

# Kompleksi bakra(II) s halogeniranim derivatima N-benziliminodiacetamida ; Liesegangovi prsteni - projektna nastava

---

Lučić, Andrea

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:092282>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Andrea Lučić

**KOMPLEKSI BAKRA(II) S  
HALOGENIRANIM DERIVATIMA  
N-BENZILIMINODIACETAMIDA**

**Diplomski rad**

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

Zagreb, 2017. godina.



Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Zore Popović i neposrednim voditeljstvom dr. sc. Nevena Smrečkog, višeg asistenta.

Dio ovog diplomskog rada predstavljen je u obliku priopćenja na XXIV. hrvatskom skupu kemičara i kemijskih inženjera u Zagrebu, 2015.

M. Merkaš, A. Lučić, N. Smrečki, B. Kukovec, Z. Popović, *Kompleksi bakra(II) i nikla(II) s derivatima N-benziliminodiacetamida*, XXIV. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Zagreb, 21.-24. travnja 2015.



## Zahvale

*Veliko hvala od srca dugujem mojoj mentorici, prof. dr. sc. Zori Popović , na pomoći prilikom izrade diplomskog rada, motivaciji i strpljenju kao i na svim kritikama, savjetima i uputama .*

*Veliko hvala dugujem mentorici metodičkog dijela diplomskog rada izv. prof Draginji Mrvoš-Sermek , na podršci i pomoći prilikom izrade rada, te na strpljenju te na savjetima i kritikama za cjelokupan rad.*

*Također, veliko hvala dr. sc. Nevenu Smrečkom, na ukazanom iznimnom trudu i pomoći, te jako velikom strpljenju prilikom rada u laboratoriju i kod izrade diplomskog rada.*

*Veliku zahvalnost dugujem dr. sc. Borisu-Marku Kukovcu na riješenim kristalnim strukturama.*

*Zahvaljujem se svima koji su me podržavali i vjerovali u mene, a posebno hvala je zaslužila moja vjerna kolegica i prijateljica Maja Merkaš koja je uz mene bila od prvog dana izrade ovog rada.*

Andrea



## Sadržaj

<b>SAŽETAK</b> .....	<b>XI</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XIII</b>
<b>§ 1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
1.1. Amidna skupina .....	1
1.2. Biološka i industrijska važnost bakra .....	1
1.3. Iminodiocetna kiselina, njezini <i>N</i> -supstituirani derivati i amidi.....	1
1.4. Svrha rada .....	2
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED</b> .....	<b>3</b>
2.1. Koordinacijski spojevi bakra .....	3
2.2. Priprava <i>N</i> -supstituiranih derivata iminodiocetne kiseline i njenih amida .....	4
2.2.1. Reakcije amina s $\alpha$ -halogeniranim karboksilnim kiselinama.....	4
2.2.2. Reakcije iminodiocetne kiseline alkil halogenidima .....	5
2.2.3. Streckerova reakcija .....	5
2.2.4. Dobivanje <i>N</i> -supstituiranih iminodiacetamida .....	5
2.3. <i>N</i> -arilalkiliminodiocetne kiseline .....	6
2.4. Kompleksi bakra(II) s <i>N</i> -supstituiranim derivatima iminodiocetne kiseline .....	6
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>10</b>
3.1. Kemikalije i metode karakterizacije dobivenih spojeva.....	10
3.1.1. Kemikalije .....	10
3.1.2. Određivanje vodika, ugljika i dušika .....	10
3.1.3. Infracrvena spektroskopija.....	10
3.1.4. Termička analiza.....	10
3.1.5. NMR spektroskopija.....	10
3.1.6. Rentgenska strukturna analiza.....	11
3.2. Priprava halogeniranih <i>N</i> -arilalkiliminodiacetamida.....	11
3.2.1. <i>N</i> -( <i>o</i> -klorbenzil)iminodiacetamid ( <b>I</b> ) .....	11
3.2.2. <i>N</i> -( <i>m</i> -klorbenzil)iminodiacetamid ( <b>II</b> ).....	12
3.2.3. <i>N</i> -( <i>p</i> -klorbenzil)iminodiacetamid ( <b>III</b> ) .....	13
3.2.4. <i>N</i> -( <i>p</i> -fluorbenzil)iminodiacetamid ( <b>IV</b> ) .....	14
3.2.5. <i>N</i> -( <i>p</i> -brombenzil)iminodiacetamid ( <b>V</b> ) .....	15
3.3. Priprava bakrovih(II) kompleksa s halogeniranim <i>N</i> -arilalkiliminodiacetamidima.....	15
3.3.1. ( <i>N</i> -( <i>o</i> -klorbenzil)iminodiacetamid)bakrov(II) nitrat monohidrat ( <b>I</b> ) .....	15



3.3.2. ( <i>N</i> –( <i>m</i> –klorbenzil)iminodiacetamid)bakrov(II) nitrat (2) .....	16
3.3.3. ( <i>N</i> –( <i>p</i> –klorbenzil)iminodiacetamid)bakrov(II) nitrat dihidrat (3) .....	16
3.3.4. ( <i>N</i> –( <i>p</i> –fluorbenzil)iminodiacetamid)bakrov(II) nitrat dihidrat (4) .....	17
3.3.5. ( <i>N</i> –( <i>p</i> –brombenzil)iminodiacetamid)bakrov(II) nitrat dihidrat (5) .....	17
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>18</b>
<b>4.1. Pregled liganada .....</b>	<b>18</b>
<b>4.2. Pregled kompleksa .....</b>	<b>19</b>
<b>4.3. Halogenirani <i>N</i>–arilalkilni derivati iminodiacetamida .....</b>	<b>19</b>
<b>4.4. Kompleksi bakra(II) s halogeniranim <i>N</i>–arilalkilnim derivatima iminodiacetamida .....</b>	<b>22</b>
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>29</b>
<b>§ 6. LITERATURNI IZVORI .....</b>	<b>30</b>
<b>§ 7. METODIČKI DIO; LIESEGANGOVI PRSTENOVI-PROJEKTNASTAVA3302</b>	
<b>7.1. Uvod primjena .....</b>	<b>33</b>
<b>7.2. Literaturni pregled .....</b>	<b>34</b>
<b>7.2.1. Liesegangovi prstenovi - povijest, dobivanje, primjena .....</b>	<b>34</b>
7.2.1.1. Povijest .....	34
7.2.1.2. Dobivanje .....	34
7.2.1.3. Pojava Liesegangovog taloženja .....	35
<b>7.2.4. Projektna nastava .....</b>	<b>38</b>
<b>7.3. Priprema za nastavnika .....</b>	<b>43</b>
<b>7.3.1. Priprava Liesegangovih prstenova .....</b>	<b>43</b>
7.3.1.1. Postupak priprave .....	43
<b>7.3.2. Projektna nastava na temu Liesegangovih prstenova .....</b>	<b>44</b>
<b>7.3.3. Rezultati eksperimenta priprave Liesegangovih prstenova .....</b>	<b>44</b>
<b>7.4. Zaključak .....</b>	<b>45</b>
<b>7.5. Literaturni izvori .....</b>	<b>46</b>
<b>7.6. Dodatak .....</b>	<b>47</b>
<b>§ 8. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>50</b>







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

Diplomski rad

## SAŽETAK

### KOMPLEKSI BAKRA(II) S HALOGENIRANIM DERIVATIMA N-BENZILIMINODIACETAMIDA

Andrea Lučić

Ovaj diplomski rad sastoji se od dvije cjeline: istraživačkog i metodičkog dijela. Istražene su reakcije halogeniranih *N*-arilalkilnih derivata iminodiacetamida  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2$ , ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) **I-V** s bakrovim(II) solima u vodenim otopinama. Proučen je utjecaj nekoordinirajućeg dijela molekule liganda na svojstva liganada i njihovih kompleksa. Priredeno je pet novih kompleksa  $[\text{Cu}(o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $[\text{Cu}(m\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)(\text{NO}_3)_2$  (**2**),  $[\text{Cu}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**3**),  $[\text{Cu}(p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**4**),  $[\text{Cu}(p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**5**), koji su karakterizirani infracrvenom spektroskopijom i metodama termičke analize. Kristalna struktura priređenog kompleksa  $[\text{Cu}(m\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)(\text{NO}_3)_2$  **2** određena je rentgenskom strukturnom analizom podataka prikupljenih sa njegovih jediničnih kristala. Koordinacijsko okruženje oko iona bakra(II) u kompleksu **2** je iskrivljeni oktaedar. Molekule kompleksa **2** su *trans*-izomeri sa dva su *O,N,O'*-tridentatna iminodiacetamidna liganda koji se na metalni centar vežu u *fac*-položaju. Na temelju poznatih podataka infracrvene spektroskopske i termičke analize može se pretpostaviti da su strukture ostalih kompleksa **1,3,4,5** slične strukturi kompleksa **2**.

### LIESEGANGOVI PRSTENOVI – PROJEKTNASTAVA

U metodičkom dijelu ovog rada opisani su: fenomen Liesegangovih prstenova u okviru obrazovnih ishoda primjerenih učenicima drugog razreda gimnazije; uloga nastavnika tijekom planiranja, provedbe i vrednovanja projektne nastave. Predložene su pogodne metode i uvjeti eksperimenta stvaranja Liesegangovih prstenova. Izrađena je metodička i didaktička uputa za provedbu projektne nastave na temu Liesegangovi prstenovi.

(55 stranica, 12 slika, 11 tablica, 36 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), iminodiacetamida, *N*-arilalkilni derivati, rentgenska strukturna analiza, Liesegangovi prstenovi, projektna nastava, poučavanje kemije

Mentor: prof. dr. sc. Zora Popović  
Neposredni voditelj: dr. sc. Neven Smrečki, viši asistent  
Mentor metodičkog dijela: izv. prof. Draginja Mrvoš-Sermek

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Zora Popović
  2. izv. prof. Draginja Mrvoš-Sermek
  3. izv. prof. dr. sc. Iva Juranović Čindrić
  4. izv. prof. dr. sc. Ines Primožič
- Zamjena: izv. prof. dr. sc. Biserka Prugovečki

Datum diplomskog ispita: 27. rujna. 2019.





University of Zagreb  
Faculty of Science  
Department of Chemistry

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### COPPER(II) COMPLEXES WITH HALOGENATED *N*-BENZYLIMINODIACETAMIDE DERIVATES

Andrea Lučić

This Diploma thesis consists of two parts: the research part and the methodological part. The reactions of halogenated *N*-arylalkyliminodiacetamides  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2$ , ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) **I-V** with copper(II) salts in aqueous solutions were investigated as well as the influence of the non-coordinating substituent of the ligands on the coordinating properties of ligands and their complexes. Five new complexes namely,  $[\text{Cu}(o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $[\text{Cu}(m\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)(\text{NO}_3)_2$  (**2**),  $[\text{Cu}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**3**),  $[\text{Cu}(p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**4**),  $[\text{Cu}(p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**5**), were prepared and characterized by infrared spectroscopy and thermal analysis. Crystal structure of  $[\text{Cu}(m\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)(\text{NO}_3)_2$  (**2**) complex was determined by single-crystal X-ray structural analysis. Coordination around the copper(II) ion can be described as a distorted octahedron. Molecules of complex (**2**) are *trans*-isomers with two *O,N,O'*-tridentate iminodiacetamide ligands that forms *fac*-conformation around the metal center. Conclusion based on data collected from infrared spectroscopy and thermal analysis is that remaining complexes **1,3,4,5** have molecular structure that is similar to molecular structure of complex **2**.

### LIESEGANG RINGS – PROJECT TEACHING

The methodological part of the Thesis includes descriptions of: the phenomenon of Liesegang rings in the context of educational outcomes appropriate to students of the second grade of high school; the role of achievement during planning, implementation and evaluation of project teaching. Appropriate methods and conditions of the experiment to create Liesegang rings are suggested. A methodological and didactic guide to the implementation of project teaching on the subject of Liesegang rings was developed.

(55 pages, 12 figures, 11 tables, 36 references, original in Croatian language)

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

Keywords: copper(II), iminodiacetamide, *N*-arylalkyl derivatives, X-ray crystal structure determination, Liesegang rings, project teaching, teaching chemistry

Mentor: Associate professor Zora Popović  
Associate professor Draginja Mrvoš-Sermek

Assistant mentor: Dr. N. Neven Smrečki,

Reviewers:

1. Associate professor Zora Popović
2. Associate professor Draginja Mrvoš-Sermek
3. Associate professor Iva Juranović Cindrić
4. Associate professor Ines Primožič

Substitute: Associate professor Biserka Prugovečki

Date of exam: 27th September 2017.

Ime Prezime

Diplomski rad



## § 1. UVOD

### 1.1. Amidna skupina

Amidna skupina ( $-\text{CONH}_2$ ) je jedna od učestalijih funkcionalnih skupina i strukturnih elemenata u prirodi. Okosnice svih peptida i proteina sastavljene su od amidnih veza. Amidnu vezu u peptidima i proteinima se još naziva peptidnom vezom. Amidna veza je iznimno stabilna jer ima parcijalni dvostruki karakter. Struktura amidne veze je planarna.<sup>1</sup>

Prilikom kompleksiranja s metalnim ionima amidna skupina se može vezati preko kisikovih i dušikovih atoma. Kisikov atom amidne skupine od iznimne je važnosti u biologiji jer veže kalcij u selektivnim proteinima kalcija, služi kao donorni atom u kanalima prijenosa kalijevih iona, a pretpostavlja se i kalcijevih i natrijevih iona.<sup>2,3</sup> Amidna veza ima veliku biološku ulogu zbog veće stabilnosti koju pruža u organizmima jer tvori vodikove veze između molekula spojeva, te i bolje vezanje iona metala na aminokiseline u organizmu.<sup>4</sup> Zbog jako dobre topljivosti i niske toksičnosti spojevi s amidnom skupinom pogodni su za pripravu farmakoloških tvari.

### 1.2. Biološka i industrijska važnost bakra

Bakar je treći najzastupljeniji metal u ljudskom organizmu. Nalazi se u brojnim enzimima, gdje služi kao katalizator velikog broja metaboličkih reakcija. Bakrovi kompleksi u proteinima sudjeluju u biološkom prijenosu elektrona i kisika u staničnom disanju.<sup>1</sup> Najzastupljeniji oblik bakrovih iona u spojevima su ioni bakra(II).

Zahvaljujući jako dobroj električnoj i toplinskoj vodljivosti najznačajnija upotreba bakra u industriji je u elektrotehnici, sustavima za grijanje, industriji telekomunikacija.

### 1.3. Iminodioctena kiselina, njezini *N*-supstituirani derivati i amidi

Iminodioctena kiselina ( $\text{HN}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ ) je nestandardna aminokiselina koja ne ulazi u sastav proteina ali se nalazi u skupini spojeva koji tvore velik broj kompleksa s brojnim ionima metala. Kompleksi koje tvore iminodioctena kiselina i njezini derivati su stabilni kroz veliki raspon pH vrijednosti što je vrlo korisno kada je potrebno ukloniti iz organizma metale koji su u velikim količinama otrovni ili kancerogeni za organizam.<sup>5</sup> Dianion iminodioctene kiseline ( $\text{HN}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$ ) je tridentatni kelatirajući ligand. Poznato je da ligandi s



iminodiacetatnom skupinom tvore komplekse u kojima se *O,N,O'*-donorski atomi koordiniraju u *fac*-položaju. Zamjenom vodikovog atoma amino skupine različitim ugljikovodičnim skupinama (R) nastaju *N*-supstituirane iminodictene kiseline. Poznato je da vrsta ugljikovodične skupine (R), koja je nekoordinirajuća skupina, utječe na sposobnost koordinacije same iminodiacetatne skupine. Kod većine dosada priređenih *N*-supstituiranih iminodictenih kiselina supstituenti su skupine koje sadrže dušik (npr. imidazol, dušične baze i spojevi sličnih građa).<sup>6</sup> Iminodictena kiselina se lako prevodi u amid. Amidi iminodictene kiseline također su jako dobri kelatirajući ligandi. *N*-supstituirani derivati iminodiacetamida tvore vrlo stabilne komplekse s brojnim metalnim ionima. U okviru ovoga rada opisane su sinteze halogeniranih derivata *N*-benziliminodiacetamida te njihovi kompleksi s bakrom(II). Ovo istraživanje je značajan i originalan doprinos kemiji kompleksa *N*-supstituiranih amida iminodictenih kiselina budući da u literaturi nema odviše podataka. Jako je malo poznatih kompleksa sa *N*-supstituiranim amidima iminodictenih kiselina.

#### 1.4. Svrha rada

Cilj ovoga rada je bio pronaći optimalne uvjete pripreve kompleksnih spojeva bakra(II) s *orto*-, *meta*- i *para*- halogeniranim derivatima *N*-benziliminodiacetamida kao i njihove izolacije i karakterizacije (termička i spektroskopska). Ovim istraživanjem se htio ustanoviti mogući utjecaj halogenske (X) skupine na koordinacijsku sposobnost vezanja liganda. Ligandi su pripremljeni metodama koje su optimalne s obzirom na dostupnost ishodišnih kemikalija, te na iskoristivost sintetskog puta. Dobiveni kristalni produkti okarakterizirani su rentgenskom strukturnom analizom podataka prikupljenih difrakcijom rentgenskih zraka na njihovim jediničnim kristalima.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Koordinacijski spojevi bakra

Bakar je, pored željeza, najvažniji tehnički metal. U prirodi se nalazi i kao elementarna tvar, ali se većim dijelom javlja u obliku spojeva, te se zbog toga dobiva iz prirodnih spojeva. Elektronska konfiguracija bakra je  $[Ar] 3d^{10}4s^1$ . Bakar tvori spojeve oksidacijskog stupnja (I), (II) i (III). Zastupljeniji su spojevi bakra(II). Kompleksi bakra(II) većinom su koordinacijskog broja 4 i te im je struktura kvadratna ili tetraedarska (nepravilna). Struktura nepravilnog tetraedra je posljedica Jahn-Tellerovog efekta. Bakar(II) također tvori komplekse deformirane oktaedarske geometrije koje objašnjava Jahn-Teller efekt. Najpoznatiji kation bakra(II) u vodenim otopinama je tetraakvabakrov(II) ion koji daje karakterističnu plavu boju otopini. Od spojeva bakra čija upotreba je jako raširena treba spomenuti: bakrov(II) oksid, bakrov(II) hidroksid, bakrov(II) sulfidi, bakrov(II) sulfat pentahidrat.<sup>7</sup>

Bakar je u živim organizmima važan u procesu prijenosa elektrona u fotosintezi i staničnom disanju, u reakcijama oksidacije, aktivaciji oksigenaze, antioksidacijske funkcije, redukciji  $NO_2^-$ .<sup>8</sup> Prosječna količina bakra u ljudskom organizmu varira oko 150 mg - preporučeni minimalni dnevni unos bakra za zdravu osobu je oko 2 mg. U slučaju da se u organizam unosi manje bakra od preporučenog, može doći do razvoja deficita bakra u organizmu što dovodi do pojave anemije, neurodegenerativnih poremećaja, neutropenije (smanjenje broja bijelih krvnih stanica) i utječe na slabljenje imuniteta.

