-liganda 1:1:1. U originalnom radu obrazlaže se da izvor bakrovih(II) iona utječe na stvaranje određenog koordinacijskog spoja (shema 1).⁴³ Već i raniji literaturni izvori nisu u suglasju s navedenim⁴², kao ni rezultati opisani u ovom radu.

3.2.2. Sinteza spoja $[Cu(Him)_2(Hadi)_2]$ (**2**) i spoja $[Cu_2(im)_2(adi)]$ (**3**)

Imidazol (136 mg; 2 mmol) je otopljen u 5 mL demineralizirane vode. Adipinska kiselina (146 mg; 1 mmol) je otopljena u 19 mL demineralizirane vode. Otopine imidazola i adipinske kiseline su pomiješane i dodan je trietilamin (0,3 mL; 2 mmol, $\rho = 0,726 \text{ g cm}^{-3}$) kako bi se reakcija odvijala u lužnatom mediju. pH-vrijednost priređene otopine iznosila je 10. Otopina bakrova(II) nitrata trihidrata (242 mg; 1 mmol, 5 mL) je dodavana kap po kap, uz miješanje na magnetskoj miješalici pri sobnoj temperaturi tijekom četiri sata. Tijekom dokapavanja otopine bakrove(II) soli, boja reakcijske smjese mijenja se iz plavozelene do tamnoplave i dolazi do zamućenja reakcijske smjese i nastanka tamnoplavog taloga. Dobivena otopina je profiltrirana. PXRD metodom je pokazano da nastali tamnoplavi talog nije kristaliničan, nego amorfan produkt. Iz matičnice su nakon nekoliko dana iskristalizirale dvije vrste kristala. Jedna vrsta kristala su sitni plavi kristali iz kojih je izdvojen pogodan kristal (**2**) za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Rendgenskom strukturnom analizom kristala spoja (**2**) utvrđeno je da se radi o spoju već opisane molekulske strukture (CSD kôd TUDHOP⁴²; TUDHOP01⁴³) priređenom različitim sintetskim postupcima i u različitim uvjetima reakcija u odnosu na spoj (**2**), (shema 1).



Shema 1. Opisani koordinacijski polimeri Cu(II) iona, imidazola i karboksilata adipinske kiseline, čije su strukture pohranjene u CSD (pod kodovima AWOBET⁴³ i TUDHOP01⁴³) međusobno se molekulski i strukturno razlikuju, a kao uzrok se navodi izvor bakrovih(II) iona u postupku sinteze.⁴³ U prilog toj tvrdnji ne ide ranije opisani koordinacijski polimer koda TUDHOP⁴², kao ni rezultati našeg istraživanja. Uz to spoj koda COQWAH⁴⁴ ne čini polimer već diskretnu jedinicu (slika 10). U ovom diplomskom radu opisane su sinteze spojeva (1), (2) i (3) koje se razlikuju od literaturno poznatih i imaju samo jednu promjenjivu varijablu - omjer reaktanata, a kao produkti nastaju ili već poznati spojevi (1) i (2), ali i novi spoj (3) poželjnih svojstava u kojem svi *N*- i *O*- donori liganada sudjeluju u koordinacijskom okruženju iona metala i imaju ulogu poveznica u potencijalno poroznim sustavima metal-imidazol-organska kiselina (vidjeti poglavlje 4.3.).

Druga vrsta kristala su plavi kristali u obliku "cvjetića", za koje je PXRD metodom ustanovljeno da nastaje novi spoj (difraktogram praha u dodatku, slika D1). Izdvojen je pogodan kristal (3)

za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Rendgenskom strukturnom analizom kristala spoja (3) određena je kristalna i molekulska struktura do sada neopisanog koordinacijskog polimera Cu(II) iona, imidazola i adipata u kojem svi postojeći atomi-donori uzimaju učešće u koordinacijskim sferama Cu(II) iona.

3.3. Sinteza koordinacijskih spojeva bakra(II) s derivatom imidazola i odabranom organskom kiselinom GRAS skupine

Za pripravu koordinacijskih spojeva bakra(II) s derivatom imidazola i odabranom organskom kiselinom GRAS skupine kao polazni spojevi, korištene su vodene otopine bakrova(II) nitrata trihidrata i 2-metilimidazola, od organskih kiselina vodena otopina adipinske kiseline, te trietilamin. Sinteza je provedena miješanjem reaktanata u stehiometrijskim omjerima 1:1:1 i 1:2:1. Otopinska sinteza provedena je miješanjem reakcijske smjese na magnetskoj miješalici pri sobnoj temperaturi tijekom četiri sata, pri čemu je otopina bakrove(II) soli nadokapavana na otopinu liganda.

3.3.1. Pokušaj sinteze koordinacijskog spoja bakra(II) s 2-metilimidazolom i adipinskom kiselinom u stehiometrijskom omjeru 1:1:1

Uzorak 2-metilimidazola (82 mg; 1 mmol) je otopljen u 6 mL demineralizirane vode. Adipinska kiselina (146 mg; 1 mmol) je otopljena u 17 mL demineralizirane vode. Otopine 2-metilimidazola i adipinske kiseline su pomiješane i dodan je trietilamin (0,15 mL; 1 mmol, $\rho = 0,726 \text{ g cm}^{-3}$) kako bi se reakcija odvijala u lužnatom mediju. pH-vrijednost priređene otopine iznosila je 9. Otopina bakrova(II) nitrata trihidrata (242 mg; 1 mmol, 5,5 mL) je dodavana kap po kap, uz miješanje na magnetskoj miješalici pri sobnoj temperaturi tijekom četiri sata. Tijekom dokapavanja otopine bakrove(II) soli, boja reakcijske smjese mijenja se iz plavozelene do zelene i dolazi do zamućenja reakcijske smjese. Dobivena otopina ostavljena je stajati na sobnoj temperaturi. Nakon nekoliko dana nastao je zeleni praškasti produkt, za koji je PXRD metodom ustanovljeno da nastaje novi spoj (difraktogram praha u dodatku, slika D2). Prekristalizacijom iz metanola, etanola i smjese alkohola i vode nisu dobiveni pogodni kristali za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

3.3.2. Pokušaj sinteze koordinacijskog spoja bakra(II) s 2-metilimidazolom i adipinskom kiselinom u stehiometrijskom omjeru 1:2:1

Uzorak 2-metilimidazola (164 mg; 2 mmol) je otopljen u 6 mL demineralizirane vode. Adipinska kiselina (146 mg; 1 mmol) je otopljena u 16 mL demineralizirane vode. Otopine 2-metilimidazola i adipinske kiseline su pomiješane i dodan je trietilamin (0,15 mL; 1 mmol, $\rho = 0,726 \text{ g cm}^{-3}$) kako bi se reakcija odvijala u lužnatom mediju. pH-vrijednost priređene otopine iznosila je 10. Otopina bakrova(II) nitrata trihidrata (242 mg; 1 mmol, 6 mL) je dodavana kap po kap, uz miješanje na magnetskoj miješalici pri sobnoj temperaturi tijekom četiri sata. Tijekom dokapavanja otopine bakrove(II) soli, boja reakcijske smjese mijenja se iz tamnoplave do svjetloplave i dolazi do zamućenja reakcijske smjese. Dobivena otopina ostavljena je stajati na sobnoj temperaturi. Stajanjem otopine nastaje mala količina svjetloplavog taloga, koja nije bila dostatna za daljnju analizu.

3.4. Metode karakterizacije

3.4.1. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (PXRD)

Difraktogrami svih polikristalnih uzoraka snimljeni su na difraktometru *Malvern PANalytical Aeris* uz monokromatsko CuK_α zračenje ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), pri sobnoj temperaturi na nosaču od silicija. Dobiveni difraktogrami su vizualizirani i analizirani pomoću programa *DataViewer*⁵⁴ te su uspoređeni s difraktogramima izračunatim iz kristalne strukture za spojeve kojima su one određene.

3.4.2. Spektroskopske metode

IR-spektri spojeva analizirani su infracrvenom spektroskopijom na uređaju *Thermo scientific Nicolet iS 50* tehnikom ATR. Spektri su snimani u području valnih brojeva $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ uz rezoluciju 4 cm^{-1} .

3.4.3. Difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu (SCXRD)

Dobiveni spojevi **1**, **2** i **3** su analizirani metodom difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Difrakcijski podaci za spoj **1** i **3** prikupljeni su na *Xcalibur* difraktometru

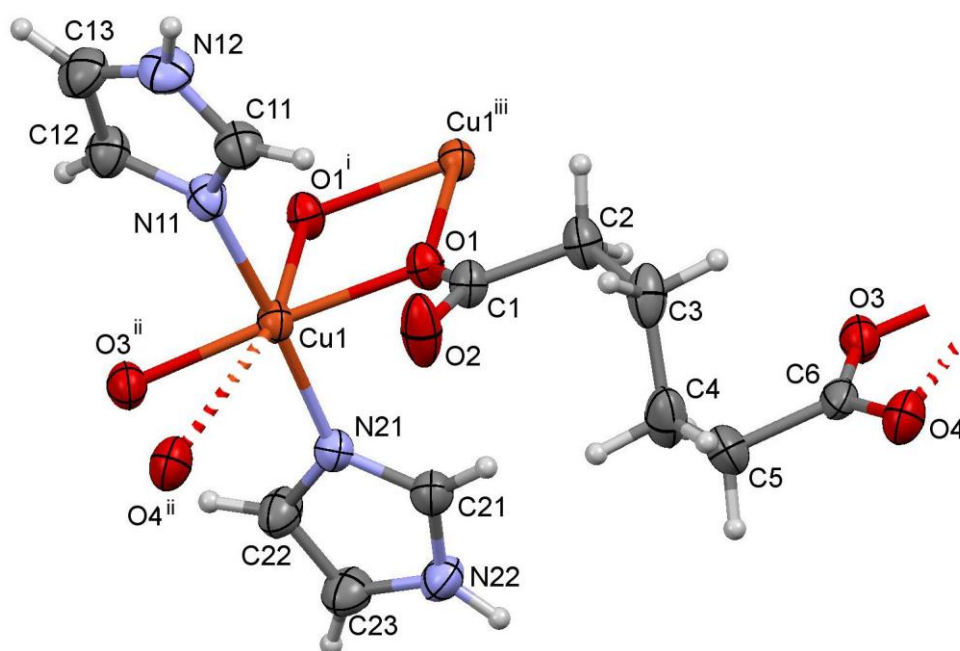
s molibdenovom anodom (0,71073 Å) i *Sapphire3* detektorom. Difrakcijski podaci za spoj **2** prikupljeni su na *XtaLAB Synergy* difraktometru s bakrenom anodom (1,54184 Å) i *HyPix* detektorom. Kristalne strukture sva tri spoja su riješene direktnim metodama pomoću programa *SHELXT*⁵⁵ i utočnjene metodom najmanjih kvadrata pomoću programa *SHELXL*⁵⁶ u sklopu programskog paketa *Olex2*⁵⁷. Dobiveni podaci vizualizirani su pomoću programa *Mercury*⁵⁸.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

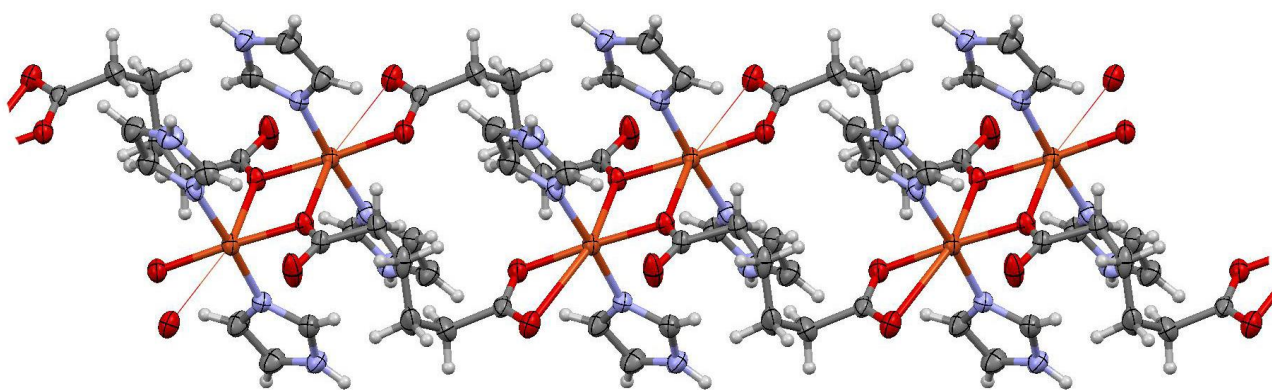
4.1. Strukturna karakterizacija spoja 1, [Cu(Him)₂(adi)]

Spoj *catena*-(μ_3 -adipato)-bis(imidazol)bakar(II), [Cu(C₃H₄N₂)₂(C₆H₈O₄)], priređen je reakcijom bakrova(II) nitrata trihidrata, imidazola i adipinske kiseline uz trietilamin u stehiometrijskom omjeru 1:1:1 miješanjem reakcijske smjese na magnetskoj miješalici pri sobnoj temperaturi (otopinska sinteza). Dobiveni plavi kristaliničan produkt analiziran je rendgenskom strukturnom analizom na dobivenom jediničnom kristalu.

Rendgenskom strukturnom analizom određena je molekulska struktura [Cu(Him)₂(adi)] i utvrđeno je da se radi o već poznatom spoju, koji je pohranjen u CSD pod kodom AWOBET⁴³. Usporedbom kristalografskih podataka spoja 1 prikazanih u tablici D1 u dodatku s kristalografskim podacima spoja pohranjenog u CSD pod kodom AWOBET⁴³, može se zaključiti da je različitim sintetskim postupcima priređen koordinacijski spoj molekulske formule [Cu(Him)₂(adi)]. Iz prikaza molekulske strukture spoja 1 (slika 17) uočava se nepravilna kvadratno-piramidalna koordinacija oko Cu(II) iona. Centralni Cu(II) ion koordiniran je s dva dušikova atoma dviju molekula imidazola i s dva kisikova atoma iz dva različita adipatna aniona koji definiraju ekvatorijalnu ravninu, te s jednim kisikovim atomom trećeg adipatnog aniona koji zauzima apikalno koordinacijsko mjesto. Dvije susjedne CuN₂O₃ mononuklearne podjedinice su povezane preko dva μ_2 karboksilatna kisikova atoma (O1) u Cu₂N₄O₄ dinuklearne podjedinice, odnosno u dimere. Adipatni anion ujedno je i bis–monodentatni premošćujući ligand između dimera. Takav način vezivanja dovodi do stvaranja polimerne strukture, odnosno vrpčastih 1D lanaca dimera koji su bipremošteni adipatnim anionima (slika 18). Pakiranje spoja 1 u jediničnoj ćeliji prikazano je na slici 19. Duljine veza i odabrani vezni kutovi u koordinacijskoj sferi Cu(II) iona u spoju 1 navedeni su u tablici 6 i u skladu su s literaturnim navodima za već poznati koordinacijski spoj, ali su određeni s većom pouzdanošću.⁴³ Geometrija imidazolnog prstena i molekule deprotonirane adipinske kiseline su u skladu s literaturnim izvorima (tablica D2 u dodatku).



Slika 17. Prikaz molekulske strukture spoja 1

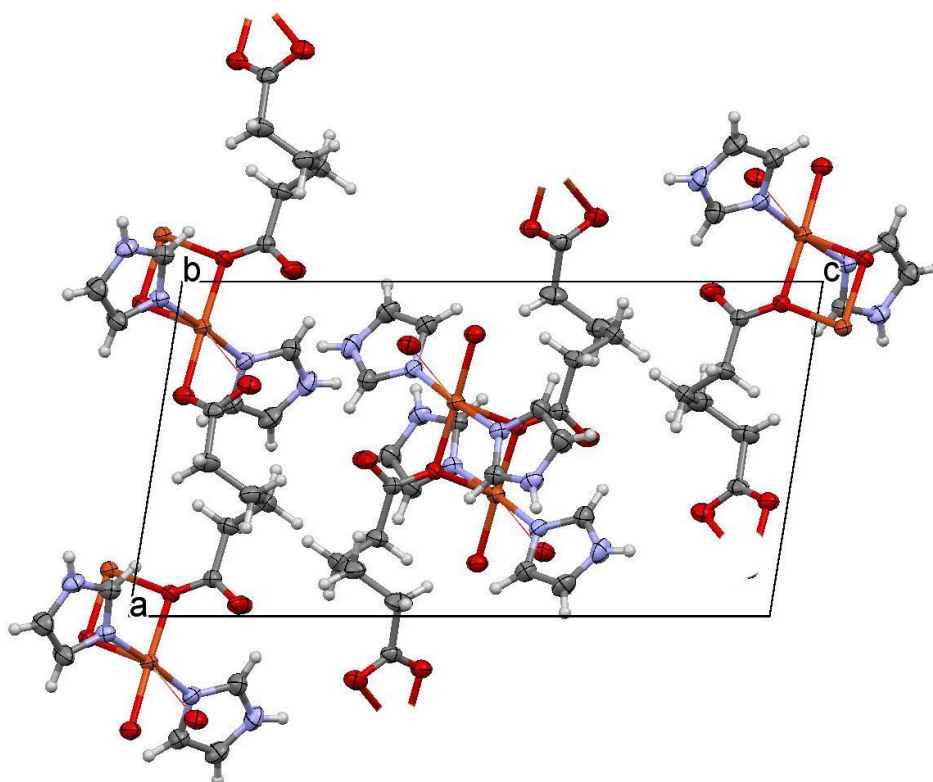


Slika 18. Prikaz polimerne strukture spoja 1, 1D lanac

Tablica 6. Duljine veza (Å) i odabrani vezni kutovi (°) u koordinacijskoj sferi Cu(II) iona u spoju **1**

Atomi veze	$d / \text{Å}$	Atomi veznog kuta	Kut / °
Cu1–O1	1,9932 (10)	O1–Cu1–O1 ⁱ	77,05 (4)
Cu1–O1 ⁱ	2,4067 (11)	O1–Cu1–O3 ⁱⁱ	175,93 (5)
Cu1–O3 ⁱⁱ	2,0009 (11)	O3 ⁱⁱ –Cu1–O1 ⁱ	106,78 (4)
Cu1–N21	1,9914 (13)	N21–Cu1–O1 ⁱ	88,75 (5)
Cu1–N11	1,9926 (13)	N21–Cu1–O1	89,93 (5)
		N21–Cu1–O3 ⁱⁱ	88,77 (5)
		N21–Cu1–N11	176,13 (5)
		N11–Cu1–O1	93,89 (5)
		N11–Cu1–O1 ⁱ	92,70 (5)
		N11–Cu1–O3 ⁱⁱ	87,38 (5)
		Cu1–O1–Cu1 ⁱ	102,96 (4)

Simetrijski operatori: (i) $1-x, 1-y, 1-z$; (ii) $1+x, +y, +z$



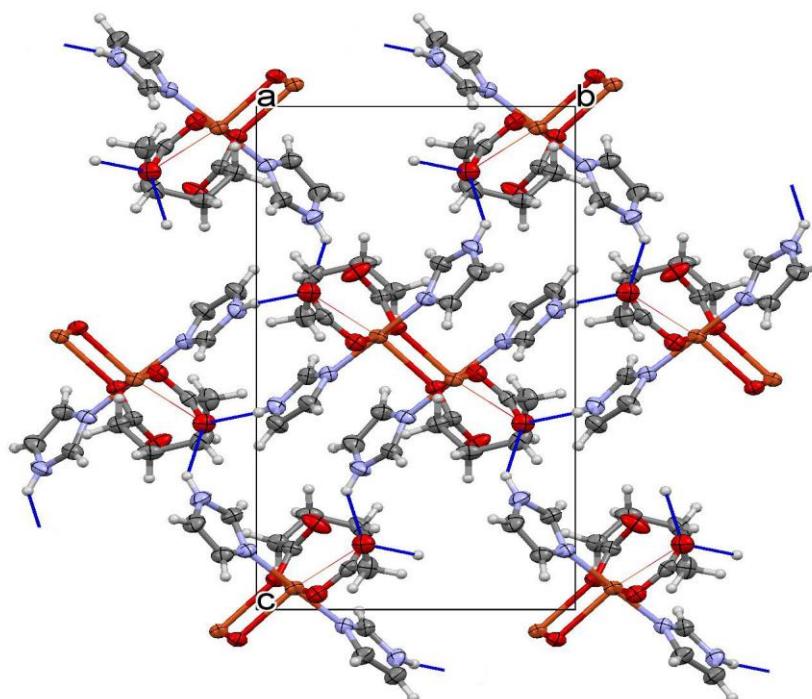
Slika 19. Prikaz pakiranja spoja **1** u jediničnoj ćeliji

U kristalnoj strukturi vodikove veze su prisutne između lanaca (slika 20). Geometrijski parametri vodikovih veza u spoju **1** prikazani su u tablici 7. Uočava se da su donori u vodikovim vezama protonirani dušikovi atomi imidazolnih prstenova (N12 i N22), a akceptori nekoordinirajući kisikovi atomi adipatnog aniona (O2 i O4). Značajno uvijanje adipatnog aniona (torzijski kut C5–C4–C3–C2 iznosi 59,2(2) °) može se djelomično pripisati djelovanju međulančanih vodikovih veza.