Otkriveno je da su sljedeće bolesti povezane s metabolizmom bakra:

- Wilsonova bolest je genetički poremećaj koji dovodi do prekomjernoga nakupljanja bakra u organizmu, točnije u proteinu ceruloplazminu. Kod oboljelih se bakar počinje akumulirati u organizmu odmah nakon rođenja. Nakupljeni bakar oštećuje jetru i mozak, što dovodi do pojave hepatitisa, psihičkih, neuroloških simptoma (demencija) i konačno do smrti. Terapija za ublažavanje simptoma bolesti uključuje primjenu liganada koji se specifično vežu na bakar(I) i bakar(II), npr. *D*-penicilamin (Cuprimin, Trolovol), trien (Syprin). Na taj način se višak bakra izbacuje iz organizma u obliku kompleksa.<sup>1,8</sup>

- Menkesova bolest je recesivni poremećaj na X-kromosomu (mutacije na genu ATP7A smještenog na kromosomu X) kod kojeg se javlja nedostatak bakra u organizmu. ATP7A gen je odgovoran za prijenos bakra u organizmu, te mutacijom tog istog gena dolazi

do poremećaja u prijenosu i vezanju bakra. Bolest se očituje već kod novorođenčadi i dovodi do poremećaja u mentalnom i fizičkom razvoju. Najčešće se takvu djecu prepoznaje po iznimno lomljivoj kosi bez boje ili boje željeza. S obzirom na simptom povezan s izgledom kose može se zaključiti da je bakar odgovoran za tvorbu veznog tkiva.<sup>1,8</sup>

- Akutni nedostatak bakra je poremećaj koji se javlja kod novorođenčadi jer u njihovom organizmu još nisu razvijeni mehanizmi prijenosa i skladištenja bakra. Ti mehanizmi koji uključuju serum albumin, ceruloplazmin i metalotionen se razvijaju u dječjem organizmu tek nakon 6 mjeseca starosti. Zbog velikog nedostatka bakra koji je potreban u staničnom disanju, ne prenosi se dovoljno kisika do mozga što dovodi do trajnih oštećenja.

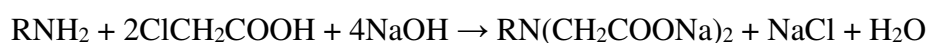
- Bakar se također povezuje s brojnim neurodegenerativnim bolestima kao što su Alzheimerova, Lou Gehrigova, Parkinsonova te proteinske bolesti.<sup>1,8</sup>

## 2.2. Priprava *N*-supstituiranih derivata iminodioctene kiseline i njenih amida

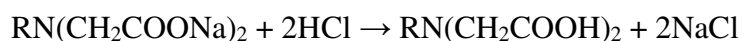
U literaturi su poznate brojne metode pripreme *N*-supstituiranih iminodioctenih kiselina i njihovih amida. Postupci pripreme ovise o strukturi skupine R te o prisutnim dodatnim heteroatomnim skupinama vezanim na nju. Poznavanje pripreme *N*-supstituiranih iminodioctenih kiselina korisno je u slučajevima kada nije moguće odmah pripremiti amide. U tom slučaju se koristi prevođenje iminodioctenih kiselina u amide. Važnije metode pripreme *N*-supstituiranih iminodioctenih kiselina, derivata te amida su:<sup>5,6,9-11</sup>

### 2.2.1. Reakcije amina s $\alpha$ -halogeniranim karboksilnim kiselinama

*N*-supstituirane iminodioctene kiseline se ovom metodom dobivaju kroz dva koraka. Prvi korak je kondenzacija amina s  $\alpha$ -halogeniranim karboksilnim kiselinama prikazan sljedećom jednadžbom:



Drugi korak je zakiseljavanje dobivene reakcijske smjese prikazan jednadžbom:

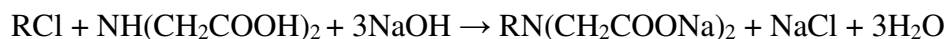


Iskorištenja za ovu metodu su u većini slučajeva preko 80%.

Prednost ove metode je da su lako izvedive, brze, a izolacija produkata je jednostavna. Rezultati sinteze su bolji ako su ishodišni amini topljivi u vodi. U slučaju kada se kao konačni produkt želi dobiti *N*-supstituirani iminodiacetamid, umjesto kloroctene kiseline upotrijebi se kloracetamid, te se prilagode uvjeti reakcije.

### 2.2.2. Reakcije iminodioctene kiseline alkil halogenidima

U slučajevima kada alkilamin nije dostupan ili ga nije moguće pripremiti može se upotrijebiti alkil halogenid istog ugljikovog skeleta:



Glavni nedostatak ove metode je što su reaktanti topljivi u različitim otapalima i međusobno se ne miješaju. Stoga se ostvaruju mala iskorištenja reakcija. Iskorištenje se može poboljšati ako bi se taj isti alkil halogenid pretvorio u odgovarajući amin, pa bi se mogla provesti prethodna reakcija (2.2.1.).

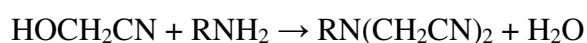
### 2.2.3. Streckerova reakcija

Ova reakcija se koristi za dobivanje aminokiselina iz aldehida i ketona. Nastajanje *N*-susstituiranih iminodioctenih kiselina odvija se kroz sljedećih nekoliko reakcija :

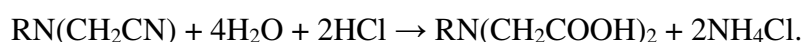
- reakcija aldehida i cijanovodika pri čemu nastaje cijanhidrin



- reakcija cijanhidrina s aminom pri čemu nastaje  $\alpha$ -aminonitril

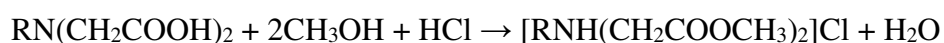


- reakcija kisele hidrolize  $\alpha$ -aminonitrila



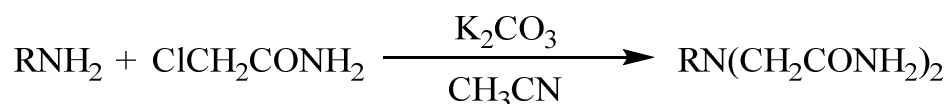
### 2.2.4. Dobivanje *N*-susstituiranih iminodiacetamida

Iminodioctene kiseline koje se dobiju nekom od navedenih metoda moguće je prevesti u estere i amide. U estere se provodi Fischer-Speierovom metodom, koja je opisana sljedećom jednačicom:



Dobiveni ester se u metanolnoj otopini u reakciji s aminima ili amonijakom može prevesti u iminodiacetamid.

*N*-susstituirane derivate iminodiacetamida moguće je direktno prirediti reakcijom amina s kloracetamidom u kipućem acetonitrilu, uz kalijev karbonat kao bazu (shema 1):



Shema 1. Dobivanje *N*-susstituiranih derivata iminodiacetamida

Iskorištenja za ovu reakciju kreću se od 30-50%.

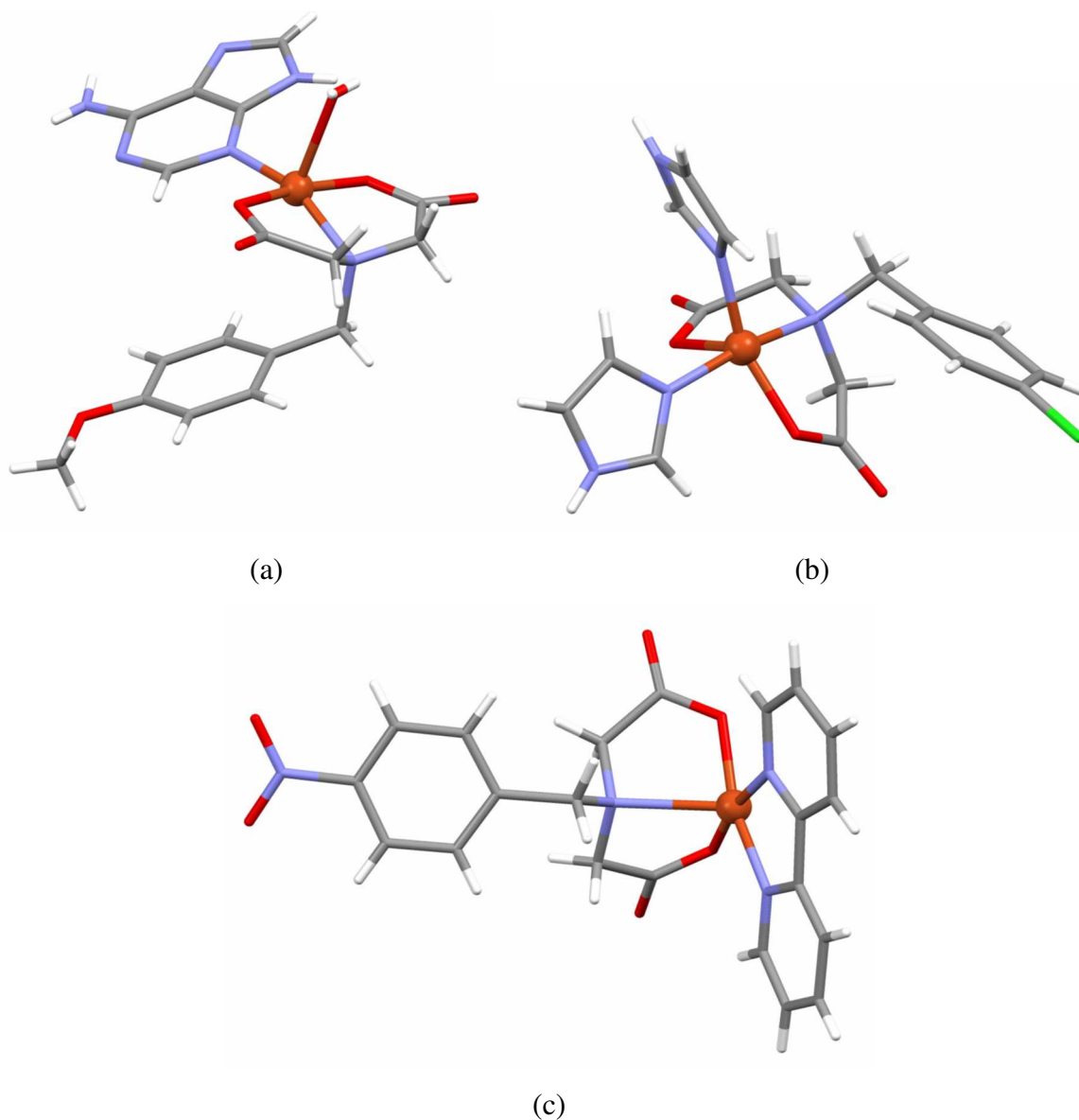
### 2.3. *N*-arilalkiliminodictene kiseline

Arilalkil amini su pogodni ligandi za dobivanje iminodictenih kiselina. Velika prednost je njihova građa. Aromatski prsten je pogodan za vezanje različitih koordinirajućih i nekoordinirajućih skupina. Imaju veću otpornost na oksidaciju amino skupine nego arilamini. Između prstena i amino skupine nalazi se ugljikovodična skupina pa amino skupina nije vezana direktno na prstenu te time onemogućava stvaranje konjugiranih spojeva kao kod arilamina.<sup>1</sup> Arilalkil amini i njihovi derivati djeluju kao psihoaktivne tvari pa su *N*-arilalkiliminodictene kiseline ujedno dobri kandidati za istraživanje u farmakološkoj industriji.<sup>5</sup>

*N*-arilalkiliminodictene kiseline su jako dobri, kiseli kelatirajući ligandi. Teže su topljivi u hladnoj vodi, a dobro topljivi u vrućoj, te organskim otapalima poput dimetilformamida, dimetil-sulfoksida, octenoj i mravljoj kiselini. Njihova topljivost je također povezana s njihovom građom pa spojevi veće molarne mase imaju manju topljivost. S obzirom na većinu organskih spojeva imaju visoka tališta (200 °C). Uočeno je da talište ne ovisi o arilalkilnoj skupini i njenoj strukturi nego ovisi o zwitterionskoj prirodi spoja.<sup>9</sup> Kod kompleksa s *N*-arilalkiliminodictenim kiselinama uočeno je da su kompleksi dodatno stabilizirani djelovanjem vodikovih veza između molekula liganda.<sup>5,6,10,14-16</sup>

### 2.4. Kompleksi bakra(II) s *N*-supstituiranim derivatima iminodictene kiseline

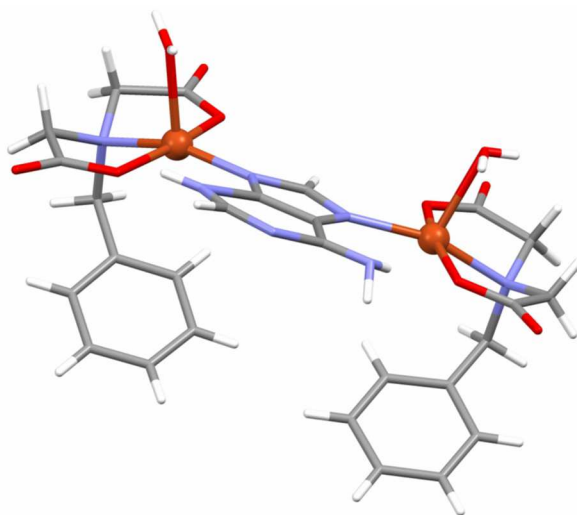
U literaturi je poznato nekoliko kompleksa bakra(II) s *N*-supstituiranim derivatima iminodictene kiseline. Dokazana geometrija u dobivenim spojevima je kvadratno piramidalna. Iminodictena kiselina djeluje kao *O,N,O'* kelatirajući ligand. Dobiveni su kompleksi u kojima se uz iminodictenu kiselinu na preostala dva mjesta veže heterociklički ligand i molekula vode  $[\text{Cu}(p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2)(\text{adenin})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (slika 1. a) ili dva heterociklička liganda  $[\text{Cu}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2)(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2]$  (slika 1. b) ili bidentatni heterociklički ligand slika  $[\text{Cu}(p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (slika 1. c). Kompleks kod kojeg bi se na preostala dva mjesta vezale samo molekule vode još nije poznat.<sup>9</sup>



Slika 1. Strukture molekula bakrovih (II) kompleksa s *N*-benziliminodiacetatima:<sup>9</sup>  
 $[\text{Cu}(p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2)(\text{adenin})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (a),  
 $[\text{Cu}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2)(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2]$  (b),  
 $[\text{Cu}(p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (c). (Atomi pojedinih elemenata su prikazani sljedećim bojama: ugljik – sivo, vodik – bijelo, kisik – crveno, dušik – svijetloplavo, klor – svijetlozeleno, model bakrova atoma – narančasto)

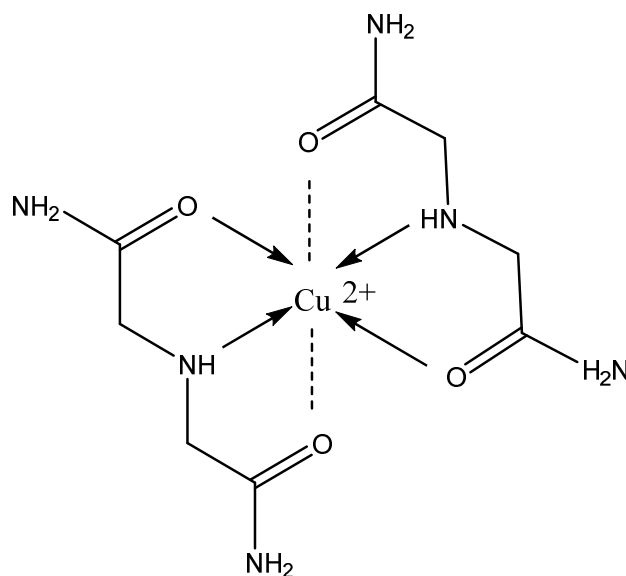
U literaturi su poznati dinuklearni kompleksi gdje ligand djeluje kao prenosnica između atoma metala  $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (slika 2). Kompleks je priređen reakcijom bakrovog *N*-benziliminodiacetata  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2)]$  s baznim

parom adenin:timin u vodenoj otopini, uz molarni omjer Cu/(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>)/adenin/timin 2:2:1:1. Dvije jedinice [Cu(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)] premoštene su preko N7 i N9 atoma molekule adenina. Koordinacija bakrova(II) iona u ovom kompleksu je kvadratno piramidalna.<sup>12</sup>

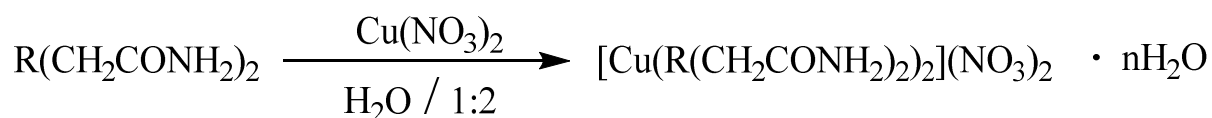


Slika 2. Prikaz strukture molekule dinuklearnog kompleksa bakra(II) [Cu<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>5</sub>)]·3H<sub>2</sub>O<sup>9</sup>

Bis(iminodiacetamid)bakrov(II) perklorat, [(Cu(HN(CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], centrosimetričan je kompleks bakra(II) s iminodiacetamidom (slika 3). Dvije molekule liganda vezane su na bakrov(II) ion preko dušikovih atoma imino skupine i dva atoma kisika amidne skupine. Molekule liganda su vezane na bakrov(II) ion u *trans*-položaju. Druga dva kisikova atoma amidne skupine vezane su na bakrov(II) atom u *fac*-položaju. Geometrijski raspored liganda oko iona bakra(II) je nepravilni oktaedar. Između kompleksnih kationa utvrđene su vodikove veze.<sup>13</sup>

Slika 3. Kompleksni kation bis(iminodiacetamid)bakra(II) <sup>13</sup>

Otkriveno još nekoliko kompleksa bakra(II) s *N*-arilalkiliminodiacetamidima. Dobiveni su na sljedeći način (shema 2):

Shema 2. Priprema bakrovih(II) kompleksa sa *N*-arilalkiliminodiacetamidima <sup>10</sup>

Uspješno su izolirani sljedeći kompleksi:  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{CONH}_2)_2)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CONH}_2)_2)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CONH}_2)_2)_2](\text{NO}_3)_2$ . Kod dobivenih kompleksa koordinacijsko okruženje oko iona bakra(II) je iskrivljeni oktaedar. U strukturama navedenih kompleksa pronađeno je više različitih motiva vodikovih veza kao što su trimerni, tetramerni i heksamerni motivi. U stvaranju ovih motiva sudjeluje amidni dio molekule većinom kao dvostruki proton donor, također sudjeluju i oksoanioni nitrata ili sulfata kao jednostruki ili dvostruki proton akceptori, te molekule vode koje mogu sudjelovati kao proton donori ili proton akceptori.<sup>5,6,10</sup>



## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Kemikalije i metode karakterizacije dobivenih spojeva

#### 3.1.1. Kemikalije

Kemikalije korištene u pripravi spojeva su komercijalno nabavljene (Aldrich, Alfa, Aesar, Merck, Kemika, Acros Organics) i upotrijebljene bez dodatnog pročišćavanja. Upotrebjeni reagensi su čistoće veće od 98%. Koncentrirane kiseline i ostala upotrijebljivana otapala su *p.a.* (*pro analysi*) čistoće.