Tablica 7. Geometrijski parametri vodikovih veza u spoju **1**

D–H···A	D–H / Å	H···A / Å	D···A / Å	D–H···A / °
N12–H···O(2) ⁱ	0,86	2,35	2,852(2)	117
N12–H···O(4) ⁱⁱ	0,86	2,27	2,9264(18)	133
N22–H···O4 ⁱⁱⁱ	0,86	1,96	2,7980(18)	163,3

Simetrijski operator: (i) $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$; (ii) $3/2-x, 1/2+y, 1/2-z$; (iii) $-x, 2-y, 1-z$



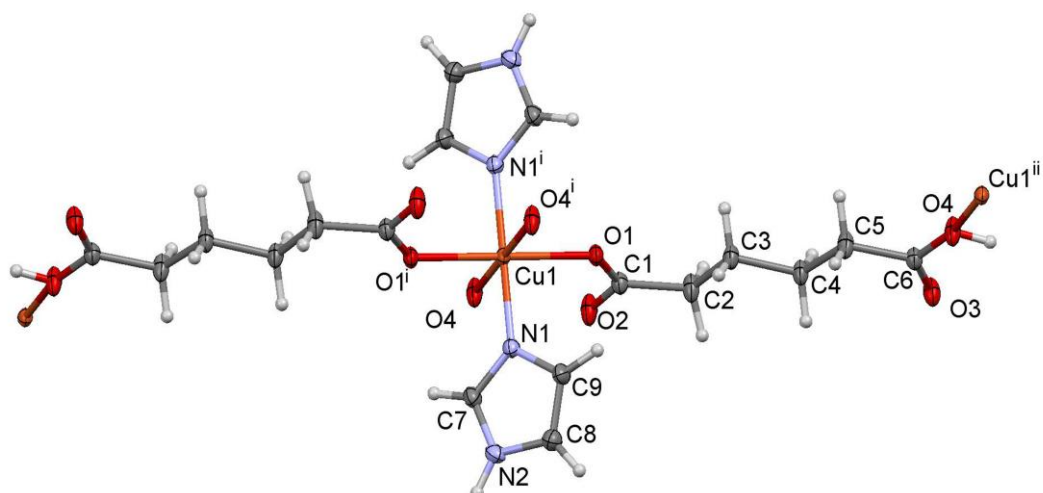
Slika 20. Prikaz pakiranja spoja **1** u jediničnoj ćeliji, motiv vodikovih veza označen je tamnoplavo

4.2. Strukturna karakterizacija spoja 2, [Cu(Him)₂(Hadi)₂]

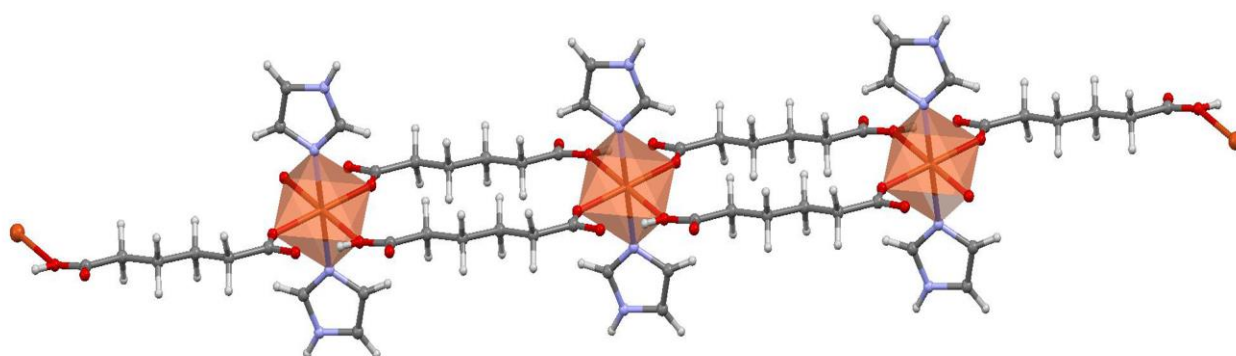
Spoj *catena*-bis(μ_2 -adipato)-bis(imidazol)bakar(II), [Cu(C₃H₄N₂)₂(C₆H₉O₄)₂], priređen je reakcijom bakrova(II) nitrata trihidrata, imidazola i adipinske kiseline uz trietilamin u stehiometrijskom omjeru 1:2:1 miješanjem reakcijske smjese na magnetskoj miješalici pri sobnoj temperaturi (otopinska sinteza). Dobiveni plavi kristaliničan produkt analiziran je rendgenskom strukturnom analizom na dobivenom jediničnom kristalu i metodom IR spektroskopije.

Rendgenskom strukturnom analizom određena je molekulska struktura [Cu(Him)₂(Hadi)₂] i utvrđeno je da se radi o već poznatom spoju, koji je pohranjen u CSD pod kodom TUDHOP⁴² i TUDHOP01⁴³ (shema 1). Usporedbom kristalografskih podataka spoja 2 prikazanih u tablici D1 u dodatku, s kristalografskim podacima spojeva pohranjenih u CSD može se zaključiti da je različitim sintetskim postupcima priređen koordinacijski spoj jednake strukturne i molekulske formule.

Iz prikaza molekulske strukture spoja 2 (slika 21) uočava se nepravilna oktaedarska koordinacija oko Cu(II) iona. Centralni Cu(II) ion koordiniran je s dva dušikova atoma dviju molekula imidazola i s dva kisikova atoma karboksilatnih skupina dviju molekula adipinske kiseline koji definiraju ekvatorijalnu ravninu, te s dva kisikova atoma hidroksilnih skupina dviju molekula adipinske kiseline koji zauzimaju aksijalna koordinacijska mjesta. Produljenje aksijalnih Cu–O veza ukazuje na Jahn-Tellerov efekt koji se javlja zahvaljujući d⁹ konfiguraciji Cu(II) iona. Komplanarni hidrogenadipatni anioni su koordinirani kao bis–monodentatni premošćujući ligandi s kisikovim atomom hidroksilne skupine (O4) neočekivano vezanim na Cu(II) ion i s kisikovim atomom karboksilatne skupine (O1) vezanim na Cu(II) ion. Takav način vezivanja dovodi do stvaranja polimerne strukture, odnosno vrpčastih 1D lanaca bakrovih nepravilnih oktaedara koji su bipremošteni hidrogenadipatnim anionom (slika 22). Pakiranje spoja 2 u jediničnoj ćeliji prikazano je na slici 23. Duljine veza i odabrani vezni kutovi u koordinacijskoj sferi Cu(II) iona u spoju 2 navedeni su u tablici 8 i u skladu su s literaturnim navodima.⁴³ Geometrija imidazolnog prstena i hidrogenadipatnog aniona su u skladu s literaturnim izvorima (tablica D3 u dodatku).



Slika 21. Prikaz molekulske strukture spoja 2

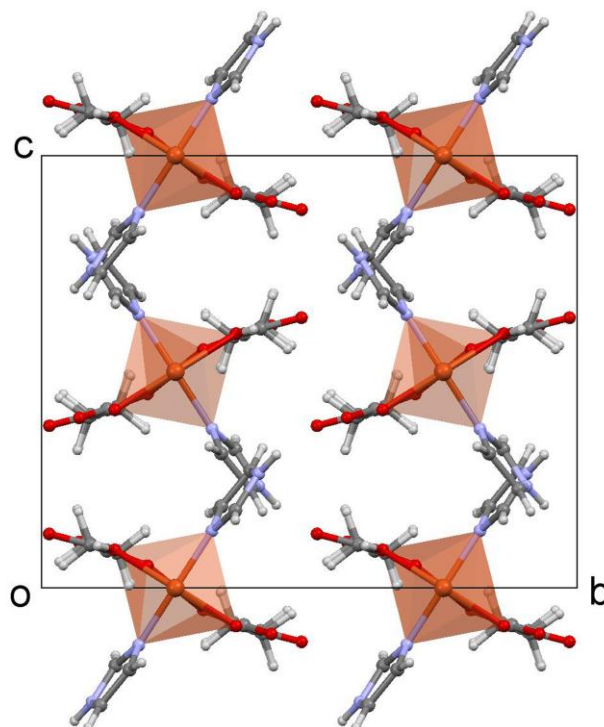


Slika 22. Prikaz polimerne strukture spoja 2, 1D lanac

Tablica 8. Duljine veza (Å) i odabrani vezni kutovi (°) u koordinacijskoj sferi Cu(II) iona u spoju 2

Atomi veze	$d / \text{Å}$	Atomi veznog kuta	Kut / °
Cu1–O1	2,0147 (9)	O1–Cu1–O1 ⁱ	180,0
Cu1–N1	1,9606 (12)	N1 ⁱ –Cu1–O1 ⁱ	89,76 (4)
Cu1–O4	2,4494(12)	N1–Cu1–O1	89,77 (4)
		N1–Cu1–O1 ⁱ	90,23 (4)
		N1 ⁱ –Cu1–O1	90,24 (4)
		N1 ⁱ –Cu1–N1	180,00 (4)

Simetrijski operator: (i) 1/2-x,1/2-y,1-z



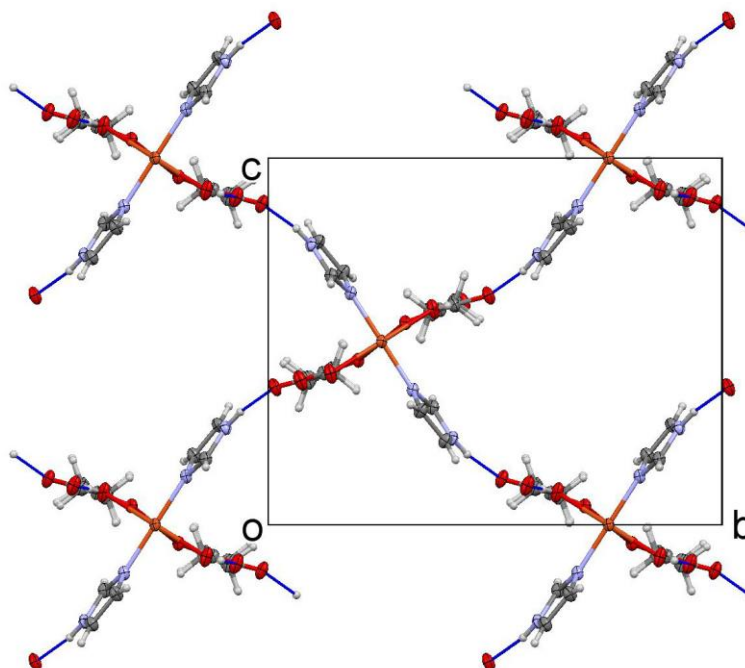
Slika 23. Prikaz pakiranja spoja **2** u jediničnoj ćeliji duž osi *a*

U kristalnoj strukturi molekule su međusobno povezane mrežom vodikovih veza. Donori u vodikovim vezama su koordinirajući kisikovi atomi hidroksilne skupine (O4), a akceptori nekoordinirajući kisikovi atomi karboksilatne skupine (O2). Vodikove veze su prisutne i između lanaca (slika 24). Donori u vodikovim vezama su protonirani dušikovi atomi imidazalnog prstena (N2), a akceptori nekoordinirajući kisikovi atomi karboksilatne skupine (O3). Geometrijski parametri vodikovih veza u spoju **2** prikazani su u tablici 9. Vrpčasti polimerni lanci preko N–H···O vodikovih veza grade otvorene 3D mreže.

Tablica 9. Geometrijski parametri vodikovih veza u spoju **2**

D–H···A	D–H / Å	H···A / Å	D···A / Å	D–H···A / °
O4–H4···O2 ⁱ	0,84	1,64	2,4567 (15)	162,4
N2–H2···O3 ⁱⁱ	0,88	1,89	2,7585 (16)	168,0

Simetrijski operatori: (i) $1+x,+y,+z$; (ii) $-1+x,1-y,-1/2+z$



Slika 24. Prikaz pakiranja spoja **2** u jediničnoj ćeliji duž osi *a*, motiv vodikovih veza označen je tamnoplavo

Radi potpunije identifikacije priređenog spoja **2** snimljeni su infracrveni spektri polaznih reaktanata (slika D3 i D4, u dodatku) i dobivenog spoja (slika D5, u dodatku) na temelju kojih je moguće pretpostaviti da se na Cu(II) ion koordinirala adipinska kiselina.

U valnom području na približno 2951 cm^{-1} uočava se kod slobodne adipinske kiseline široki maksimum O–H istežne vibracije zajedno s istežnim vibracijama C–H skupine alifatskog lanca. Vrpca antisimetričnog istežanja karboksilatne skupine, $\nu_{\text{asim}}(\text{COO}^-)$ pojavljuje se pri 1683 cm^{-1} , dok se vrpca simetričnog istežanja karboksilatne skupine, $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$, javlja pri 1406 cm^{-1} .

U IR-spekturu koordinacijskog spoja **2** priređenog otopinskom sintezom uočava se vrpca pri valnom broju 2958 cm^{-1} što ukazuje na prisutnost vrpce O–H skupine. Vrpce antisimetričnog

i simetričnog istežanja karboksilatne skupine pomaknute su prema nižim valnim brojevima (1570 cm^{-1} , 1548 cm^{-1} , 1420 cm^{-1} , 1400 cm^{-1}), što ukazuje da se adipinska kiselina koordinirala na metalni ion.^{59,60} Separacija $\Delta\nu$ koja je manja nego u slučaju ionskih karboksilata samo je pokazatelj da se radi o kelatnom ili premosnom karboksilatu, ali se ne može sa sigurnošću doći do zaključka o strukturi spoja.

U IR-spekttru imidazola prisutne su vrpce pri 3128 cm^{-1} i $1541\text{--}1448\text{ cm}^{-1}$, koje odgovaraju vibracijama istežanja odnosno vibracijama deformacije slobodne N–H, što je u skladu s literaturnim navodima.⁶¹

U IR-spekttru koordinacijskog spoja **2** vidljiv je pomak kod vrpce istežanja (3074 cm^{-1}) i vrpce deformacije (1420 cm^{-1}) N–H veze. Vežanjem liganda i nastajanjem metal-dušik veze slabi N–H veza pa se odgovarajuće vibracijske vrpce pomiču u područje nižih valnih brojeva. Karakteristične frekvencije vibracija polaznih spojeva i dobivenog produkta prikazani su u tablici 10.

Tablica 10. Opaženi apsorpcijski maksimumi (cm^{-1}) u IR-spektrima polaznih spojeva i dobivenog produkta sinteze **2**

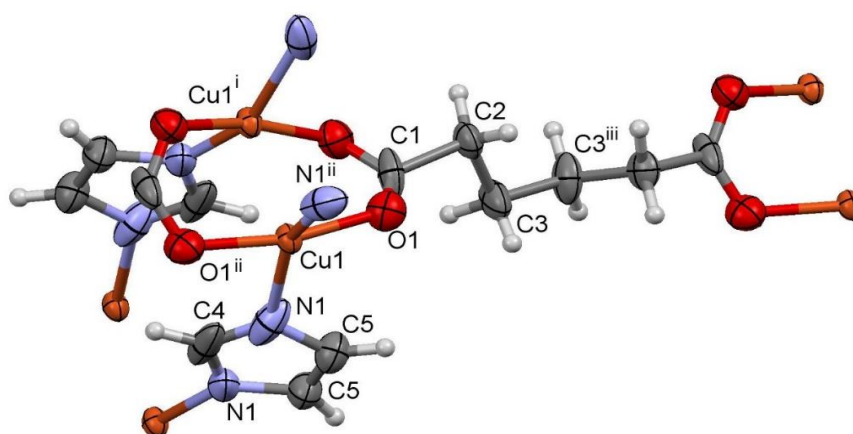
Spoj	$\nu(\text{O-H})$	$\nu_{\text{asim}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{N-H})$	$\delta(\text{N-H})$
Adipinska kiselina, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$	2951	1683	1430 1406	/	/
Imidazol, $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$	/	/	/	3128	1541 1448
Spoj 2, $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{CuN}_4\text{O}_8$	2958	1570 1548	1420 1400	3074	1420

4.3. Strukturna karakterizacija spoja 3, [Cu₂(im)₂(adi)]

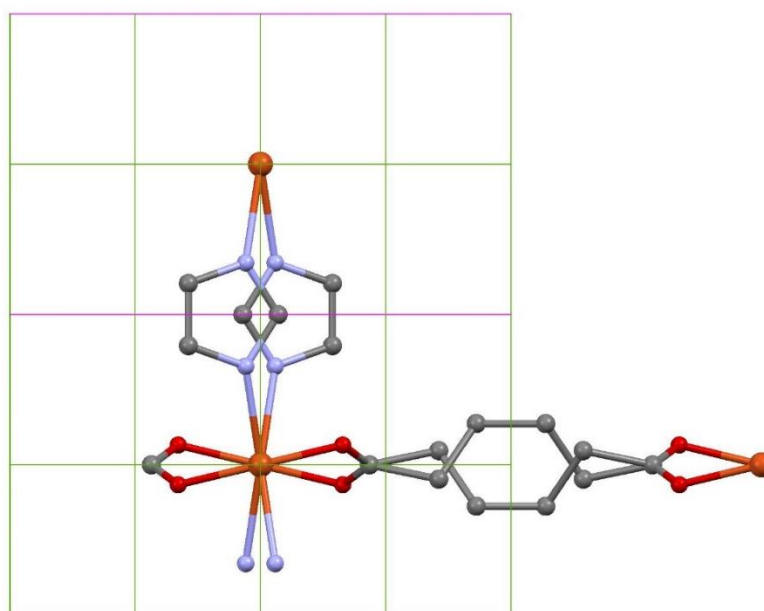
Spoj 3, [Cu₂(C₃H₃N₂)₂(C₆H₈O₄)], priređen je reakcijom bakrova(II) nitrata trihidrata, imidazola i adipinske kiseline uz trietilamin u stehiometrijskom omjeru 1:2:1 miješanjem reakcijske smjese na magnetskoj miješalici pri sobnoj temperaturi (otopinska sinteza). Dobiveni plavi kristaliničan produkt analiziran je rendgenskom strukturnom analizom na polikristalnom uzorku i rendgenskom strukturnom analizom na dobivenom jediničnom kristalu.

Na slici D1 u dodatku prikazana je usporedba rendgenskog difraktograma praha spoja 3 dobivenog otopinskom sintezom i polaznih spojeva (bakrov(II) nitrat trihidrat, imidazol i adipinska kiselina) i može se pretpostaviti da je došlo do vezanja imidazola i adipinske kiseline i nastajanja novog spoja.

Rendgenskom strukturnom analizom određena je molekulska struktura [Cu₂(im)₂(adi)]. Analizirani spoj kristalizira u rompskom sustavu u prostornoj grupi *Ibam*. Kristalografski podaci su prikazani u tablici D1 u dodatku. Iz prikaza molekulske strukture spoja 3 (slika 25) uočava se kvadratna koordinacija oko Cu(II) iona. Centralni Cu(II) ion koordiniran je s dva dušikova atoma dvaju imidazolnih aniona i s dva kisikova atoma karboksilatnih skupina dviju molekula adipinske kiseline koji definiraju ekvatorijalnu ravninu. Dvije susjedne CuN₂O₂ mononuklearne podjedinice su povezane preko dva kisikova atoma karboksilatne skupine adipinske kiseline (O1) u Cu₂N₄O₄ dinuklearne podjedinice, odnosno dimere. U strukturi postoji statistički nered (engl. *disorder*) ugljikovodičnog lanca adipatnog aniona, s dva jednakovrijedna ravnotežna položaja. Duljina veze Cu–Cu je 2,4565(12) Å što ukazuje na intermetalnu vezu i u skladu je s literaturnim izvorima. Dinuklearne podjedinice povezane su preko imidazolnih aniona kao bis–monodentatnih premošćujućih liganada, te s adipatnim anionima kao bis–*O,O*-premošćujućim ligandima. Takav način vezivanja dovodi do stvaranja polimerne strukture, odnosno 2D slojeva dimera koji su bipremošteni anionima imidazola i adipinske kiseline (slika 26). Pakiranje spoja 3 u jediničnoj ćeliji prikazano je na slici 27. Za dodatnu vizualizaciju kristalne građe spoja 3, na slikama 28 i 29 može se uočiti pakiranje molekula duž kristalografske osi *b* i duž osi *c*. Duljine veza i odabrani vezni kutovi u koordinacijskoj sferi Cu(II) iona navedeni su u tablici 11. U ovoj strukturi nema donorskih vodikovih atoma pa nema ni vodikovih veza. 2D slojevi povezuju se van der Waalsovima interakcijama (slike 27 i 29). Geometrija imidazolnog prstena i adipatnog aniona je u skladu s literaturnim izvorima (tablica D4 u dodatku).

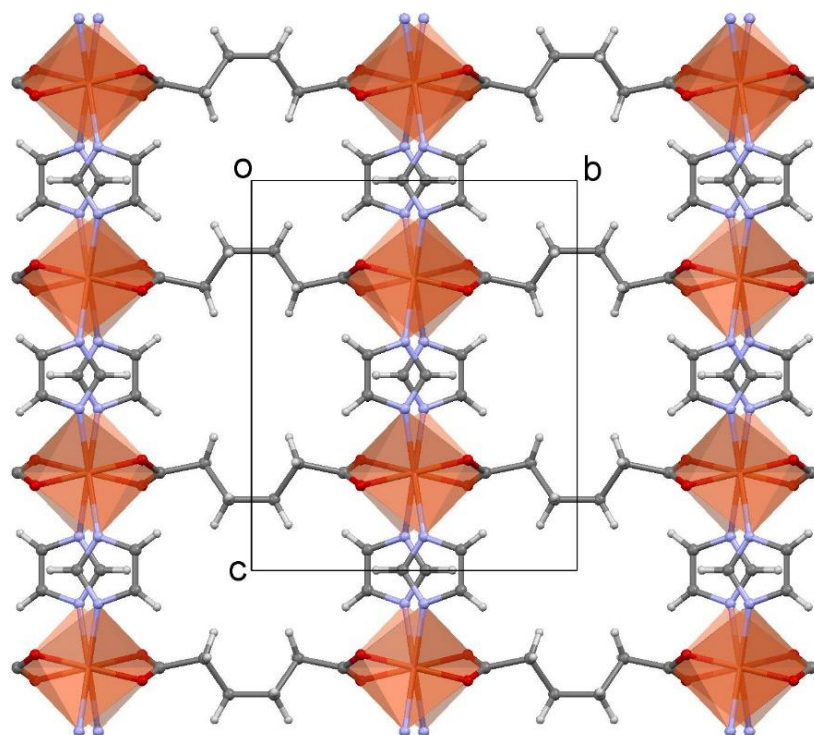


(a)



(b)

Slika 25. (a) Prikaz molekulske strukture spoja **3** sa shemom označavanja atoma asimetrične jedinice. Vodikovi atomi prikazani su sferama proizvoljnog polumjera, a nevodikovi atomi elipsoidima pomaka, uz razinu vjerojatnosti 50 %. Na slici je prikazan samo jedan ravnotežni položaj ugljikovodičnog lanca adipatnog aniona koji ima zauzetost položaja 0,50, dok je drugi položaj izuzet zbog jasnoće prikaza. Simetrijski kodovi: (i) $1-x, 1-y, +z$; (ii) $+x, 1-y, 3/2-z$; (iii) $1-x, 2-y, +z$. (b) Neki atomi asimetrične jedinice leže na elementima simetrije: os 2-reda (zeleno obojene crte) prolazi između dva C3 atoma adipatnog aniona, kroz bakrov ion i C1 atom karboksilatne skupine, a ravnina simetrije dijeli imidazolni anion prolazeći kroz atom C4 (ljubičasto obojene crte prikazuju ravninu simetrije okomitu na crtež)

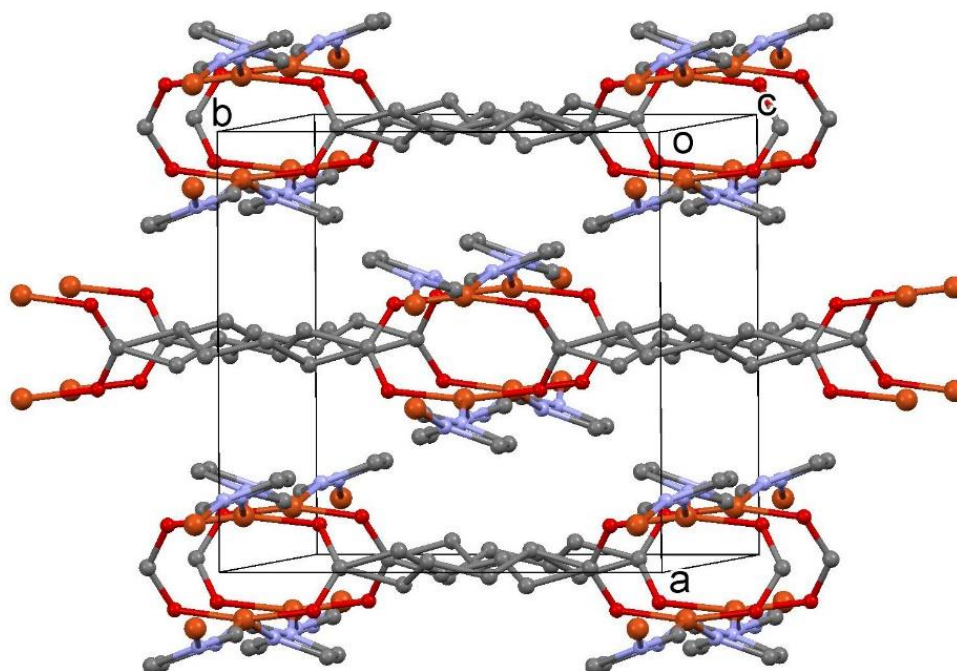


Slika 26. Prikaz jednog 2D sloja polimerne strukture spoja **3**. Sloj je paralelan s (100)

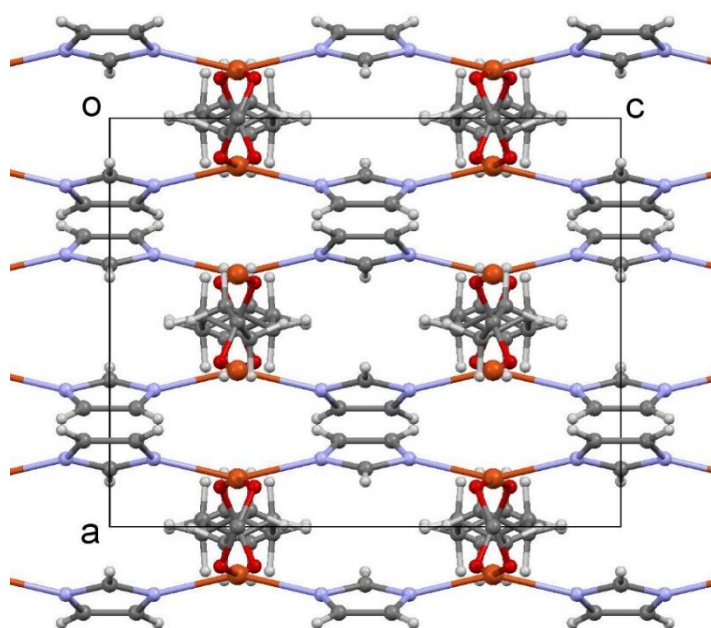
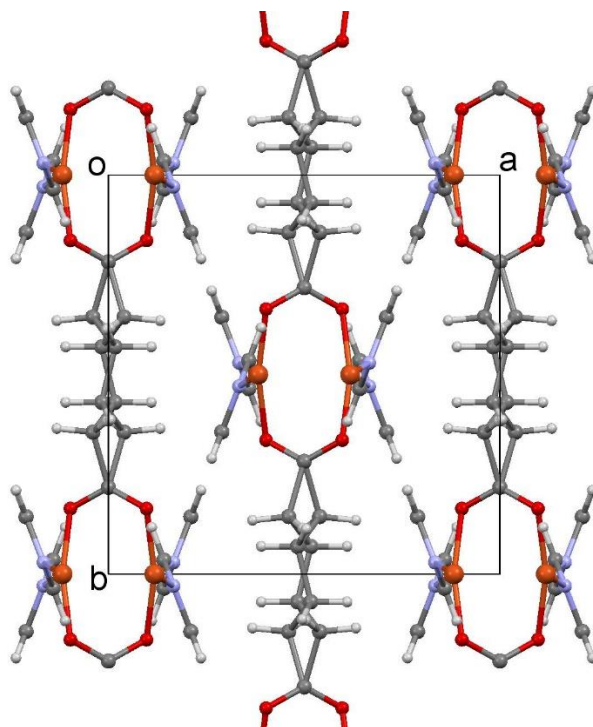
Tablica 11. Duljine veza (Å) i odabrani vezni kutovi (°) u koordinacijskoj sferi Cu(II) iona u spoju **3**

Atomi veze	$d / \text{Å}$	Atomi veznog kuta	Kut / °
Cu1–Cu1 ⁱ	2,4565 (12)	O1–Cu1–Cu1 ⁱ	83,26 (6)
Cu1–O1	1,8124 (18)	O1 ⁱⁱ –Cu1–Cu1 ⁱ	83,26 (6)
Cu1–O1 ⁱⁱ	1,8124 (18)	O1 ⁱⁱ –Cu1–O1	166,52 (11)
Cu1–N1 ⁱⁱ	2,178 (2)	O1 ⁱⁱ –Cu1–N1	96,47 (8)
Cu1–N1	2,178 (2)	O1–Cu1–N1 ⁱⁱ	96,47 (8)
		O1–Cu1–N1	86,66 (8)
		O1 ⁱⁱ –Cu1–N1 ⁱⁱ	86,66 (8)
		N1 ⁱⁱ –Cu1–Cu1 ⁱ	103,41 (5)
		N1–Cu1–Cu1 ⁱ	103,41 (6)
		N1–Cu1–N1 ⁱⁱ	153,19 (11)

Simetrijski operator: (i) $1-x, 1-y, +z$; (ii) $+x, 1-y, 3/2-z$



Slika 27. Prikaz pakiranja spoja **3** u jediničnoj ćeliji. Zbog preglednosti nisu prikazani vodikovi atomi

Slika 28. Prikaz pakiranja spoja 3 duž osi *b*Slika 29. Prikaz pakiranja spoja 3 duž osi *c*

4.4. Karakterizacija produkta dobivenog sintezom 3.3.1.

Produkt dobiven sintezom **3.3.1.** analiziran je rendgenskom strukturnom analizom na polikristalnom uzorku. Na slici D2 u dodatku prikazana je usporedba rendgenskog difraktograma praha produkta dobivenog otopinskom sintezom **3.3.1.** i polaznih spojeva (bakrov(II) nitrat trihidrat, 2-metilimidazol i adipinska kiselina) i može se pretpostaviti da je došlo do vezanja 2-metilimidazola i adipinske kiseline i nastajanja novog spoja. Kristalna i molekulska struktura spoja nisu određene, jer prekrizacijom praha nisu dobiveni pogodni kristali za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

§ 5. ZAKLJUČAK

U ovom dijelu rada istražena je mogućnost nastajanja koordinacijskih spojeva bakra(II) s imidazolom ili derivatom imidazola (2-metilimidazolom) i adipinskom kiselinom (heksanska dikiselina). Literaturno je poznato da navedeni *N*- i *O*- donori grade s bakrovim(II) ionom tri različita koordinacijska spoja, dva polimerne i jedan diskretne strukture. Razlike u stvaranju određenog koordinacijskog spoja obrazlažu se različitim izvorima bakrovih(II) iona.

U ovom radu provedena je otopinska sinteza dokapavanjem vodene otopine bakrove(II) soli (bakrova(II) nitrata trihidrata) na vodenu otopinu reakcijske smjese liganada (imidazol ili 2-metilimidazol, adipinska kiselina i trietilamin) uz miješanje na magnetskoj miješalici pri sobnoj temperaturi tijekom četiri sata. Odabrani sintetski put razlikuje se od literaturno opisanih. Promjenjiva varijabla u nizu provedenih reakcija bila je jedino stehiometrijski omjer reaktanata. Priređena su i strukturno analizirana tri koordinacijska spoja, od kojih su spojevi $[\text{Cu}(\text{Him})_2(\text{adi})]$ (**1**) i $[\text{Cu}(\text{Him})_2(\text{Hadi})_2]$ (**2**) već ranije opisani, a spoj $[\text{Cu}_2(\text{im})_2(\text{adi})]$ (**3**) je novi spoj. Spoj **3**, $[\text{Cu}_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)]$, priređen je na gore opisani način reakcijom bakrova(II) nitrata trihidrata, imidazola i adipinske kiseline uz trietilamin u stehiometrijskom omjeru 1:2:1. Dobiveni plavi kristalinični produkt analiziran je rendgenskom strukturnom analizom na polikristalnom uzorku i rendgenskom strukturnom analizom na pogodnom jediničnom kristalu. Dobiveni spoj kristalizira u rompskom sustavu u prostornoj grupi *Ibam* te se analizom molekulske strukture može uočiti kvadratna koordinacija oko Cu(II) iona. Centralni Cu(II) ion koordiniran je s dva dušikova atoma dvaju imidazolnih aniona i s dva kisikova atoma karboksilatnih skupina dviju molekula adipinske kiseline. Dinuklearne podjedinice povezane su preko imidazolnih aniona kao bis–monodentatnih premošćujućih liganada, te s adipatnim anionima kao bis–*O,O*-premošćujućim ligandima. Opisane kovalentne interakcije spoj (**3**) mogu svrstati u skupinu potencijalno poroznih sustava metal-imidazol-organska kiselina u kojem svi *N*- i *O*- donori liganada sudjeluju u koordinacijskom okruženju iona metala i imaju ulogu poveznica. Na temelju rezultata dobivenih u ovom radu može se tvrditi da izvor bakrovih(II) iona nije nužno uzrok nastajanja određenog koordinacijskog spoja, već stehiometrijski omjer reaktanata i uvjeti sinteze. U nastavku istraživanja bilo bi vrijedno potvrditi pretpostavku da spoj $[\text{Cu}_2(\text{im})_2(\text{adi})]$ (**3**) nastaje prije spoja $[\text{Cu}(\text{Him})_2(\text{Hadi})_2]$ (**2**), pošto su dobiveni iz iste reakcije, zadržavanjem početnih pH-uvjeta (pH~10) reakcijske smjese tijekom cijele sinteze.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

adi – adipato, $C_6H_8O_4$

ATR – prigušena totalna refleksija (engl. *attenuated total reflectance*)

CSD – (engl. *Cambridge Structural Database*), baza riješenih struktura za organske i organometalne spojeve te koordinacijske spojeve s organskim ligandima

GRAS – skupina organskih kiselina "općenito opisane kao sigurne", eng. *Generally Regarded As Safe*

HIV – virus humane imunodeficijencije

Hadi – hidrogenadipato, $C_6H_9O_4$

Him – imidazol, $C_3H_4N_2$

im – imidazolni anion, $C_3H_3N_2$

I – intenzitet difrakcijskog maksimuma

IR – infracrvena spektroskopija

2-Meim – 2-metilimidazol

M_r – relativna molekulska masa

p. a. – engl. *pro analysis*

PXRD – difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalu

SCXRD – difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu

T – termodinamička temperatura

§ 7. LITERATURNI IZVORI

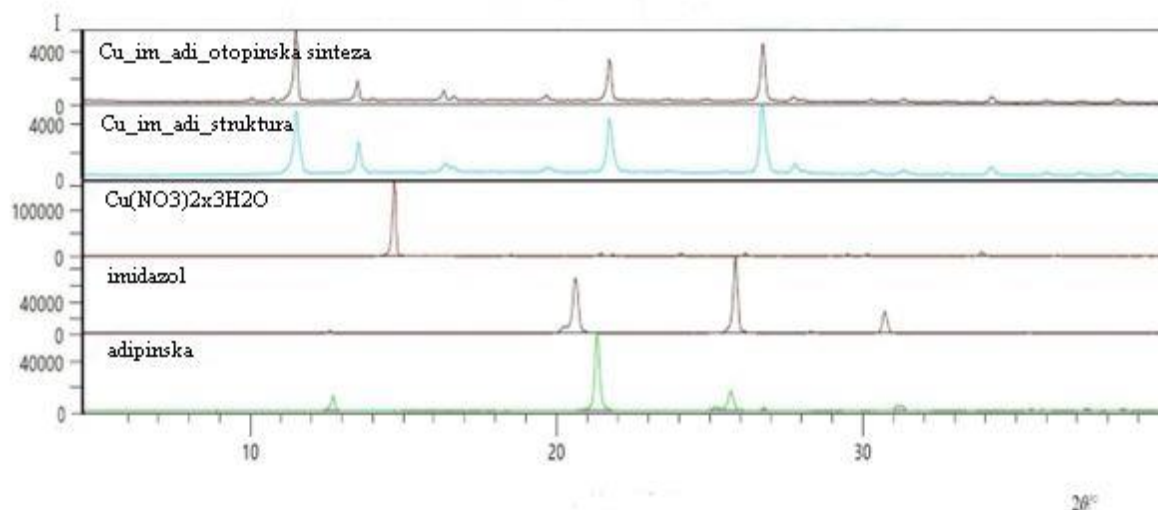
1. Y.-J. Mu, J.-X. Xie, Y.-G. Ran, B. Han, G.-F. Qin, *Polyhedron* **89** (2015) 20–28.
2. S. Rojas, T. Devic, P. Horcajada, *J. Mater. Chem. B* **5** (2017) 2560–2573.
3. Z. J. Lin, J. Lu, M. Hong, R. Cao, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 5867–5895.
4. I. Hećimović, *Kompleksni spojevi bakra(II) i bakra(I)*, Završni rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2020.
5. https://www.pmf.unizg.hr/download/repository/06_prvi_prijelazni_niz_III.pdf (datum pristupa 1. veljače 2024.)
6. M. K. Buczkowska, *Synthesis, characterization, antitumor and antimicrobial activities of heterocyclic transition metal complexes*, Inauguraldissertation, Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät, Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, 2001.
7. M. Petek, *Koordinacijski polimeri bakra(II), kobalta(II) i nikla(II) s 1,2-bis(4-piridil)etanom*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2021.
8. A. Sironić, *Priprava i svojstva kompleksa bakra(II) s N,N-dimetil i N,N-diethylglicinom*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2001.
9. M. Stojić, *Priprava, strukturna i električna karakterizacija kompleksnih spojeva molibdena i bakra sa Schiffovim bazama*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2021.
10. M. Milinović, *Ispitivanje sorpcije bakra na prirodnom zeolitu ($T=298$; $d=71-90$ mikrometara)*, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, 2018.
11. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, II. dio, IX. Izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
12. <https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaencikl> (datum pristupa 1. veljače 2024.)
13. N. A. Skorik, M. M. Filippova, E. I. Bukhol'tseva, V. S. Mal'kov, I. A. Kurzina, *Russ. J. Inorg. Chem.* **60** (2015) 729–735.
14. S. S. Chen, *CrystEngComm* **18** (2016) 6543.
15. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Imidazole> (datum pristupa 1. veljače 2024.)
16. A. Chawla, A. Sharma, A. K. Sharma, *Der Pharma Chemica* **4** (2012) 116–140.
17. A. Gabud, *Priprava i karakterizacija kompleksa cinka(II) i bakra(II) s imidazolom*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2015.

18. D. H. Romero, V. E. T. Heredia, O. Garcia-Barradas, M. E. M. López, E. S. Pavón, *J. Chem. and Biochem.* **2** (2014) 45–83.
19. T. H. Sucipto, F. Martak, *Indonesian Journal of Tropical and Infectious Disease (IJTID)* **6** (2016) 5–11.
20. B. Alberts, *Molecular Biology of the Cell*, IX. Izdanje, Garland Science, 2002.
21. <https://en.wikipedia.org/wiki/2-Methylimidazole> (datum pristupa 1. veljače 2024.)
22. N. Maynooth, *Metal complexes of imidazole schiff base and oxazine ligands: synthesis and antimicrobial activity*, Master of science, Department of Chemistry, National university of Ireland, 2012.
23. <https://bs.wikipedia.org/wiki/Imidazol> (datum pristupa 1. veljače 2024.)
24. J. Kulhánek, F. Bureš, *Beilstein J. Org. Chem.* **8** (2012) 25–49.
25. I. Goldberg, J. S. Rokem, *Encyclopedia of Microbiology*, Elsevier Inc. Academic Press, 2009.
26. J. Moreno, R. Peinado, *Enological Chemistry*, Elsevier Inc. Academic Press, SAD 2012.
27. M. S. Parmar, *Encyclopedia of Toxicology*, Vol. **2** Elsevier Inc. Academic Press, SAD 2014.
28. https://en.wikipedia.org/wiki/Adipic_acid (datum pristupa 1. veljače 2024.)
29. <https://enciklopedija.hr/clanak/adipinska-kiselina> (datum pristupa 1. veljače 2024.)
30. <https://www.chemategroup.com/adipic-acid/> (datum pristupa 1. veljače 2024.)
31. https://en.wikipedia.org/wiki/Pimelic_acid (datum pristupa 13. ožujka 2024.)
32. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/385#section=Solubility> (datum pristupa 13. ožujka 2024.)
33. <https://crovellbio.en.made-in-china.com/product/nmxUiYySqVcg/China-China-Factory-Sell-Pimelic-Acid-CAS-111-16-0-with-Best-Price.htm> (datum pristupa 13. ožujka 2024.)
34. https://en.wikipedia.org/wiki/Succinic_acid (datum pristupa 1. veljače 2024.)
35. <https://hr.hfchemicals.com/info/what-is-succinic-acid-74092897.html> (datum pristupa 1. veljače 2024.)
36. <http://www.anhuisunsingchem.com/Succinic-Acid-CAS-110-15-6.html> (datum pristupa 01. veljače 2024.)
37. <https://foodadditives.net/acidulents/succinic-acid/> (datum pristupa 1. veljače 2024.)
38. J. Merrylin, R. Y. Kannah, J. R. Banu, I. TaeYeom, *Food Waste to Valuable Resources, Applications and Management*, 2020, 119–141.