#### 3.1.2. Određivanje vodika, ugljika i dušika

Za određivanje sadržaja vodika, ugljika i dušika u dobivenih kompleksnih spojeva korišten je CHNS analizator Perkin-Elmer 2400 Series II. Rezultati analize izraženi su kao maseni udjeli (%) te su uspoređeni sa vrijednostima izračunatima prema empirijskoj formuli spoja.

#### 3.1.3. Infracrvena spektroskopija

Infracrveni spektri priređenih spojeva snimljeni su na FTIR-spektrometru Perkin-Elmer Spectrum RX i tehnikom KBr pastile u području  $4500 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . Za svaki spoj spektralni podaci su navedeni nakon opisa eksperimenta. Odabrane apsorpcijske vrpce za svaki spoj označene su pripadnim valnim brojem kao  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ . Intenziteti su obilježeni na sljedeći način: *w* – slab (engl. weak), *m* – srednji (engl. medium), *s* – jak (engl. strong), *vs* – vrlo jak (engl. very strong), *br* – širok (engl. broad). U zagradi iza oznake je označena veza kojoj taj signal pripada.  $\nu_a$  označava antisimetrično istežanje funkcijske skupine, dok  $\nu_s$  označava simetrično istežanje skupine.

#### 3.1.4. Termička analiza

Termička mjerenja obavljena su instrumentom Mettler Toledo TGA-SDTA 551. TG/DTA dobivene su mjerenjem uzoraka masa od približno 10 mg u otvorenim aluminijskim posudicama volumena 40  $\mu\text{L}$  u temperaturnom rasponu 25–60 °C uz brzinu zagrijavanja od 10 °C  $\text{min}^{-1}$  i protok plina od 20  $\text{mL min}^{-1}$ . Gubici mase u pojedinim koracima termičkog raspada analiziranih spojeva izraženi su u postotcima.

#### 3.1.5. NMR spektroskopija

$^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektri liganada snimljeni su pomoću Bruker AV 600 spektrometra pri 600 MHz za  $^1\text{H}$  i 150 MHz za  $^{13}\text{C}$  jezgre. Mjerenja su provedena u DMSO- $d_6$  otopinama pri 298 K, koristeći NMR cjevčice promjera 5 mm. Rezultati analize su navedeni nakon opisa

eksperimenta za svaki spoj. Kemijski pomaci izraženi su kao  $\delta$  / ppm, a konstante sprege kao  $J$  / Hz. Nakon opisa eksperimenta navedeni su kemijski pomaci te funkcijske skupine na koje se pomaci odnose. Multipliciteti pojedinih signala u protonskom NMR spektru obilježeni su sljedećim oznakama: s – singlet, d – dublet, t – triplet, dd – dublet dubleta, m – multiplet. Broj vodikovih atoma naveden je nakon oznake za multiplicitet. U  $^{13}\text{C}$  NMR spektru su u zagradi navedene funkcionalne skupine na koje se taj podatak odnosi.

#### 3.1.6. Rentgenska strukturna analiza

Intenziteti difrakcijskih maksimuma skupljeni su pomoću četverokružnog difraktometra Oxford Diffraction Xcalibur kapa geometrije CCD detektorom Xcalibur Sapphire 3 pri temperaturi 296 K uz korištenje molibdenskog zračenja  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). Kristalografski podaci navedeni su nakon opisa eksperimenta.

### 3.2. Priprava halogeniranih *N*-arilalkiliminodiacetamida

#### 3.2.1. *N*-(*o*-klorbenzil)iminodiacetamid (I)

Priprava *N*-(*o*-klorbenzil)iminodiacetamida provodi se kroz 4 koraka.

##### Korak 1. *N*-(*o*-klorbenzil)heksametiltetraminijev klorid

U Erlenmeyerovoj tikvici od 500 mL uz zagrijavanje otopi se urotropin (29,00 g; 0,2 mol) u 300 mL kloroforma. U nastalu otopinu doda se kloroformna otopina *o*-klorbenzil klorida (32,50 g; 0,2 mol u 40 mL). Tikvica se poklopi satnim staklom te ostavi u mraku 3 dana. Nastali bijeli talog se odsiše, ispere s 50 mL kloroforma, zatim 200 mL acetona, te se ostavi sušiti na zraku. Iskorištenje je 59,70 g (98%)

##### Korak 2. *N*-(*o*-klorbenzil)aminometilsulfit

*N*-(*o*-klorbenzil)heksametiltetraminijev klorid (59,70 g; 0,14 mol) otopi se u 400 mL vode. Nastala vodena otopina zasiti se sumporovim dioksidom koji se razvija dokapavanjem koncentrirane sumporne kiseline (110 mL) u vodenu suspenziju  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (176,00 g; 0,79 mol u 200 mL). Plin se uvodi kroz 4 sata kroz preokrenuti lijevak kako bi se smanjili gubici. Nastali bijeli talog odsiše se i ispere vodom te ostavi sušiti na zraku. Filtrat se ostavi stajati kako bi iskristaliziralo još produkta i tako poboljšalo iskorištenje. Iskorištenje je 23,78 g (51%).

##### Korak 3. *N*-(*o*-klorbenzil)amin hidroklorid

Na *N*-(*o*-klorbenzil)aminometilsulfit (23,78 g; 0,1 mol) doda se 185 mL vode i dobro se promiješa. U obrocima se zatim doda, uz neprestano miješanje, koncentrirane klorovodične kiseline (63 mL). Dobivena smjesa zagrije se do vrenja. Kuhanjem nastane bistra otopina koja se uparava sve do početka kristalizacije (oko 80 mL). Nakon dodatnog hlađenja u ledu kristali

s odsišu i ostave sušiti. Filtrat se dodatno upari na mali volumen te se dodatni bijeli talog istaloži dodatkom acetona 100 mL. Iskorištenje za ovaj korak je 16,9 g (95%).

#### Korak 4. *N*-(*o*-klorbenzil)iminodiacetamid

U Erlenmeyerovoj tikvici od 500 mL uz zagrijavanje otopi se kloracetamid (10,00 g; 0,1 mol). U dobivenu otopinu doda se katalizator kalijev jodid (1,69 g; 0,01 mol). Nakon nastanka bistre otopine doda se *N*-(*o*-klorbenzil)amin hidroklorid (8,93 g; 0,05 mol) i natrijev karbonat (1,25 g; 0,025 mol). Nastala smjesa se promiješa i ostavi stajati 30 minuta. Nakon 30 minuta provjeri se pH koji treba biti oko 7. Ukoliko je pH 7 ili niži potrebno je u još 4 obroka (po 1,25 g; 0,025 mol) dodati natrijevog karbonata. Smjesa se nakon svakog dodatka natrijevog karbonata treba zagrijati do vrenja i ostaviti 20 minuta da kristalizira. Sirovi produkt se prekrizalizira iz kipuće vode pri čemu se dobije čisti amid 7,76 g (60,7%). Produkt je bijela, čvrsta tvar.

Formula spoja:  $o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2$

IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ : 3395(m, br), 3308(m, br), 3196(m, br), 3073(w), 2927(w), 2885(w), 2834(w), 1670(vs), 1653(vs), 1611(m, sh), 1473(w), 1441(w), 1416(m), 1346(w), 1292(w), 1258(w), 1134(w), 1051(w), 980(w), 945(w), 922(w), 751(m), 693(w), 622(w), 499(w).  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  / ppm: 3,13 (s, 4H), 3,83 (s, 2H), 7,08 (s, br, 2H), 7,32 (m, 2H), 7,42 (d, 1H,  $J = 4,0$  Hz), 7,51 (s, br, 2H), 7,63 (d, 1H,  $J = 4,0$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  / ppm: 55,32 ( $\text{CH}_2$ ), 57,35 ( $\text{CH}_2$ ), 127,12 (CH), 128,81 (CH), 129,25 (CH), 130,86 (CH), 133,14 (C), 135,57 (C), 172,30 ( $\text{CONH}_2$ ).

#### 3.2.2. *N*-(*m*-klorbenzil)iminodiacetamid (II)

Ovaj spoj se dobiva analogno spoju I kroz 4 koraka. Ishodišni spoj je *m*-klorbenzil klorid umjesto *o*-klorbenzil klorida.

##### Korak 1. *N*-(*m*-klorbenzil)heksametiltetraminijev klorid

Utrošeno je 25,33 g (0,16 mol) *m*-klorbenzil klorida, 22,12 g (0,16 mol) urotropina i 270 mL kloroforma. Dobiveno je 42,29 g (89%) *N*-(*m*-klorbenzil)heksametiltetraminijevog klorida. Nastali produkt je čvrsta tvar, bijele boje.

##### Korak 2. *N*-(*m*-klorbenzil)aminometilsulfit

Korišteno je 42,29 g (0,14 mol) dobivene kvaterne soli, 125,10 g (0,56 mol) kalijevog disulfita i 80 mL koncentrirane sumporne kiseline. Dobiveno je bijeli talog 31,81 g (96%) *N*-(*m*-klorbenzil)aminometilsulfita.

Korak 3. *N*-(*m*-klorbenzil)amin hidroklorid

Korišteno je 31,81 g (0,13 mol) *N*-(*m*-klorbenzil)aminometilsulfita, 84 mL koncentrirane klorovodične kiseline i 250 mL vode. Dobiven je bijeli talog 16,9 g (95%) *N*-(*m*-klorbenzil)amin hidroklorida.

Korak 4. *N*-(*m*-klorbenzil)iminodiacetamid

Utrošeno je 8,93 g (0,05 mol) pripravljenog amina iz koraka 3., 10,00 g (0,1 mol) kloracetamida, 1,69 g (0,01 mol) kalijevog jodida te kalijevog jodida u 5 oboroka po 1,25 g (0,025 mol). Dobiven je bijeli produkt 9,26 g (72,5%) *N*-(*m*-klorbenzil)iminodiacetamida.

Formula spoja:  $m\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2$

IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ : 3437(m, br), 3324(m, br), 3183(m, br), 2930(w), 2880(w), 2821(w), 2787(w), 1674(vs), 1653(s), 1610(m), 1578(m), 1477(w), 1451(w), 1416(m), 1368(w), 1350(w), 1263(w), 1241(w), 1206(w), 1134(m), 1075(w), 988(w), 889(w), 860(w), 780(m), 710(w), 700(w), 685(w), 621(w), 605(w), 574(w), 527(w), 498(w).  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  / ppm: 3,00 (s, 4H), 3,64 (s, 2H), 7,15 (s, br, 2H), 7,32 (m, 3H), 7,50 (s, 1H), 7,65 (s, br, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  / ppm: 57,50 ( $\text{CH}_2$ ), 57,65 ( $\text{CH}_2$ ), 127,19 (CH), 127,60 (CH), 128,64 (CH), 128,85 (CH), 129,98 (C), 133,06 (C), 172,19 ( $\text{CONH}_2$ ).

3.2.3. *N*-(*p*-klorbenzil)iminodiacetamid (**III**)

*N*-(*p*-klorbenzil)amin hidroklorid koji je korišten za pripravu bio je dostupan u laboratoriju pa je obavljen samo korak priprave amida kao kod spoja **I**. Za pripravu amida korišteno je 8,93 g (0,05 mol) *N*-(*p*-klorbenzil)amin hidroklorida, 10,00 g (0,1 mol) kloracetamida, 1,69 g (0,01 mol) kalijevog jodida i kalijevog jodida 5 obroka po 1,25 g (0,025 mol). Dobiven je bijeli produkt 4,78 g (37,5%) *N*-(*p*-klorbenzil)iminodiacetamida.

Formula spoja:  $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2$

IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ : 3462(s), 3395(m), 3324(s), 3089(w), 2935(w), 2888(w), 2830(w), 1917(w), 1668(vs), 1608(m), 1578(m), 1491(m), 1400(s), 1352(w), 1267(m), 1241(m), 1123(m), 1081(m), 1013(m), 966(m), 916(w), 880(w), 838(m), 758(w), 643(w), 606(w), 585(m), 538(w), 519(w), 499(w).  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  / ppm: 3,02 (s, 4H), 3,64 (s, 2H), 7,12 (s, br, 2H), 7,37 (d, 2H,  $J = 8.5$  Hz), 7,42 (d, 2H,  $J = 8,5$  Hz), 7,58 (s, br, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  / ppm: 57,46 ( $\text{CH}_2$ ), 57,50 ( $\text{CH}_2$ ), 128,12 (CH), 130,80 (CH), 131,77 (C), 136,89 (C), 172,25 ( $\text{CONH}_2$ ).

#### 3.2.4. *N*-(*p*-fluorbenzil)iminodiacetamid (**IV**)

Ovaj spoj se dobiva analogno spoju **I** kroz 4 koraka. Ishodišni spoj je *p*-fluorbenzil klorid umjesto *o*-klorbenzil klorida.

##### Korak 1. *N*-(*p*-fluorbenzil)heksametiltetraminijev klorid

Utrošeno je 14,73 g (0,10 mol) *p*-fluorbenzil klorida, 15,00 g (0,10 mol) urotropina i 190 mL kloroforma. Dobiveno je 26,35 g (90%) bijelog produkta.

##### Korak 2. *N*-(*p*-fluorbenzil)aminometilsulfit

Korišteno je 26,35 g (0,09 mol) dobivene kvaterne soli, 103,00 g (0,46 mol) kalijevog disulfita i 65 mL koncentrirane sumporne kiseline. Dobiven je bijeli talog 15,25 g (74%) *N*-(*p*-fluorbenzil)aminometilsulfita.

##### Korak 3. *N*-(*p*-fluorbenzil)amin hidroklorid

Korišteno je 15,25 g (0,1 mol) *N*-(*p*-fluorbenzil)aminometilsulfita, 43 mL koncentrirane klorovodične kiseline i 150 mL vode. Dobiven je bijeli talog 8,02 g (71%) *N*-(*p*-fluorbenzil)amin hidroklorida.

##### Korak 4. *N*-(*p*-fluorbenzil)iminodiacetamid

Utrošeno je 8,02 g (0,05 mol) *N*-(*p*-fluorbenzil)amin hidroklorida 10,00 g (0,1 mol) kloracetamida, 1,69 g (0,01 mol) kalijevog jodida te kalijevog jodida 5 obroka po 1,25 g (0,025 mol). Dobiven je bijeli talog 5,93 g (50%) *N*-(*p*-fluorbenzil)iminodiacetamida.

Formula spoja:  $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2$

IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ : 3411(m, br), 3320(m, br), 3196(m, br), 2928(w), 2886(w), 2826(w), 1670(vs), 1602(m), 1578(m), 1512(m), 1412(m), 1371(w), 1343(w), 1262(w), 1221(m), 1159(w), 1134(w), 1095(w), 1016(w), 987(w), 917(w), 938(w), 917(w), 884(w), 826(w), 772(w), 602(w), 542(w), 513(w), 460(w).  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  / ppm: 3,00 (s, 4H), 3,63 (s, 2H), 7,15 (s, br, 2H), 7,42 (d, 2H,  $J = 5,7$  Hz), 7,44 (d, 2H,  $J = 5,7$  Hz), 7,62 (s, br, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  / ppm: 57,36 ( $\text{CH}_2$ ), 57,41 ( $\text{CH}_2$ ), 114,82 (CH), 130,91 (CH), 160,62 (C), 162,23 (C), 172,24 ( $\text{CONH}_2$ ).

### 3.2.5. *N*-(*p*-brombenzil)iminodiacetamid (V)

Ovaj spoj se dobiva analogno spoju **I** kroz 4 koraka. Ishodišni spoj je *p*-brombenzil klorid umjesto *o*-klorbenzil klorida.

#### Korak 1. *N*-(*p*-brombenzil)heksametiltetraminijev klorid

Utrošeno je 12,25 g (0,05 mol) *p*-brombenzil klorida, 7,00 g (0,05 mol) urotropina i 100 mL kloroforma. Dobiveno je 18,90 g (98%) bijelog produkta.