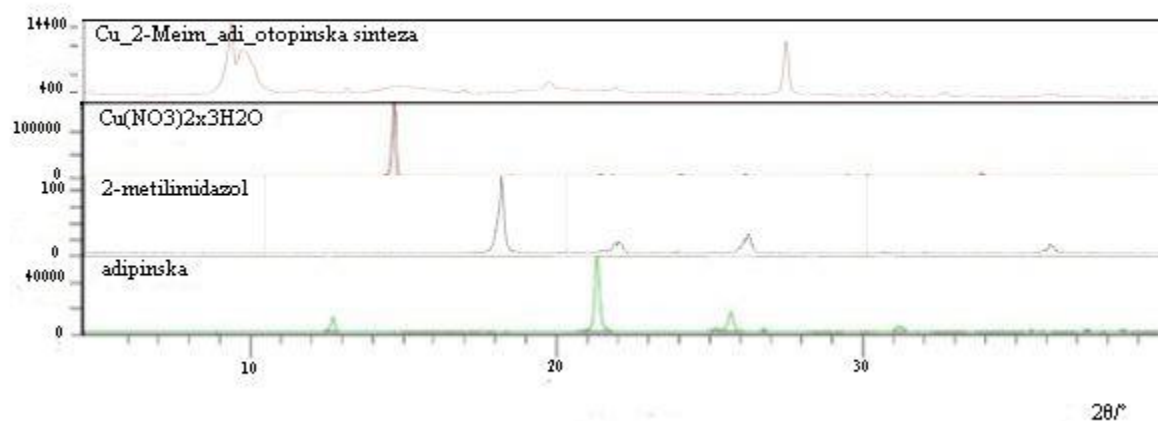
39. Y.-Q. Zheng, E.-B. Ying, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **219** (2004) 423.
40. Z. Wang, H. Wang, X.-L. Wang, S. Liang, J.-Y. Han, *Acta Cryst.* **E62** (2006) 1972–1973.
41. Y.-Q. Zheng, J.-L. Lin, E.-B. Ying, *ZAAC* **629** (2003) 673–676.
42. E. Suresh, M. M. Bhadbhade, *Acta Cryst.* **C53** (1997) 422–425.
43. E.-B. Ying, Y.-Q. Zheng, H.-J. Zhang, *J. Mol. Struct.*, **693** (2004) 73–80.
44. E. Suresh, *J. Chem. Crystallogr.* **39** (2009) 104–107.
45. G. Coquerel, *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 2286–2300.
46. J. Hulliger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33** (1994) 143–162.
47. B. Prugovečki, E. Meštrović, *Difrakcija rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku*, skripta za internu upotrebu, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2011.
48. https://bs.wikipedia.org/wiki/Rendgenska_difrakcija (datum pristupa 8. veljače 2024.)
49. S. Popović, A. Tonejc, M. Mihaljević, *Englesko-hrvatski i hrvatsko-engleski rječnik kristalografije, fizike kondenzirane tvari i fizike materijala*, Institut za hrvatski jezik i jezikoslovlje, Zagreb, 2014.
50. D. Milić, *Rentgenska strukturna analiza jediničnog kristala*, skripta za internu upotrebu, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2013.
51. P. Novak, T. Jednačak, *Strukturna analiza spojeva spektroskopskim metodama*, I. izdanje, TIVA Tiskara, Varaždin, 2013.
52. H. Gunzler, H. U. Gremlich, *Uvod u infracrvenu spektroskopiju*, Školska knjiga, Zagreb, 2006.
53. M. Cindrić, Z. Popović, B. Prugovečki, V. Vrdoljak, *Priprava i karakterizacija anorganskih spojeva*, I. Izdanje, Alfa, Zagreb, 2022.
54. T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, G. Nénert, *Powder Diffr.* **29** (2014) S13–S18.
55. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **A71** (2015) 3–8.
56. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **C71** (2015) 3–8.
57. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **42** (2009) 339–341.
58. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. Van De Streek, *J. Appl. Crystallogr.* **39** (2006) 453–457.
59. V. Zeleňák, Z. Vargová, K. Györyová, *Spectrochimica Acta Part A* **66** (2007) 262–267.

60. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination compounds*, J. Wiley & Sons, Inc. New York, 2009.
61. R. Ramasamy, *Arm. J. Phy.* **8** (2015) 51–55.

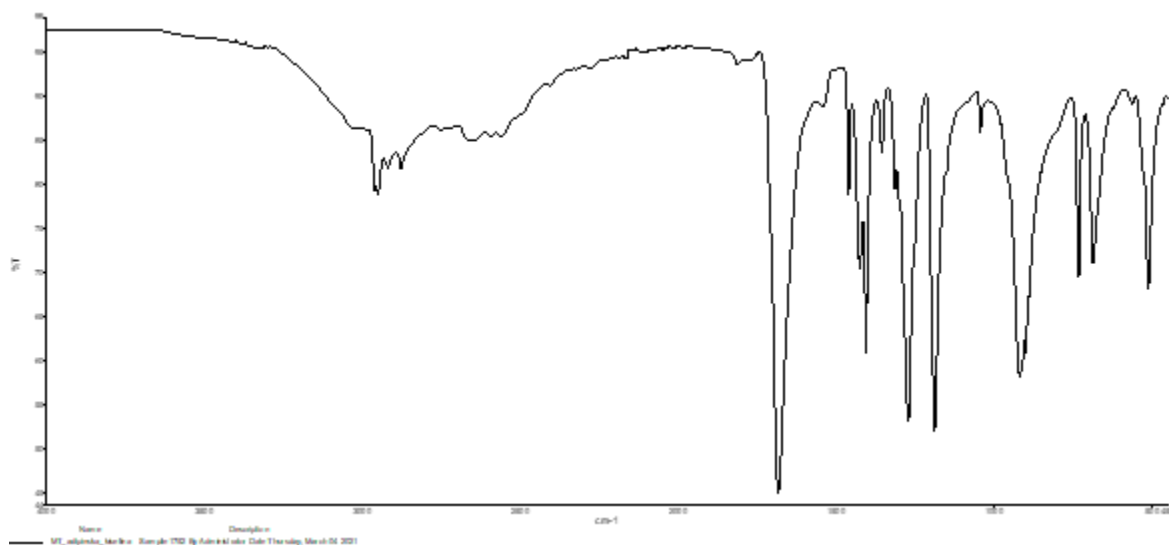
§ 8. DODATAK



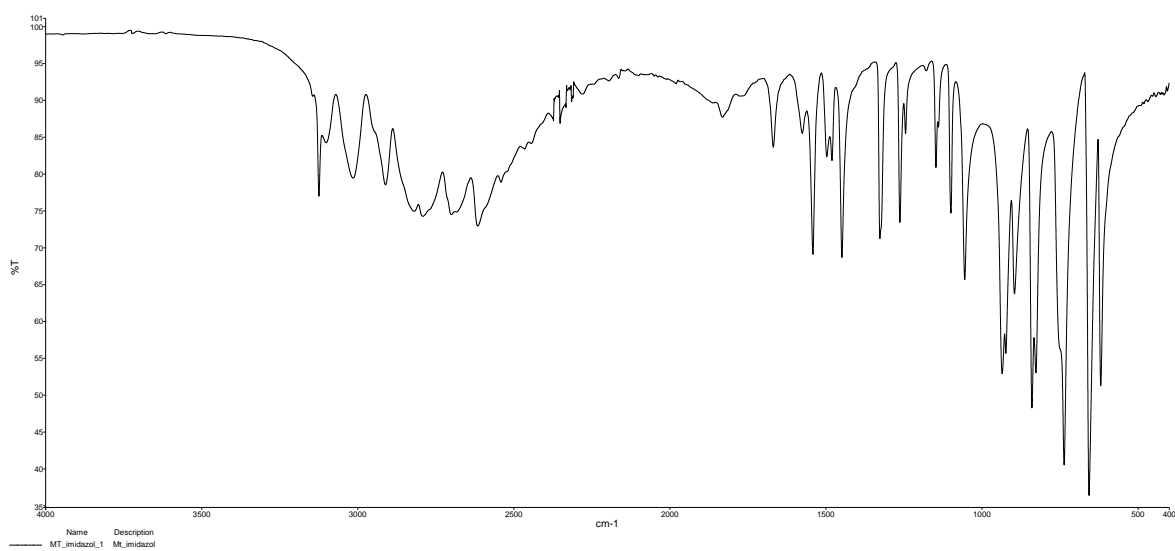
Slika D1. Usporedba difraktograma praha spoja **3** (smeđa) s izračunatim difraktogramom praha spoja **3** iz strukture dobivene SCXRD (plava). Ispod su prikazani difraktogrami praha polaznih spojeva, bakrova(II) nitrata trihidrata (crvena), imidazola (smeđa) i adipinske kiseline (zelena)



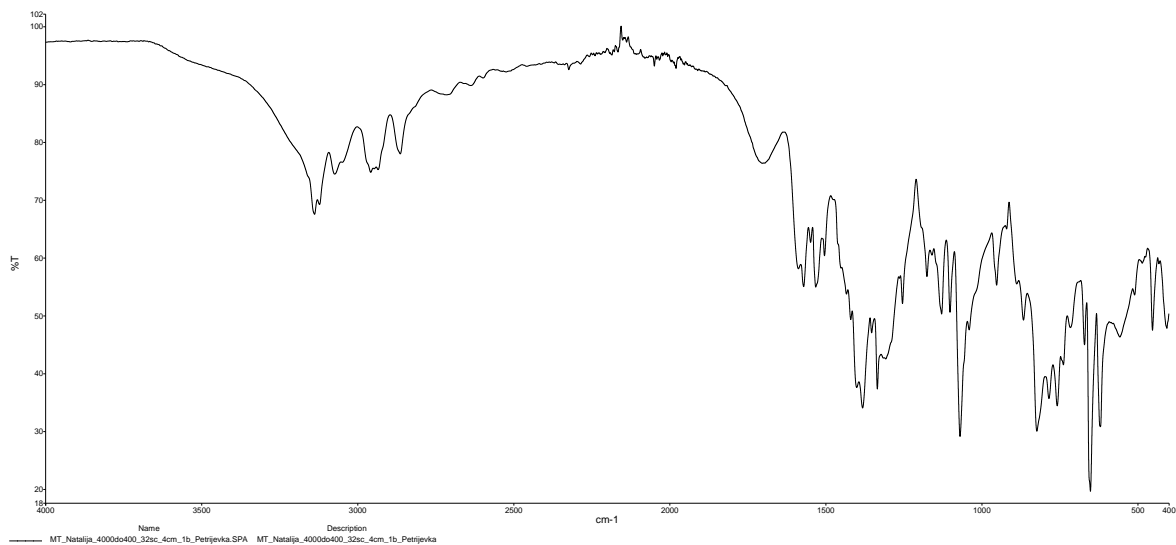
Slika D2. Usporedba difraktograma praha produkta nastalog sintezom **3.3.1.** (ružičasta) s difraktogramom praha bakrova(II) nitrata trihidrata (crvena), 2-metilimidazola (crna) i adipinske kiseline (zelena)



Slika D3. IR spektar adipinske kiseline



Slika D4. IR spektar imidazola



Slika D5. IR spektar spoja 2

Tablica D1. Kristalografski podaci za spoj **1**, [Cu(Him)₂(adi)], spoj **2**, [Cu(Him)₂(Hadi)₂] i spoj **3**, [Cu₂(im)₂(adi)]

	Spoj (1)	Spoj (2)	Spoj (3)
Kemijska formula	C ₁₂ H ₁₆ CuN ₄ O ₄	C ₁₈ H ₂₆ CuN ₄ O ₈	C ₁₂ H ₁₄ Cu ₂ N ₄ O ₄
M_r	343,83	244,98	405,36
Kristalni sustav	monoklinski	monoklinski	rompski
Prostorna grupa	$P2_1/n$	$C2/c$	$Ibam$
Parametri jedinične ćelije:			
$a / \text{Å}$	9,0773(7)	10,66050(10)	10,4472(4)
$b / \text{Å}$	9,0834(9)	15,46110(10)	10,6578(3)
$c / \text{Å}$	17,1552(13)	12,49600(10)	12,7792(4)
$\alpha / ^\circ$	90	90	90
$\beta / ^\circ$	99,068(7)	93,1080(10)	90
$\gamma / ^\circ$	90	90	90
Volumen jedinične ćelije, $V / \text{Å}^3$	1396,8(2)	2056,60(3)	1422,89(8)
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	4	8	4
Gustoća, $D_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	1,635	1,582	1,596
Zračenje	MoK α	CuK α	MoK α
Valna duljina, $\lambda / \text{Å}$	0,71073	1,54184	0,71073
Linearni apsorpcijski koeficijent, μ / mm^{-1}	1,585	1,990	1,556
Temperatura / K	293(2)	100,00(10)	293(2)
$F(000)$	708,0	1020,0	1632,0
Min. i maks. vrijednost indeksa sakupljenih refleksa (hkl)	$-12 \leq h \leq 12,$ $-12 \leq k \leq 8,$ $-14 \leq l \leq 24$	$-13 \leq h \leq 12,$ $-19 \leq k \leq 18,$ $-15 \leq l \leq 15$	$-14 \leq h \leq 15,$ $-15 \leq k \leq 14,$ $-19 \leq l \leq 18$
Min. i maks. vrijednost kuta snimanja, $\theta / ^\circ$	9,088; 59,994	10,088; 155,728	8,398; 65,984
Broj opaženih refleksa	8585	15895	7438
Broj neovisnih refleksa	4035	2123	1290
R -faktor (svi podaci) ^a	0,0367	0,0303	0,0911
R -faktor za $[I \geq 2\sigma(I)]^b$	0,0287	0,0293	0,0436
R_w -faktor (svi podaci) ^a	0,0717	0,0795	0,1220
R_w -faktor za $[I \geq 2\sigma(I)]^b$	0,0675	0,0790	0,1130
Prikladnost modela, S^c	1,021	1,062	0,865
$\Delta\rho_{\text{min}}, / \Delta\rho_{\text{max}} / \text{eÅ}^{-3}$	-0,32/0,32	-0,45/0,39	-0,37/0,38
Flackov parametar	–	–	–

^(a) $R = \sum ||F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$; ^(b) $wR = [\sum (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$; ^(c) $S = \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (N_{\text{obs}} - N_{\text{param}})]^{1/2}$

Tablica D2. Duljine veza (Å) i odabrani vezni kutovi (°) u molekuli imidazola i adipinske kiseline u spoju **1**

Atomi veze	$d / \text{Å}$	Atomi veznog kuta	Kut / °
O1–C1	1,2749(18)	C21–N21–C22	105,44(13)
O3–C6	1,269(2)	C11–N11–C12	105,35(14)
O4–C6	1,2481(19)	C21–N22–C23	107,90(14)
N21–C22	1,371(2)	C11–N12–C13	108,09(15)
N21–C21	1,321(2)	O3–C6–C5	117,39(14)
O2–C1	1,2305(19)	O4–C6–O3	124,03(14)
N11–C11	1,320(2)	O4–C6–C5	118,58(16)
N11–C12	1,383(2)	O1–C1–C2	115,84(13)
N22–C21	1,339(2)	O2–C1–O1	123,23(14)
N22–C23	1,356(2)	O2–C1–C2	120,93(14)
N12–C13	1,357(2)	C23–C22–N21	109,67(15)
N12–11	1,341(2)	N21–C21–N22	110,96(14)
C6–C5	1,516(2)	C12–C13–N12	106,15(16)
C1–C2	1,512(2)	N11–C11–N12	110,88(16)
C22–C23	1,356(2)	C13–C12–N11	109,53(16)
C13–C12	1,352(2)	C22–C23–N22	106,03(15)
C5–C4	1,530(3)	C6–C5–C4	111,86(15)
C4–C3	1,520(3)	C3–C4–C5	114,36(15)
C3–C2	1,524(2)	C4–C3–C2	115,82(15)
		C1–C2–C3	115,04(15)

Tablica D3. Duljine veza (Å) i odabrani vezni kutovi (°) u molekuli imidazola i adipinske kiseline u spoju **2**

Atomi veze	$d / \text{Å}$	Atomi veznog kuta	Kut / °
O1–C1	1,2560(18)	C7–N1–C9	106,31(12)
O3–C6	1,2230(18)	C7–N2–C8	107,86(12)
O4–C6	1,3038(17)	O3–C6–O4	123,59(13)
O2–C1	1,2688(18)	O3–C6–C5	123,09(13)
N1–C9	1,3759(18)	O4–C6–C5	113,31(12)
N1–C7	1,3191(18)	O1–C1–O2	125,16(13)
N2–C7	1,3388(19)	O1–C1–C2	119,62(12)
N2–C8	1,3715(19)	O2–C1–C2	115,20(13)
C6–C5	1,5103(19)	C8–C9–N1	109,07(12)
C1–C2	1,5154(19)	N1–C7–N2	110,77(13)
C9–C8	1,360(2)	C2–C3–C4	109,12(12)
C3–C4	1,5295(19)	C9–C8–N2	105,99(13)
C3–C2	1,512(2)	C5–C4–C3	114,07(12)
C4–C5	1,5132(19)	C3–C2–C1	118,51(13)
		C6–C5–C4	113,91(12)

Tablica D4. Duljine veza (Å) i odabrani vezni kutovi (°) u molekuli imidazola i adipinske kiseline u spoju **3**

Atomi veze	$d / \text{Å}$	Atomi veznog kuta	Kut / °
O1–C1	1,2387(19)	C4–N1–C5	105,2(2)
N1–C4	1,322(3)	O1 ⁱⁱⁱ –C1–O1	125,2(3)
N1–C5	1,376(3)	O1 ⁱⁱⁱ –C1–C2	125,9(2)
C1–C2	1,559(3)	O1–C1–C2 ⁱⁱⁱ	125,9(2)
C1–C2 ⁱⁱⁱ	1,559(3)	O1 ⁱⁱⁱ –C1–C2 ⁱⁱⁱ	106,4(2)
C2–C3	1,542(4)	O1–C1–C2	106,4(2)
C3–C3 ^{iv}	1,522(8)	C3–C2–C1	103,7(3)
C5–C5 ^v	1,322(5)	C3 ^{iv} –C3–C2	114,4(3)
		N1 ^v –C4–N1	112,5(3)
		C5 ^v –C5–N1	108,57(14)

Simetrijski operator: (iii) $1-x,+y,3/2-z$; (iv) $1-x,2-y,+z$; (v) $+x,+y,1-z$

§ 9. METODIČKI DIO

POUČAVANJE KEMIJE – JUČER, DANAS, SUTRA

9.1. Uvod

Cilj metodičkog dijela diplomskog rada je načiniti povijesni pregled razvoja temeljnih kemijskih pojmova, koncepata i teorija u Hrvatskoj od 17. stoljeća do danas i pokušati odgovoriti *jesu li se određene nastavne teme, pojmovi i koncepti razvili i koliko su se promijenili tijekom vremena?* Na temelju načinjenog pregleda predložiti će se nastavne aktivnosti u kojima bi integriranje *povijesnog razvoja kemijskih pojmova moglo unaprijediti poučavanje i pomoći učenicima da lakše usvoje temeljne kemijske koncepte upravo onako kako su spoznavani?*

9.2. Nastava kemije u hrvatskim školama u razdoblju od 17. stoljeća do danas

9.2.1. Egzaktne znanosti u školama 17. i 18. stoljeća – početak visokoškolske nastave

Početkom 17. stoljeća utemeljeno je nekoliko isusovačkih gimnazija koje su davale solidan temelj za sustavno obrazovanje, ali u njima se nije davalo nikakvo obrazovanje iz egzaktnih znanosti. Gimnazija u Zagrebu (slika M1) osnovana je 1607., gimnazija u Rijeci 1627., gimnazija u Varaždinu 1636., gimnazija u Dubrovniku 1658. godine. Prema planu i programu *Temelji i uredba studija Družbe Isusove* u nižim razredima ne predaju se matematika i egzaktne znanosti, nego tek u višim u takozvanom filozofskom tečaju.



Slika M1. Gimnazija u Zagrebu osnovana 1607. godine¹

Prvi filozofski tečaj iz fizike i metafizike imaju franjevci provincije sv. Ladislava 1630. u Zagrebu, da bi se ustalio 1657. Kasnije je ovaj tečaj utemeljen i u Varaždinu, ali o programima egzaktnih znanosti informacije su oskudne. Isusovci su otvorili filozofski tečaj u Zagrebu 1662.

na Zagrebačkoj akademiji. U predavanjima nije bilo odraza suvremenih znanstvenih strujanja, čak je i matematika još uvijek spekulativna znanost. Teško prodiru nove ideje u obrazovanje, ali čine se temelji za njih, ne spore se novi pogledi (na primjer heliocentrični sustav) već ih se ne spominje, a stare ideje se smatraju očigledne pa se o njima ne raspravlja već ih se prihvaća. Peripatetička prirodna filozofija ostaje temelj nastave na Zagrebačkoj akademiji i u prvoj polovici 18. stoljeća, ali dolazi do sve veće tolerancije prema novijim znanstvenim spoznajama koje se nezadrživo šire. Carica Marija Terezija zahtjeva da egzaktne znanosti dobiju važno mjesto u školama, koje su bile pod austrijskom vlašću što je obilježilo drugu polovicu 18. stoljeća.²

9.2.2. Egzaktne znanosti u školama 19. stoljeća

Padom Mletačke Republike 1797., Austrija je okupirala Dalmaciju. Egzaktne znanosti su se 1803. pokušale uvesti u gimnaziju u Zadru po uzoru na sjeverne krajeve. Francuska je 1806. okupirala Dalmaciju. U *mletačkoj* Dalmaciji i Dubrovniku bile su samo dvije škole s filozofskim tečajem, u Zadru i Dubrovniku. Francuzi donose napredne ideje o školstvu i znanosti. Filozofske tečajeve 1806. dobiva gimnazija u Šibeniku i Splitu, potom u Trogiru, Makarskoj, Hvaru i Krku. Nema teza po kojima bi se mogla rekonstruirati nastava tog doba iz egzaktnih znanosti osim iz Dubrovnika, mnogo naprednijeg u tom vidu obrazovanja, pijaristi već imaju ovu nastavu na visokoj razini, u duhu njutonizma, a o Kopernikovom sustavu bile su recitirane čak i pjesme. Zadarska gimnazija dobiva ubrzo status liceja. Propisuje se nabava potrebne opreme, dio donira i Marmont kojem su za posjeta liceju profesori izveli neke fizikalne i kemijske pokuse. Ubrzo ponestaje sredstava i razvoj liceja prema sveučilištu biva zaustavljen, vraća se ponovno na gimnazijski nivo. Formiranjem Ilirskih pokrajina 1810. sa središtem u Ljubljani, zadarskoj gimnaziji se priznaje sveučilišni status.³ 1808. u Zadarskom liceju (slika M2) otvara se Katedra iz opće kemije, a prvi profesor bio je Carlo Bignami koji je predavao kemiju prema Antoine Lavoisieru i njegovim sljedbenicima.

Slika M2. Zadarski licej⁴

Njegov program je uključivao sadržaje o temeljima opće kemije, o jednostavnim nerazdjeljivim tijelima, o sprženim tijelima, oksidima i kiselinama, o zemljastim i alkalnim bazama od kojih se mogu dobivati soli, o neutralnim solima, općenito o kovinama, o organskim vegetabilnim sastavljenim tvarima, o organskim animalnim sastavljenim tvarima.⁵ Može se reći da bi za matematičke i prirodnoznanstvene ideje bilo bolje da je francuska vladavina potrajala što duže. Francuzi odlaze 1815. i Dalmaciju preuzima Austrija, što će se odraziti i na poučavanje prirodnih znanosti. Austrija i u dalmatinske škole uvodi novi organizacijski ustroj, ali ne značajno i sadržajni. Razredna nastava zamijenjena je predmetnom, propisuju se priručnici kojima se nastavnici trebaju služiti u praksi.³

9.2.3. Školstvo u Vojnoj krajini u prvoj polovici 19. stoljeća

Sredinom 19. stoljeća mijenja se korjenito školski program. Pored realnih gimnazija (osmogodišnje srednje škole), javljaju se i realke (četverogodišnje srednje škole). Otvaranje realki u Hrvatskoj počelo je proširivanjem *Oberschule* u Vojnoj krajini. Prirodne znanosti i kemija se opširnije podučavaju u Hrvatskoj na realkama i realnim gimnazijama. Neke škole u Vojnoj krajini već u prvoj polovici 19. stoljeća imaju prirodnoznanstveni pa i tehnički karakter. Otvaraju se trivijalke, škole sa tri razreda za dječake do 13 godina, a kasnije za svu djecu. Otvaraju se i matematičke škole. Školski sustav se transformira iz metafizičkih načela na prirodoslovne temelje, s fokusom na predavanja matematike i prirode. Prirodne znanosti podijeljene su na nekoliko odsječaka: zemlja, voda, zrak i vatra, pa toplina, svjetlo i ustroj svijeta (zvijezde, planeti). Već se u to doba razlikuje nastava i odnos prema matematici i prirodoslovnim znanostima u školama Vojne krajine i ostatka Hrvatske: gimnazije izvan Vojne krajine obrazuju činovnike (prirodna filozofija i metafizička načela), a one u Vojnoj krajini praktički usmjerene tehničare (pozitivistički obrazlažu pojave iz prirode). Razlike u

obrazovanju odrazit će se i na stavove mladih ljudi koji će jednom odlučivati i o ustroju obrazovanja u državi. To vodi do jakih ideoloških sukoba koji će se razviti pola stoljeća kasnije, oko profila učenika gimnazija i realki.^{3,5}

9.2.4. Hrvatsko školstvo u drugoj polovici 19. stoljeća

Na temelju odluke iz Beča *Osnova za organizaciju austrijskih gimnazija i realki*, donešene 1849., već 1850. godine dolazi do nove koncepcije školskog sustava. Didaktički napredak je osjetan, njemački jezik je nažalost dominantan i obvezan, škole imaju 8 razreda, 4 niža i 4 viša. Ukidaju se filozofski tečajevi. Njihovo ukidanje i uvođenje jedinstvenog srednjoškolskog sustava kao i uvođenje prirodnih znanosti u sve stupnjeve srednjoškolskog sustava bio je velik napredak. Prirodne znanosti su uvedene u realke kao nastavni predmeti, a u gimnazije kao prirodoslovlje. Kemija je uvedena kao nastavni predmet u gimnazije 1908. godine. Stare navike poučavanja teško se u praksi brišu pa je dugo postojala oporba uvođenju i davanju tolikog značaja prirodoslovnim znanostima u školskim programima realki koje su potpuno okrenute napretku i pravim pronalascima te živim jezicima. Realke ne može dati opće znanje i zrelost, umnu sposobnost za daljnji znanstveni i sveučilišni rad, iako manje uče prirodne znanosti gimnazijalci se smatraju i tu boljima od polaznika realki. Bez latinskog i poznavanja stranih jezika nema inteligencije. Realke ne mogu imati dvojaki značaj, pripremati učenike za zvanje obrtnika i gospodarstvenika i pripremati učenike za pohađanje visokih tehničkih škola. Realke uvode i opće predmete, ali dominiraju prirodni. Vlada dobro financira Vojnu krajinu, opremaju se kabineti, razvija se znanstveni rad. Na primjer realke u Rakovici ima kemijski laboratorij sa 111 aparata i 87 sprava. Dolazi do transformacije realki sve više kao pripreme za visoke tehničke škole, a 1868. godine izostavljaju se praktični predmeti iz nastave i realke se polako pretvaraju u realne gimnazije. Stručno obrazovanje preuzimaju nove škole: trgovačka, gospodarsko-šumarska škola u Križevcima (osnovana 1860. godine) i pomorska.^{3,5}

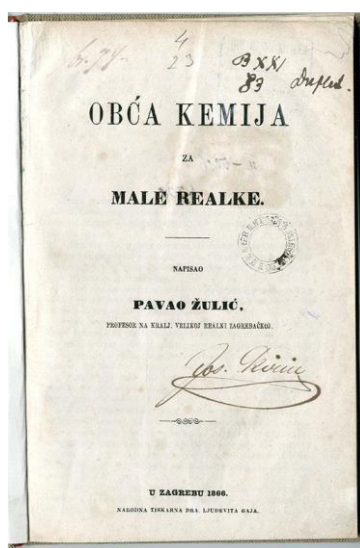
9.2.5. Možda naši prvi nastavni planovi za kemiju u srednjoj školi - primjer za zagrebačku realnu gimnaziju

Realka u Zagrebu je osnovana 1854. Te godine, postepeno su se otvarali 3., 4., 5., i 6. razred, da bi 1871. postala sedmogodišnja realka, a 1894. osmogodišnja (slika M3).



Slika M3. Zagrebačka realka⁶

Prvi profesor kemije na zagrebačkoj realci bio je Pavao Žulić. Bio je i autor prvog udžbenika iz kemije na hrvatskom jeziku *Obća kemija za male realke*, izdanog 1866. (slika M4).



Slika M4. Udžbenik *Obća kemija za male realke*⁷

Drugi udžbenik koji je objavio je *Uputa u kemiju za velike realke dio I. Anorganička kemija*.^{3,5} U tablici M1 je dan pregled uzrasta, satnice i nastavnog sadržaja iz kemije koji se poučavao u drugoj polovici 19. stoljeća.

Tablica M1. Uzrast, satnica i nastavni sadržaj iz kemije koji se poučavao u drugoj polovici 19. stoljeća^{3,5}

Godina	Razred	Broj sati	Nastavni sadržaj
1854.	3.	5	pojmovi kemije stehiometrija kemijski elementi i spojevi
	4.	2	opća kemija o nekovinama i lakim kovinama
	5.	2	o teškim kovinama
	6.	2	organska kemija
1871.	4.	4	kemija samo u pregledu
	5.	3	opća kemija o nekovinama i lakim kovinama
	6.	2	o teškim kovinama organska kemija prvi dio
	7.	2	organska kemija drugi dio
1894.-1899.	4.	4	kemija samo u pregledu

	5.	3	opća kemija analitične i preparativne radnje
	6.	3	anorganska kemija analitične i preparativne radnje
	7.	2	organska kemija prvi dio
	8.	2	organska kemija drugi dio

Vrijedi spomenuti najzaslužnije, one koji su dali najveći doprinos razvitku hrvatske kemije u 19. stoljeću. Prvi je Bogoslav Šulek, hrvatski jezikoslovac i prirodoslovac, tvorac hrvatskoga znanstvenog nazivlja. Drugi je Gustav Janeček, hrvatski kemičar i farmaceut češkog podrijetla. Od 1879. Janeček je izvanredni, a od 1881. redoviti profesor tadašnjeg Mudroslovnoga fakulteta u Zagrebu, gdje je punih 45 godina bio predstojnik Kemijskoga zavoda, osnovanog 1876. Janeček je utemeljitelj moderne kemije i suvremenog kemijskog studija u Hrvatskoj.^{3,5}

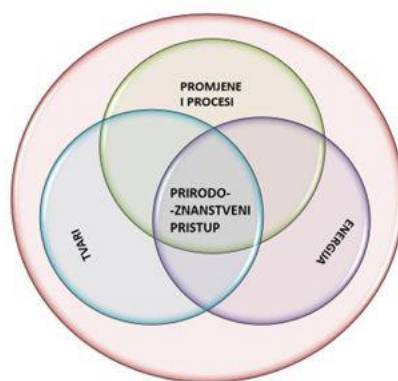
9.2.6. Padovi i usponi u poučavanju kemije od 1929. do danas

Kemija je do 1929. godine u školama Kraljevine Jugoslavije prolazila kroz razdoblje procvata. Otvorile su se nove škole, opremljeni su kabineti i laboratoriji, a znanstveni rad bio je u usponu. Nakon toga, poučavanju kemije se daje sve manje važnosti. Broj sati posvećen kemiji postupno se smanjuje i kemija se uči samo u pregledu. Ovaj pad kvalitete obrazovanja u području kemije rezultat je političkih utjecaja, umjesto najboljih praksi prevladavaju najlošiji modeli. Propadaju školski kabinet, laboratoriji te sama nastava kemije. Maćuhinsko postupanje prema kemiji čini ozbiljne štete ne samo u Hrvatskoj, već i diljem zemlje. Ipak, povoljnije obrazovne prilike javljaju se u vrijeme Banovine Hrvatske (1939. - 1940.), kada su prosvjetni

poslovi u nadležnosti banske uprave. U tom kratkom razdoblju, Odjel za prosvjetu poduzima mjere kako bi poboljšao školski sustav. Oporavak učenja kemije počinje nakon Drugog svjetskog rata. U 4. razredu naglasak je na pregledu kemije, u 6. razredu poučava se opća kemija i nekovine, dok u 7. razredu anorganska kemija. Paralelno s time, rade i đачke kemijske grupe na posebnim satovima. Oporavak se nastavlja do 1974. godine, kada se provodi tzv. *Šuvarica*, što rezultira ukidanjem gimnazija i dualnosti obrazovanja. Sve ove promjene traju dugo, a tek 1989. / 1990. vraćaju se ponovno gimnazije, označavajući kraj dugog razdoblja izazova u području obrazovanja, posebice u nastavi kemije.⁵

9.2.7. Poučavanje kemije danas

Kemija se kao zaseban nastavni predmet uči i poučava u 7. i 8. razredu osnovne škole te od 1. do 4. razreda gimnazije. U osnovnim školama, općim, jezičnim i prirodoslovno-matematičkim gimnazijama kemije se uči i poučava u okviru nastavnog plana u trajanju od 70 sati po godini učenja, dok se u prirodoslovnim gimnazijama poučava kao predmet kemija s vježbama u okviru nastavnog plana u trajanju od 140 sati godišnje. Učenje i poučavanje temeljnih spoznaja kemije izvodi se u okviru četiriju koncepata: *Tvari*, *Promjene i procesi*, *Energija* i *Prirodnoznanstveni pristup* (slika M5).⁸



Slika M5. Temeljni kemijski koncepti⁸

Sva četiri koncepta protežu se tijekom svih godina učenja kemije, od osnovne škole do završnih razreda srednjih škola, postupno produbljujući spoznaje kako učenik napreduje tijekom svoga školovanja. Tri koncepta, *Tvari*, *Promjene i procesi*, *Energija*, proizašla su iz makrokoncepta prirodoslovnog područja. Oni objedinjuju i pokrivaju sve bitne kemijske teme.

Prirodnoznanstveni pristup uveden je zbog nužnosti da se usvajanjem sadržaja triju navedenih koncepata razvijaju učeničke eksperimentalne i matematičke vještine. Koncept *Tvari* uključuje razumijevanje građe tvari od atoma i molekula do složenih struktura poput biloški važnih makromolekula i kristala. Spoznaje o građi tvari omogućavaju predviđanje svojstva tvari te njihovu primjenu u svakodnevnom životu. Koncept *Promjene i procesi* uključuje konceptualno razumijevanje fizikalnih i kemijskih promjena. Koncept *Energija* uključuje izmjene energije između sustava i okoline tijekom kemijskih promjena. Razvijanje *Prirodnoznanstvenog pristupa* omogućuje učenicima unaprjeđivanje prirodoslovne pismenosti.⁸

Odgojno-obrazovni proces i pedagoške situacije u školi karakteriziraju različiti socijalni odnosi među učenicima i nastavnicima. U nastavi kemije uobičajeni su sljedeći socijalni oblici rada; *frontalni oblik, grupni oblik, rad u parovima i individualni rad.*⁹

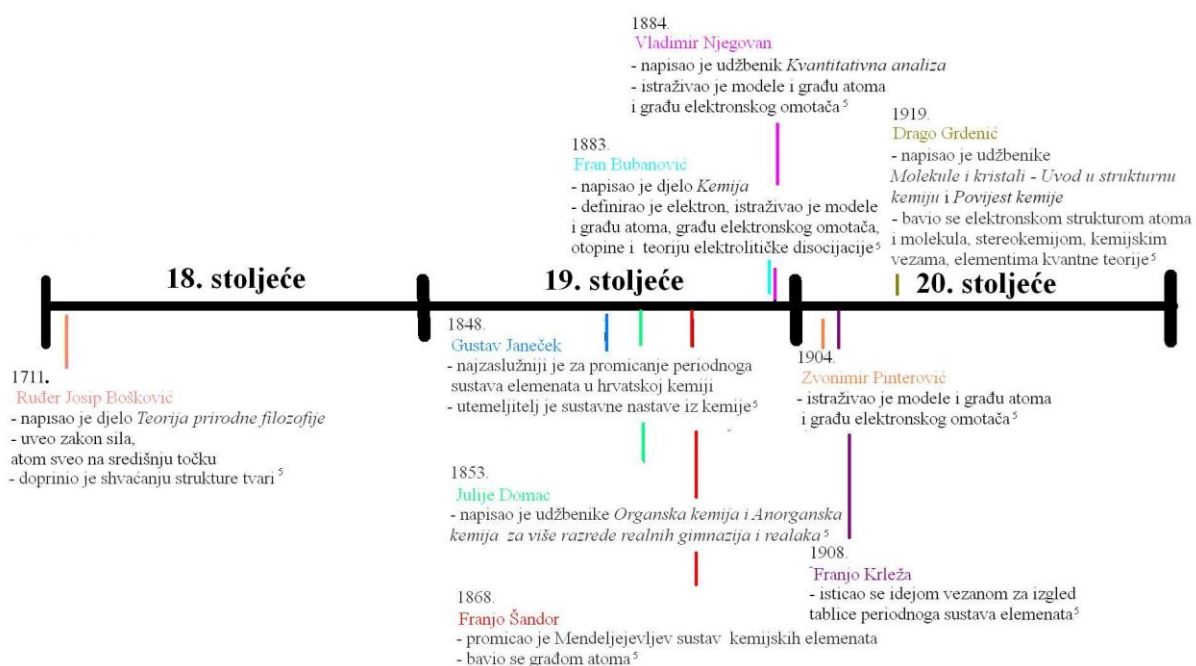
U tablici M2 ukratko su navedene prednosti i nedostaci gore navedenih socijalnih oblika rada u nastavi.

Tablica M2. Prednosti i nedostaci socijalnih oblika rada u nastavi⁹

Oblici rada	Prednosti	Nedostaci
<i>Frontalna nastava</i>	<ul style="list-style-type: none"> • ekonomičnost i lakoća primjene • brzi prijenos informacija • razvoj sposobnosti slušanja 	<ul style="list-style-type: none"> • umanjena kreativnost, aktivnost i suradnja • zapostavljanje individualnih osobina učenika (učenje prilagođeno "prosječnom" učeniku)
<i>Rad u skupinama</i>	<ul style="list-style-type: none"> • razvoj suradnje među učenicima • razvoj radne sposobnosti • uvažavanje sugovornika 	<ul style="list-style-type: none"> • dugi uvodni dio i veliki utrošak nastavnog vremena • u zadatku dominiraju bolji učenici, čijim se rezultatima rada koriste slabiji učenici
<i>Rad u parovima</i>	<ul style="list-style-type: none"> • međusobno poticanje učenika • slabiji učenik lakše napreduje • djeluje motivirajuće 	<ul style="list-style-type: none"> • moguća pojava suparništva i izbijanje sukoba • nastavnikovo otežano praćenje rada svih parova
<i>Individualni rad</i>	<ul style="list-style-type: none"> • stječe samopouzdanje • razvija stvaralačke sposobnosti 	<ul style="list-style-type: none"> • otuđivanje od rada kad se naiđe na poteškoće • zatvaranje u sebe

9.3. Povijesni razvoj odabranih pojmova, modela i teorija iz kemije u Hrvatskoj, koji su primjereni učenicima srednje škole

Hrvatski znanstvenici i nastavnici kemije koji su se bavili poučavanjem kemije u razdoblju od 18. do 20. stoljeća i njihovi doprinosi poučavanju kemije predstavljeni su na lenti vremena (slika M6) koja obuhvaća navedeno vremensko razdoblje.



Slika M6. Hrvatski znanstvenici i nastavnici kemije u 18., 19. i 20. stoljeću⁵

Gore navedeni stručnjaci, stekli su obrazovanje u europskim središtima te prenijeli svoje znanje na naše područje. Oni su svojim istraživanjima, teorijama i inovacijama oblikovali temelje kemije unutar hrvatskog konteksta, doprinoseći tako i globalnom napretku u znanosti. Svako razdoblje nosi svoje specifičnosti i ključne doprinose koji su obogatili razumijevanje kemijskih procesa i primjenu tih spoznaja u različitim područjima.⁵

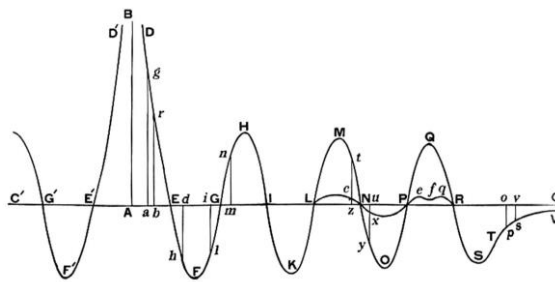
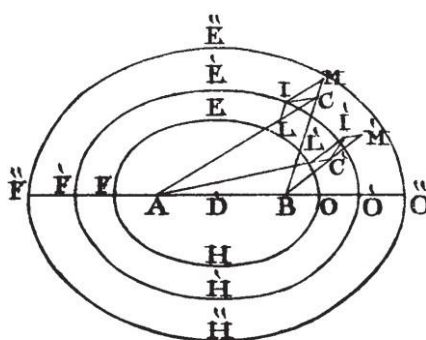
9.3.1. Povijesni pregled razvoja pojmova atom, građa atoma, model atoma, molekula i makromolekula u Hrvatskoj u 18. stoljeću

Teorija prirodne filozofije je najznačajnije djelo Ruđera Josipa Boškovića. Boškovićeve ideje su bile napredne i inovativne i imale su značajan utjecaj na razvoj moderne teorije atoma. Zato se Boškovićev rad smatra pretečom moderne teorije o atomima i molekulama.¹⁰

U tablici M3 je dan pregled ideja i shvaćanja o atomima i molekulama u 18. stoljeću, koje je Bošković razradio u svojoj *Teoriji*.