#### Korak 2. *N*-(*p*-brombenzil)aminometilsulfit

Korišteno je 18,90 g (0,05 mol) dobivene amonijeve kvaterne soli, 53,00 g (0,23 mol) kalijevo disulfita i 34 mL koncentrirane sumporne kiseline. Dobiven je bijeli talog 13,03 g (96%) *N*-(*p*-fluorbenzil)aminometilsulfita.

#### Korak 3. *N*-(*p*-brombenzil)amin hidroklorid

Korišteno je 13,03 g (0,05 mol) *N*-(*o*-klorbenzil)aminometilsulfita, 30 mL koncentrirane klorovodične kiseline i 100 mL vode. Dobiven je bijeli talog 9,83 g (95%) *N*-(*p*-fluorbenzil)amin hidroklorida.

#### Korak 4. *N*-(*p*-brombenzil)iminodiacetamid

Utrošeno je 8,91 g (0,04 mol) *N*-(*p*-brombenzil)amin hidroklorida 8,02 g (0,08 mol) kloracetamida, 1,35 g (0,008 mol) kalijevo jodida te natrijevo karbonata 5 obroka po 0,78 g (0,007 mol). Dobiven je bijeli talog 6,79 g (61%) *N*-(*p*-brombenzil)iminodiacetamida.

Formula spoja:  $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2$

IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ : 3457(s), 3399(m), 3324(s), 3084(w), 2932(w), 2889(w), 2830(w), 81915(w), 1670(vs), 1653(vs), 1608(m), 1574(m), 1487(m), 1400(s), 1353(w), 1267(w), 1241(w), 1125(w), 1067(w), 1009(m), 966(w), 916(w), 880(w), 838(w), 805(w), 634(m), 606(m), 579(m), 534(w), 512(w), 495(w), 462(w).  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  / ppm: 3,02 (s, 4H), 3,63 (s, 2H), 7,17 (s, br, 2H), 7,52 (d, 2H,  $J = 8,3$  Hz), 7,52 (d, 2H,  $J = 8,3$  Hz), 7,63 (s, br, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$  / ppm: 57,47 ( $\text{CH}_2$ ), 57,53 ( $\text{CH}_2$ ), 120,31 (C), 131,05 (CH), 131,19 (CH), 137,28 (C), 172,25 ( $\text{CONH}_2$ ).

## 3.3. Priprava bakrovih(II) kompleksa s halogeniranim *N*-arilalkiliminodiacetamidima

### 3.3.1. (*N*-(*o*-klorbenzil)iminodiacetamid)bakrov(II) nitrat monohidrat (**I**)

Kipuća vodena otopina liganda **I** (0,51 g; 2 mmol u 25 mL) ulije se u vodenu otopinu bakrova(II) nitrata trihidrata (0,24 g; 1 mmol u 10 mL). Nakon dodavanja otopine bakrove soli boja otopine se mijenja iz plave u tamniju plavu. Nakon sedam dana isparavanja

reakcijske smjese pri sobnoj temperaturi izluče se plavi kristali produkta **1** (0,40 g; 57%). Kristali produkta se odsišu, isperu ledenom vodom i ostave sušiti na zraku.

Formula spoja:  $[\text{Cu}(o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

*Anal.* Izračun za  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{O}_{11}\text{C}_{12}\text{Cu}$  (719.77): C, 36,71; H, 4,20; N, 15,57. Dobiveno: C, 37,05; H, 4,31; N, 15,29%

IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ : 3320(m, br), 3187(m, br), 1678(vs), 1616(m, sh), 1470(m), 1441(m), 1383(vs), 1199(w), 1137(w), 1111(w), 1084(w), 1052(w), 1040(w), 986(w), 970(w), 957(w), 896(w), 869(w), 830(w), 772(m), 753(m), 737(m), 700(w), 687(w), 623(w), 543(w), 503(w), 470(w).

### 3.3.2. *N*-(*m*-klorbenzil)iminodiacetamid)bakrov(II) nitrat (2)

Kipuća vodena otopina liganda **II** (0,51 g; 2 mmol u 25 mL) ulije se u vodenu otopinu bakrova(II) nitrata trihidrata (0,24 g; 1 mmol u 10 mL). Nakon miješanja otopina dolazi do promjene boje u tamniju plavu. Isparavanjem dobivene otopine, pri sobnoj temperaturi, nakon sedam dana izluče se plavi kristali produkta **2** (0,54 g; 77%). Produkt se odfiltrira, ispere ledenom vodom i osuši na zraku.

Formula spoja:  $[\text{Cu}(m\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)_2](\text{NO}_3)_2$

*Anal.* Izračun za  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{O}_{10}\text{C}_{12}\text{Cu}$  (698.97): C, 37,65; H, 4,02; N, 15,97. Dobiveno: C, 37,98; H, 4,1; N, 15,76%

IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ : 3287(s, br), 3171(s, br), 2973(w), 2943(w), 2813(w), 1682(vs), 1624(m), 1599(m), 1578(m), 1477(m), 1452(m), 1438(m) 1383(s), 1337(s), 1208(w), 1113(w), 1075(w), 1001(w), 968(w), 904(w), 886(w), 851(w), 797(w), 722(w), 676(w), 642(w), 542(w), 507(w), 459(w)

### 3.3.3. *N*-(*p*-klorbenzil)iminodiacetamid)bakrov(II) nitrat dihidrat (3)

Kipuća vodena otopina liganda **III** (0,51 g; 2 mmol u 25 mL) ulije se u vodenu otopinu bakrova (II) nitrata trihidrata (0,24 g; 1 mmol u 10 mL). Nakon dolijevanja otopine dolazi do promjene boje iz plave u tamniju plavu. Nakon sedam dana isparavanja otopine pri sobnoj temperaturi izluče se plavi kristali produkta **3** (0,64 g; 91%). Kristali produkta se odsišu, isperu hladnom vodom i osuše.

Formula spoja:  $[\text{Cu}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

*Anal.* Izračun za  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{C}_{12}\text{Cu}$  (737.78): C, 35,81; H, 4,37; N, 15,19. Dobiveno: C, 36,30; H, 4,58; N, 15,13%

IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ : 3599(w, br), 3312(m, br), 3200(m, br), 2977(w), 2950(w), 2809(w), 1682(vs), 1604(m), 1495(w), 1474(w), 1413(w), 1383(s), 1265(w), 1207(w), 1146(w), 1092(m), 1017(w), 997(w), 966(w), 889(w), 849(w), 824(w), 801(w), 714(w), 657(w), 634(w), 587(w), 496(w), 453(w).

#### 3.3.4. *N*-(*p*-fluorbenzil)iminodiacetamid)bakrov(II) nitrat dihidrat (4)

Kipuća vodena otopina liganda **IV** (0,48 g; 2 mmol u 25 mL) ulije se u vodenu otopinu bakrova (II) nitrata trihidrata (0,24 g; 1 mmol u 10 mL). Nakon dolijevanja otopine dolazi do promjene boje iz plave u tamniju plavu. Nakon sedam dana isparavanja otopine pri sobnoj temperaturi izluče se plavi kristali produkta **4** (0,54 g; 80%). Kristali produkta se odsišu, isperu hladnom vodom i osuše.

Formula spoja:  $[\text{Cu}(p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

*Anal.* Izračun za  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{F}_2\text{Cu}$  (704.88): C, 37,48; H, 4,58; N, 15,90. Dobiveno: C, 38,06; H, 4,73; N, 15,82%

IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ : 3570(w, br), 3308(m, br), 3192(m, br), 3121(m, br), 2976(w), 2943(w), 2806(w), 1682(vs), 1604(m), 1512(m), 1474(w), 1425(m), 1383(vs), 1262(w), 1217(m), 1163(w), 1135(w), 1095(w), 1080(w), 1000(w), 969(w), 885(w), 871(w), 822(w), 776(w), 710(w), 637(w), 510(w).

#### 3.3.5. *N*-(*p*-brombenzil)iminodiacetamid)bakrov(II) nitrat dihidrat (5)

Kipuća vodena otopina liganda **V** (0,60 g; 2 mmol u 25 mL) ulije se u vodenu otopinu bakrova (II) nitrata trihidrata (0,24 g; 1 mmol u 10 mL). Nakon dolijevanja otopine dolazi do promjene boje iz plave u tamniju plavu. Nakon sedam dana isparavanja otopine pri sobnoj temperaturi izluče se plavi kristali produkta **5** (0,73 g; 92%). Kristali produkta se odsišu, isperu hladnom vodom i osuše.

Formula spoja:  $[\text{Cu}(p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

*Anal.* Izračun za  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Br}_2\text{Cu}$  (826.68): C, 31,96; H, 3,90; N, 13,56. Dobiveno: C, 32,26; H, 4,15; N, 13,21%

IR (KBr),  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ : 3603(w, br), 3312(m, br), 3204(m, br), 3117(m, br), 2979(w), 2946(w), 2811(w), 1678(vs), 1604(m), 1491(w), 1383(s), 1358(s), 1265(w), 1146(w), 1091(w), 1071(w), 1013(w), 997(w), 966(w), 890(w), 872(w), 847(w), 824(w), 797(w), 710(w), 643(w), 568(m), 493(w), 451(w).

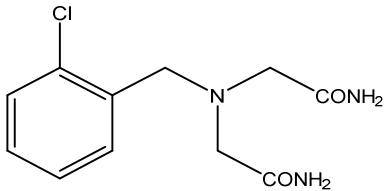
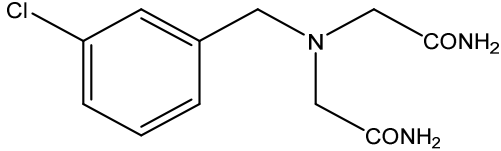
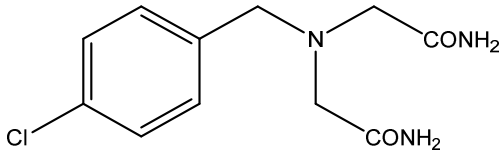
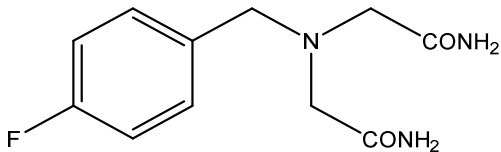
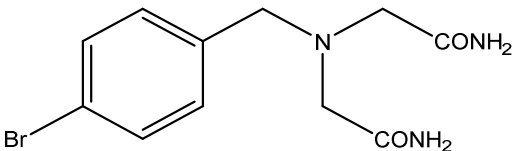


## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Pregled liganada

Prilikom izrade ovog rada sintetizirano je 5 liganada. Svi ligandi su halogenirani derivati *N*-arilalkiliminodiacetamida (**I-V**). Njihovi nazivi i strukturne formule prikazani su u Tablici 1. Više o ligandima u odlomku 4.3.

Tablica 1. Nazivi i strukturne formule halogeniranih *N*-arilalkilnih derivata iminodiacetamida,  $RN(CH_2CONH_2)_2$  (**I-V**)

Spoj	Naziv spoja	Strukturna formula spoja
<b>I</b>	<i>N</i> -( <i>o</i> -klorbenzil)iminodiacetamid	
<b>II</b>	<i>N</i> -( <i>m</i> -klorbenzil)iminodiacetamid	
<b>III</b>	<i>N</i> -( <i>p</i> -klorbenzil)iminodiacetamid	
<b>IV</b>	<i>N</i> -( <i>p</i> -fluorbenzil)iminodiacetamid	
<b>V</b>	<i>N</i> -( <i>p</i> -brombenzil)iminodiacetamid	

## 4.2. Pregled kompleksa

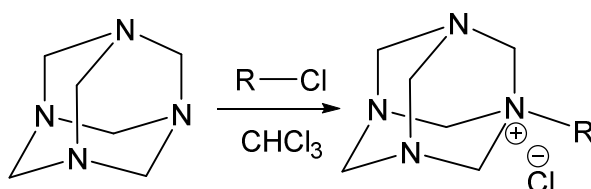
S navedenim liganadima sintetizirano je 5 novih kompleksa sa bakrom(II). Nazivi kompleksnih spojeva i njihove formule prikazani su u Tablici 2. Više o kompleksnim spojevima u odlomku 4.4.

Tablica 2. Nazivi i formule kompleksa bakra(II) s halogeniranim *N*-arilalkilnim derivatima iminodiacetamida,  $RN(CH_2CONH_2)_2$ , (1-5)

Spoj	Naziv spoja	Formula spoja
1	Bis( <i>N</i> -( <i>o</i> -klorbenzil)iminodiacetamid) bakrov(II) nitrat monohidrat	$[Cu(o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
2	Bis( <i>N</i> -( <i>m</i> -klorbenzil)iminodiacetamid) bakrov(II) nitrat	$[Cu(m\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)_2](\text{NO}_3)_2$
3	Bis( <i>N</i> -( <i>p</i> -klorbenzil)iminodiacetamid) bakrov(II) nitrat dihidrat	$[Cu(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
4	Bis( <i>N</i> -( <i>p</i> -fluorbenzil)iminodiacetamid) bakrov(II) nitrat dihidrat	$[Cu(p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
5	Bis( <i>N</i> -( <i>p</i> -brombenzil)iminodiacetamid) bakrov(II) nitrat dihidrat	$[Cu(p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

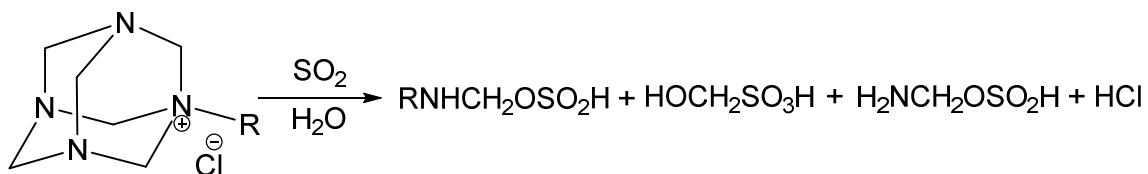
## 4.3. Halogenirani *N*-arilalkilni derivati iminodiacetamida

Amini korišteni u pripravi halogeniranih *N*-arilalkilnih derivata iminodiacetamida dobiveni su Delépinovom reakcijom koja se odvija kroz tri koraka.<sup>17,18</sup> Prvi korak je reakcija alkil halogenida ( $R\text{-Cl}$ ) s heksametilentetraminom ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ) u kloroformu pri čemu nastaje kvaterna amonijeva sol alkil heksametilentetraminijev klorid  $[(\text{RC}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)\text{Cl}]$  (Shema 3).



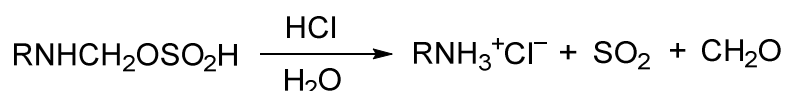
Shema 3. Prikaz dobivanja alkil heksametilentetraminijevog klorida  $[(\text{RC}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)\text{Cl}]$

Drugi korak dobivanja amina je reakcija cijepanja alkil heksametilentetraminijevog klorida [(RC<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>)Cl] sumporovim dioksidom (SO<sub>2</sub>) pri čemu nastaje alkil aminometil sulfit (RNHCH<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>H) (Shema 4).



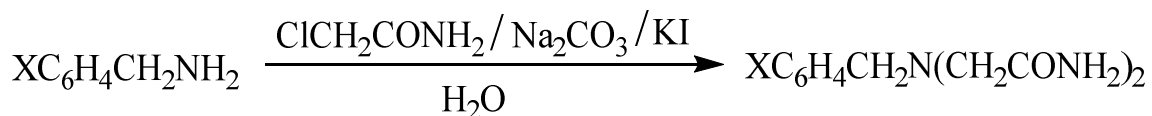
Shema 4. Prikaz dobivanja alkil aminometil sulfita (RNHCH<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>H).

Treći korak je razaranje alkil aminometil sulfita (RNHCH<sub>2</sub>OSO<sub>2</sub>H) koncentriranom klorovodičnom kiselinom pri čemu nastaje alkil amin hidroklorid [(RNH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>] (Shema 5).



Shema 5. Prikaz dobivanja alkil amin hidroklorida [(RNH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>].

Halogenirani *N*-arilalkilni derivati iminodiacetamida, XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, priređeni su reakcijom odgovarajućeg alkil amin hidroklorida [(RNH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>] s kloracetamidom u kipućoj vodenoj otopini uz kalijev jodid kao katalizator te natrijev karbonat kao bazu (Shema 6).



Shema 6. Postupak sinteze halogeniranih *N*-arilalkilnih derivata iminodiacetamida

XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>) (I–V), gdje je X (*o*-Cl, *m*-Cl, *p*-Cl, *p*-F, *p*-Br)

Dobiveni ligandi su bijele, čvrste tvari, slabo topljive u hladnoj vodi ali dobro topljive u kipućoj vodi i polarnim otapalima (dimetil-sulfoksid, dimetilformamid). Iskorištenja reakcija za dobivene ligande kreću se u rasponu od 30 – 70% Tablica 3. Produkte nakon izolacije nije potrebno naknadno pročišćavati. Ligandi kristaliziraju bez molekula vode u svojoj strukturi.

Tablica 3. Iskorištenja reakcija pripreve halogeniranih *N*-arilalkilnih derivata iminodiacetamida  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2$ , priređenih reakcijom odgovarajućih amina,  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_2$  s kloracetamidom

Spoj	$\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2-$	$\eta / \%$
<b>I</b>	<i>m</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> -	72,51
<b>II</b>	<i>o</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> -	60,77
<b>III</b>	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> -	37,51
<b>IV</b>	<i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> -	50,42
<b>V</b>	<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> -	60,42

Zagrijavanjem diamida iznad tališta dolazi do njihova raspada uz karbonizaciju. Ligand s klorovim atomom u *orto*-položaju ima najniže talište (122 °C), potom ligand s klorom u *meta*-položaju (172 °C) dok ligand s klorovim atomom u *para*-položaju ima najviše talište (186 °C) Tablica 4. Iz navedenog se može zaključiti da tališta kloro liganada ovise o položaju skupine. Pretpostavka je da su veće steričke smetnje kod klora u *orto*-položaju što utječe na niže talište. Talište liganda s fluorom u *para*-položaju (140 °C) je niže od liganda kojem je brom u *para*-položaju (182 °C). Iz navedenog može se zaključiti da je ligand sa fluorom u *para*-položaju, nestabilniji od liganada sa bromom i klorom. Mogući razlog nestabilnosti liganda s fluorom je veličina fluorova atoma i puno veća elektronegativnost s obzirom na atome klora i broma koji su oba veliki atomi i bliskih elektronegativnosti.