Tablica M3. Ideje o atomima i molekulama u 18. stoljeću, koje je razradio Bošković^{10,11,12,13}

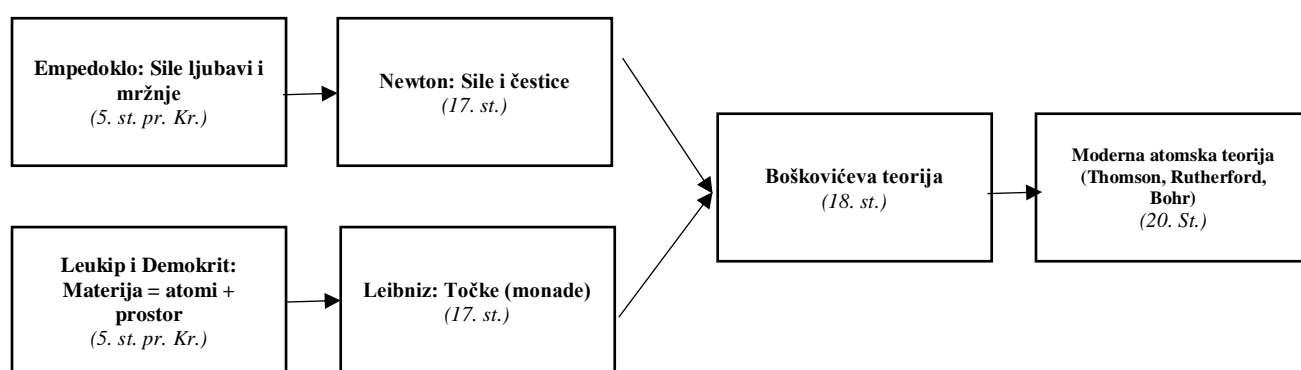
Znanstvenik i djelo	Ideje
<p>Ruđer Bošković</p> <p><i>Teorija prirodne filozofije</i></p> <p>(1974.)</p>	<p>ELEMENTARNE ČESTICE (TOČKE): <i>Tjelesa se sastoje od čestica (točaka), koje su besprostorne i nedjeljive, a odijeljene su jedna od druge praznim prostorom.</i>¹¹ <i>Takve nematerijalne fizičke točke jesu Boškovićeви primarni atomi (ideju prihvatio od Leibnitza).</i>¹²</p> <p>ATOMI I ZAKON SILA: Između točaka postoje sile. Osim privlačne sile, postoji i odbojna sila, a one se izmjenjuju ovisno o razmaku između točaka. Pri povećanju razmaka raste privlačna, a pri smanjivanju razmaka raste odbojna sila (slika M7). Spajanjem točaka nastaju atomi koji se sastoje od dijelova, a molekule su još krupnije čestice (ideju prihvatio od Newtona).¹³</p> <p>ORBITALE (GRAĐA ATOMA): Postoji određeni razmak na kojem se čestice nalaze u postojanoj ravnoteži i taj razmak zove se <i>granica kohezije</i> (slika M8). Na tom razmaku privlačne i odbojne sile između čestica su jednake. Čestica može prelaziti s jedne na drugu orbitalu (tj. <i>granicu kohezije</i>). Prelaskom s jedne orbitale na drugu orbitalu, čestici se promijeni energija.¹³</p> <p>MOLEKULA: Molekula je krupnija čestica u odnosu na atome. Kada se jedna čestica približi drugoj velikom brzinom <i>nastaje snažna nova veza, i to bez uzajamnog odstupanja, tako da jedan uvlači svoju kvačicu u rupicu druge.</i>¹³</p> <p>MAKROMOLEKULSKA HIPOTEZA: Osnovne odlike makromolekula su: lančasta struktura kao niz atoma, visok stupanj polimerizacije, mogućnost spiralne konformacije lanca, promjena konformacije uslijed povijanja kemijskih veza, elastična svosjstva.¹³</p>

Slika M7. Boškovićeve krivulja (zakon sila)¹⁰Slika M8. Orbitale u Boškovićevoj teoriji¹⁰

Starogrčki mislioci Leukip i Demokrit su prvi razvili ideju da se sve materijalne stvari sastoje od nedjeljivih i neuništivih čestica, atoma. Oni su tvrdili da *jedino, što u istinu postoji jesu atomi i prazan prostor.*¹² John Dalton je početkom 19. stoljeća došao na ideju da *najmanje čestice elemenata jesu atomi. Kako se elementi međusobno spajaju u cjelobrojnim višekratnim težinskim omjerima, slijedi, da atomi moraju biti nedjeljivi.*¹¹ Tijekom 19. i 20. stoljeća, poznati znanstvenici poput Michael Faradaya, James Clerk Maxwella, Joseph John Thomsona, Ernest Rutherforda i Niels Bohra, otkrili su da se atomi sastoje od manjih čestica, atomske jezgre i elektrona.¹⁰ *Sam Avogadro, za razliku od Daltona, za čije ideje, čini se, nije ni znao, naziva najmanje čestice materije molekulama i razlikuje ih dvije vrste: molecule integrante ili molecule elementaire od molecule constituante. Jasno je, da su prve dvije vrste čestica suglasne s Daltonovim elementarnim atomima, dok bi ova potonja vrsta čestica bila nešto novo i posebno i zato joj je ostalo i posebno ime: molekula ili molekil.*¹² Ovi znanstvenici su znatno doprinijeli tumačenju strukture materije, međutim ne smije se izostaviti, da se njihova dostignuća temelje na idejama i shvaćanjima Boškovića. Krajem 19. stoljeća, nakon što je utvrđeno da se atomi

kemijskih elemenata sastoje od pozitivno i negativno nabijenih čestica (elektrona), postavilo se pitanje kako su te čestice raspoređene u atomima. William Thomson (Lord Kelvin) je tvrdio da se to može riješiti pomoću Boškovićeve teorije i razmatrao je *planetarni model atoma*.

Thomson je teorijsku podlogu da se elektroni kreću samo po nekim stazama oko jezgre atoma, našao u Boškovićevoj teoriji, prema kojoj se nabijeni ioni ponašaju kao Boškovićevi atomi i privlače ili odbijaju jednu česticu, odnosno djeluju na nju silom. Rutherford je potvrdio *planetarni model atoma* eksperimentom, pa se taj model obično naziva *Rutherfordov model*. 1913. Bohr je izračunao energije mogućih staza po kojima se kreću elektroni u atomu, uzimajući u obzir da elektroni mogu preći sa jedne orbitalne putanje na drugu samo ako prime ili predaju određenu količinu energije (kvant), na što je Bošković ukazao i puno ranije. Ovaj model atoma zove se *Bohrov model*. Obzirom da je Thomson pokazao da se ideja dozvoljenih i zabranjenih orbitala može izvesti iz Boškovićeve zakona sila, opravdano je opisani model atoma nazvati *Bošković – Thomsonov model atoma*. Bošković je doprinijeo modernom shvaćanju atoma i bilo bi neispravno zanemariti njegov doprinos. Uzimajući u obzir njegov doprinos, stvarni povijesni put otkrića strukture atoma je prikazan na slici M9.¹⁰



Slika M9. Stvarni povijesni put otkrića strukture atoma¹⁴

Boškovićeve teorije hijerarhije materije i zakon sila bile su polazne pretpostavke za tumačenje strukture materije i međudjelovanja između čestica materije. Tek nakon spoznavanja strukture materije i teorijskog i eksperimentalnog utvrđivanja zakona sila koje djeluju između čestica, Boškovićev zakon sila je potvrđen.¹⁰ *Naišle su misli našega Boškovića na odziv kod najodličnijih fizičara, kao što su na pr. Faraday, Lord Kelvin i drugi.*¹²

9.3.2. *Povijesni pregled razvoja pojmova atom, građa atoma, model atoma i periodni sustavelemenata u Hrvatskoj u 19. i 20. stoljeću*

Kemijski elementi dadu se svrstati u jedan prirodni sistem. Postanje toga sistema elemenata prikazat ćemo malo opširnije, ne samo poradi značenja prirodnoga sistema elemenata, nego i zato, što je on genijalno djelo slavenskoga kemičara Dmitrija Ivanovića Mendeljejeva. Tako je Mendeljejev 1867./1868. uhvatio okosnicu svoga prirodnoga sistema elemenata, oko kojega je nastojao s najvećom predanošću, dubokoumnošću i borbenošću sve do svoje smrti god. 1907. Taj je sistem doista njegovo životno djelo, koje spada među najveća otkrića teorijske kemijske nauke, kako je to kasnije pokazao razvitak kemije. Svojstva prostih tjelesa (elemenata), kao i forme i svojstva spojeva elemenata, nalaze se u periodičnoj zavisnosti od veličine atomskih težina elemenata, ili, izrazivši se algebarski, obrazuju njihovu periodičku funkciju.¹²

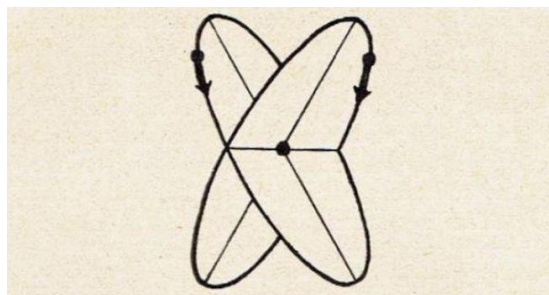
U tablici M4 je dan pregled definicija i objašnjenja atoma i periodnoga sustava elemenata u 19. i 20. stoljeću, koje su poučavali hrvatski znanstvenici i nastavnici kemije u svojim udžbenicima.

Tablica M4. Definicije i objašnjenja pojmova atom i periodni sustav elemenata (PSE) u 19. i 20. stoljeću, koje su poučavali hrvatski znanstvenici i nastavnici kemije^{15,16,17,18,19}

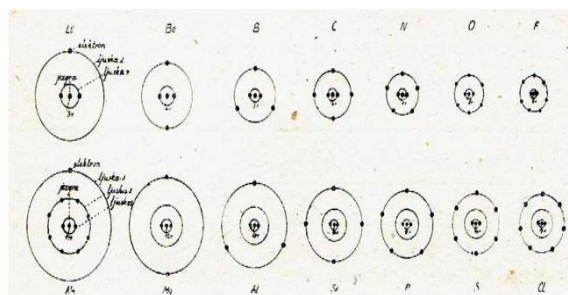
Znanstvenik	Udžbenik	Definicije i objašnjenja
Julije Domac	<i>Anorganska kemija za više razrede realnih gimnazija i realaka (1901.)</i>	PSE: Elementi u periodnome sustavu su poredani u periodi po rastu atomskih težina, te se njihova svojstva mijenjaju. Svojstva elemenata su nepobitno periodičke funkcije njihovih atomskih težina. ¹⁵ ATOM: Atomi su najmanje čestice elemenata koje se nalaze u kemijskom spoju i ne mogu se razdijeliti. ¹⁵
Gustav Janeček	<i>Kemija (1919.)</i>	PSE: Članovi pojedinih perioda pokazuju određene zakonitosti. Kemijska i određena fizikalna svojstva su funkcije atomskih težina. ¹⁶
Franjo Šandor	<i>Anorganska kemija za više razrede srednjih učilišta (1923.)</i>	PSE: Kemijska i fizička svojstva elemenata koji sljede jedan iza drugoga su različita, ali se mijenjaju pravilno. Prirast atomske težine uzrokuje promjenu svojstava. ¹⁷ GRAĐA ATOMA: Postoje manje čestice od atoma, elektroni, koje se nalaze unutar atoma. Donosi linijske spektre pojedinih elemenata. ¹⁷
Fran Bubanović	<i>Slike iz kemije (1917.)</i>	PSE: Svaki element iste skupine posjeduje slična svojstva. Periodni sustav elemenata je izvanredno pedagoško pomagalo. Svojstva su elemenata funkcije njihovih atomskih težina. ¹⁷ GRAĐA ATOMA: <i>I to su čestice nabijene elektricitetom. Ali ne atomi nabijeni elektricitetom, nego čestice još daleko manje od atoma, neki prvotni i početni atomi, na koje se obični kemijski atomi elemenata još i dalje u izvjesnim slučajevima raspadaju.</i> ¹⁷

Vladimir Njegovan	<p><i>Kemija za slušače kemije, medicine, veterine i farmacije (1930.) i</i></p> <p><i>Kemija za slušače kemije, medicine, veterine i farmacije (1946.)</i></p>	<p>PSE: Redni brojevi imaju dublju osnovu za periodnu zakonitost od atomskih težina.^{12,17}</p> <p>GRAĐA ATOMA: Atomi su građeni od atomskih jezgara, oko kojih kruže elektroni. Oko jezgre, elektroni se kreću po kružnicama ili elipsama (slika M10). Atomske jezgre se mogu razbiti na sitnije čestice, protone, koji su pozitivno nabijene vodikove jezgre i na neutrone, koji su <i>neutralno nabijene vodikove jezgre</i>. Sami elektroni mogu biti pozitivni (<i>pozitroni</i>) i negativni (<i>negatroni</i>). Protoni, neutroni i elektroni sastavljaju se u atomske čestice, a zatim atomi elemenata grade molekule elemenata ili spojeva te tako nastaje raznolikost svijeta.^{12,17}</p> <p>MODEL ATOMA: Thomsonov model: atom je električno nabijena kuglica, s ravnomjerno raspoređenim električnim nabojem u kojoj se nalaze negativno nabijeni elektroni, koji imaju neutralan učinak na pozitivni naboj te kuglice. Rutherfordov model: masa atoma je sakupljena u maloj jezgri oko koje kruže elektroni. Jezgra je pozitivno nabijena, elektroni su negativno nabijeni tako da je atom neutralan.</p> <p>Bohrov model: postoje stacionarna stanja. Atom emitira ili apsorbira energiju pri prelasku elektrona iz jednog u drugo stacionarno stanje.</p> <p>Postoji 7 ljusaka, K, L, M, M, O, P i Q (1, 2, 3, 4, 5, 6 i 7), a svaka ljuska može primiti $2n^2$ elektrona, gdje je n broj ljuske (slika M11).^{12,17}</p>
	<p><i>Osnovi hemije (1939.)</i></p>	<p>PSE: Svi elementi su poredani po porastu atomske težine, te se kemijska svojstva elemenata periodično ponavljaju. Slični elementi su svrstani u vertikalne skupine.¹⁷</p> <p>GRAĐA ATOMA: Atom se sastoji od atomske jezgre s manje ili više pozitivnih naboja, dok je broj pozitivnih naboja identičan rednom broju. Oko jezgre kruže elektroni, poput planeta oko Sunca.¹⁷</p>

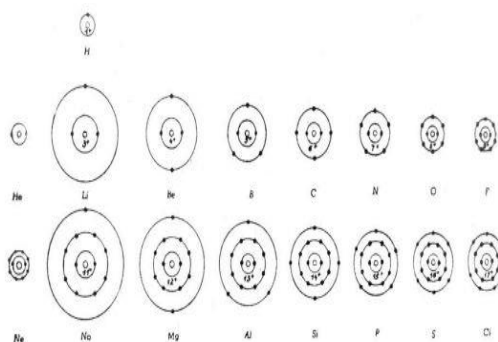
	<p><i>Osnovi hemije (1946.)</i></p>	<p>MODEL ATOMA: Bohr-Rutherfordov: Atom izgleda kao planetarni sustav. Oko jezgre, pozitivnog električnog naboja, po elipsama kruže na različitim udaljenostima negativno nabijeni elektroni.</p> <p>Ljuske (K, L, M, N, O, P i Q) su u vezi s linijskim spektrom atoma (slika M12).¹⁷</p>
<p>Zvonimir Pinterović</p>	<p><i>Kemija za više razrede srednjih i sličnih škola (1943.)</i></p>	<p>PSE: Elementi su u tablici poredani po rastućim atomskim težinama, a u skupinama po svojstvima.¹⁸</p> <p>GRAĐA ATOMA: Elektroni se nalaze u atomu na određenim udaljenostima od jezgre, smješteni u ljuskama, K, L, M i N.¹⁸</p>
<p>Franjo Krleža</p>	<p><i>Prikazivanje periodskoga sistema kemijskih elemenata (članak objavljen u Nastavnom vjesniku) (1940./1941.)</i></p>	<p>PSE: Svrha predodžbi periodnih svojstava elemenata je da se pokaže veza između građe atoma i periodnoga zakona. Kontinuitet svojstva elemenata najbolje se prikazuje u spiralnom obliku. Prijedlog izgleda tablice periodnoga sustava elemenata koji je kružnog oblika (slika M13). U sredini se nalazi mali koncentrični krug, koji predstavlja praelemente i vodik. Praelementi su elektron, proton, pozitron i neutron. Pojedine periode počinju plemenitim plinom, a završavaju halogenim elementom. Tako među elementima nema prekida.¹⁹</p>



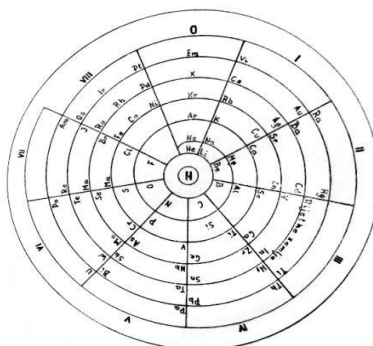
Slika M10. Kruženje elektrona oko jezgre po kružnicama ili elipsama¹⁷



Slika M11. Jezgra i elektronske ljuske nekih atoma¹⁷



Slika M12. Jezgra i elektronske ljuske nekih atoma¹⁷



Slika M13. Kružni prikaz periodnoga sustava elemenata kako ga je osmislio profesor Franjo Krleža¹⁹

Promicanje znanosti i njezin razvitak ovise o stanju društva, a društvo je pak toliko razvijeno koliko je njemu važna znanost. Sredinom 19. stoljeća dugotrajnim radom pojedinaca čine se prvi koraci prema utemeljivanju kemijske sredine u Hrvatskoj. Prepisuju se i prevode radovi iz časopisa s njemačkoga jezika te se počinje s radom na utemeljenju hrvatskoga kemijskog nazivlja. U 20. stoljeću provode se znanstvena istraživanja na Sveučilištu i doživljavaju svoj preporod osnutkom Instituta *Ruđer Bošković*. Hrvatska kemija polako dostiže razinu međunarodnog razvitka kemije. Kroz prikaz razvitka hrvatske kemije u 20. stoljeću pokazano je da je znanstveno istraživanje neodvojivo od dobre nastavne prakse na svim razinama poučavanja.⁵

9.3.3. *Povijesni pregled razvoja Lewisove teorije kemijske veze, pojma iona, valencije, elektrolita i teorije elektrolitske disocijacije u Hrvatskoj u 20. stoljeću*

Teorija elektrolitske disocijacije Svante August Arrheniusa, otkriće elektrona Joseph John Thomsona, dokazi o stvarnom postojanju molekula Albert Einsteina i Jean Perrina, potaknuli su istraživanje strukture atoma i molekula. Rutherfordova istraživanja i otkriće atomske jezgre, dovela su do Bohrova modela atoma i do jednadžbe Erwin Schrödingera, kao i do strukturnih formula Gilbert Newton Lewisa. Temelj Lewisove teorije kemijske veze je elektronska struktura atoma, bez obzira na to nastaje li seljenjem (ionska veza), dijeljenjem (kovalentna veza) ili doniranjem elektrona (koordinativna veza). Prema Lewisu, atom mora ispuniti svoju posljednju ljusku, odnosno zadovoljiti oktet.²⁰ *To je osnovica elektronske teorije o valenciji elemenata i o stvaranju kemijskih spojeva, koju je razradio naročito Amerikanac S. N. Lewis, a kasnije joj dao novu interpretaciju F. London.*¹² Teoriju kemijske veze Lewis je razvio 1923. godine, dok ju je Linus Pauling popularizirao u svom udžbeniku *The Nature of Chemical Bond* 1939.²⁰ Teorija elektrolitske disocijacije se u Hrvatskoj poučava u srednjoj školi već od početka prošlog stoljeća. Franjo Šandor je u svom udžbeniku iz 1912. godine potpuno objasnio teoriju elektrolitske disocijacije. Opisao je disocijaciju elektrolita u vodi i formiranje iona, naveo je primjere elektrolitske disocijacije natrijeva klorida, bakrova(II) sulfata, kalijeva hidroksida i sumporne kiseline.²⁰ Sredinom prošlog stoljeća u svom udžbeniku *Kemija za slušače kemije, medicine, veterine i farmacije*, Fran Bubanović je detaljno objasnio Lewisovu teoriju kemijske veze (elektronska teorija kemijske veze) i teoriju elektrolitske disocijacije.

Definirao je ione, valencije i elektrolite. Bavio se različitim vrstama kemijskih veza i ponašanjem tvari u otopinama.¹² Tumačio je da je Arrhenius uočio da su u pogledu i električne vodljivosti i ostalih fizikalnih, kemijskih i fizioloških svojstava otopine, ioni najaktivniji sastavni dijelovi te otopine.²⁰

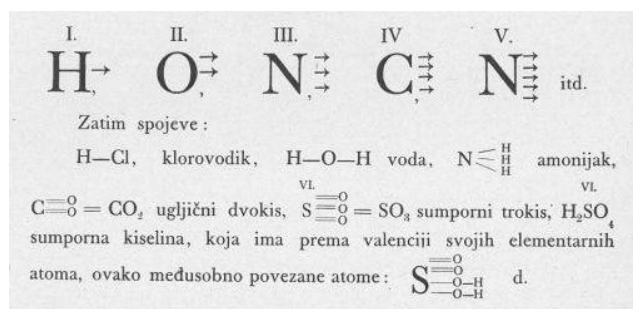
U tablici M5 je dan pregled definicija i objašnjenja teorije kemijske veze i teorije elektrolitske disocijacije koje je poučavao Bubanović u svom udžbeniku *Kemija*.