Karakteristične vrpce infracrvenog spektra za svih pet liganada odnose se na vibracije istezanja karbonilne skupine  $\nu(\text{C}=\text{O})$  a koje se nalaze između 1670 – 1650  $\text{cm}^{-1}$  i jakog intenziteta, te za amidnu II vrpcu koja se opaža između 1600 – 1620  $\text{cm}^{-1}$  i slabijeg su intenziteta i simetrično istezanje,  $\nu_s(\text{NH}_2)$ , iz amidne skupine koje se opaža oko 3500  $\text{cm}^{-1}$  i antisimetrično istezanje,  $\nu_a(\text{NH}_2)$ , pri 3300  $\text{cm}^{-1}$  Tablica 4.<sup>19,20</sup>

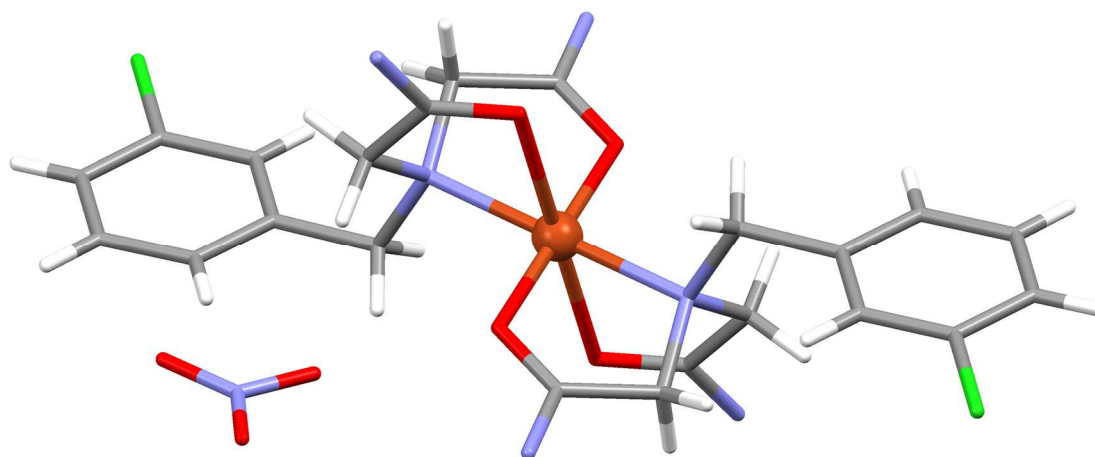
Apsorpcijske vrpce istezanja karbonilne veze  $\nu(\text{C}=\text{O})$  u IR spektrima spojeva **I**, **II** i **V** javljaju kao dvostruki signali na 1670 i 1653  $\text{cm}^{-1}$ .

Tablica 4. Odabrane apsorpcijske vrpce u infracrvenim spektrima halogeniranih *N*-arilalkilnih derivata iminodiacetamida,  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2$  (I–V) i njihova tališta

Spoj	$\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2-$	$\nu_a(\text{NH}_2)$ $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_s(\text{NH}_2)$ $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}=\text{O})$ $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\nu$ (Amid II) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$t_f / ^\circ\text{C}$
<b>I</b>	<i>m</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> -	3437	3183	1674 i 1653	1610	172
<b>II</b>	<i>o</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> -	3395	3196	1670 i 1653	1611	122
<b>III</b>	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> -	3462	3324	1668	1608	182
<b>IV</b>	<i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> -	3411	3196	1670	1602	140
<b>V</b>	<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> -	3457	3324	1670 i 1653	1608	182

#### 4.4. Kompleksi bakra(II) s halogeniranim *N*-arilalkilnim derivatima iminodiacetamida

Dobiveni plavi kristali kompleksa sastoje se od kompleksnog kationa i nitratnog aniona kao protuiona. Stabilni su na zraku. Jedino kristali kompleksa **2** su bili dovoljno kvalitetni za rentgensku strukturnu analizu, pa mu je uspješno riješena kristalna struktura (slika 4).



Slika 4. Prikaz molekulske strukture kompleksa **2**

Iz strukture kompleksa vidljivo je da se molekule liganda vežu na metalni ion preko dušikovog atoma imino skupine, te kisikovih (O,O') atoma amidne skupine. Takvim vezanjem dolazi do stvaranja dva peteročlana kelatna prstena. Nitratni ioni povezuju se s ligandom preko vodikove veze, i time participiraju u drugoj koordinacijskoj sferi bakrova(II) iona.

Rentgenskom strukturnom analizom utvrđeno je da **2** kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu (Tablica 5).

Tablica 5. Osnovni kristalografski podaci za *N*-(*m*-klorbenzil)iminodiacetamid)bakrov(II) nitrat monohidrat

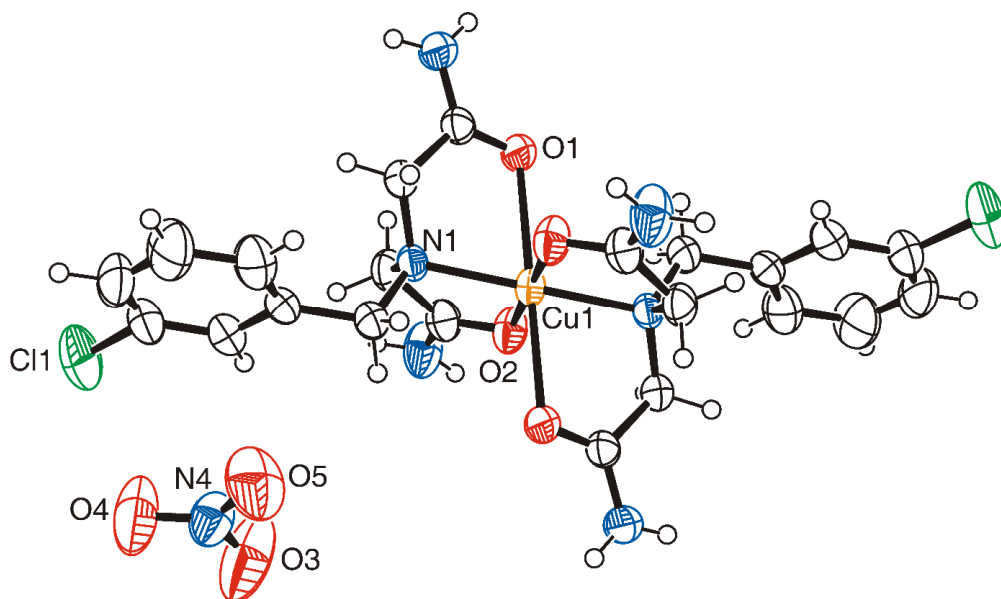
Molekulska formula	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub> CuN <sub>8</sub> O <sub>10</sub>
<i>Mr</i>	698,96
Kristalni sustav	Monoklinski
Prostorna grupa	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	8,3965(9)
<i>b</i> / Å	19,0459(15)
<i>c</i> / Å	9,7242(9)
$\alpha$ / °	90
$\beta$ / °	107,896(11)
$\gamma$ / °	90
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1479,8(2)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{račun}}$ / g cm <sup>-3</sup>	1,569
$\lambda(\text{MoK}\alpha)$ / Å, grafitni monokromator	0,71073
<i>T</i> / K	296(2)
Dimenzije kristala / mm <sup>3</sup>	0,22 × 0,17 × 0,13
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0,985
<i>F</i> (000)	702
$\theta$ interval / °	4,1-25
<i>hkl</i> interval	-9, 7; -22, 20; -11, 11
Broj izmjerenih refleksa	9186
Broj neovisnih refleksa	2588
Broj refleksa s $I > 4\sigma(I)$	1805
Broj utočnjavanih parametara	208
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ / e Å <sup>-3</sup>	0,445 ; -0,2,59
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]^a$	0,0358
$wR(F^2)^b$	0,0198
Faktor slaganja na temelju $F^2, S^c$	0,956

$$^a R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$^b wR = [\frac{\sum (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}]^{1/2}$$

$$^c S = \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(N_{\text{obs}} - N_{\text{param}})^{1/2}}$$

Atom metala se nalazi na centru inverzije i s ligandom u *fac*-položaju pokazuje  $C_i$  simetriju. Koordinacijski poliedar bakra(II) u kompleksu **2** je iskrivljeni oktaedar. Duljina veze između Cu–O1 (slika 5.) je veća od duljine veze Cu–O2 (Tablica 6). Ovakvi rezultati se mogu djelomično objasniti Jahn-Tellerovim efektom koji je čest kod elektronske konfiguracije  $d^9$ , ali i koordinacijskom sposobnosti liganda, te činjenicom da kisikov atom O1 tvori intramolekulske vodikove veze.



Slika 5. Molekulska struktura kompleksa **2**  $[\text{Cu}(m\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)](\text{NO}_3)_2$ . Kompleks je *trans*-izomer s dva *O,N,O'*-tridentatna iminodiacetamidna liganda koji zauzimaju *fac*-položaj oko središnjeg iona metala.

Tablica 6. Koordinacijska geometrija kompleksa **2**

	<b>2</b>
$d(\text{Cu1-N1})$	2,031(2)
$d(\text{Cu1-O1})$	2,424(2)
$d(\text{Cu1-O2})$	1,915(2)
$\theta(\text{N1-Cu1-O1})$	74,37(7)
$\theta(\text{N1-Cu1-O2})$	85,31(8)
$\theta(\text{O1-M1-O2})$	94,83(8)

Apsorpcijske vrpce za simetrično i antisimetrično istezanje amidne amino skupine za komplekse su široke vrpce i nalaze se u rasponu od 3600 – 3100  $\text{cm}^{-1}$  dok se kod liganda nalazi u manjem rasponu od 3500 – 3100  $\text{cm}^{-1}$  (Tablica 7). Apsorpcijske vrpce istezanja karbonilne skupine  $\nu(\text{C}=\text{O})$  u spektrima kompleksa nalaze se na malo većim valnim brojevima nego kod liganada oko 1680  $\text{cm}^{-1}$ . Vrpce amidne II skupine nalaze se na bliskom području kao u spektrima liganada. Kod svih kompleksa se pojavljuje oštra vrpca na 1383  $\text{cm}^{-1}$  koja označava istezanje  $\nu(\text{N}-\text{O})$  nitratne skupine.<sup>19,20</sup>

Tablica 7. Odabrane apsorpcijske vrpce u infracrvenim spektrima kompleksa bakra(II) s halogeniranim *N*-arilalkilnim derivatima iminodiacetamida,  $[\text{Cu}(\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (**1-5**)

Spoj	$\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2-$	$\nu_a(\text{NH}_2)$ $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_s(\text{NH}_2)$ $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C}=\text{O})$ $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{Amid II})$ $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{N}-\text{O})$ $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
<b>1</b>	<i>o</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> -	3320	3187	1678	1616	1383
<b>2</b>	<i>m</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> -	3287	3171	1682	1599	1383
<b>3</b>	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> -	3599	3312	1682	1604	1383
<b>4</b>	<i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> -	3570	3192	1682	1604	1383
<b>5</b>	<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> -	3603	3312	1678	1604	1383

Termičkom analizom utvrđeno je da stabilnost kompleksa ovisi o prisutnosti molekula vode u njihovoj strukturi. Najstabilniji je kompleks **2** koji ne sadrži molekule vode u svojoj strukturi. Njegov raspad počinje tek na 200 °C. U struji dušika svi kompleksi se nepotpuno raspadaju. Na temperaturi od 600 °C uočeni su ostatci. Kod kompleksa koji u svojoj strukturi sadrže molekule vode tijekom zagrijavanja već u prvom koraku gube vodu, a zatim u drugom koraku dolazi do raspada. Kompleksi **1** i **3** počinju gubiti vodu već na 25 °C, dok kompleksi **4** i **5** počinju gubiti vodu na 50 °C. Kompletne podatke termičke analize u struji dušika nalaze se u Tablici 8.



Tablica 8. Rezultati termičke analize kompleksa **1-5** u atmosferi dušika

Kompleks	Temperaturni raspon (°C)	Gubitak mase (%); uočeni / izračunati	Raspodjela	Uočeni ostatak na 600 °C (%)
<b>1</b>	Korak 1: 25-130 Korak 2: 130-600	2,8 / 2,5 66,3 / 88,7	1 molekula vode Nepotpun raspad	30,9
<b>2</b>	200-600	65,6 / 90,9	Nepotpun raspad	34,4
<b>3</b>	Korak 1 : 25-170 Korak 2: 170-600	5,4 / 4,9 63,6 / 86,5	2 molekule vode Nepotpun raspad	30,7
<b>4</b>	Korak 1 : 50-150 Korak 2: 150-600	5,8 / 5,1 68,7 / 85,9	2 molekule vode Nepotpun raspad	25,6
<b>5</b>	Korak 1 : 50-180 Korak 2: 180-600	5,0 / 4,4 62,9 / 87,9	2 molekule vode Nepotpun raspad	32,2

U atmosferi kisika kompleksi **1-5** potpuno se raspadaju na 600 °C. Količina ostataka zaostalih na 600 °C dobro se slažu s izračunatim vrijednostima za referentni uzorak bakrova(II) oksida. Podaci dobiveni termičkom analizom pokazuju da je raspad svih kompleksa u atmosferi kisika egzoterman i prikazani su u Tablici 9.

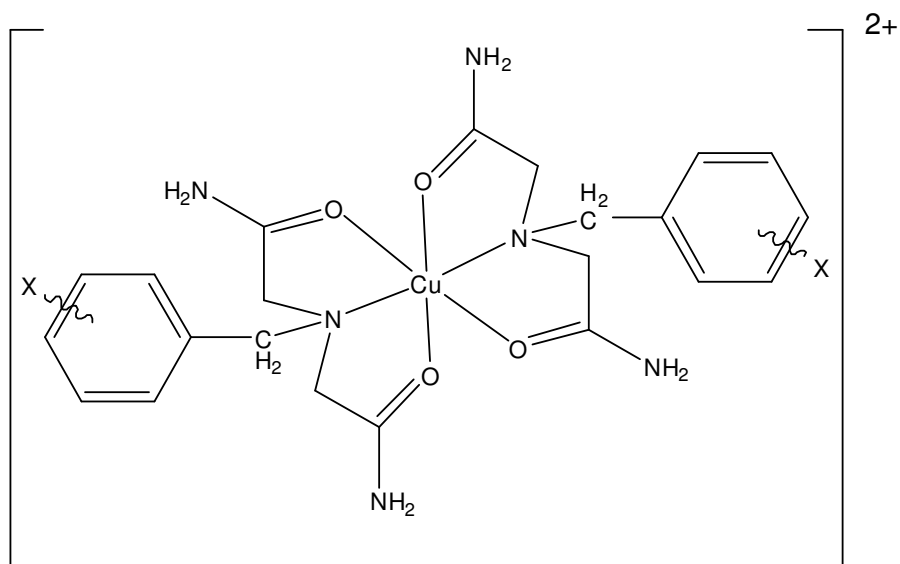
Tablica 9. Rezultati termičke analize kompleksa 1-5 u atmosferi kisika

Spoj	Temperaturni raspon (°C)	Gubitak mase (%); uočen / izračunat	Raspodjela	Ostatak na 600 °C (%) Promatran	Ostatak na 600 °C (%) Izračunat za CuO
<b>1</b>	Korak 1: 50-160 Korak 2: 170-600	2,5 / 2,5 86,3 / 88,7	1 molekula vode 2 molekule liganda + 2 nitratna iona	11,5	11,1
<b>2</b>	200-600	89,2 / 90,9	2 molekule liganda + 2 nitratna iona	11,0	11,3
<b>3</b>	Korak 1: 50-170 Korak 2: 170-600	5,4 / 4,9 84,1 / 86,5	2 molekule vode 2 molekule liganda + 2 nitratna iona	10,9	10,8
<b>4</b>	Korak 1: 50-140 Korak 2: 160-540	5,8 / 5,1 68,7 / 85,9	2 molekule vode 2 molekule liganda + 2 nitratna iona	11,3	11,3
<b>5</b>	Korak 1: 70-180 Korak 2: 180-600	4,7 / 4,4 85,8 / 87,9	2 molekule vode 2 molekule liganda + 2 nitratna iona	9,8	9,6

Nastajanjem vodikovih veza između nitratnih aniona i kompleksnih kationa dolazi do stvaranja supramolekuskog 2D sloja. Do stvaranja vodikovih veza dolazi između šest amidnih vodikovih atoma na kationu i svih atoma kisika nitratnih aniona. Na kompleksom kationu preostaju dva vodikova atoma koja također stvaraju vodikove veze. Oni se vežu s kisikom amidne skupine na drugom kationu i pri tome tvore 3D mrežu.

U literaturi nema puno poznatih spojeva s *N*-arilalkiliminodiacetamidima pa je otežano uspoređivanje dobivenih podataka u svrhu stvaranja bolje slike o ovom području istraživanja i njegovoj primjeni. Više je promatran utjecaj *N*-supstituiranih iminodictenih kiselina i njezinih derivata. Ovim radom htjelo se proučiti utjecaj različitih vezanih skupina na aromatski prsten *N*-benziliminodiacetamida. Uspoređivanjem dobivenih rezultata analize pripremljenih kompleksa može se zaključiti da nema utjecaja vrste halogene skupine (F, Cl,

Br), tako i položaja halogenske skupine (*orto*-, *meta*-, *para*-) vezane na aromatski prsten na koordinacijsku sposobnost liganda. Iako kompleksima **1**, **3**, **4**, **5** nije riješena molekulska i kristalna struktura za pretpostaviti je da su njihove molekulske strukture slične onoj kompleksa **2** kako je prikazano na Slici 6. Takvu pretpostavku podupiru poznati podaci infracrvene spektroskopske analize i termičke analize.