Tablica M5. Definicije i objašnjenja teorije kemijske veze i teorije elektrolitske disocijacije, koje je poučavao Bubanović¹²

Znanstvenik i djelo	Definicije i objašnjenja
<p data-bbox="231 1384 373 1451">Fran Bubanović</p> <p data-bbox="236 1547 368 1798"><i>Kemija slušače kemije, medicine, veterine i farmacije (1946.)</i></p>	<p data-bbox="427 864 1406 1189">TEORIJA KEMIJSKE VEZE: <i>Svi drugi elementi nemaju u atomskom stanju te stabilnosti, pa se zato njihovi atomi udružuju bilo sami u molekule dotičnoga elementa, bilo s drugima atomima u molekule kemijskih spojeva. Udružuju se tako, da u novom stanju postignu ili bar dostignu stabilnost u konfiguraciji svojih sastavnih čestica onako i onoliko, kako je imaju atomi plemenitih plinova. Heteropolarno vezivanje nazivamo danas još i ionskim vezivanjem, pa onda govorimo o ionskim valencijama, zatim o atomskim valencijama i konačno o metalnim valencijama.</i>¹²</p> <p data-bbox="427 1272 1378 1451">IONI: <i>Povrh toga je klorov atom primitkom jednoga elektrona dobio s njime i njegov negativni naboj, pa je zato prešao u klorov ion (Cl^-), a natrijev atom gubitkom jednoga elektrona prešao je u kation (Na^+), jer je sada pozitivni naboj njegove jezgre stupio na poprište kao oslobođena jedinica elektrijskoga naboja.</i>¹²</p> <p data-bbox="427 1529 1394 1709">VALENCIJA: <i>Iz svega ovoga razabiremo, da je vodikov atom uvijek jednovaljan, pa je zato bio uzet kao jedinica valencije. Koliko su pojedini drugi elementi valjani razabrat ćemo približno i prosto iz pregledne tabele elemenata, što je poznamo kao prirodni periodski sistem elemenata (slika M14.).</i>¹²</p> <p data-bbox="427 1787 1401 1966">ELEKTROLITI: <i>U prvom redu treba istaći, da rastopljene soli, kiseline i lužine u tom stanju mogu provoditi električnu struju. A još većma mogu provoditi električnu struju vodene otopine kiselina, baza i soli. Te vodene otopine nazvane su poradi toga vodičima električne struje drugoga reda ili elektrolitima, za razliku od kovinskih žica, koje se nazivaju vodiči prvoga</i></p>

*reda. Elektroliti su dakle smjese vode kao otapala i kiselina, baza ili soli kao u toj vodi otopljenih tjelesa.*¹²

TEORIJA ELEKTROLITSKE DISOCIJACIJE: *Arrhenius je postavio tvrđenje, da se svi elektroliti kod tako zvane neizmjerne razrijedivosti raspadnu posvema, t. j. da nema više cijelih molekula, nego da postoje u otopini samo njihovi ioni.*¹²



Slika M14. Kemijska teorija valencije¹²

Uz Bubanovića i drugi hrvatski nastavnici kemije značajno su doprinijeli poučavanju kemijske veze i teorije elektrolitske disocijacije u 20. stoljeću. Njihovi udžbenici su bili bitni izvori informacija iz područja kemije te su doprinijeli širem razumijevanju kemijskih veza i teorije elektrolitske disocijacije.^{21,22}

*Prema tome je bitno kod nastajanja molekula, da svi atomi u molekuli dobiju elektronsku konfiguraciju plemenitog plina, t. j. elektronski oktet u vanjskoj ljusci elektrona,*²¹ objašnjava Janko Herak koncept kemijske veze u svom udžbeniku *Uvod u kemiju*.

*Koji je uzrok tome, da elektroliti provode, a neelektroliti ne provode električnu struju? Tumačenje će nam dati teorija elektrolitičke disocijacije, koju je godine 1887. postavio švedski kemičar S. Arrhenius. Prema toj teoriji molekule se elektrolita raspadaju (disociraju) u otopini na ione,*²¹ objašnjava Janko Herak teoriju elektrolitske disocijacije u svom udžbeniku *Uvod u kemiju*.

*Molekule elektrolita disociiraju se u vodenoj raztopini do pokretljivih iona. Stupanj disocijacije ovisi o naravi samog elektrolita, o temperaturi i o koncentraciji raztopine. Stupanj ionizacije raste s porastom temperature a pada s porastom koncentracije. Stupanj disocijacije se određuje mjerenjem provodivosti električne struje,*²² objašnjava Dragutin Strohal teoriju elektrolitske disocijacije u svom udžbeniku *Upoznavanje tvari*.

Dakle, u Hrvatskoj se pojmovi poput iona, teorije elektrolitske disocijacije i Lewisove (elektronske) teorije kemijske veze uvode u školske programe s vremenskim odmakom od njihovog 'znanstvenog prihvaćanja'. . Elektronska teorija kemijske veze postala je značajna tek šezdesetih godina prošlog stoljeća, iako je Lewis već 1923. napisao knjigu o njoj. Razlog tome može biti čekanje da se te teorije pojave u svjetski poznatim udžbenicima. Tako se Lewisova teorija pojavila u hrvatskim udžbenicima, tek nakon što se pojavila u Paulingovom udžbeniku iz 1939.²⁰

9.3.4. Početci strukturne kemije i stereokemije u Hrvatskoj u 20. stoljeću

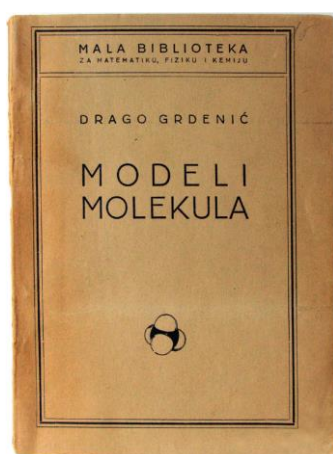
Drago Grdenić je u kemiju ušao istraživanjem živina acetamida. Kao student Tomislava Pintera, trebao je dokazati slobodnu amidnu skupinu u Pinterovoj formuli živina acetamida.^{23,24} *Slobodnu amidnu skupinu u Pinterovoj formuli odlučio sam dokazati metiliranjem diazometanom, CH₂N₂. Dospio sam ustanoviti da diazometan, uveden u etersku suspenziju živina acetamida, daje narančastožuti talog. Nisam ga istražio, nego sam u rujnu 1942. otišao u partizane.*²⁴ Grdenić je 1946. godine bio službeno upućen u Moskvu profesoru Nesmejanovu, kako bi usavršio svoje istraživanje reakcije živina acetamida s diazometanom. Kada se Nesmejanov upoznao s interesima Grdenića, uputio ga je kolegi Aleksandru Isaakoviču Kitajgorodskiju.^{23,24} *S radošću sam prihvatio prijedlog Nesmejanova da s Kitajgorodskim određujem kristalnu strukturu organoživinih spojeva, koje ću pripremiti po Nesmejanovljevom izboru.*²⁴ Kitajgorodskij ga je poučio tajnama rendgenske strukturne analize.^{23,24} *Nakon rezolucije Kominformbiroa jedva sam se vratio u Zagreb početkom srpnja 1948., zahvaljujući Nesmejanovu, jer bih inače u Moskvi bio prisilno zadržan do 1955. Na mojim bilješkama Nesmejanovljevih predavanja temeljio sam moja predavanja iz organske kemije studentima PMF-a u školskoj godini 1949./50. kad sam zamijenio profesora K. Balenovića dok je boravio u Zürichu kod profesora L. Ružičke. Studentima su se svidjela.*²⁴ Nakon povratka u Zagreb, Grdenić je odlučio metodu kristalne strukturne analize uvesti na Prirodoslovno-matematički fakultet u Zagrebu. Zaposlio se u Fizičkom institutu, laboratoriju za rendgenske zrake.^{23,24} U tablici M6 je dan pregled ključnih istraživanja unutar područja strukturne kemije u 20. stoljeću, koja je proveo Grdenić. U istoj je dan pregled sadržaja, definicija i objašnjenja pojedinih pojmova iz područja strukturne kemije u 20. stoljeću, koje je poučavao Grdenić u svojoj knjizi *Modeli molekula*.

Tablica M6. Istraživanja, sadržaji, definicije i objašnjenja pojmova iz područja strukturne kemije, koje je proveo i poučavao Grdenić^{23,24}

Znanstvenik i knjiga	Istraživanja	Sadržaj, definicije i objašnjenja
Drago Grdenić	<p><i>Na Silvestrovo, 1948., snimio sam prvi rotacijski rendgenogram monokristala natrijeva klorida radi određivanja efektivnog radijusa kamere s filmom. Nitko sretniji od mene na dočeku Nove godine u Klubu sveučilišnih nastavnika.²⁴</i></p> <p><i>Mojim priopćenjem 1950. u Arhivu za kemiju, pod naslovom "Duljina kovalentne veze živa-klor", bila je objavljena prva strukturna analiza difrakcijom rendgenskih zraka u Hrvatskoj. No ne samo to, nego su tim priopćenjem u hrvatsku kemiju ušli pojmovi kao što je kovalentna i ionska veza, duljina veze, valentni kut, međuatomski i međumolekulski razmak, kovalentni, ionski i van der Waalsovi radijusi, prostorna grupa simetrije i dr., kojih u hrvatskoj kemiji prije nije bilo.²⁴</i></p> <p><i>Strukturna analiza organoživina spoja, živina dietilenoksida, prva potpuna strukturna analiza difrakcijom rendgenskih zraka na kristalu u Zagrebu i u ovom dijelu Europe.²⁴ Tako sam nakon povratka iz Moskve, u razdoblju od 1948. do 1951., pokazao da u Zagrebu mogu primijeniti merodu strukturne analize difrakcijom rendgenskih zraka na kristalu i njome dati nove priloge kristalokemiji i stereokemiji živinih spojeva.²⁴</i></p>	

<p><i>Modeli molekula</i> (slika M15)</p>	<p><i>Primjenom difrakcije rendgenskih zraka došli su kemičari do pouzdanog znanja o građi tvari, bio to kemijski spoj ili materijal cijenjen zbog svojih svojstava. Bez strukturne analize difrakcijom rentgenskih zraka, kemija ne bi bila toliko uspješna znanost kakva je danas.²³</i></p> <p>Stereokemija. Stereoizomerija. Konfiguracijski stereoizomeri, enantiomeri i dijastereoizomeri. Metode sinteze i karakterizacije enantiomera i dijastereoizomera, njihova reaktivnost, biološka aktivnost enantiomera, primjena dijastereoizomera u organskoj sintezi.²³</p>	<p>Struktura atoma i molekula, stereokemija, kemijska veza, ionska i kovalentna, Lewisove strukture, kinetička teorija plinova, unutrašnje vibracije molekula.²³</p> <p><i>Ti osnovni pojmovi su pojam kemijskog spajanja i pojam molekule. Do tih se pojmova ne dolazi lako. Treba uvijek imati na umu, da su ti pojmovi zapravo i bili “kamen mudraca”, što su ga alkemičari tražili. Kad je otkrivena zagonetka kemijskog spajanja, nađen je ključ za razumijevanje kemijskih pretvorbi, i alkemija je prerasla u kemiju. Stoljećima tražena tajna je nađena.</i></p> <p>Kemijske formule se ne mogu razumjeti ako se ne razumiju osnovni pojmovi.²³</p>
---	---	---

		<p>Molekula je jedna cjelina, kompleks atoma s posebnom fizionomijom. Svojstva tvari proizlaze iz izmjerenih udaljenosti između atomskih jezgara u molekulama.²³</p> <p>Rendgenske zrake <i>rasijavaju</i> na elektronima. Raspored elektrona u kristalu se može dobiti dosta složenim putem iz rendgenskih interferencijskih maksimuma. Rezultat je gustoća elektronskog oblaka kao funkcija mjesta u elementarnoj ćeliji kristalne rešetke.²³</p>
--	--	---



Slika M15. Naslovna stranica Grdenićeve knjige *Modeli molekula*²³

Istraživanja Grdenića zauzimaju bitno mjesto u području strukturne kemije i stereokemije. Njegova knjiga *Modeli molekula* predstavlja veliki doprinos razumijevanju trodimenzionalne strukture molekula i ključnih koncepata unutar ova dva područja. Grdenićeva istraživanja su također doprinijela razvitku metode rendgenske strukturne analize u Hrvatskoj.²³

9.4. Potrebna predznanja učenika iz kemije i fizike za istraživanje povijesnog razvoja odabranog sadržaja, te odgojno - obrazovna očekivanja međupredmetnih tema

9.4.1. Uvodne napomene

Povijesni razvoj odabranih pojmova, modela i teorija iz kemije koji će biti obrađeni u sljedećoj cjelini diplomskog rada je predviđen kao dio nastavnog programa u integriranom pristupu poučavanja za učenike prvog, trećeg i četvrtog razreda gimnazije, prije ili nakon što su obrađene sljedeće nastavne teme iz kemije i fizike: *Atom i periodni sustav elemenata, Kemijsko vezivanje, Kiseline i baze, Elektromagnetsko zračenje i tvari, Kemija odabranih biomolekula i Građa atoma.*^{25,26,27,28}

9.4.2. Potrebna predznanja učenika iz kemije

U tablici M7 su navedena potrebna predznanja učenika iz kemije za (a) samostalno istraživanje povijesnog razvoja odabranih kemijskih pojmova, modela i teorija kroz hrvatsku udžbeničku literaturu ili (b) korištenje povijesnog razvoja pojedinog pojma u pripremi nastave kroz koju se navedeni odgojno-obrazovni ishodi trebaju usvojiti. Oba pristupa imaju za cilj bolje razumijevanje temeljnih kemijskih koncepata, jer povijesni razvoj nekog pojma ujedno je i vjerojatno najbolji hodogram u poučavanju istog.^{29,30}

Tablica M7. Potrebna predznanja, vještine i sposobnosti učenika iz *Kurikuluma nastavnoga predmeta Kemija za osnovne škole i gimnazije*^{8,25,26,27}

Odgojno-obrazovni ishodi
KEM SŠ A.1.1. Analizira svojstva, sastav i vrstu tvari.
KEM SŠ A.1.2. Primjenjuje kemijsko nazivlje i simboliku za opisivanje sastava tvari.
KEM SŠ A.1.3. Povezuje građu tvari s njihovim svojstvima.
KEM SŠ B.1.1. Objašnjava vrste i svojstva kemijskih veza.
KEM SŠ D.1.1. Povezuje rezultate pokusa s konceptualim spoznajama.
KEM SŠ A.3.1. Analizira svojstva, sastav i vrstu tvari.
KEM SŠ B.3.3. Analizira kemijske promjene na primjerima reakcija anorganskih i organskih tvari.
KEM SŠ ABC.4.1. Povezuje građu atoma s energijom te s fizikalnim i kemijskim svojstvima tvari.
KEM SŠ BC.4.2. Analizira interakciju tvari s elektromagnetskim zračenjem.
KEM SŠ A.4.12. Istražuje svojstva, sastav i vrstu odabranih biomolekula primjenjujući kemijsko nazivlje i simboliku u okviru koncepta.

Razrada ishoda

- Uspoređuje tvari na temelju periodičnosti kemijskih svojstava. Uspoređuje polumjere atoma, relativni koeficijent elektronegativnosti, afinitet prema elektronu, energiju ionizacije atoma. Uspoređuje temeljna svojstva tekućina. Prikazuje Lewisovom simbolikom atome, molekule i ione.
- Objašnjava građu atoma, iona, molekula elementarnih tvari i kemijskih spojeva.
- Objašnjava prostorni raspored čestica u elementarnim tvarima, kemijskim spjevima i kristalima.
- Razlikuje vrste kemijskih veza na temelju razlike u relativnome koeficijentu elektronegativnosti kemijskih elemenata.
- Prikazuje čestice reaktanata i produkata Lewisovom simbolikom.
- Izvodi zaključke na temelju rezultata pokusa.
- Navodi definicije kiselina i baza po Arrheniusu, Brönsted-Lowryu i Lewisu.
- Jednadžbom kemijske reakcije prikazuje promjene i procese unutar koncepta.
- Objašnjava disocijaciju, ionizaciju i neutralizaciju.
- Opisuje Bohrov model atoma.
- Povezuje građu elektronskoga omotača s položajem kemijskoga elementa u periodnome sustavu elemenata.
- Povezuje atomske spektre i građu elektronskoga omotača.
- Izračunava energiju elektromagnetskoga zračenja.
- Uspoređuje emisijske i apsorpcijske spektre atoma i molekula.
- Opisuje svojstva, sastav i vrstu odabranih spojeva.
- Objašnjava fizikalna i kemijska svojstva odabranih biomolekula.
- Primjenjuje kemijsko nazivlje i simboliku u okviru koncepta.

KEM – kemija; SŠ – srednja škola; A,B,C,D – koncept kojem ishod pripada (A – Tvari, B – Kemijske promjene i procesi; C – Energija; D – Prirodnoznanstveni pristup)

9.4.3. *Potrebna predznanja učenika iz fizike*

U tablici M8 su navedena potrebna predznanja učenika iz fizike za istraživanje povijesnog razvoja odabranih pojmova, modela i teorija iz kemije u Hrvatskoj i bolje razumijevanje temeljnih kemijskih koncepata.

Tablica M8. Potrebna predznanja, vještine i sposobnosti učenika iz *Kurikuluma nastavnoga predmeta Fizika za osnovne škole i gimnazije*^{28,31}

<i>Odgajno-obrazovni ishodi</i>
FIZ SŠ A.4.4., FIZ SŠ D.4.4. Analizira modele atoma i energijske spektre.
<i>Razrada ishoda</i>
<ul style="list-style-type: none"> • Analizira Rutherfordov model atoma. • Analizira emisijske i apsorpcijske spektre. • Analizira Bohrov model atoma.

FIZ - fizika; SŠ - srednja škola; A,B,C,D - koncept kojem ishod pripada (A – Tvari, B – Kemijske promjene i procesi; C – Energija; D – Prirodnoznanstveni pristup)

9.4.4. Očekivana postignuća učenika iz međupredmetnih tema

U tablici M9 su navedena očekivana postignuća učenika iz međupredmetnih tema nakon što se istraži povijesni razvoj odabranih pojmova, modela i teorija iz kemije u Hrvatskoj.

Tablica M9. Očekivana postignuća učenika iz međupredmetnih tema iz *Kurikuluma međupredmetne teme Osobni i socijalni razvoj za osnovne i srednje škole, Kurikuluma međupredmetne teme Učiti kako učiti za osnovne i srednje škole i Kurikuluma međupredmetne teme Uporaba informacijske i komunikacijske tehnologije za osnovne i srednje škole*^{32,33,34}

<i>Odgajno-obrazovna očekivanja MPT-a</i>
<ul style="list-style-type: none"> • osr A.4.3. Razvija osobne potencijale. • osr A.5.3. Razvija svoje potencijale. • osr B.4.2. Suradnički uči i radi u timu. • osr B.5.2. Suradnički uči i radi u timu. • uku A.4/5.1. Upravljanje informacijama Učenik samostalno traži nove informacije iz različitih izvora, transformira ih u novo znanje i uspješno primjenjuje pri rješavanju problema. • uku A.4/5.2. Primjena strategija učenja i rješavanje problema Učenik se koristi različitim strategijama učenja i samostalno ih primjenjuje u ostvarivanju ciljeva učenja i rješavanju problema u svim područjima učenja. • uku A.4/5.3. Kreativno mišljenje Učenik kreativno djeluje u različitim područjima učenja. • uku A.4/5.4. Kritičko mišljenje Učenik samostalno kritički promišlja i vrednuje ideje.

- uku D.4/5.2. Suradnja s drugima
Učenik ostvaruje dobru komunikaciju s drugima, uspješno surađuje u različitim situacijama i spreman je zatražiti i ponuditi pomoć.
- ikt B.4.2. Učenik samostalno surađuje s poznatim i nepoznatim osobama u sigurnome digitalnom okružju.
- ikt C.4.1. Učenik samostalno provodi složeno istraživanje radi rješenja problema u digitalnome okruženju.
- ikt D.4.3. Učenik predočava, stvara i dijeli ideje i uratke o složenoj temi s pomoću IKT-a

MPT – međupredmetna tema; osr – osobni i socijalni razvoj; uku – učiti kako učiti; ikt – informacijsko – komunikacijska tehnologija

9.5. Nastavne strategije, metode i postupci integriranja odabranog sadržaja u modernu nastavu kemije

9.5.1. Nastavne strategije, metode i postupci

Odabir prikladnih nastavnih strategija iznimno je važan u nastavi kemije i ostalim prirodoslovnim predmetima. Pažljivim biranjem tih strategija može se „učinkovito utjecati na kognitivno, psihomotoričko i afektivno područje razvoja ličnosti“ (Cindrić i sur., 2016) učenika.³⁵

U nastavi kemije, kao i u drugim prirodoslovnim nastavnim predmetima, često se koriste strategije učenja otkrivanjem i strategije poučavanja. U tablici M10 navedene su metode i postupci za spomenute obrazovne strategije koje su najprikladnije u nastavi kemije.