Slika 6. Pretpostavljena strukturna formula kompleksnih kationa **1-5**, gdje je X = F, Cl, Br vezan u *orto*-, *meta*- ili *para*-položaju

## § 5. ZAKLJUČAK

Priredeno je pet novih halogeniranih *N*-arilalkilnih derivata iminodiacetamida,  $\text{XC}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2$ , ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) i pet novih kompleksnih spojeva bakra(II) općenite formule  $\text{RN}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2$ , **1-5**,  $\text{R} = o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{-}$  (**1**),  $m\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{-}$  (**2**),  $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{-}$  (**3**),  $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{-}$  (**4**),  $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{-}$  (**5**).

Istražen je utjecaj vrste i položaj halogenske skupine ( $\text{X}$ ) vezane na nekoordinirajućoj skupini ( $\text{R}$ ) na svojstva *N*-arilalkilnih derivata iminodiacetamida kao i njihovih koordinacijskih spojeva s ionima bakra(II). Iz eksperimentalnih podataka može se zaključiti da je položaj halogenske skupine od značajnijeg utjecaja na svojstva *N*-arilalkilnih derivata iminodiacetamida nego sama vrsta halogenske skupine. Utjecaj na koordinacijska svojstva liganada nije utvrđen. Zanimljivo je da je kompleks koji ne sadrži vodu u strukturi stabilniji. Kompleksu  $[\text{Cu}(m\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)_2](\text{NO}_3)_2$  (**2**) riješena je kristalna struktura. Kompleks je *trans*-izomer s dva *O,N,O'*-tridentatna iminodiacetamidna liganda koji zauzimaju *fac*-položaj oko središnjeg iona metala. Kompleks **2** je dodatno stabiliziran vodikovim vezama koje su odgovorne za proširenu građu kristala.

## § 6. LITERATURNI IZVORI

1. J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemistry, 5th ed.*, W. H. Freeman and Company, New York (2002).
2. L. A. Clapp, C. J. Siddons, D. G. VanDerveer, J. H. Reibenspies, S. B. Jonesa, R. D. Hancock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **16** (2006) 2001-2007.
3. L. A. Clapp, C. J. Siddons, J. R. Whitehead, D. G. VanDerveer, R. D. Rogers, S. T. Griffin, S. B. Jones, R. D. Hancock, *Inorg. Chem.*, **44(23)** (2005) 8495–8502.
4. H. Sigel, R. B. Martin, *Chem. Rev.* **82(4)** (1982) 385–426.
5. N. Smrečki, B. M. Kukovec, M. Đaković, Z. Popović, *Inorg. Chim. Acta* **400** (2013) 122–129.
6. N. Smrečki, O. Jović, V. Stilinović, B.M. Kukovec, M. Đaković, Z. Popović, *Inorg. Chim. Acta* **453** (2016) 95–103.
7. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija, I i II dio, 5 izdanje*, Školska knjiga, Zagreb (1985).
8. W. Kaim, B. Schwederski, *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*, John Wiley & Sons, Chichester (1984) Section 10.
9. N. Smrečki, *Koordinacijski spojevi nikla(II) i paladija(II) s N-arilalkilnim derivatima iminodiotene kiseline*, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2014, str. 3-90.
10. N. Smrečki, B.-M. Kukovec, M. Đaković, Z. Popović, *Polyhedron* **93** (2015) 106–117.
11. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford (2001)
12. P. X. Rojas-González, A. Castiñeiras, J. M. González-Perez, D. Choquesillo-Lazarte, J. Niclós-Gutiérrez, *Inorg. Chem. Commun.* **41** (2002) 6190.
13. G. A. Sim, L. E. Sutton, *Molecular Structure by Diffraction Methods*, Royal Society of Chemistry, 1976, str. 337-340.
14. M. Sekizaki, *Bull. Chem. Soc.* **47(6)** (1974) 1447-1450.
15. M. Sekizaki, *Acta crystallogr., Sect. B*, **B32(5)** (1976) 1568-1570.
16. M. Sekizaki, *Bull. Chem. Soc.* **54(12)**(1981)3861-3862.

17. E. Müller, O. Bayer, H. Meerwein, K. Ziegler, *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Band XI/2 – Stickstoffverbindungen II und III*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1958)
18. J. J. Lie, *Name Reactions: A Collection of Detailed Mechanisms and Synthetic Applications*, Fourth expanded edition, Springer (2009)
19. R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th ed.*, Wiley, New York (2005)
20. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, part B, 6th ed.*, Wiley, Hoboken (2009)



## § 7. METODIČKI DIO

# LIESEGANGOVI PRSTENOVI – PROJEKTNA NASTAVA



## 7.1. UVOD

Projektna nastava je složeniji oblik nastave u strategiji učenja otkrivanjem.<sup>1</sup> Ovakav oblik nastave omogućuje razvoj timskog rada, poboljšanje intelektualnih, socijalnih, kritičkih i organizacijskih sposobnosti učenika. Projektna nastava je problemski i istraživački usmjerena nastava namijenjena samostalnim učeničkim radovima. Često se koristi kao interdisciplinarni oblik nastave kada se želi učenike potaknuti na samostalno razmišljanje i logično zaključivanje.

Svrha ovog rada je predložiti didaktičku i metodičku pripremu za provedbu projektne nastave na temu *Liesegangovi prstenovi*, primjerenu uzrastu učenika drugog razreda gimnazije. Liesegangovi prstenovi pripadaju posebnoj vrsti reakcija taloženja u gelu. Taloženje se odvija periodično što čini cijelu tu pojavu jako zanimljivom za istraživanje i pobuđuje interes učenika.

## 7.2. LITERATURNI PREGLED

### 7.2.1. Liesegangovi prstenovi – povijest, dobivanje, primjena

#### 7.2.1.1. Povijest

Razvoj teorije o Liesegangovim prstenovima prikazan je navodima opažanja i pokusa kako slijedi:

1885. godine F. F. Runge prvi puta spominje takvu periodičnu vrstu taloženja koje je uočio koristeći filtrirni papir namočen otopinom elektrolita. Takav uzorak taloženja nazvao je „slikama koje se same crtaju“ („*self-painting pictures*“).

1896. godine R. E. Liesegang, njemački fotograf i kemičar je eksperimentirao sa želatinom koja je nabubrila u kalijevom dikromatu kada je posve slučajno ispustio mali kristal srebrovog nitrata na želatinu, pri čemu je uočio da se taloženje odvija prema jako zanimljivom uzorku. Uzorak taloženja je bio u obliku koncentričnih prstenova. Ustanovio je da se eksperiment može ponoviti u epruveti.

1897. godine je opisan prvi teorijski model taloženja gdje je objavljeno da se radi o takozvanoj teoriji superzasićenja.

1923. godine Jablczinski je uočio da su udaljenosti između prstenova od mjesta nastajanja uzorka uvijek članovi geometrijskog niza, te se taj zakon naziva „pravilo razmaka“ („*spacing law*“) Liesegangovog uzorka taloženja.

U drugoj polovici 20. stoljeća došlo je do značajnih promjena u teorijskom i eksperimentalnom pristupu razmatranja navedene pojave. Metode izvođenja eksperimenta su usavršene najnovijim tehničkim mogućnostima, te su time i rezultati bili točniji i detaljniji. Do danas je objavljeno mnogo detaljnijih rezultata eksperimenata.<sup>2</sup>

#### 7.2.1.2. Dobivanje

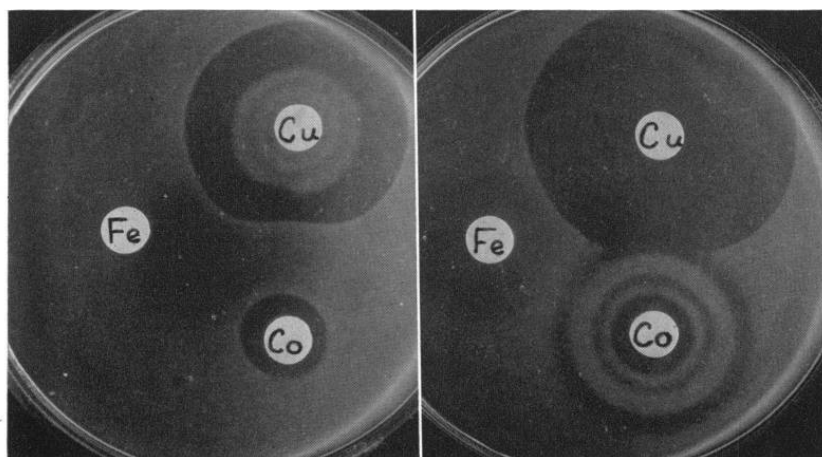
Liesegangov eksperiment se izvodi tako da se lako topljivi elektrolit doda u malim koncentracijama u otopinu koja sadrži tvar koja se pretvara u gel (primjerice želatina). Nakon što nastane gel (otprilike 12–24 h) druga otopina elektrolita veće koncentracije se dodaje na vrh gela. Kako dva elektrolita dolaze u kontakt dolazi do taloženja u gelu. Elektrolit veće koncentracije prodire u gel i kada umnožak koncentracija oba elektrolita postane veći od produkta topljivosti tvari koja taloži dolazi do taloženja u tom dijelu gela. Takvim taloženjem na različitim mjestima u gelu dolazi do stvaranja Liesegangovih prstenova.<sup>2</sup>

### 7.2.1.3. Pojava Liesegangovog taloženja

Uzorak taloženja koji se može uočiti prilikom izvođenja eksperimenta pod nazivom Liesegangovi prstenovi također se uočava u prirodi i svakodnevnom životu. Biolozi su se susreli sa gljivičnim kolonijama na trulom voću čiji rast je poistovjećen s nastankom Liesegangovih prstenova (slika M1. a.).<sup>2</sup> Također su istraživane bakterijske kolonije na hranjivim podlogama (kolonije za koje se vjeruje da postoje i u prirodi) (slika M1. b.).<sup>3</sup>



a)



b)

Slika M1. Liesegangovi prstenovi a) gljivičnih kolonija na truloj jabuci <sup>2</sup>; b) bakterijskih kolonija na hranjivim podlogama <sup>3</sup>

Geolozi su uočili pojavu takve vrste uzoraka na taložnim stijenama (slika M2.)<sup>4</sup>, pećinama, pješkovitim obalama, te u mineralnim solima (slika M3.)<sup>5</sup>

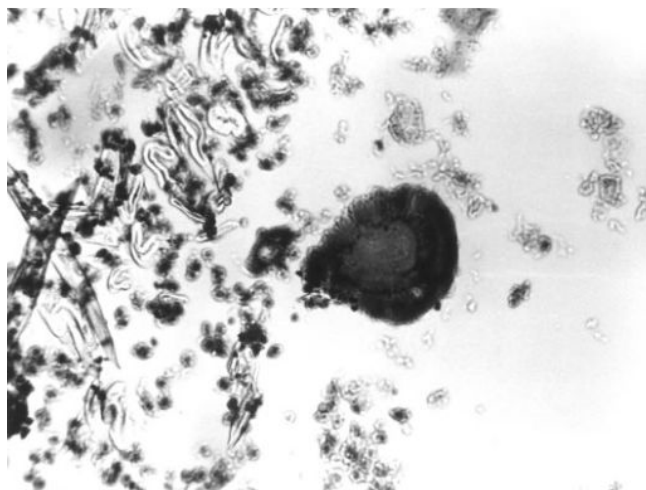


Slika M2. Liesegangovi prstenovi uočeni na stijenama<sup>4</sup>



Slika M3. Liesegangovi prstenovi uočenima u mineralu malahitu<sup>5</sup>

Osim u geologiji pojava Liesegangovih prstenova uočena je i u medicini gdje je se može naći u benignim cistama i upalnim lezijama dojki (slika M4.).<sup>6</sup> U ovim slučajevima je zanimljivo da je tkivo reagiralo sa koncima za šivanje rana, te je došlo do takvog taloženja koje odgovara Liesegangovom fenomenu.<sup>6</sup>



Slika M4. Liesegangovi prstenovi nastali reakcijom tkiva dojke sa koncima za šivanje rane <sup>6</sup>

Zanimljiva je rasprostranjenost Liesegangovih prstenova u prirodi i prirodnim pojavama. U prirodi se provode brojna istraživanja kako bi se bolje pojasnila njihova pojava. Zbog velikog broja anomalija uočenih u prirodnim pojavama brojne teorije o nastanku Liesegangovih prstenova se ne mogu primijeniti u objašnjavanju nastajanja tih pojava. Na temelju literaturnih izvora tijekom izrade ovog dijela diplomskog rada provedeni su eksperimenti kojima se željelo istražiti i opisati najbolje postupke za korištenje u nastavi kemije (tablica M1). U tablici M1 su navedene mase želatine i kalijevog dikromata te maseni udio srebrovog nitrata korištenih u pripravi, rezultati taloženja, te vrijeme potrebno za nastanak Liesegangovih prstenova. U tablici su također prikazani rezultati neuspjelih pripravaka jer se mogu koristiti kao smjernice za daljnje istraživanje u projektnoj nastavi.

Tablica M1. Detalji provedenih eksperimenata dobivanja Liesegangovih prstenova

Proba	V(H <sub>2</sub> O) / mL	m(želatina) / g	m(K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) / g	w(AgNO <sub>3</sub> ) / %	Liesegangovi prstenovi	Vrijeme nastanka / dan
1	50	2,0	0,025	2,5	-	7
2	50	2,0	0,15	8,0	-	7
3	50	2,0	0,10	10	3-4 prstena	7
4	50	2,5	0,10	10	4-5 prstenova	6
5	50	3,0	0,10	10	-	6
*6	50	1,5	0,10	10	3 prstena	3

\* nakon 3 dana je vidljivo 3 prstena, nakon 6 dana nema prstenova, na stjenkama slabo vidljive spirale

### 7.2.2. Projektna nastava

Krajem šezdesetih i početkom sedamdesetih godina 20. stoljeća počinju se mijenjati metode i strategije poučavanja pa su učitelji i nastavnici uveli novi oblik nastave u kojem je učenik važan čimbenik nastave. Uvodi se projektna nastava kako bi uključili učenike u cjelokupni proces učenja i poučavanja. U literaturi je moguće pronaći mnogo različitih definicija projektne nastave. Primjerice Reece i Walker (1994.) su izjavili da je projekt metoda rješavanja problema koja vodi učenika u istraživanje i pronalaženje, te pisano ili verbalno istraživanje o istom. Thomas (2000.) kaže da je projektna nastava problemski i istraživački usmjerena nastava koja je potkrijepljena samostalnim istraživačkim radovima. De Zan (2001.) je podijelio projekt prema namjeri pa je predložio *proces projekt* i *produkt projekt*. Proces projekt je usmjeren na tijek i postupak a ne na rezultat rada, a produkt projekt je usmjeren na stjecanje znanja. Meyer (2002.) svrstava projektnu nastavu u osnovni oblik nastave u kojem se ističe zajednički rad nastavnika i učenika u rješavanju problema. Cindrić (2006.) kaže kako je projektna nastava dobro planirana i osmišljena nastava čiji je glavni cilj doći do spoznaja rezultata istraživanjem neke situacije.<sup>7-12</sup>

Projektna nastava je složenija metoda učenja otkrivanjem. Pogodna je za provedbu manjih projekata ili za veće istraživačke grupne radove. Omogućuje učenicima da budu aktivni dio procesa podučavanja i da prilikom toga uče s razumijevanjem.<sup>1</sup> Poznato je da kada se uči s razumijevanjem gradivo ostaje u trajnom pamćenju i lako ga se prisjetiti. Nastava je bolje orijentirana prema učenicima, te odnos sa nastavnikom postaje partnerski. Omogućena je sloboda izražavanja mišljenja, sloboda odabira problema i zadataka. Poboljšava se korelacija s drugim područjima znanosti i ljudske djelatnosti, poboljšava shvaćanje učenika u svakodnevnom životu. Bitni aspekti projektne nastave su suradnja i timski rad. Podrška u timu ima jako dobar utjecaj na samopouzdanje učenika, socijalne vještine, komunikacijske vještine i emocionalnu spremnost učenika u nastavi te u svakodnevnom životu.

Glavni ciljevi projektne nastave su sljedeći:<sup>11,12</sup>

- razvoj vještina komunikacija, tolerancije, suradnje,
- stjecanje znanja,
- mogućnost primjene znanja u svakodnevnom životu,
- razvoj interesa za istraživanje i istraživački pristup učeniku,
- razvoj kritičkog odnosa prema svom i tuđem radu,
- razvoj sposobnosti snalaženja u novim okolnostima.

Glavne značajke projektne nastave su sljedeće:<sup>11,12</sup>

- etapno planiranje,
- osobna odgovornost i samostalna organiziranost,
- uloga nastavnika i učenika se mijenja,
- refleksija,
- interdisciplinarnost,
- predstavljanje rezultata,
- vrednovanje rezultata.

Podjela projekta može se provesti na nekoliko načina: <sup>11,12</sup>

- o prema vremenu trajanja istraživanja (dnevni, tjedni, mjesečni, godišnji).
- o prema broju subjekata (samostalni, u paru, u grupi, u razredu).
- o prema metodi (teorijski ili eksperimentalni).

Uloge nastavnika u provođenju projektne nastave su sljedeće: <sup>11,12</sup>

- o predložiti temu, ciljeve i zadatke projekta,
- o pomoći i surađivati sa učenicima prilikom istraživanja,
- o poticati učenike na stvaralačko istraživanje,
- o voditi proces planiranja prema učeničkim uputama,
- o predložiti sadržaje i metode izvedbe,
- o poticati suradnju i socijalizaciju među učenicima,
- o pružiti podršku učenicima u trenucima kada je potrebna,
- o pomagati u rješavanju mogućih problema prilikom izvedbe projekta,
- o poticati na komunikaciju među učenicima prilikom rada na projektu,
- o vrednovati rezultate projekta u suradnji s učenicima.

Uloge učenika u projektnoj nastavi su sljedeće: <sup>11,12</sup>

- o inicirati rad na odabranu temu,
- o aktivno planirati etape i tijek rada,
- o stvaralački istraživati,
- o istraživati probleme i iznositi zaključke,
- o kritički pristupati prema svom radu i radu drugih učenika,
- o znati odlučivati, izraziti se i savladati moguće poteškoće,
- o sudjelovati u ocjenjivanju i vrednovanju rezultata rada.

Odgojno – obrazovni učinci projektne nastave na učenike su sljedeći: <sup>11,12</sup>

- usvajanje novih metoda rada,
- razvijanje sposobnosti samostalnog rada i rada u grupi,
- samostalno pronalaženje informacija te njihovo povezivanje u smislenu cjelinu,
- sposobnost rješavanja problema,
- sposobnost izražavanja, odlučivanja, svladavanja gradiva, logičkog zaključivanja,
- razvijanje kritičkog odnosa prema vlastitom i tuđem radu,
- sposobnost vrednovanja rezultata rada,
- stjecanje iskustava koja su primjenjiva u svakodnevnom životu.

Za provedbu projektne nastave potrebno je proći nekoliko etapa, pa ćemo ih navesti redom:<sup>11,12</sup>

#### 1. PRIPREMNA FAZA:

- izbor teme projekta (tema mora biti zanimljiva i nedovoljno istražena, mora biti iz područja interesa učenika),
- učenike potaknuti na davanje ideja o ciljevima i zadaćama projekta,
- u dogovoru s učenicima odabrati zadaće projekta (moraju biti realno izvodljive).

#### 2. FORMULIRANJE CILJA I PLANIRANJE IZVEDBE:

- priprema učenike za odabranu temu (preporuka literature),
- izabiranje predloženih ciljeva (cilj mora obuhvaćati ono što se želi postići projektom),
- izrada plana provedbe projekta,
- odrediti vrijeme rada,
- odabrati materijale i metode rada,
- podjela učenika u grupe, te usmjeravanje učenika na podjele rada unutar grupe,
- pronaći područja korelacije na zadanu temu,
- predvidjeti moguće poteškoće i predložiti metode rješavanja poteškoća,
- postaviti pravila (kako i kada diskutirati o prisutnim problemima, kako ih rješavati, kako će se donositi odluke, koji su kriteriji i kontrola učenika).

#### 3. PROVEDBA PROJEKTA:

- prema planu provedbe izvoditi istraživanje,
- dokumentirati provedbu projekta (bilješke, fotografije).

#### 4. PREDSTAVLJANJE PROJEKTA:

- prezentacija rezultata projekta i njihovo izlaganje u razredu,
- prezentacija provedbe koja obuhvaća izradu plakata, panoa, predavanja,



- utvrđivanje nejasnoća i razjašnjavanje istih,
5. VREDNOVANJE PROJEKTA:
- procjena ostvarenosti projekta,
  - kritička analiza cjelokupnog rada na projektu odvija se u suradnji s učenicima (uspjesi, poteškoće).
6. REFLEKSIJA O PROJEKTU:
- vode je nastavnici,
  - analizira se projekt,
  - radi se kritički osvrt na učinjeno (što se postiglo, što je moglo bolje i drugačije, kako naučeno koristiti u svakodnevnom životu, kako su učenici zadovoljni projektom).

Provedba projektne nastave sastoji se od dugačke i dobre pripreme. Potrebno je konzultirati upravna tijela škole o provedbi projekta, te suradnike iz drugih nastavnih predmeta koje bi projekt uključivao. Na temelju proučene literature predložena je priprema za izvedbu projekta. U sklopu pripreme obuhvaćeni su zadaci i aktivnosti koje učenici mogu izvoditi tijekom projektne nastave. Također je pripremljen upitnik koji se daje učenicima kako bi prilikom vrednovanja svaki učenik dao svoje mišljenje (dodatak 2).

Nastavnik mora na početku školske godine predložiti izvođenje projekta i određene smjernice kako bi se mogli uskladiti sa nastavnim planom i programom. Nastavnik mora voditi računa o određivanju obrazovnih postignuća koja se projektom moraju steći, a učenici ih ostvaruju s različitih stajališta, ovisno o tome rade li prvi put na projektu ili imaju već određene stečene vještine. Sljedeći korak je planiranje izvođenja projekta gdje nastavnik radi prema uputama učenika jer plan izrade mora biti učenički rad. Prilikom provedbe eksperimenta nastavnik nadzire učenike i pomaže s problematičnim dijelovima.

Nakon završetka eksperimenta slijedi dio gdje se traži od učenika da samostalno zaključuju na temelju rezultata. Nastavnik treba poticati učenike da prikupljene podatke analiziraju i interpretiraju. Prilikom analize za stjecanje šireg znanja od osobitog značenja su interdisciplinarni podaci, kada učenici moraju povezivati sadržaje iz geografije, biologije, a ponekad i iz društvenog područja sa znanjima iz kemije. Nakon toga slijedi prikazivanje podataka. Zadatak nastavnika je u tom koraku da upozna učenike s usvojenom formom i protokolom za pisanje izvještaja prema određenim jezičnim karakteristikama koje se koriste u

znanstvenom i stručnom komuniciranju, te uobičajenim načinom prikazivanja rezultata (slike, grafikoni, sheme, tablice).

Završni korak je izlaganje rezultata. Nastavnik također mora upoznati učenika s načinom izrade plakata i usmene prezentacije. Gotovi rad može se prezentirati u razrednom odjeljenju ili na razini škole za vrijeme određenih školskih događanja.

Vrednovanje rada dolazi najprije od učenika. Samostalnost, odnosno njihov stvarni doprinos izradi određenog projekta, zatim stečena znanja, vještine, sposobnosti i promišljanje o različitim postupcima, kod učenika stvara pozitivne stavove prema sebi i svojim mogućnostima te o ostalim članovima skupine. Nastavnik prilikom vrednovanja projekta mora biti dosljedan prema svim učenicima pa prilikom ocjenjivanja mora imati kriterije kojih će se pridržavati.

## 7.3. PRIPREMA ZA NASTAVNIKA

### 7.3.1. Priprava Liesegangovih prstenova

Prilikom izrade ovog dijela diplomskog rada provedena su ispitivanja ovisnosti nastanka Liesegangovih prstenova o koncentraciji želatine i koncentraciji reaktanata. U tablici M1 navedeni su neki od dobivenih rezultata. Određeni pokušaji nisu dali željene rezultate. Pretpostavka je da koncentracije reaktanata nisu bile odgovarajuće da bi došlo do nastanka Liesegangovih prstenova ili je u drugom slučaju koncentracija želatine bila upitna. Prema rezultatima vidljivim u tablici najbolje rezultate daje raspon mase želatine od 1,5–2,5 g otopljene u 50 mL vode. Prilikom izrade pripreme za projektnu nastavu promatrati će se utjecaj koncentracije želatine na nastajanje Liesegangovih prstenova. Povoljnije je promatrati utjecaj promjene 'koncentracije' želatine, jer svaka grupa može prirediti otopinu druge gustoće, a da pritom svi dobiju pozitivne rezultate u kojima je došlo do nastajanja Liesegangovih prstenova.

Kemikalije korištene prilikom pripreme Liesegangovih prstenova su želatina (Dr. Oetker), kalijev dikromat ( $K_2Cr_2O_7$ ) i srebrov nitrat ( $AgNO_3$ ). Pribor korišten tijekom pripreme su dvije epruvete, dva gumena čepa, dvije čaše od 100 mL i dva staklena štapića.

#### 7.3.1.1. Postupak priprave

U čašu od 100 mL ulije se 50 mL destilirane vode i doda 2 g želatine (masa želatine može varirati od 1,5–2,5 g). Sadržaj u čaši se polagao zagrijava uz miješanje sve dok ne nastane bistra otopina. U dobivenu smjesu doda se 0,10 g kalijevog dikromata ( $K_2Cr_2O_7$ ) te se miješa staklenim štapićem dok se ne otopi sav kalijev dikromat. Dobivena otopina ulije se u epruvetu do 2/3 njezine visine te se ostavi stajati više od 12 sati (ostavi se stajati kako bi sôl želatine prešla u gel).<sup>14</sup>

Na dobiveni gel u epruveti dokapa se do 4 mL 10 %-tne otopine srebrovog nitrata ( $AgNO_3$ ). Epruveta se začepi i ostavi stajati na mirnom (ne pomicati previše nakon dodavanja da se ne poremeti taloženje) i tamnom mjestu (srebrov nitrat je tvar koja se raspada djelovanjem svjetlosti).<sup>14</sup>

Za pojavu Liesegangovih prstenova potrebno je minimalno 3 dana (1 do 3 prstena), a za bolje rezultate eksperimenta (4 i više prstenova) preporuča se sačekati do 7 dana. Nakon više od 10 dana rezultati eksperimenta postaju lošiji.

### 7.3.2. Projektna nastava na temu Liesegangovih prstenova

Tema Liesegangovi prstenovi je jako zanimljiva za istraživanje ne samo znanstvenicima nego i učenicima. Neke od mogućnosti istraživanja u nastavi kemije u sklopu projektne nastave na ovu temu su:

- istražiti utjecaj koncentracije reagensa na stvaranje Liesegangovih prstenova.
- istražiti utjecaj oblika i veličine testne cijevi (epruveta, čaša, petrijeva zdjelica) na nastajanje Liesegangovih prstenova.
- istražiti utjecaj koncentracije gela želatine na nastajanje Liesegangovih prstenova.
- istražiti udaljenosti između Liesegangovih prstenova, te provjeriti ima li pravilnosti prilikom taloženja.
- predložiti mogući mehanizam nastajanja Liesegangovih prstenova.

### 7.3.3. Rezultati pripreve Liesegangovih prstenova

Provođenjem opisanog postupka pripreve došlo je do nastanka Liesegangovih prstenova. Promatranjem reakcijske smjese nakon tri dana nastala su jedan ili dva prstena (slika M5.). Nakon još četiri dana (ukupno 7 dana) stajanja nastalo je više prstenova (Slika M6.).



Slika M5. Fotografija Liesegangovih prstenova nastalih nakon tri dana



a)



b)

Slika M6. Fotografija Liesegangovih prstenova nastalih nakon 7 dana

Nastali prstenovi su slojevi taloga nastalog reakcijom srebrovog nitrata i kalijevog dikromata. Prema literaturnim izvorima u većini slučajeva dana je sljedeća jednačba kemijske reakcije kojom se opisuje opažena promjena:  $2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{s})$ .<sup>2,14-17</sup>

No u dijelu literaturnih izvora opisano je da se ipak odvija taloženje srebrovog dikromata i srebrovog kromata, što se lako da uočiti prema boji taloga.<sup>14</sup> Prema njihovom radu navedeno je da je produkt topljivosti srebrovog dikromata veći od produkta topljivosti srebrovog

kromata. Računanjem omjera superzasićenja za obje soli uočeno je da pri manjim koncentracijama kalijevog dikromata taloži više srebrovog kromata. Povećanjem koncentracije kalijevog dikromata dolazi do izjednačavanja omjera superzasićenja. Na temelju tih rezultata zaključili su da taloženje ovisi o koncentraciji kalijevog dikromata korištenog u pripravi, te da će pri većim koncentracijama taložiti srebrov dikromat. Kako je kemijska ravnoteža u otopinama dikromata ovisna o pH-vrijednosti medija dio obrazloženja o vrsti taloga može se tražiti i razmatranjem tog koncepta. Uzevši u obzir da je otopina želatine slabo kisela u talogu je zastupljenost srebrovog kromata manje izgledna.

Opisanim pokusom dobiveni su dobri rezultati. Prilikom pripreme gela želatine korištene su dvije metode. Prva metoda je ostaviti želatinu da nabubri oko sat vremena pa zatim polagano zagrijavati do pojave bistre otopine, a druga metoda u kojoj se želatina doda u vodu i zagrijava bez prethodnog ostavljanja da nabubri. Objе metode daju dobre rezultate, pa je u opisanom postupku pripreme Liesegangovih prstenova korištena druga metoda jer je brža i bolja za provedbu u nastavi koju će izvoditi učenici.

Ranije je spomenuto da se brojne prirodne pojave mogu poistovjetiti sa fenomenom nastanka Liesegangovih prstenova, te je zbog rasprostranjenosti tog fenomena u različiti područjima ova tema pogodna za brojna interdisciplinarna istraživanja. Učenici vlastitim istraživanjem mogu doći do zaključaka koje će povezati s pojavama iz svakodnevnog života. Tema Liesegangovi prstenovi je pogodna za 2. razred srednje škole jer odgovara najvećim dijelom gradivu koje se obrađuje. Cjeline koje obuhvaća su: otopine i koloidni sustavi, ravnoteža kemijskih reakcija, kiseline, baza i soli. Tema je pogodna za korištenje pri usustavljanju gradiva strategijom učenja otkrivanjem.

Nadalje se nalazi primjer pripreme za projekt na temu Liesegangovi prstenovi.

<p>Priprema za projektnu nastavu na temu</p> <p><b>LIESEGANGOVI PRSTENOVI</b></p>
<p><i>UVOD</i></p>
<p>Liesegangovi prstenovi pripadaju posebnoj vrsti reakcija taloženja u gelu. Taloženje se odvija periodično što čini cijelu tu pojavu jako zanimljivom za istraživanje. Uzorak taloženja koji se može uočiti prilikom izvođenja eksperimenta pod nazivom Liesegangovi prstenovi također se uočava u prirodi i svakodnevnom životu.</p>

## Priprema za projektnu nastavu na temu

### LIESEGANGOVI PRSTENOVI

#### *OBRAZOVNI ISHODI*

Prema nastavnim cjelinama određeni su obrazovni ishodi koji obuhvaćaju znanja, vještine i sposobnosti koje su učenici trebali stjeći u dosadašnjem obrazovanju.

Nastavna cjelina **Kemijska reakcija**: razlikovati pojmove kemijska promjena i kemijska reakcija; simbolički opisati kemijsku promjenu; napisati jednadžbu kemijske reakcije; protumačiti jednadžbu kemijske reakcije i odrediti množinu prisutnih kemijskih vrsta.

Nastavna cjelina **Otopine**: raspoznati razlike između pojmova otopine, koloidni sustavi, disperzni sustavi, disperzna faza; prepoznati što se odvija prilikom procesa otapanja; razlikovati čiste tekućine, smjese tekućina i otopine; iskazati sastav otopine na odgovarajući način – maseni udio, množinski udio, množinska koncentracija, masena koncentracija, molalnost; izračunati promjenu sastava otopine kada se otopina razrijedi, pomiješa s drugom otopinom; pripremiti otopinu zadanog sastava; poznavati koligativna svojstva smjese i otopine; razlikovati koloidne sustave prema agregacijskim stanjima disperznog sustava i disperzne faze.

Nastavna cjelina **Kemijska ravnoteža**: raspoznati razlike između dinamičke ravnoteže i ravnotežnog stanja sustava; objasniti pojam kemijske ravnoteže; napisati izraza za konstantu kemijske ravnoteže; prepoznati utjecaj čimbenika na kemijsku ravnotežu; objasniti pojam topljivost; objasniti razliku između zasićenih, prezasićenih i nezasićenih otopina; definirati pojam produkt topljivost; napisati izraz za produkt topljivosti neke soli; tumačiti dijagram topljivosti tvari.

Nastavna cjelina **Kiseline i baze**: definirati kiseline i baze prema Brønsted-Lowryevoj teoriji; raspoznati odnos konjugirana kiselina – konjugirana baza; definirati pojam ionskog produkta vode; obrazložiti pojam pH- vrijednosti; poznavati rad sa kiselinsko-baznim indikatorima; prepoznati reakcije neutralizacije; definirati pojam soli; prepoznati vrstu kemijske reakcije dobivanja soli; predvidjeti pH- vrijednost otopina različitih soli.

#### *I. Pripremna faza*

- Upoznati učenike s temom Liesegangovi prstenovi – obuhvaća proučavanje literature koju je omogućio nastavnik (proučavanje literature je predviđeno kao domaći zadatak i podijeli se ranije učenicima kako bi imali vremena upoznat se s temom)
- Na temelju proučene literature predložiti ciljeve istraživanja kako bi učenici mogli odlučiti koji su ciljevi bliže njihovom području interesa
- Potaknuti učenike na davanje ideja o izvođenju projekta – hoće li biti individualni rad, rad u paru ili grupama, na koji način će dokumentirati tijek (fotografirati, pisati bilješke), suradnja s drugim nastavnim predmetima u svrhu povezivanja gradiva, na koji način ponoviti gradivo koje je vezano uz temu, na koji način će prezentirati projekt, na kojoj razini žele prezentirati (u razredu, na razini škole)

## Priprema za projektnu nastavu na temu

### LIESEGANGOVI PRSTENOVI

#### II. Faza formuliranja cilja i planiranja provedbe

- Definiranje dogovorenog cilja: istraživanje ovisnosti nastajanja Liesegangovih prstenova o koncentraciji želatine
- Izraditi plan izvođenja projekta u dogovoru s učenicima:
  1. Školski sat se provodi prvi dio eksperimenta, dokumentiraju se opažanja, ponavlja se gradivo tog dijela eksperimenta
  2. Školski sat se izvodi drugi dio eksperimenta, dokumentira se dosadašnji napredak eksperimenta, ponavlja se gradivo ovog dijela eksperimenta, započinje se izrada plakata s dosadašnjim napretkom
  3. Školski sat se promatraju rezultati eksperimenta, dokumentiraju se rezultati, uspoređuju se rezultati između grupa, iznosi se zaključak o rezultatima eksperimenta, dovršava se izrada plakata cjelokupnog projekta, prezentiraju se plakati na dogovorenoj razini (razred, škola), vrednovanje rada i rezultata projekta, analiza rada (učenici daju prijedloge kako poboljšati rad, rezultate)
- U cilju ponavljanja gradiva na temu Liesegangovih prstenova, nakon što su učenici proučili literaturu kod kuće, odraditi s učenicima primjerice kreiranje mentalne mape na zadanu temu. Izrada mentalne mape je jako korisna prilikom ponavljanja i učenja gradiva koje se želi trajno usvojiti. Rad provesti po grupama tako da svaka grupa iznosi svoje rezultate. Izrada mentalne mape u ovom slučaju svodi se na ispisivanje pojmova koje učenici povezuju uz temu Liesegangovi prstenovi. Nastavnik prilikom iznošenja kontrolira pojmove koje su učenici odabrali na način da pita učenike za svaki pojam zašto su njega baš odabrali. Kako bi bolje kontrolirao rad najprije sve grupe iznose pojmove, a zatim nastavnik radi provjeru pojmova po svim grupama kako bi se izbjegla komunikacija samo sa jednom grupom. (dodatak 1)

#### III. Provedba projekta

1. Školski sat
  - Podjela učenika u grupe
  - Predstavljanje *radnog listića 1* koji će pratiti rad na prvom dijelu eksperimenta
  - Uz pomoć *radnog listića 1* pripremiti i provjeriti pribor i kemikalije potrebne za izvođenje prvog dijela eksperimenta
  - Obraćanje pozornosti učenika na sigurnosne mjere prilikom rada na eksperimentu
  - Podjela rada unutar grupe ( vaganje, zagrijavanje, bilježenje podataka...)
  - Prema uputama na *radnom listiću 1* provesti prvi dio eksperimenta
  - Sljedeći *radni listić 1* učenici će riješiti pitanja koja obuhvaćaju ponavljanje gradiva vezanog uz prvi dio eksperimenta
  - Usmeno diskutirati odgovore na pitanja iz *radnog listića 1*
2. Školski sat
  - Priprema epruveta s nastalim gelom
  - Rješavanje zadatka koji je potreban za drugi dio eksperimenta
  - Prema uputama na *radnom listiću 2* pripremiti otopinu za nastavak eksperimenta
  - Odgovoriti na pitanja u *radnom listiću 2*
  - Usmeno diskutirati odgovore na pitanja iz *radnog listića 2*
  - Dokumentiranje svog dosadašnjeg eksperimentalnog rada u svrhu pripremanja za izradu plakata
  - Priprema materijala i pribora za izradu plakata kojim će se prezentirati rad na projektu
  - Izrada plakata po grupama obuhvaća: teorijski dio teme Liesegangovi prstenovi, zapisi o načinu provedbe i tijeku eksperimenta, fotografije koje su snimane tijekom izvedbe, slike i zanimljivosti koje su učenici pronašli (nastavnik mora odobriti materijale prije stavljanja na plakat) samostalnim istraživanjem na temu



## Priprema za projektnu nastavu na temu

### LIESEGANGOVI PRSTENOVI

#### 3. Školski sat

- Pregled rezultata eksperimenta, dokumentiranje rezultata, fotografiranje rezultata (za izradu plakata)
- Razgovor s učenicima o rezultatima eksperimenta, uspoređivanje rezultata među grupama, uočavanje razlika
- Diskusiju treba voditi u smjeru da se prokomentira koji je bio cilj rada i koji su rezultati dobiveni
- Na temelju razgovora iznijeti zajednički zaključak svih grupa
- S dobivenim rezultatima i zaključkom učenici dovršavaju plakat

#### *IV.    Prezentacija projekta – 3. Školski sat*

- Učenici prezentiraju plakate na dogovorenoj razini (razred)
- Svaka grupa iznosi svoje rezultate
- Prilikom iznošenja rezultata učenike poticati na komunikaciju kako bi se razjasnile moguće nejasnoće
- Komentiranje rezultata koji su bili neuspješni (nije došlo do stvaranja Liesegangovih prstenova) poticati učenike na davanje ideja o razlozima neuspjeha

#### *V.    Vrednovanje rada na projektu i rezultata projekta – 3. Školski sat*

- Nastavnik na kraju učenicima daje *upitnik* kojim će učenici vrednovati i izraziti svoj doživljaj projekta, rada na projektu, sudjelovanje nastavnika i drugih učenika
- Razgovarati s učenicima o obliku projektne nastave kao ideji za rad ubuduće
- Potaknuti učenike na iznošenje ideja o poboljšanju projekta i poboljšanju komunikacije i suradnje na projektu
- Nastavnik predlaže svoju ocjenu projekta, te truda učenika.
- Nastavnik koristi *smjernice* iz tablice za vrednovanje (dodatak 3) kako bi svaka grupa i učenik imao jednake kriterije ocjenjivanja.

#### **IZVORI INFORMACIJA**

Literaturni izvori 2, 14-17

## 7.4. ZAKLJUČAK

Liesegangovi prstenovi su vrlo zanimljiva pojava, koja je jednostavna za eksperimentalno izvođenje, a ujedno jako opširna po sadržaju istraživanja. Tema se može prilagoditi po sadržaju i vremenu izvođenja kako bi se mogao provesti projekt željenog trajanja. Tema je pogodna jer njen sadržaj obuhvaća tri cjeline gradiva drugog razreda srednje škole. Značajni pojmovi koje obuhvaća tema *Liesegangovih prstenova* su: soli, taložne reakcije, otopine, sastav otopina, kemijska ravnoteža, topljivost, produkt topljivosti, koloidni sustavi. Tema je prilagođena da njezina obrada obuhvaća i praktični rad učenika u kojem primjenjuju usvojeno znanje. Praktični rad se sastoji od iskazivanja sastava smjese, pripreme otopina odgovarajućih koncentracija. Rad na ovu temu je osmišljen u svrhu ponavljanja gradiva. Učenici povezivanjem obavljenog rada na eksperimentu sa dosad naučenim pojmovima usađuju gradivo u trajnu memoriju.

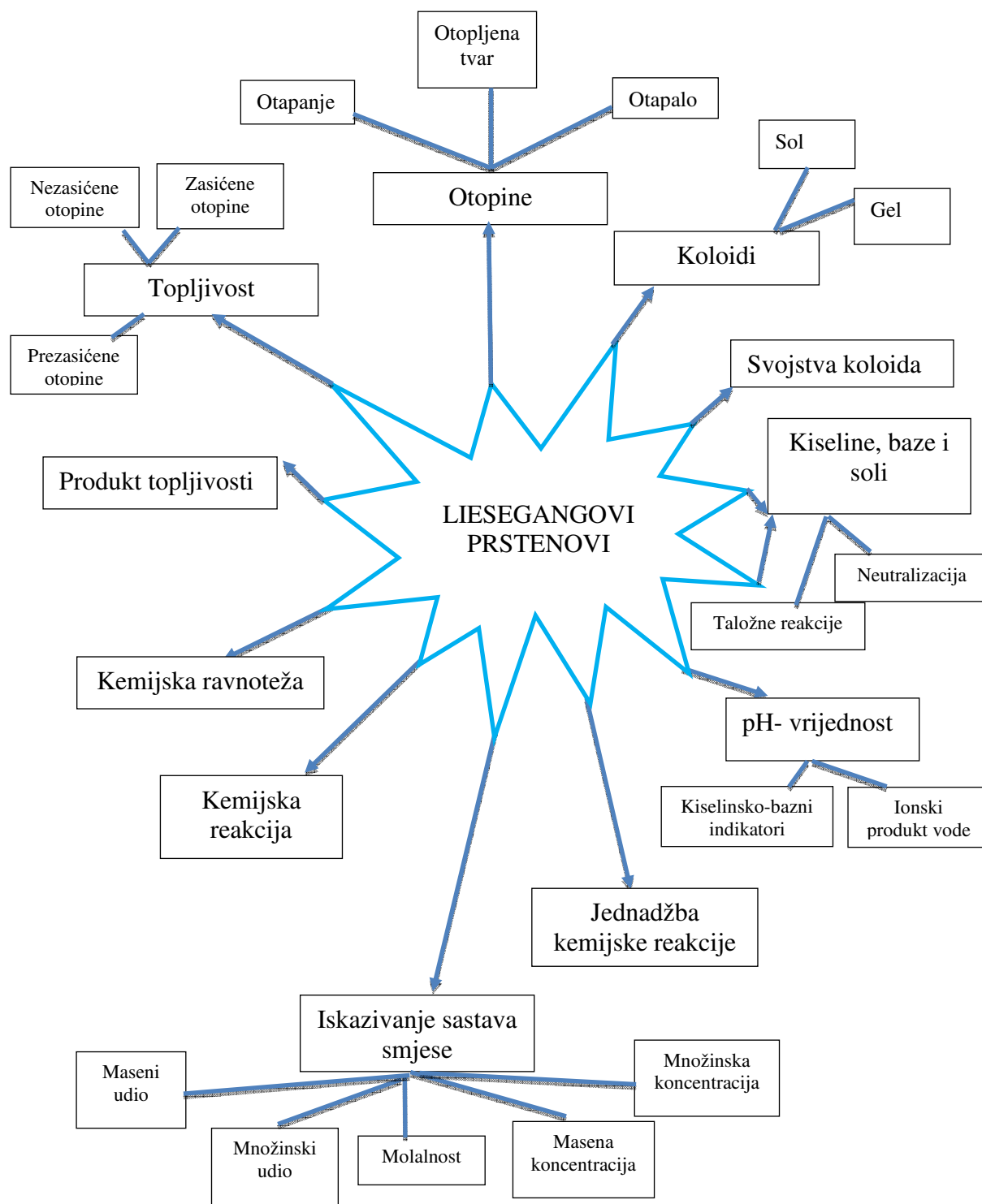
Projektna nastava je nastava orijentirana potpuno na rad i djelovanje učenika. Posvećena je odnosima učenika i nastavnika koji su usmjereni motiviranju i osamostaljivanju učenika. Konačni cilj ovakve nastave je samoregulirano učenje koje predstavlja razvoj učenikove osobnosti, individualnosti i originalnosti. Podržava se osobna odgovornost učenika za rezultate svog djelovanja. Korisna je jer pomaže učenicima u razvoju brojnih sposobnosti i vještina kao što su: komunikacijske vještine (pisanje, čitanje, usmeno izražavanje, slušanje, izlaganje), sposobnost rada u timu, sposobnost prilagodbe novim okolnostima rada, sposobnost promišljanja (rješavanje problema, logičko zaključivanje i povezivanje, numeričke vještine, kritičke), sposobnost samostalnog učenja, sposobnost pretraživanja i odvajanja korisnih informacija, sposobnost vrednovanja svog rada i rada u grupi. Kao posljedica svega je i osobni razvoj učenika jer učenik postaje samopouzdaniji, spontaniji i kreativniji, razvija im se emocionalna i socijalna inteligencija, poboljšava im se razumijevanje drugih osoba te njihovi načini djelovanja. Poboljšava se učenikov odnos prema učenju, jer učenici sami mogu uvidjeti da je učenje s razumijevanjem i logičkim zaključivanjem puno trajnije i korisnije

## 7.5. LITERATURNI IZVORI

1. M. Sikirica, *Metodika nastave kemije : priručnik za nastavnike kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 2003.
2. <http://www.insilico.hu/liesegang/history/history.html> (datum pristupa 14. lipnja 2017.).
3. R. E. Feeney, I. M. Petersen, H. Sahinkaya, *J Bacteriol.* **73(2)** (1957) 284–290.
4. <https://www.robertharding.com/index.php?lang=en&page=search&s=liesegang%2Brings&smode=0&zoom=1&display=5&sortby=0&bgcolor=white>(datum pristupa 26. lipnja 2017.).
5. S. Sadek, R. Sultan, *Lat. Am. j. solids struct.* 10 (2013) 59 – 73.
6. B.Sis, T. Canda, Ö. HARMANCIOĞLU, *Turk J Med Sci*, **34** (2004) 191-193.
7. I. Reece, S. Walker, *Teaching, Training nad Learning: A Practical Guide*, Business Education Publishers Ltd, Bristol, 1997.
8. <http://www.bie.org/research/study/reviewofprojectbasedlearning2000> (datum pristupa 20. lipnja 2017.).
9. I. De Zan, *Metodika nastave prirode i društva*, 2. izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 2000.
10. H. Meyer, *Didaktika razredne kvake: rasprave o didaktici, metodici i razvoju škole*, Educa, Zagreb, 2002.
11. V. Poljak, *Didaktika*, 9. izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1994.
12. M. Cindrić, D. Miljković, V. Strugar, *Didaktika i kurikulum*, IEP-D2, Zagreb, 2010.
13. M. Sikirica, *Zbirka kemijskih pokusa*, Školska knjiga, Zagreb, 2011.
14. D. Lexa, V. Holba, *Colloid and polymer science*, **271(9)** 1993 884-890
15. R. A. Schibeci, C. Carlsen, *J. Chem. Educ.*, **65 (4)** 1988 365
16. E. C. Botti, O. W. Link, B. P. Caldwell, *J. Chem. Educ.*, **12 (11)** 1935 540
17. R. J. Hartman, E. W. Kanning, F. G. Klee, *J. Chem. Educ.*, **11 (6)** 1934 346

## 7.6. DODATAK

### Dodatak 1. Primjer izrade mentalne mape



**Dodatak 2. Primjer evaluacijskog lista za učenike**

## Evaluacijski list za učenike

1. Je li ti se sviđa grupni način rada na projektu? Kratko objasni.

---

2. Koja grupa je po tvom mišljenju pokazala najviše truda oko provođenja projekta? Kratko objasni!

---

3. Jesi li zadovoljan metodama i uvjetima rada? Što bi ti promijenio ili dodao?

---

4. Kako bi ocijenio rad i trud svog nastavnika prilikom izrade projekta? Što bi ti promijenio u nastavnikovoj izvedbi?

---

5. Kako si zadovoljan svojim radom i trudom koji su uložio? Bi li nešto promijenio?

---

6. Kako bi ocijenio rad svojih kolega u grupi? Bi li nešto promijenio?

---

7. Misliš li da si bolje razumio temu preko projektne nastave ili je bolje kada sjediš i slušaš nastavnikovo izlaganje?

---

8. Želiš li da se u redovnoj nastavi kemije više koriste radovi u grupama, istraživački radovi i projekti?

---

### Dodatak 3. Tablica za vrednovanje rezultata projektne nastave

Ocjena	Sadržaj	Ustroj	Izlaganje
4, 5	<ul style="list-style-type: none"> <li>- dobro osmišljen i nudi rješenje problema ili pitanja</li> <li>- ima jasne ciljeve u vezi s temom</li> <li>- utemeljen na različitim izvorima</li> <li>- točan</li> <li>- primjena kritičkog mišljenja</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- podatci su jasno i promišljeno organizirani</li> <li>- podatci su ustrojeni logičkim redoslijedom i podržavaju rješenje pitanja</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- multimedijaska pomagala pojašnjavaju i ilustriraju glavne zaključke</li> <li>- format naglašava sadržaj</li> <li>- prezentacija privlači pažnju publike</li> <li>- prezentacija je organizirana i iznesena na dobar način</li> </ul>
3	<ul style="list-style-type: none"> <li>- dobro osmišljen i nudi rješenje problema ili pitanja</li> <li>- ima jasne ciljeve</li> <li>- utemeljen na nekoliko različitih izvora</li> <li>- točan</li> <li>- uočava se primjena kritičkog mišljenja</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- podatci podržavaju rješenje pitanja</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- multimedijaska pomagala ilustriraju glavne zaključke</li> <li>- format je prikladan za sadržaj</li> <li>- prezentacija privlači pažnju publike</li> <li>- prezentacija je dobro organizirana</li> </ul>
2	<ul style="list-style-type: none"> <li>- nudi rješenje problema ili pitanja</li> <li>- može se primijetiti primjena kritičkog mišljenja</li> <li>- nema jasnog cilja</li> <li>- utemeljen na ograničenom broju izvora</li> <li>- sadrži nedosljednosti i netočne podatke</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- povremeno se pojavljuju udaljenja od teme</li> <li>- čini se da ustroj podataka ima uzorak, ali uzorak nije dosljedno proveden</li> <li>- podatci donekle podržavaju rješenje pitanja</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- multimedijaska pomagala samo naoko ilustriraju glavne zaključke</li> <li>- format nije prikladan za sadržaj</li> <li>- prezentacija ne privlači pažnju publike</li> <li>- prezentacija je samo naoko organizirana</li> </ul>
1	<ul style="list-style-type: none"> <li>- nagoviješta rješenje problema ili pitanja</li> <li>- ne može se primijetiti primjena kritičkog mišljenja</li> <li>- nema jasnog cilja</li> <li>- utemeljen na malobrojnim izvorima</li> <li>- sadrži netočne podatke, pogrešne zaključke i interpretacije</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- sadržaj nije usredotočen</li> <li>- podatci ne podržavaju rješenje pitanja</li> <li>- ustroj podataka nema uzorak</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- prezentacija djeluje neuredno i nedorečeno</li> <li>- multimedijaska pomagala se koriste ili previše ili premalo</li> <li>- format ne naglašava sadržaj</li> <li>- prezentacija nije jasno organizirana</li> </ul>

## § 8. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Andrea Lučić

Datum rođenja: 16. lipnja 1990.

Mjesto rođenja: Slavonski Brod

### Obrazovanje

1997.–2005. Osnovna škola *Vjekoslav Klaić*, Garčin

2005.–2009. Srednja škola *Gimnazija Matija Mesić*, Slavonski Brod

2009.–2014. Preddiplomski studij *Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek*, Sveučilište u Zagrebu

### Nagrade i priznanja

2013. Posebna rektorova nagrada za sudjelovanje u 6. Otvorenom danu Kemijskog odsjeka PMF-a u Zagrebu, Hrvatska

2016. Pohvalnica fakultetskog vijeća za izuzetan uspjeh u studiju, smjer nastavnički

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2010. **14. Smotra Sveučilišta u Zagrebu**, Zagreb, Hrvatska

2010. **Otvoreni dan Kemijskog odsjeka**, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska

2011. **Otvoreni dan Kemijskog odsjeka**, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska

2012. **Čarolije u kemiji**, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska

2013. **Otvoreni dan Kemijskog odsjeka**, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska

2013. **Čarolije u kemiji**, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska

2014. **Čarolije u kemiji**, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska

### Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

M. Merkaš, **A. Lučić**, N. Smrečki, B. Kukovec, Z. Popović, *Kompleksi bakra(II) i nikla (II) s derivatima N-benziliminodiacetamida*, XXIV. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Zagreb, 21. - 24. travnja 2015., Knjiga sažetaka, str. 96.

### Publikacije

N. Smrečki, V. Stilinović, M. Merkaš, **A. Lučić**, B.-M. Kukovec, Z. Popović, Preparation and Characterization of Copper(II) and Nickel(II) Complexes with *N*-Benzyliminodiacetamide Derivatives, *Aust. J. Chem.*, **69** (2016) 896-904.