Tablica M10. Prikladne nastavne strategije, metode i postupci u poučavanju prirodoslovnog nastavnog predmeta⁸

Nastavne strategije	Metode	Postupci
Učenje otkrivanjem	Istraživanje	promatranje, praćenje, prikupljanje podataka, eksperiment, anketa
	Simulacija	igre uz točno određena pravila, analiza slučaja

	Projekt	scenarij, radionice, rad u ciklusima, inicijativa
Poučavanje	Problemsko poučavanje	demonstracijski pokus, izlaganje, razgovor, laboratorijski rad
	Heurističko poučavanje	rasprava uz navođenje nastavnika, suprotstavljene grupe, razgovor
	Programirano poučavanje	programirani tekstovi, nastavni listići, računalni programi

9.5.2. Integriranje odabranog sadržaja u modernu nastavu kemije metodama nastavne strategije učenja otkrivanjem

Prethodno obrađeni pregled povijesnog razvoja odabranih pojmova, modela i teorija iz kemije u Hrvatskoj, koji su primjereni učenicima srednje škole, može se integrirati u modernu nastavu kemije putem strategije učenja otkrivanjem, primjenom tri metode – *istraživanje*, *projekt* i *simulacija*.⁹

Metoda istraživanja je pogodna za samostalno učeničko upoznavanje povijesnog razvoja odabranog sadržaja i kemijskog koncepta.⁹ Prvi korak u metodi istraživanja je postavljanje problema, a to može biti pitanje koje povećava interes učenika za određenu temu. Ako se istražuje povijesni razvoj Lewisove teorije kemijske veze, u četvrtom razredu gimnazije, pitanje može glasiti: *Koje su spoznaje i otkrića doveli do razvoja Lewisove teorije kemijske veze?* Nakon postavljanja pitanja, učenike treba potaknuti da razmisle o mogućim odgovorima i da oblikuju hipoteze. Hipoteze su rezultat misaonog eksperimenta. One se temelje na prethodnom znanju. Očekivano je da učenici spomenu pojmove poput valentnih elektrona, elektronskih parova, elektronske konfiguracije valentne ljuske, ionske veze, kovalentne veze i dr. Nakon postavljanja hipoteza slijedi prikupljanje podataka koji će pomoći učenicima da provjere točnost svojih hipoteza. Ovdje se učenici mogu služiti tekstovima ili člancima o povijesnom razvoju Lewisove teorije kemijske veze u svijetu i u Hrvatskoj. Svoje ideje i otkrića mogu razmijeniti u grupama, što dodatno može pomoći u izvođenju zaključka o točnosti svojih

hipoteza. Svoje ideje, otkrića i zaključke mogu izložiti u obliku prezentacije ili eseja. Učenici će spoznati da je Lewisova teorija kemijske veze igrala ključnu ulogu u razvoju modernog shvaćanja kemijske veze., Metodom istraživanja učenici produbljuju razumijevanje Lewisove teorije kemijske veze, stječu vještine postavljanja hipoteza i prikupljanja podataka i razvijaju sposobnost kritičkog razmišljanja pri izvođenju zaključaka.^{9,25}

Metodom projekta učenici se mogu uključiti u aktivno istraživanje povijesnog razvoja odabranog sadržaja i kemijskih koncepata.⁹ Ako se istražuje povijesni razvoj modela atoma, učenici podijeljeni u tri grupe mogu odabrati jedan od tri poznata modela atoma, Thomsonov, Rutherfordov ili Bohrov model. Prikupljanjem podataka iz određenih izvora učenici trebaju istražiti povijesni razvoj odabranog modela atoma, na način da prikupe podatke o znanstvenicima koji su doprinijeli razvoju odabranog modela atoma, o njihovim idejama i razmišljanjima koji su ih doveli do otkrića i eksperimentima koje su pri tome provodili. Nakon izdvojenih potrebnih informacija, slijedi pisanje sastavaka. Nakon toga svaka grupa može prezentirati svoje istraživanje i zaključke ostalim grupama u razredu, ali i oblikovati trajne 'zapise' na panou poput plakata, umnih mapa ili nekih digitalno dostupnih materijala. Metodom projekta učenici produbljuju razumijevanje modela atoma, razvijaju sposobnost istraživanja i pisanja, te osim znanja mogu iskazati i svoje druge sposobnosti i vještine (umjetničko izražavanje, digitalno oblikovanje i sl.).^{9,27,28}

Metoda simulacije uz primjenu pogodnih alata na računalu može povećati interes učenika za istraživanje povijesnog razvoja odabranog sadržaja i kemijskih koncepata.⁹ Ako se istražuje povijesni razvoj pojma otopine i teorije elektrolitske disocijacije, učenike se može podijeliti u tri grupe, tako da su sve tri grupe u ulozi poznatog kemičara i fizičara, do čijeg će imena učenici sami doći kada naprave mjerenja u virtualnom laboratoriju na računalu i dobiju rezultate svojih mjerenja, te dobivene rezultate povežu s teorijom koju je znanstvenik od interesa objasnio. Svaka grupa ima pristup virtualnom laboratoriju na računalu koji omogućuje mjerenje električne vodljivosti otopina. Učenicima moraju biti dostupne upute za korištenje virtualnog laboratorija. U sklopu virtualnog laboratorija sve grupe imaju jedan zajednički uzorak za mjerenje, vodovodnu vodu, a mjerenje se odvija pri jednakoj temperaturi. Drugi uzorak se razlikuje za svaku grupu, ali im je zajednička množinska koncentracija otopine: prva grupa dobije vodenu otopinu natrijeva klorida, druga vodenu otopinu željezova(III) klorida, a treća vodenu otopinu kalcijeva klorida. Nakon što sve grupe učenika provedu mjerenja u virtualnom okruženju mogu usporediti dobivene rezultate svojih mjerenja s rezultatima mjerenja drugih

grupa i razmijeniti mišljenja. Na temelju dobivenih rezultata svaka grupa učenika treba povezati i objasniti rezultate svojih mjerenja s teorijom elektrolitske disocijacije. Samim time učenici mogu zaključiti da su igrali ulogu S. A. Arrheniusa. Također, svaka grupa učenika može razmatrati i diskutirati o pitanjima, problemima i izazovima s kojima se suočavao Arrhenius i drugi svjetski i hrvatski kemičari koji su se bavili istom problematikom. Metodom simulacije eksperimenta učenici produbljuju razumijevanje teorije elektrolitske disocijacije, razvijaju sposobnost istraživanja i snalaženja u virtualnom okruženju, te povezuju rezultate pokusa s konceptualnim spoznajama.^{9,26}

9.5.3. Integriranje odabranog sadržaja u modernu nastavu kemije metodama nastavne strategije poučavanja

Prethodno obrađeni povijesni razvoj odabranih pojmova, modela i teorija iz kemije u Hrvatskoj, koji su primjereni učenicima srednje škole, može se integrirati u modernu nastavu kemije putem strategije poučavanja, primjenom tri metode – *problemsko poučavanje*, *heurističko poučavanje* i *programirano poučavanje*.⁹

Metoda problemskog poučavanja potiče učenike kroz aktivno sudjelovanje u procesu učenja na istraživanje povijesnog razvoja odabranog sadržaja i kemijskih koncepata⁹. Prvi korak u metodi problemskog istraživanja je definiranje problema. Učenici aktivno sudjeluju u definiranju problema definiranjem vlastitog viđenja problema i uočavanjem suprotnosti onoga što znaju i onoga što opažaju. Nastavnik je fleksibilan u definiranju problema ili pitanja na način da ostavlja prostora učenicima kako bi i oni mogli sudjelovati u definiranju istog. To povećava njihovu motivaciju i interes za učenjem. Učenici su glavni akteri u procesu učenja, pri čemu se nastavnik pojavljuje kao mentor koji im pruža podršku. Ako se istražuje povijesni razvoj pojma atoma i molekule, nastavnik može potaknuti učenike da razmisle o tome što bi htjeli naučiti o razvoju Newtonove i Boškovićeve teorije o atomima, spajanju atoma u molekule i silama među njima. Očekivano je da učenike zanimaju sljedeća pitanja: *Kako su Newton i Bošković opisivali atome? Koje su njihove ideje o spajanju atoma u molekule?, Koje su sličnosti, a koje razlike između Newtonove i Boškovićeve teorije?, Kako su njihove teorije utjecale na kasniji razvoj kemije i fizike?, Koje su glavne razlike između njihovih teorija i današnje teorije o spajanju atoma u molekule?* Nastavnik će zajedno s učenicima koristiti postavljena pitanja kao polazište za oblikovanje konačnog pitanja koje će biti predmet njihove

istraživačke aktivnosti. Da bi učenici odgovorili na pitanje, trebaju proučiti određene tekstove, članke i radove iz kojih mogu izdvojiti odgovarajuće informacije. Kako bi evaluirali svoje odgovore, učenici mogu izložiti svoje odgovore i razgovarati o njima s ostalim učenicima i argumentirati zašto misle da su njihovi odgovori točni. Važno je da su svi učenici ispravno odgovorili na postavljeno pitanje. Metodom problemskog poučavanja učenici produbljuju razumijevanje teorije spajanja atoma u molekule, stječu vještine postavljanja pitanja i evaluiranja rješenja i razvijaju sposobnost kritičkog mišljenja.^{9,25}

Metodom heurističkog poučavanja učenici kroz raspravu ili razgovor uz navođenje nastavnika postupno dolaze do rješenja problema.⁹ Učenici mogu biti podijeljeni u dvije suprotstavljene grupe. Ako se istražuje povijesni razvoj periodnoga sustava elemenata, jedna grupa učenika se može zalagati za ideju da je periodni sustav elemenata stvoren slučajno, i ta se grupa može zvati *slučajna kreacija*, dok se druga grupa može zalagati za ideju da je periodni sustav elemenata rezultat sustavnog i temeljitog znanstvenog istraživanja, i ta se grupa može zvati *znanstvena kreacija*. Svaka grupa treba izabrati predstavnika grupe koji zastupa i predstavlja stavove i argumente svoje grupe u raspravi s drugom grupom. Predstavnik grupe *slučajna kreacija* iznosi argumente svoje grupe koji idu u prilog ideji da je periodni sustav elemenata stvoren slučajno. Predstavnik grupe *znanstvena kreacija* iznosi argumente svoje grupe koji idu u prilog ideji da periodni sustav elemenata nije stvoren slučajno, već da je razvoj periodnoga sustava elemenata rezultat dugogodišnjih istraživanja svojstava kemijskih elemenata kroz povijest. Ostali članovi grupe se mogu nadovezati, ako je potrebno. Nastavnik treba pratiti raspravu i intervenirati ako je potrebno, kako bi se osiguralo da se razgovor kreće u pravom smjeru i da se argumenti temelje na znanstvenim smjernicama. Na kraju rasprave, učenici u suradnji s nastavnikom trebaju donijeti zaključak o tome je li periodni sustav elemenata stvoren slučajno ili je ustanovljen na temelju znanstvenih činjenica. Nakon toga, nastavnik može podijeliti dodatne informacije o povijesnom razvoju periodnoga sustava elemenata i naglasiti važnost znanstvenih otkrića. Na kraju, nastavnik može provesti evaluaciju kako bi procijenio razumijevanje učenika o povijesnom razvoju periodnoga sustava elemenata i njegovoj važnosti u kemiji. Metodom heurističkog poučavanja učenici produbljuju razumijevanje klasifikacije kemijskih elemenata u periodnome sustavu elemenata, razvijaju pravilno i jednoznačno izražavanje, formiranje pojmova, utvrđuju stečeno znanje i stvaraju generalizacije.^{9,25}

Metodom programiranog poučavanja učenik odgovara na postavljena pitanja vezana uz povijesni razvoj odabranog sadržaja, na način da odabire jedan odgovor od više ponuđenih i odmah dobiva povratnu informaciju. Nastavnik treba odabrati pitanja koja potiču učenike na razmišljanje. Povratne informacije, osim podatka o točnom ili netočnom odgovoru, trebaju uputiti učenike na ispravno zaključivanje.⁹ Ako se istražuje povijesni razvoj enantiomera, što je u okviru strukturne kemije, nastavnik može započeti nastavni sat pitanjem: *Zašto su kristali vinske kiseline različiti po obliku?* Učenici mogu raspravljati o Pasteurovim eksperimentima s kristalima vinske kiseline i njegovom otkriću enantiomera i njihove zrcalne simetrije. Sljedeće pitanje koje nastavnik može postaviti je: *Što je R i S konfiguracija enantiomera i kako se određuje?* U sklopu tog pitanja, na projektoru se može prikazati enantiomerni par neke molekule kojima učenici trebaju odrediti R ili S konfiguraciju. Učenici mogu raspravljati o CIP pravilima i primijeniti ih na zadane primjere enantiomera. Posljednje što nastavnik može pitati je: *Kako je razumijevanje enantiomera utjecalo na kemiju i farmaciju?* Učenici mogu raspravljati o važnostima razumijevanja kiralnosti i stereokemije u razvoju lijekova i kemikalija. Za svako postavljeno pitanje učenici trebaju odabrati jedan ispravan odgovor. Nastavnik treba odmah pružiti povratne informacije i objašnjenje za svaki odgovor učenika, ispraviti eventualne pogreške i pojasniti koncepte. Metodom programiranog poučavanja učenici produbljuju razumijevanje pojma enantiomera, aktivno sudjeluju u nastavi i u procesu učenja, brže uče i povezuju pojmove u koncepte.^{9,27}

9.6. Zaključak

U metodičkom dijelu diplomskog rada istraženo je poučavanje kemije u hrvatskim školama u razdoblju od 17. stoljeća do danas kroz povijesni pregled razvoja pojmova i teorija: atom, molekula, makromolekula, model atoma, periodni sustav elemenata, ion i otopina, elektrolitska disocijacija, Lewisova teorije kemijske veze, te početaka strukturne kemije u Hrvatskoj. Uz ovaj pregled navedeni su hrvatski znanstvenici i nastavnici kemije koji su doprinijeli razvoju i poučavanju kemije u Hrvatskoj od 18. stoljeća do danas i napisali prve kemijske udžbenike na hrvatskom jeziku.

Uvidom u sadržaje tih udžbenika i njihovom analizom pronalaze se definicije pojmova koje su zadržane u našim udžbenicima do danas iako su mogle napredovati (npr. pojam *valencija*).

U radu su predložene i razrađene neke strategije, metode i postupci integriranja povijesnog razvoja navedenog sadržaja u modernu nastavu kemije. Iste potiču učenikovu aktivnost, kreativnost te znatiželju za prirodoslovne znanosti kroz njihov povijesni razvoj. Istraženi povijesni razvoj navedenog sadržaja je jednako primjenjiv za različite socijalne oblike rada, a nastavne aktivnosti i njihov obujam je potrebno prilagoditi tehničkim mogućnostima i predznanjima učenika. Model atoma je evoluirao od Thomsonovog modela, do Rutherfordovog, Bohrovog i kvantnomehaničkog modela. Periodni sustav elemenata je evoluirao otkrićem novih elemenata i razumijevanjem njihovih svojstava. Detaljnije se poučava elektronska konfiguracija atoma elemenata i periodični zakoni su sve precizniji. Razumijevanje koncepta kemijske veze se proširilo s otkrićem novih teorija poput valentne teorije, kvantne teorije i molekulske orbitalne teorije. Lewisova teorija kemijske veze je postala važna za razumijevanje stvaranja kemijskih veza. Razumijevanje pojmova ion, otopina i elektrolitska disocijacija je napredovalo od otkrića iona kao nabijenih čestica u otopinama, do dubljeg razumijevanja mehanizma elektrolitske disocijacije. Nova saznanja su omogućila preciznije proučavanje interakcija i ravnoteža u otopinama. Strukturna kemija je napredovala razvojem eksperimentalnih metoda. Nastavne teme iz kemije su se kontinuirano mijenjale i razvijale kroz povijest, razvojem novih teorija, napretkom u eksperimentalnim tehnikama te produbljivanjem razumijevanja kemijskih fenomena. U prošlosti, naglasak je bio na osnovnim kemijskim konceptima, no s vremenom su se pojavile nove spoznaje o molekulskim strukturama, otkriveni su novi kemijski elementi, a kemija se proširila na nova područja poput kvantne kemije, biokemije i kemije materijala. Također su se mijenjale i obrazovne strategije i socijalni oblici rada u nastavi kemije. Mehaničko učenje sporo ali neupitno zamjenjuje učenje otkrivanjem i poučavanjem. Frontalni oblik rada dijelom je zamijenjen grupnim oblikom rada, radom u parovima, laboratorijskim radom i korištenjem suvremenih tehnologija.

Obim kemijskog znanja eksponencijalno raste, udžbenici su sve opširniji i opširniji a razvoj učeničkih kognitivnih mogućnosti u tom vremenskom razdoblju nije toliko evoluirao.³⁶

Poučavanje temeljnih kemijskih pojmova koje uključuje i njihov povijesni razvoj ne bi trebalo biti izuzeto iz udžbenika i kurikuluma u korist pobranjanja novih spoznaja bez dostatnog kemijskog 'temelja'.

Istraživanjem kako su kemičari u povijesti otkrivali, surađivali, savladavali prepreke, učenici bi mogli bolje usvojiti i razumjeti temeljne kemijske koncepte i razviti vještine nužne za samostalno usvajanje brojnih novih sadržaja.

§ 10. LITERATURNI IZVORI

1. <https://kamenjar.com/na-danasnji-dan-3-lipnja-1607-godine-otvorena-je-u-zagrebu-prva-gimnazija-u-hrvatskoj/>, (datum pristupa 06. prosinca 2023.)
2. Ž. Dadić, *Povijest egzaktnih znanosti u Hrvata 1*, Sveučilišna naknada Liber, Zagreb, 1982.
3. Ž. Dadić, *Povijest egzaktnih znanosti u Hrvata 2*, Sveučilišna naknada Liber, Zagreb, 1982.
4. http://www.gimnazija-vnazora-zd.skole.hr/upload/gimnazija-vnazora-zd/images/multistatic/24/File/New_Picture3333.jpg, (datum pristupa 06. prosinca 2023)
5. S. Paušek-Badždar, N. Trinajstić, *Hrvatska kemija u 20. stoljeću – ljudi i događaji*, Školska knjiga, Zagreb, 2014.
6. <https://www.zagreb.info/ritam-grad/nadanasnjidan/na-danasnji-dan-prije-163-godine-osnovana-zagrebacka-realka/161284/>, (datum pristupa 06. prosinca 2023.)
7. <https://www.hsmuzej.hr/hr/sadrzaj/zbirke/zbirka-udzbenika-i-prirucnika>, (datum pristupa 06. prosinca 2023.)
8. *Kurikulum nastavnoga predmeta Kemija za osnovne škole i gimnazije*, https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_01_10_208.html, (datum pristupa 06. prosinca 2023.)
9. M. Sikirica, *Metodika nastave kemije*, priručnik za nastavnike kemije, Školska knjiga, Zagreb, 2003.
10. Z. Savić, *Atomistička teorija Ruđera Boškovića svedena na jedan jedinstven zakon sile*, diplomski rad, Odsjek za filozofiju, Filozofski fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 2015.
11. J. Herak, *Opća i anorganska kemija za više razrede srednjih škola*, Školska knjiga, Zagreb, 1956.
12. F. Bubanović, *Kemija za slušače kemije, medicine, veterine i farmacije*, Nakladni zavod Hrvatske, Zagreb, 1946.
13. R. Bošković, *Teorija prirodne filozofije svedena na jedan jedini zakon sila koje postoje u prirodi*, Fond za naučni rad SRH, Fond za unapređivanje kulturnih djelatnosti SRH, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 1974.
14. D. Stoiljković, *Contribution of Boscovich theory to modern comprehension of the structure of matter*, pregledni rad, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 2010.

15. S. Inić, *Julije Domac – život i djelo*, doktorski rad, Farmaceutsko – biokemijski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2011.
16. <https://library.foi.hr/dbook/cas.php?B=1&item=S00001&godina=1977&broj=06-10&page=SS0185#39>, (datum pristupa 06. prosinca 2023.)
17. V. Flegar, *Utjecaj otkrića i razvoja periodnoga sustava elemenata na hrvatsku kemiju do sredine 20. stoljeća*, doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2019.
18. Z. Pinterović, *Kemija za više razrede srednjih i sličnih škola*, Nakladni odjel hrvatske državne tiskare, Zagreb, 1943.
19. V. Flegar, N. Trinajstić, *Prirodoslovlje* **17** (2017) 27–40.
20. N. Raos, *Kem. Ind.* **65** (2016) 147–152.
21. J. Herak, *Uvod u kemiju za studente v. p. š.*, Školska knjiga, Zagreb, 1952.
22. D. Strohl, *Upoznavanje tvari – I. Uvod u anorgansku i analitičku kemiju*, Nakladni odjel hrvatske državne tiskare, Zagreb, 1943.
23. N. Raos, *Kem. Ind.* **69** (2020) 399–406.
24. D. Grdenić, *Kem. Ind.* **49** (2020) 317–337.
25. M. Luetić, V. Petrović Peroković, T. Preočanin, S. Rupčić Petelinc, D. Turčinović, *Kemija 1*, udžbenik kemije u prvom razredu gimnazije, Školska knjiga, Zagreb, 2019.
26. T. Begović, M. Luetić, F. Novosel, V. Petrović Peroković, S. Rupčić Petelinc, *Kemija 3*, udžbenik kemije u trećem razredu gimnazije, Školska knjiga, Zagreb, 2020.
27. T. Begović, M. Luetić, F. Novosel, V. Petrović Peroković, S. Rupčić Petelinc, *Kemija 4*, udžbenik kemije u četvrtom razredu gimnazije, Školska knjiga, Zagreb, 2021.
28. V. Paar, A. Hrlec, M. Sambolek, K. Vadlja Rešetar, *Fizika oko nas 4*, Školska knjiga, Zagreb, 2021.
29. R. Blonder, R. Mamlok-Naaman, *CTI* **2** (2020) 1
30. K. A. Olsson, M. M. Balgopal, N. E. Levinger, *J. Chem. Educ.* **92** (2015) 1773–1776.
31. *Kurikulum nastavnoga predmeta Fizika za osnovne škole i gimnazije*, https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_01_10_210.html, (datum pristupa 19. siječnja 2024.)
32. *Kurikulum međupredmetne teme za osobni i socijalni razvoj za osnovne i srednje škole*, https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_01_7_153.html, (datum pristupa 19. siječnja 2024.)

33. *Kurikulum međupredmetne teme učiti kako učiti za osnovne i srednje škole*, https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_01_7_154.html, (datum pristupa 19. siječnja 2024.)
34. *Kurikulum međupredmetne teme informacijske i komunikacijske tehnologije za osnovne i srednje škole*, https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2019_01_7_150.html, (datum pristupa 19. siječnja 2024.)
35. M. Cindrić, D. Miljković, V. Strugar, *Didaktika i kurikulum*, IEP-D2, Zagreb, 2016.
36. R. Kiralj, *Radovi Zavoda za znanstvenoistraživački i umjetnički rad HAZU u Bjelovaru* **17** (2023) 55–103.

§ 11. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Natalija Miodrag

Datum rođenja: 13. srpnja 1990.

Mjesto rođenja: Sisak

Obrazovanje

1997.–2005. Osnovna škola 22. lipnja, Sisak

2005.–2009. Gimnazija Sisak, Sisak

2009.–2024. Integrirani prijediplomski i diplomski sveučilišni studij fizika i kemija; smjer nastavnički, Prirodoslovno–matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb