

Kompleksi bakra(II) s N-(metilbenzil)iminodiacetamidima ; Istraživanje učeničkih pogrešnih shvaćanja - osnove metodologije i primjena u nastavi kemije

Merkaš, Maja

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:820037>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-05**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Maja Merkaš

**KOMPLEKSI BAKRA(II) S
N-(METILBENZIL)IMINODIACETAMIDIMA**

Diplomski rad

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

Zagreb, 2017.

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, dok je metodički dio rada izrađen pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Draginje Mrvoš-Sermek.

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 mojoj mentorici, prof. dr. sc. Zori Popović, na pomoći prilikom izrade diplomskog rada, motivaciji i strpljenju kao i svim savjetima.

Veliko hvala od srca i mojoj mentorici, izv. prof. Draginji Mrvoš-Sermek, što me vodila metodičkim putevima kemije, prihvaćala moje ideje i uvijek pronašla vremena za sva moja pitanja.

Također, hvala i dr. sc. Nevenu Smrečkom, na ukazanom iznimnom trudu i velikoj pomoći, prilikom izrade diplomskog rada, kao i na snimljenim TG/DTA i DSC krivuljama.

Hvala dr. sc. Borisu-Marku Kukovcu na riješenoj kristalnoj strukturi.

Hvala profesoru Marijanu Vargi i profesorici Ivki Nevistić na svim savjetima vezanim uz školu i provedbu nastave kemije.

Hvala Andrei na svakoj pomoći i savjetu tijekom studiranja, podršci i za sve provedene trenutke.

Hvala Dariju, na pruženoj podršci, strpljenju i razumijevanju kroz sve godine studiranja i veliko hvala što si vjerovao u mene onda i kada ja nisam. Volim te.

Na kraju, najviše hvala roditeljima koji su sve ove godine bili uz mene, pružali mi podršku i bezuvjetnu ljubav, te hvala za priliku da izaberem ono što volim i želim. Puno vas volim!

Zagreb, srpanj 2017.

Sadržaj

SAŽETAK.....	IX
ABSTRACT	XI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED.....	2
2.1. Bakar.....	2
2.1.1. Elementarni bakar.....	2
2.1.2. Spojevi bakra.....	2
2.1.3. Biološka uloga bakra	2
2.2. Iminodiocetna kiselina.....	3
2.3. Načini pripreme N-supstituiranih derivata iminodiocetne kiseline i njenih amida	3
2.3.1. Reakcije amina s α -halogeniranim karboksilnim kiselinama	4
2.3.2. Alkiliranje iminodiocetne kiseline alkil-halogenidima	4
2.3.3. Streckerova reakcija	4
2.3.4. Prevođenje iminodiocetne kiseline u amide.....	5
2.4. Arilalkilamini	5
2.5. Kompleksi bakra(II) s N-supstituiranim derivatima iminodiocetne kiseline	5
2.6. Metode identifikacije i karakterizacije pripremljenih spojeva.....	7
2.6.1. Infracrvena apsorpcijska spektroskopija	7
2.6.2. Metode termičke analize	8
2.6.3. Spektroskopija NMR	8
2.6.4. Rentgenska strukturna analiza.....	9
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	10
3.1. Kemikalije i metode karakterizacije pripremljenih spojeva.....	10
3.1.1. Kemikalije	10
3.1.2. Određivanje ugljika, vodika i dušika	10
3.1.3. Infracrvena spektroskopija.....	10
3.1.4. Termička analiza.....	11
3.1.5. Spektroskopija NMR	11
3.1.6. Rentgenska strukturna analiza.....	11
3.2. Priprava liganada.....	12
3.2.1. Priprava N-(o-metilbenzil)iminodiacetamida, (I).....	12
3.2.2. Priprava N-(m-metilbenzil)iminodiacetamida, (II).....	13

3.2.3. Priprava <i>N</i> -(<i>p</i> -metilbenzil)iminodiacetamida, (III).....	15
3.3. Priprava bakrovih(II) kompleksa s <i>N</i>-(metilbenzil)iminodiacetamidima	16
3.3.1. Bis [<i>N</i> -(<i>o</i> -metilbenzil)iminodiacetamid]bakrov(II) nitrat hemihidrat, 1	16
3.3.2. Bis[<i>N</i> -(<i>m</i> -metilbenzil)iminodiacetamid]bakrov(II) nitrat, 2	17
3.3.3. Bis[<i>N</i> -(<i>p</i> -metilbenzil)iminodiacetamid]bakrov(II) nitrat dihidrat, 3	17
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	19
4.1. Pregled liganada.....	19
4.2. Priprava i karakterizacija bakrovih(II) kompleksa	22
<i>Bis</i> [<i>N</i> -(<i>m</i> -metilbenzil)iminodiacetamid] bakrov(II) nitrat	22
<i>Bis</i> [<i>N</i> -(<i>p</i> -metilbenzil)iminodiacetamid] bakrov(II) nitrat dihidrat	22
§ 5. ZAKLJUČAK	28
§ 6. LITERATURNI IZVORI.....	29
§ 7. DODATAK	XV
7.1. Termička analiza – TGA/DTA krivulje	xv
7.2. IR spektri	xviii
§ 8. METODIČKI DIO – ISTRAŽIVANJE UČENIČKIH POGREŠNIH SHVAĆANJA – OSNOVE METODOLOGIJE I PRIMJENA U NASTAVI KEMIJE..	31
8.1. Uvod	31
8.2. Kemija kao nastavni predmet u Republici Hrvatskoj	31
8.2.1. Propisani programski okvir	31
8.2.2. Cilj i zadaci nastave kemije.....	33
8.2.3. Obrazovne strategije, metode, postupci i sociološki oblici rada u nastavi kemije	34
8.3. Osnove metodologije istraživanja u obrazovanju	35
8.4. Piagetova teorija kognitivnog razvoja.....	37
8.5. Kemija, težak nastavni predmet – uzroci i posljedice.....	38
8.5.1. Istraživanje procesa učenja kemije i razloga zašto učenici ne uče kemiju	38
8.5.2. Pogrešna shvaćanja u učenju kemije	40
8.5.3. Nastavnik kao izvor pogrešnih kemijskih ideja	43
8.6. Nastavna cjelina <i>Kemijska ravnoteža</i> kroz hrvatski školski sustav.....	44
8.7. Pogrešna shvaćanja o kemijskoj ravnoteži i kako ih mijenjati – rezultati edukacijskih istraživanja	48
8.8. Predložena nastavna aktivnost.....	51
8.9. Zaključak.....	62
§ 9. LITERATURNI IZVORI.....	63
§ 10. ŽIVOTOPIS	LXVI



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

KOMPLEKSI BAKRA(II) S *N*-(METILBENZIL)IMINODIACETAMIDIMA

Maja Merkaš

Ovaj diplomski rad sastoji se od dva dijela: istraživačkog i metodičkog. Istraživački dio rada sadrži opis pripreme te karakterizacije bakrovih(II) kompleksa s *orto*-, *meta*- i *para*-izomerima *N*-(metilbenzil)iminodiacetamida. Istražen je i utjecaj metilne skupine na koordinacijsku sposobnost liganada te svojstva njihovih kompleksa s bakrovim(II) ionima.

Priređena su tri nova bakrova(II) kompleksa: $[\text{Cu}(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)_2](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Cu}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Spojevi su identificirani kemijskom analizom i karakterizirani infracrvenom spektroskopijom i metodama termičke analize. Rentgenskom strukturnom analizom određena je kristalna struktura $[\text{Cu}(m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)_2](\text{NO}_3)_2$. Molekula kompleksa je *trans*-izomer s dva *O,N,O'*-tridentatna iminodiacetamidna liganda koji zauzimaju *fac*-položaj oko središnjeg iona bakra(II). Koordinacija bakrova(II) iona je iskrivljeni oktaedar u kojem su dva kisikova atoma u aksijalnom položaju.

U metodičkom dijelu rada pod naslovom *Istraživanje učeničkih pogrešnih shvaćanja – osnove metodologije i primjena u nastavi kemije* opisani su preduvjeti nastajanja kemijski pogrešnih shvaćanja. Načinjen je pregled kemijskih pojmova koji su teški za poučavanje i razumijevanje. Opisane su osnove metodologije istraživanja u obrazovanju. Predložen je metodički scenarij otkrivanja i uklanjanja učeničkih pogrešnih shvaćanja koncepta kemijske ravnoteže. Predloženi konceptualni zadaci i simulacije primjereni su učenicima drugog razreda gimnazije.

(89 stranica (50+39), 24 slike, 18 tablica, 75 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)/iminodiacetamidi/*N*-arilalkilni derivati/rentgenska strukturna analiza/alternativni koncepti/kemijska ravnoteža/poučavanje kemije

Mentori : prof. dr. sc. Zora Popović, redovita profesorica u trajnom zvanju
izv.prof. dr. sc. Draginja Mrvoš-Sermek
Neposredni voditelj: dr. sc. Neven Smrečki, viši asistent

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Zora Popović, redovita profesorica u trajnom zvanju
 2. izv.prof. dr. sc. Draginja Mrvoš-Sermek
 3. izv. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić
 4. doc. dr. sc. Ivana Biljan
- Zamjena: izv. prof. dr. sc. Biserka Prugovečki

Datum diplomskog ispita: 27. rujna 2017.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

COPPER(II) COMPLEXES WITH *N*-(METHYLBENZYL)IMINODIACETAMIDE DERIVATIVES

Maja Merkaš

This master of chemistry thesis consists of two parts: the research and the methodological one. In the research part of this thesis was given a description of the preparation and characterization copper(II) complexes with *ortho*-, *meta*- and *para*-isomers of *N*-(methylbenzyl)iminodiacetamide.

Three new copper(II) complexes were prepared: $[\text{Cu}(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)_2](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Cu}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The influence of the non-coordinating methyl group on the coordinating properties of ligands was investigated as well as properties of copper(II) complexes. The complexes were identified by chemical analysis and characterized by spectroscopic and thermal measurements. Molecular and crystal structure of complex $[\text{Cu}(m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)_2](\text{NO}_3)_2$ was determined by X-ray crystal structure analysis. The complex is *trans*-isomer with two *O,N,O'*-tridentate iminodiacetamide ligands that forms *fac*-conformation around the metal center. The geometry around copper(II) ion is distorted octahedron with two oxygen atoms occupying the axial positions.

The methodological part of the *Thesis* entitled *The study of students' misconceptions - basics of methodology and application in teaching chemistry*, describes preconditions for the creation of chemical misconceptions. An overview of the chemical concepts that are difficult to teach and understand is made and the basics of research methodology are described. A methodological scenario of identification and removal of students' misconceptions of the concept of chemical equilibrium has been proposed. The proposed conceptual tasks and simulations are appropriate to students of the second grade of high school.

(89 pages (50+39), 24 figures, 18 tables, 75 references, original in Croatian)

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

Keywords: copper(II)/iminodiacetamide/*N*-arylalkyl derivatives/X-ray crystal structure analysis/misconceptions/chemical equilibrium/teaching chemistry

Mentors: 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 Ivana Biljan
Substitute: Associate professor Biserka Prugovečki

Date of exam: 27th September 2017.

§ 1. UVOD

Budući da je u literaturi poznat tek manji broj kompleksa s *N*-supstituiranim amidima iminodioctenih kiselina, pristupilo se pripravi i izolaciji kompleksa bakra(II) s *N*-supstituiranim derivatima iminodiacetamida. Amidni ligandi su se pokazali i farmakološki zanimljivim agensima, jer su obično dobro topljivi u vodi i razmjerno niske toksičnosti.^{1,2} Također se pokazalo da se prisutnost neutralnih kisikovih donora može iskoristiti u svrhu kontrole selektivnosti liganda prema pojedinom ionu metala.³ Ovim radom pronađeni su optimalni uvjeti priprave bakrovih(II) kompleksa s *orto*-, *meta*- i *para*-izomerima *N*-(metilbenzil)iminodiacetamida, te su izolirani spojevi karakterizirani spektroskopskim metodama, a istražena im je i termička stabilnost. Također je istražen utjecaj metilne skupine locirane na različitim položajima na koordinacijsku sposobnost liganada odnosno svojstva njihovih kompleksa s bakrovim(II) ionima jer je iz literature poznato da nekoordinirajući supstituenti utječu na koordinacijsku sposobnost *N*-supstituiranih iminodioctenih kiselina⁴ i njihovih amida.⁵ Za pripravu liganada upotrebljene su metode koje su optimalne s obzirom na dostupnost i cijenu ishodnih kemikalija, te iskoristivost sintetskog puta. Ispitani su također i različiti načini priprave kompleksa s navedenim ligandima s obzirom na vrstu otapala. Kristalni produkti dodatno su okarakterizirani rentgenskom strukturnom analizom njihovih jediničnih kristala.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Bakar

Bakar je element 11.(IB) skupine periodnog sustava elemenata, elektronske konfiguracije [Ar] $3d^{10}4s^1$. Jedan je od tehnički važnijih metala. U prirodi se kao elementarna tvar nalazi u malim količinama, dok se veći udio bakra nalazi u obliku spojeva. Najviše ga ima u sulfidnim rudama, zatim u oksidnim i karbonatnim rudama. Nalazišta bakra su veoma rasprostranjena i do njih se relativno lako dolazi.⁶

2.1.1. Elementarni bakar

Elementarni bakar je metal sjajne svijetle crvene do crvenosmeđe boje, relativno je mekan u čvrstom stanju, ali vrlo žilav i savitljiv, te ga se lako obrađuje i kuje, te izvlači u vrlo tanke žice. Dobar je vodič topline i elektriciteta. Otporan je na koroziju i relativno je postojan na zraku. Duljim stajanjem na zraku dobiva zelenu patinu čiji sastav ovisi o nečistoćama u atmosferi.⁶ Ne otapa se u kiselinama koje nemaju oksidacijsko djelovanje, zbog pozitivnoga standardnog redoks potencijala.

Povijesno je važan kao jedan od prvih obrađivanih metala, te se ubraja u metale koji su čovjeku poznati još iz prapovijesnog doba (bakreno doba). U današnje vrijeme, zbog svojih svojstava, bakar ima široku uporabu (elektrotehnika, metalurgija, građevinarstvo, ...).

2.1.2. Spojevi bakra

Bakar gradi spojeve stupnja oksidacije +1 i +2. U vodenim otopinama stabilni su samo spojevi bakra(II). Koordinacijski broj kompleksa bakra(II) najčešće je četiri, a struktura im je ili kvadratna ili nepravilni tetraedar. Struktura nepravilnog tetraedra posljedica je Jahn-Tellerovog efekta koji se javlja i u kompleksima bakra(II) koji imaju strukturu oktaedra.⁷ Spojevi bakra(II) koji se najčešće upotrebljavaju su: bakrov(II) oksid, bakrov(II) sulfid, bakrov(II) hidroksid te bakrov(II) sulfat pentahidrat, poznatiji pod imenom modra galica.

2.1.3. Biološka uloga bakra

Bakar je esencijalan metal za sve žive vrste i nalazi se u sastavu enzima te služi kao katalizator velikog broja metaboličkih reakcija. U većoj količini je otrovan. U ljudskom tijelu (70 kg) ga

ima prosječno 150 mg, u najvećoj koncentraciji u jetri, bubrezima, mozgu i srcu. U živim organizmima bakar je važan kod stvaranja vezivnog tkiva proteina (kolagen i elastin), kod očuvanja živčanog sustava, stvaranja koštane srži i sazrijevanja crvenih krvnih stanica, kod stvaranja melanina i jačanja otpornosti na infekcije. Odgovoran je za rad enzima koji služi kao antioksidans, te je važan za očuvanje organizma od oštećenja koja su nastala djelovanjem slobodnih radikala.

Ukoliko u organizmu nedostaje bakra, najčešće dolazi do izmjene srčanog ritma, gubitka kose i osjećaja slabosti organizma, ali i do smanjene otpornosti na infekcije. Poremećaji koji se javljaju zbog poremećaja metabolizma bakra su sljedeće: Menkesova bolest, Wilsonova bolest i akutni nedostatak bakra. Uz te bolesti, poremećaj metabolizma bakra povezuje se s brojnim neurodegenerativnim bolestima (Alzheimerova, Parkinsonova, Lou Gehrigova bolest, ...).⁸

2.2. Iminodioctena kiselina

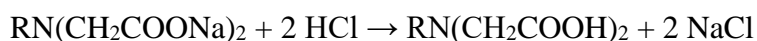
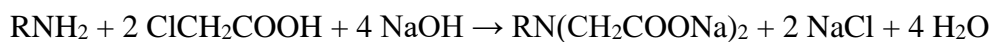
Iminodioctena kiselina, $\text{HN}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, je nestandardna aminokiselina te ne ulazi u sastav proteina. Spada u skupinu spojeva poznatih kao kompleksoni, jer tvori velik broj kompleksa s raznim metalnim ionima. Dianion iminodioctene kiseline je tridentatni kelatirajući ligand koji tvori velik broj metalnih kompleksa. Dokazano je da iminodioctena kiselina tvori stabilne komplekse s ionima mnogih metala u širokom rasponu pH otopine.⁹ Također je dokazano da nekoordinirajući supstituenti R utječu na koordinacijsku sposobnost *N*-supstituiranih iminodioctenih kiselina.¹⁰ Iminodioctena kiselina se može prevesti u amid koji je također dobar kelatirajući ligand. Kao i iminodioctena kiselina, i *N*-supstituirani derivati iminodiacetamida tvore velik broj kompleksa s ionima metala.¹¹⁻¹³

2.3. Načini priprave *N*-supstituiranih derivata iminodioctene kiseline i njenih amida

N-supstituirane iminodioctene kiseline, $\text{RN}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, i njihovi diamidi, $\text{RN}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2$, mogu se pripremiti na više načina. Metode priprave ovise o strukturi skupine R, ali i o tome jesu li prisutne dodatne heteroatomne skupine na njoj. Slijede neke od metoda priprave.

2.3.1. Reakcije amina s α -halogeniranim karboksilnim kiselinama

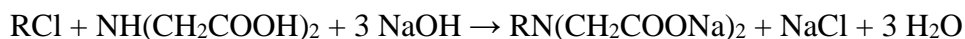
Reakcija teče kroz 2 koraka. U prvom koraku dolazi do kondenzacije amina s α -halogeniranim karboksilnim kiselinama (najčešće kloroctena kiselina) u alkalnoj vodenoj otopini. U drugom koraku se dobivena reakcijska smjesa zakiseljuje. Reakcije se odvijaju prema sljedećim jednadžbama kemijske reakcije:¹⁴



Reakcija amina i kloroctene kiseline lako je izvediva u laboratorijskim uvjetima, a iskorištenja su oko 80%. U slučaju kad odgovarajući amin nije dostupan kao izvor odgovarajuće arilalkilne skupine može poslužiti aldehid s istim brojem ugljikovih atoma.¹⁵ Ukoliko se kao krajnji produkt želi dobiti *N*-supstituirani iminodiacetamid, umjesto kloroctene kiseline upotrijebi se kloracetamid.

2.3.2. Alkiliranje iminodictene kiseline alkil-halogenidima

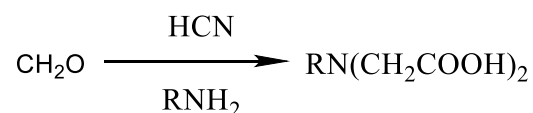
Ova reakcija provodi se kada odgovarajući alkilamin nije dostupan, te se umjesto alkilamina koristi alkil-halogenid s istim brojem ugljikovih atoma. Reakcija se odvija prema sljedećoj jednadžbi kemijske reakcije:¹⁴



Iskorištenje reakcije nije veliko jer se reaktanti međusobno ne miješaju i nisu topljivi u istom otapalu, što je i glavni nedostatak ove metode.

2.3.3. Streckerova reakcija

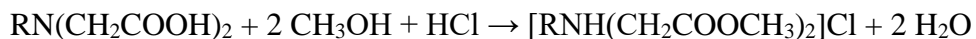
Reakcijom cijanovodika i aldehida nastaje cijanhidrin koji se zatim dodatkom amina prevodi u α -aminonitril. U zadnjem koraku kiselom hidrolizom α -aminonitrila nastaje odgovarajuća *N*-supstituirana iminodictena kiselina.¹⁴



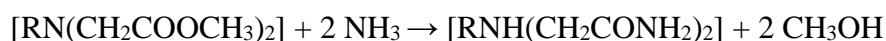
Budući da se radi s velikim količinama cijanovodika potreban je oprez prilikom provedbe ovakvih eksperimenata.

2.3.4. Prevođenje iminodioctene kiseline u amide

Iminodioctene kiseline mogu se prevesti, najprije u estere, a zatim u amide Fischer-Speierovom metodom, gdje se odgovarajući ester dobije u obliku soli s klorovodičnom kiselinom.¹⁶



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

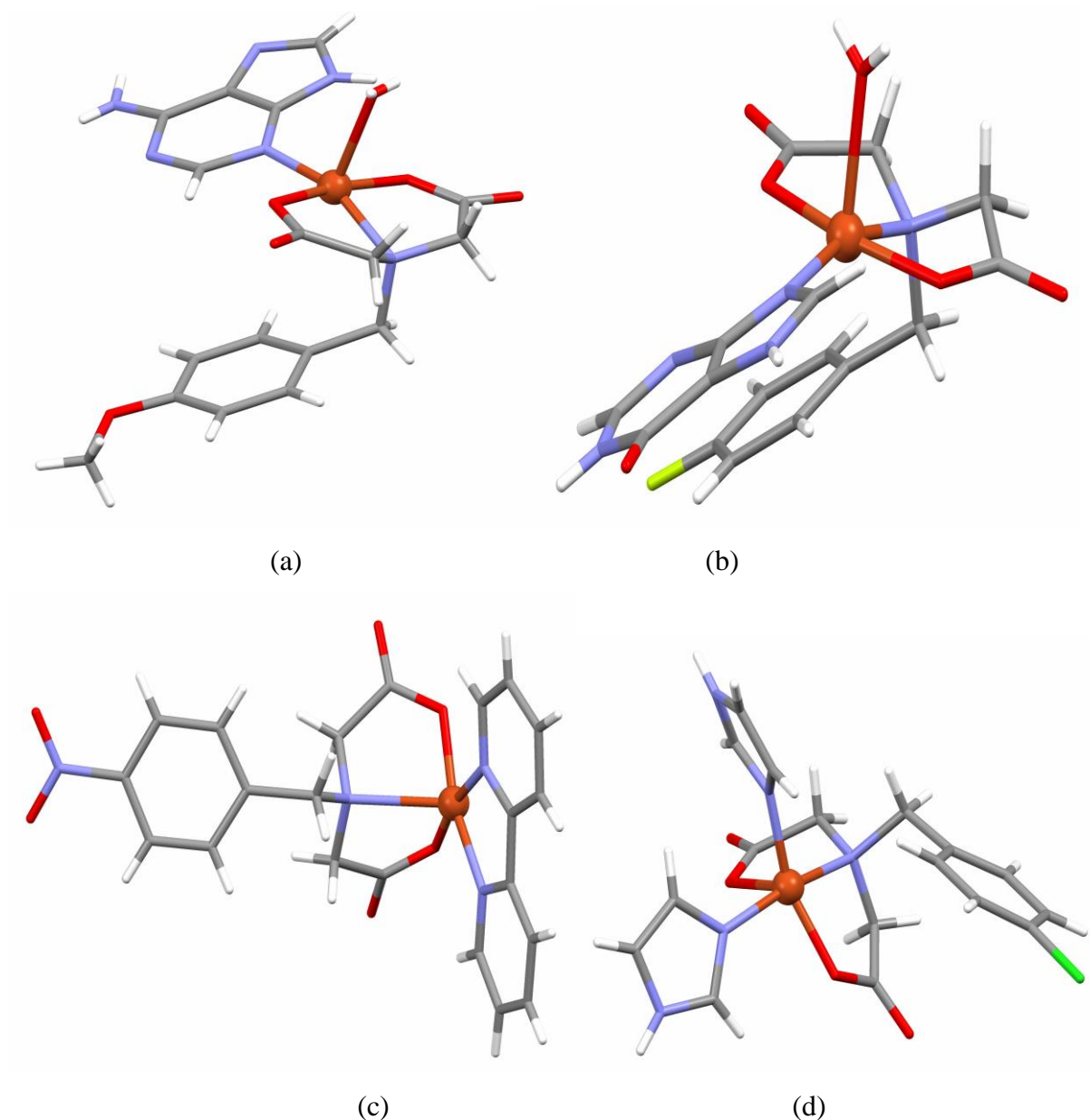


2.4. Arilalkilamini

Kao ligandi za dobivanje iminodioctene kiseline mogu poslužiti arilalkilamini, jer je bazičnost arilalkilnog dušikovog atoma podjednaka bazičnosti dušikovog atoma alkilamina. Osim toga, arilalkilamini u svojoj građi sadrže aromatski prsten. Na aromatski prsten se mogu vezati različite koordinirajuće i nekoordinirajuće skupine. Arilalkilamini su otporniji na oksidaciju amino-skupine nego arilamini jer se između prstena i aminoskupine nalaze jedan ili više atoma ugljika, pa je zbog toga i manja njihova toksičnost. Neki od arilalkilamina koriste se u farmaceutske svrhe, kao stimulansi, halucinogeni, antipsihotici i antidepresivi,¹⁸ pa je istraživanje *N*-arilalkiliminodioctenih kiselina i njihovih kompleksa od farmaceutskog interesa.

2.5. Kompleksi bakra(II) s *N*-supstituiranim derivatima iminodioctene kiseline

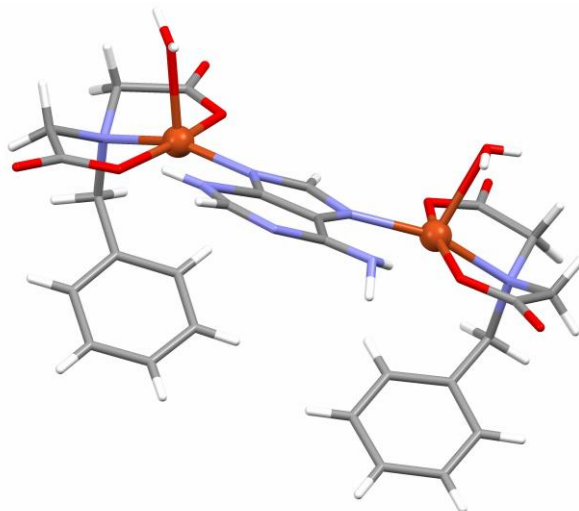
U literaturi je opisano nekoliko različitih kompleksa bakra(II) s *N*-supstituiranim derivatima iminodioctene kiseline. Koordinacija bakra(II) je kvadratno-piramidalna, a iminodioctena kiselina djeluje kao *O,N,O'*-kelatirajući ligand.^{11,13,18,19} Ostala dva koordinacijska mjesta zauzimaju molekula vode (Slika 1. a) i heterociklički ligand (Slika 1. b) ili jedan bidentatni heterociklički ligand (Slika 2. c) ili dva heterociklička liganda (Slika 1. d).



Slika 1. Koordinacijsko okruženje u odabranim kompleksima bakra(II) s *N*-benziliminodiacetatima⁵. *: $[\text{Cu}(p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2)(\text{adenin})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a)
 $[\text{Cu}(p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2)(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (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),
 $[\text{Cu}(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2)(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2]$ (d)

*Strukturne formule kompleksnih spojeva prikazane su štapićastim modelom, pri čemu su atomi pojedinih elemenata prikazani sljedećim bojama: ugljik – sivo, vodik – bijelo, kisik – crveno, dušik – svijetloplavo, klor – svijetlozeleno, a model atoma metala prikazan je kuglicom: bakar – narančasto.

Osim ovih kompleksa bakra(II) s *N*-supstituiranim derivatima iminodioctene kiseline pregledom literature pronađeni su dinuklearni kompleksi kada ligand djeluje prenosno.²⁰ (Slika 2.)



Slika 2. Dinuklearni kompleks $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.⁵

Poznat je također kompleks bakra(II) s iminodiacetamidom, formule $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2)_2(\text{ClO}_4)_2$.¹¹ Kompleks je *trans*-izomer s dva *O,N,O'*-tridentatna iminodiacetamidna liganda koji zauzimaju *fac*-položaj oko središnjeg iona bakra(II).

Pregledom literature, pronađena su još tri kompleksa koji su dobiveni tako da je u vruću vodenu otopinu *N*-arilalkiliminodiacetamida dodana vruća vodena otopina soli bakra(II), te su nastali sljedeći kompleksi: $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CONH}_2)_2)_2](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{CONH}_2)_2)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CONH}_2)_2)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ u kojima je koordinacija iona bakra(II) očekivano iskrivljeni oktaedar.¹³ U kristalnim strukturama navedenih spojeva pronađeni su različiti motivi vodikove veze.

2.6. Metode identifikacije i karakterizacije pripremljenih spojeva

2.6.1. Infracrvena apsorpcijska spektroskopija

Infracrvena (IR) spektroskopija ima široku primjenu u identifikaciji i određivanju anorganskih i organskih vrsta.²¹ To je jedna od najsnažnijih metoda koje kemičarima stoje na raspolaganju za identifikaciju čistih organskih i anorganskih spojeva, jer osim nekoliko homonuklearnih molekula, kao što su O_2 , N_2 i Cl_2 , sve molekulske vrste apsorbiraju infracrveno zračenje. Položaj i intenzitet apsorpcijskih vrpca neke tvari su njezine izuzetno specifične odlike, pa je

zbog toga IR spektar, kao vrlo karakteristično svojstvo, kakvo su i otisci prstiju ljudi, moguće iskoristiti za identificiranje.²²

Apsorpcija IR zračenja zbiva se i u kovalentno vezanim metalnim kompleksima koji su općenito aktivni u IR području valnih duljina, pa su IR spektrofotometrijska proučavanja dala mnogo korisnih podataka o kompleksima metalnih iona.

IR spektroskopija proučava interakcije tvari i elektromagnetskog zračenja u rasponu valnih brojeva $12500\text{--}10\text{ cm}^{-1}$, odnosno valnih duljina $0,8\text{--}1000\text{ }\mu\text{m}$. IR spektar prikazuje ovisnost apsorbancije ili transmitancije o valnoj duljini ili valnom broju. Područje IR spektra može se podijeliti na blisko ($12500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$), srednje ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) i daleko ($400\text{--}10\text{ cm}^{-1}$).²³ Ova spektroskopska tehnika detektira vibracije, odnosno gibanja cijele molekule. Do vibracija dolazi uslijed apsorpcije elektromagnetskog zračenja. No u IR spektru neće biti opažene sve vibracije, već samo one kod kojih dolazi do vremenske periodičke promjene električnog dipolnog momenta.

2.6.2. Metode termičke analize

Termička analiza (TA) obuhvaća skupine tehnika kojima se prati neko fizikalno ili kemijsko svojstvo uzorka kao funkcija temperature.^{24,25} Primjena termičke analize u kemiji čvrstog stanja je mnogo, a ovise i uključuju reakcije u čvrstom stanju, termičku dekompoziciju, fazni prijelaz i određivanje faznog dijagrama. Većina čvrstih tvari je termički aktivna pa se mogu i termički tretirati. Glavne dvije tehnike termičke analize su termogravimetrijska analiza, TG, i diferencijska termička analiza, DTA.

Termogravimetrija je analitička metoda kojom se prati promjena mase uzorka kao funkcija temperature ili vremena tijekom zagrijavanja.²⁴ Ta metoda detektira samo one efekte koji uključuju samo promjenu mase, dok diferencijska termička analiza detektira i druge efekte. Diferencijalna termička analiza je analitička tehnika kod koje se temperatura uzorka uspoređuje s temperaturom standardnog uzorka prilikom promjene temperature.²⁵

2.6.3. Spektroskopija NMR

Spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije (NMR; engl. nuclear magnetic resonance spectroscopy) se koristi za određivanje strukture organskih, anorganskih i bioloških molekula. Spektroskopijom NMR mogu se proučavati jezgre koje posjeduju spin različit od nule, na primjer ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{19}F , ^{15}N .²³

Prije snimanja spektara NMR u otopinama, čvrsti i tekući uzorci se otapaju u pogodnom deuteriranom otapalu. Deuterirana otapala se koriste zbog toga što u ^1H NMR spektru ^2H jezgra nema signala pa se pojavljuju samo signali uzorka. Odabir otapala utječe na međumolekulske interakcije u otopini, te time i na izgled NMR spektra.²³ Spektroskopija NMR u čvrstom stanju omogućuje strukturnu karakterizaciju uzoraka na temelju interpretacije karakterističnih pomaka i interakcija spinova.²⁶

Spektroskopijom NMR ispituje se apsorpcija radio valova u tvari dok se uzorak tvari nalazi u jakome magnetskom polju, pa je potrebno da tvar sadrži atome čije jezgre imaju magnetski moment. Spektar NMR ovisi o okolnim elektronima i jezgrama u blizini dane jezgre, pa se spektroskopijom NMR može ispitivati i razmještaj atoma u molekuli i način na koji su vezani.⁷ Magnetski moment atomske jezgre potječe od njezinoga spina.

2.6.4. Rentgenska strukturna analiza

Da bi rentgenska strukturna analiza bila uspješna potreban je kvalitetan kristal. Uvjeti koje kristal mora ispunjavati da bi se njegova difrakcijska slika mogla dobro očitati su: odabrani kristal mora biti monokristal, zatim kristal mora biti što veći, ali unutar granica određenih promjera snopa rentgenskih zraka, te mora imati dobro definirane plohe i bridove.^{21,27}

Osnovni cilj ove metode je dobivanje detaljne slike o građi kristala na atomskoj razini. Iz poznatog rasporeda atoma u molekuli moguće je izračunati duljine veza, kuteve između veza, torzijske kuteve, definirati tip veze i odrediti koordinacijski broj. Ova metoda daje potpun trodimenzijski razmještaj atoma u kristalu. Difrakcija rentgenskih zraka događa se na elektronskom omotaču atoma. Do registracije refleksa dolazi kada se zadovolji Braggov zakon, $2d \sin\theta = n\lambda$, gdje je d udaljenost među mrežnim ravninama, θ kut upada rentgenskih zraka, n je red refleksije i λ je valna duljina zračenja.²¹

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije i metode karakterizacije pripremljenih spojeva

3.1.1. Kemikalije

Kemikalije koje su korištene nabavljene su komercijalno (Aldrich, Acros Organics, Alfa Aesar, Merck, Kemika) te su korištene bez daljnjeg pročišćavanja. Čistoća upotrebljenih reagensa veća je od 98%, a koncentrirana klorovodična kiselina, kao i korištena otapala su p.a. (*pro analysi*) čistoće.

3.1.2. Određivanje ugljika, vodika i dušika

Pomoću CHNS analizatora Perkin-Elmer 2400 Series II u Centralnom analitičkom servisu Instituta „Ruđer Bošković” određen je sadržaj ugljika, vodika i dušika u pripremljenim spojevima. Nakon opisa eksperimenta, kojim su pojedini kompleksi sintetizirani, dani su rezultati analize ugljika, vodika i dušika kao maseni udjeli (%) koji su uspoređeni sa vrijednostima koje su izračunate prema pretpostavci empirijske formule spoja. Rezultati su navedeni nakon opisa eksperimenta za pojedini spoj.

3.1.3. Infracrvena spektroskopija

Infracrveni spektri pripremljenih spojeva snimljeni su pomoću FTIR-spektrofotometra Perkin-Elmer Spectrum RXI tehnikom KBr pastile u području $4500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Pastile su priređene miješanjem i usitnjavanjem uzorka i kalijevog bromida u ahatnom tarioniku s masenim udjelom uzorka od približno 1 % te prešanjem pastile pod tlakom 10^6 Pa . Spektri su korigirani prema osnovnoj liniji. Za upravljanje spektrometrom i prikupljanje podataka korišten je programski paket *PerkinElmer Spectrum 10.4.2.*²⁸ Rezultati su navedeni nakon opisa eksperimenta za pojedini spoj, te su označeni pripadnim valnim brojem kao $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$. Oznake intenziteta su sljedeće: *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 označena je veza kojoj taj signal pripada. Antisimetrično istezanje funkcijske skupine označava ν_a , a simetrično istezanje skupine ν_s . Infracrveni spektri pripremljenih spojeva nalaze se u Dodatku.

3.1.4. Termička analiza

TGA-DTA mjerenja izvedena su pomoću instrumenta Mettler-Toledo TGA-SDTA 851°. TG/DTA krivulje dobivene su mjerenjem uzoraka masa približno 10 mg u otvorenim aluminijskim posudicama volumena 40 μL u temperaturnom rasponu 25–600 °C uz brzinu zagrijavanja od 10 °C min^{-1} i protok plina (dušik ili kisik) od 200 mL min^{-1} . DSC mjerenja liganada izvedena su pomoću instrumenta Mettler-Toledo DSC 823°. DSC krivulje dobivene su mjerenjem uzoraka masa približno 2 mg u otvorenim aluminijskim posudicama volumena 40 μL u temperaturnom rasponu 25–500 °C uz brzinu zagrijavanja od 10 °C min^{-1} i protok dušika od 180 mL min^{-1} . Temperature taljenja liganada određene su prema položaju najoštrijeg signala u pripadnoj DSC krivulji. Sve TG/DTA krivulje nalaze se u Dodatku.

3.1.5. Spektroskopija NMR

Spektri NMR liganada su snimljeni pomoću instrumenta Bruker AV 600 spectrometer, pri 600 MHz za ^1H , odnosno pri 150 MHz za ^{13}C jezgre. Spektri su snimljeni u NMR Centru Instituta „Ruđer Bošković“. Spektri liganada snimljeni su u otopini DMSO- d_6 pri temperaturi od 298 K. Rezultati analize navedeni su nakon opisa eksperimenta za svaki spoj. Kemijski pomaci izraženi su kao δ / ppm, a konstante sprege kao J / Hz, a broj vodikovih atoma naveden je nakon oznake za multiplicitet. Obilježavanje multipliciteta je sljedeće: s – singlet, d – dublet, t – triplet, dd – dublet dubleta, m – multiplet.

3.1.6. Rentgenska strukturna analiza

Intenziteti difrakcijskih maksimuma prikupljeni su pomoću četverokružnog difraktometra Oxford Diffraction Xcalibur kapa geometrije s CCD detektorom Xcalibur Sapphire 3 pri temperaturi 296 K uz korištenje molibdenskog zračenja $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Kristali su zaštićeni slojem dvokomponentnog ljepila i pričvršćeni na tanke staklene niti s metalnim držačem. Kristalografski podatci navedeni su nakon opisa eksperimenta nastajanja kompleksa. (Tablica 1.)

3.2. Priprava liganada

3.2.1. Priprava *N*-(*o*-metilbenzil)iminodiacetamida, (I)

1) *N*-(*o*-metilbenzil)heksametilentetraminijev klorid, [*o*-CH₃C₆H₄CH₂N₄(CH₂)₆]Cl

U Erlenmeyerovoj tikvici od 500 mL se uz blago zagrijavanje (40–50 °C) otopi 30,0 g (0,2 mol) urotropina (heksametilentetramina) u 300 mL kloroforma i u tu otopinu doda se kloroformna otopina *o*-metilbenzil-klorida (30,0 g; 0,2 mol u 50 mL). Tikvica se poklopi satnim staklom i ostavi stajati u mraku 6 dana. Istaloženi produkt se nakon toga odsiše, ispere s 50 mL kloroforma i osuši stajanjem na zraku. Filtrat se ostavi stajati 7 dana u mraku, te nakon spontanog isparavanja istaloži dodatna količina produkta. Ukupno iskorištenje je 94% (56,5 g; 0,2 mol). Produkt je bijele boje.

2) *N*-(*o*-metilbenzil)aminometil-sulfit, *o*-CH₃C₆H₄CH₂NHCH₂OSO₂H

N-(*o*-metilbenzil)heksametilentetraminijev klorid (56,5 g; 0,2 mol) se otopi u 300 mL vode i otopina zasiti sumporovim dioksidom. Plin se razvija dokapavanjem koncentrirane sumporne kiseline (95 mL) na vodenu suspenziju K₂S₂O₅ (170 g; 0,8 mol u 200 mL vode) i polako, uz miješanje, unutar 4 sata uvodi u otopinu kroz preokrenuti lijevnik tako da gubitak plina bude što manji. Nastali bijeli talog se odsiše, ispere vodom i osuši stajanjem na zraku. Iz filtrata stajanjem nakon 7 dana istaloži još mala količina produkta koji se spoji s glavnom količinom. Ukupno iskorištenje je 68% (29,2 g; 0,14 mol). Produkt je bijele boje.

3) *N*-(*o*-metilbenzil)amin-hidroklorid, [*o*-CH₃C₆H₄CH₂NH₃]Cl

N-(*o*-metilbenzil)amonimetil-sulfit (25,7 g; 0,12 mol) se prelije vodom (150 mL), doda koncentrirana klorovodična kiselina (75 mL) i smjesa se uz miješanje zagrijava do vrenja. Nakon oko pola sata kuhanja nastane bistra bezbojna otopina koja se upari do početka kristalizacije (oko 150 mL) i pusti da se ohladi. Produkt se nakon dodatnog hlađenja u ledu odsiše, a zatim se ostavi sušiti u eksikatoru 10 dana iznad kalijeva hidroksida [*Opaska 1*], dok se filtrat upari na mali volumen, a taloženje dodatne količine produkta pospješi se dodatkom acetona (100 mL). Ukupno iskorištenje je 99% (20,85 g; 0,13 mol). Produkt je bijele boje.

Opaska 1. Kristali imaju intenzivan i karakterističan miris koncentrirane klorovodične kiseline, koji nestaje sušenjem u eksikatoru iznad kalijeva hidroksida.

4) *N*-(*o*-metilbenzil)iminodiacetamid, *o*-CH₃C₆H₄CH₂N(CH₂CONH)₂

U Erlenmeyerovoj tikvici od 500 mL se uz blago zagrijavanje (40–50 °C) otopi 10,0 g (0,1 mol) kloracetamida u 100 mL vode i u tu otopinu doda se 1,69 g (0,01 mol) kalijeva jodida. Nakon što se sadržaj otopi, u tu smjesu doda se 8 g (0,05 mol) *N*-(*o*-metilbenzil)aminohidroklorida i 1,25 g (0,01 mol) natrijeva karbonata i sadržaj se promiješa. Tikvica se poklopi satnim staklom i ostavi stajati 30 minuta. Nakon stajanja provjeri se pH otopine [Opaska 2]. U tikvicu se zatim doda 1,25 g (0,01 mol) natrijeva karbonata [Opaska 3] i sadržaj se promiješa i zagrije do vrenja. Tikvica se poklopi satnim staklom i ostavi stajati 20 minuta. Nakon stajanja provjeri se pH otopine. Taj postupak ponovi se još 3 puta. Tikvica se ostavi stajati u hladnjaku preko noći. Istaloženi produkt se nakon toga odsiše, ispere sa 100 mL hladne vode i osuši stajanjem na zraku. Iz filtrata stajanjem istaloži još mala količina produkta koji se spoji s glavnom količinom. Ukupno iskorištenje je 54% (6,49 g; 0,03 mol). Produkt je bijele boje. Talište ovog liganda je pri 109 °C.

Opaska 2. Ako je pH otopine viši od 7, otopina se zagrije do vrenja, ohladi i provjeri se pH. Kada je pH otopine 7 ili niži, nastavlja se sa pripravom kako je opisano.

Opaska 3. Natrijev karbonat treba se dodavati polagano u malim količinama, jer se otopina jako pjenu pa može doći do gubitka sadržaja.

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 3420(m, br), 3304(m, br), 3196(m, br), 2925(w), 2834(w), 1674(vs), 1645(vs), 1618(m, sh), 1490(w), 1459(w), 1416(m), 1350(w), 1298(w), 1263(w), 1181(w), 1134(w), 1102(w), 987(w), 976(w), 923(w), 886(w), 747(s), 618(s), 614(w), 492(w).

¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆), δ / ppm: 2.31 (s, 3H), 3.06 (s, 4H), 3.67 (s, 2H), 7.11 (s, br, 2H), 7.16 (m, 3H), 7.38 (d, 2H, *J* = 5.3 Hz) 7.58 (s, br, 2H). ¹³C NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆), δ / ppm: 18.83 (CH₃), 56.08 (CH₂), 57.47 (CH₂), 125.61 (CH), 127.65 (CH), 129.98 (CH), 130.82 (CH), 136.37 (C), 137.60 (C), 172.90 (CONH₂).

3.2.2. Priprava *N*-(*m*-metilbenzil)iminodiacetamida, (II)1) *N*-(*m*-metilbenzil)heksametilentetraminijev klorid, [*m*-CH₃C₆H₄CH₂N₄(CH₂)₆]Cl

U Erlenmeyerovoj tikvici od 500 mL se uz blago zagrijavanje (40–50 °C) otopi 25,0 g (0,18 mol) urotropina u 250 mL kloroforma i u tu otopinu doda se kloroformna otopina *m*-metilbenzil-klorida (25,0 g; 0,18 mol u 30 mL). Tikvica se poklopi satnim staklom i ostavi stajati u mraku 4 dana. Istaloženi produkt se nakon toga odsiše, ispere s 30 mL kloroforma i osuši stajanjem na zraku. Filtrat se ostavi stajati preko noći u mraku, te nakon spontanog

isparavanja istaloži dodatna količina produkta. Ukupno iskorištenje je 92% (46,0 g; 0,16 mol). Produkt je bijele boje.

2) *N*-(*m*-metilbenzil)aminometil-sulfit, *m*-CH₃C₆H₄CH₂NHCH₂OSO₂H

N-(*m*-metilbenzil)heksametilentetraminijev klorid (46,0 g; 0,16 mol) se otopi u 210 mL vode i otopina zasiti sumporovim dioksidom. Plin se razvija dokapavanjem koncentrirane sumporne kiseline (80 mL) na vodenu suspenziju K₂S₂O₅ (145 g; 0,65 mol u 170 mL vode) i polako uz miješanje unutar 4 sata uvodi u otopinu kroz preokrenuti lijevnik tako da gubitak plina bude što manji. Nastali bijeli talog se odsiše, ispere vodom i osuši stajanjem na zraku. Ukupno iskorištenje je 99,5% (35,09 g; 0,16 mol). Produkt je bijele boje.

3) *N*-(*m*-metilbenzil)amin-hidroklorid, [*m*-CH₃C₆H₄CH₂NH₃]Cl

N-(*m*-metilbenzil)aminometil-sulfit (35,09 g; 0,16 mol) se prelije vodom (200 mL), doda koncentrirana klorovodična kiselina (100 mL) i smjesa zagrijava do vrenja. Nakon oko pola sata kuhanja nastane bistra bezbojna otopina koja se upari do početka kristalizacije (oko 150 mL) i pusti da se ohladi. Produkt se nakon dodatnog hlađenja u ledu odsiše i ostavi sušiti u eksikatoru iznad kalijeva hidroksida 20 dana [Opaska 1]. Filtrat se upari na mali volumen i taloženje dodatne količine produkta pospješi dodatkom acetona (50 mL). Ukupno iskorištenje je 61% (15,61 g; 0,01 mol). Produkt je bijele boje.

Opaska 1. Kristali imaju intenzivan i karakterističan miris koncentrirane klorovodične kiseline, koji nestaje sušenjem u eksikatoru iznad kalijeva hidroksida.

4) *N*-(*m*-metilbenzil)iminodiacetamid, *m*-CH₃C₆H₄CH₂N(CH₂CONH)₂

Ovaj spoj dobiva se analogno kao i *N*-(*o*-metilbenzil)iminodiacetamid. Umjesto *N*-(*o*-metilbenzil)amin-hidroklorida koristi se *N*-(*m*-metilbenzil)amin-hidroklorid. Iskorištenje je 57% (6,73 g; 0,03 mol). Produkt je bijele boje. Talište ovog liganda je pri 168 °C.

IR (KBr), $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹: 3437(m, br), 3354(m, br), 3308(m, br), 3175(m, br), 3017(w), 2925(w), 2813(w), 1674(vs), 1649(s), 1612(m), 1489(w), 1444(w), 1412(m), 1369(w), 1346(w), 1263(w), 1242(w), 1157(w), 1130(w), 988(w), 972(w), 927(w), 890(w), 790(m), 780(m), 744(w), 697(m), 581(m), 497(w), 470(w).

¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆), δ / ppm: 2.30 (s, 3H), 2.99 (s, 4H), 3.60 (s, 2H), 7.00 (s, 1H) 7.09 (s, br, 2H), 7.20 (m, 3H), 7.64 (s, br, 2H), ¹³C NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆), δ / ppm: 20.97

(CH₃), 57.46 (CH₂), 58.16 (CH₂), 126.11 (CH), 127.83 (CH), 128.07 (CH), 129.64 (CH), 137.27 (C), 137.55 (C), 172.31 (CONH₂).

3.2.3. Priprava *N*-(*p*-metilbenzil)iminodiacetamida, (III)

1) *N*-(*p*-metilbenzil)heksametilentetraminijev klorid, [*p*-CH₃C₆H₄CH₂N₄(CH₂)₆]Cl

Ovaj spoj dobiva se analogno kao i *N*-(*o*-metilbenzil)heksametilentetraminijev klorid, uz dodatak kloroformne otopine *p*-metilbenzil-klorida umjesto kloroformne otopine *o*-metilbenzil-klorida. Ukupno iskorištenje je 95% (57,0 g; 0,2 mol). Produkt je bijele boje.

2) *N*-(*p*-metilbenzil)aminometil-sulfit, *p*-CH₃C₆H₄CH₂NHCH₂OSO₂H

N-(*p*-metilbenzil)heksametilentetraminijev klorid (57 g; 0,2 mol) se otopi u 300 mL vode i otopina zasiti sumporovim dioksidom. Plin se razvija dokapavanjem koncentrirane sumporne kiseline (100 mL) na vodenu suspenziju K₂S₂O₅ (180 g; 0,8 mol u 180 mL vode) i polako uz miješanje unutar 4 sata uvodi u otopinu kroz preokrenuti lijevak tako da gubitak plina bude što manji. Nastali bijeli talog se odsiše, ispere vodom i osuši stajanjem na zraku. Iz filtrata stajanjem nakon 3 dana istaloži još mala količina produkta koji se spoji s glavnom količinom. Ukupno iskorištenje je 80% (35,2 g; 0,16 mol). Produkt je bijele boje.

3) *N*-(*p*-metilbenzil)amin-hidroklorid, [*p*-CH₃C₆H₄CH₂NH₃]Cl

N-(*p*-metilbenzil)aminometil-sulfit (35,2 g; 0,16 mol) se prelije vodom (200 mL), doda koncentrirana klorovodična kiselina (100 mL) i smjesa zagrijava do vrenja. Nakon oko pola sata kuhanja nastane bistra bezbojna otopina koja se upari do početka kristalizacije (oko 150 mL) i pusti da se ohladi. Produkt se nakon dodatnog hlađenja u ledu odsiše, ostavi se sušiti na zraku [Opaska 1], a filtrat se upari na mali volumen i taloženje dodatne količine produkta pospješi se dodatkom acetona (200 mL). Ukupno iskorištenje je 75% (23,8 g; 0,15 mol). Produkt je bijele boje.

Opaska 1. Ako se produkt ostavi stajati na svjetlu počinje poprimati žutu boju, a ukoliko se ostavi stajati u mraku, produkt ostaje bijele boje.

4) *N*-(*p*-metilbenzil)iminodiacetamid, *p*-CH₃C₆H₄CH₂N(CH₂CONH)₂ · 0,75 H₂O

Ovaj spoj dobiva se analogno kao i *N*-(*o*-metilbenzil)iminodiacetamid. Umjesto *N*-(*o*-metilbenzil)amin-hidroklorida koristi se *N*-(*p*-metilbenzil)amin-hidroklorid. Iskorištenje je

71% (8,5 g; 0,04 mol). Produkt je bijele boje. Spoj kristalizira u obliku hidrata. Talište ovog liganda je pri 161 °C.

Formula: $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH})_2 \cdot 0,75 \text{H}_2\text{O}$

IR (KBr), $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$: 3437(s, br), 3354(m, br), 3283(m, br), 3233(m, br), 2925(w), 2888(w), 2838(w), 1666(vs), 1595(m), 1516(w), 1447(w), 1408(m), 1346(w), 1292(w), 1263(w), 1138(w), 1087(w), 1022(w), 976(w), 884(w), 809(m), 761(w), 610(m), 589(w), 480(w), 456(w).

^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6), δ / ppm : 2.28 (s, 3H), 2.97 (s, 4H), 3.36 (s, br, 1.5H), 3.58 (s, 2H), 7,17 (d, 2H, $J = 7.8 \text{ Hz}$), 7.15 (s, br, 2H), 7,25 (d, 2H, $J = 7.8 \text{ Hz}$), 7.62 (s, br, 2H). ^{13}C NMR (150 MHz, DMSO- d_6), δ / ppm : 20.66 (CH₃), 57.41 (CH₂), 57.85 (CH₂), 128.77 (CH), 129.02 (CH), 134.46 (C), 136.26 (C), 172.33 (CONH₂).

Krajnji produkti se moraju čuvati u tamnim bocama, jer počinju poprimati žutu boju pri duljoj izloženosti Sunčevoj svjetlosti.

3.3. Priprava bakrovih(II) kompleksa s *N*-(metilbenzil)iminodiacetamidima

3.3.1. Bis [*N*-(*o*-metilbenzil)iminodiacetamid]bakrov(II) nitrat hemihidrat, **I**

U vodenu otopinu bakrova(II) nitrata (0,24 g; 1 mmol u 10 mL) ulije se vodena otopina liganda **I** (0,47 g; 2 mmol u 25 mL) koja je prethodno zagrijana do vrenja. Otopina se ostavi stajati 5 dana, ispere vodom (15 mL) i osuši stajanjem na zraku. Produkt je plave boje (0,23 g), netopljiv u vodi i u dimetilformamidu. Spoj kristalizira u obliku hemihidrata.

Formula spoja: $[\text{Cu}(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

Anal. Računato za C₂₄H₃₅N₈O_{10.5}Cu (667.16): C, 43.20; H, 5.29; N, 16.80. Nađeno: C, 43.55; H, 5.38; N, 15.97%.

IR (KBr), $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$: 3324(m, br), 3192 (m, br), 3175(m, br), 2971(w), 2930(w), 1670(vs), 1603(m), 1425(m), 1383(s), 1211(w), 1183(w), 1084(w), 1053(w), 1041(w), 992(w), 969(w), 880(w), 831(w), 787(m), 755(w), 701(w), 572(w), 538(w), 467(w).

3.3.2. *Bis[N-(m-metilbenzil)iminodiacetamid]bakrov(II) nitrat, 2*

Ovaj spoj dobiva se analogno kao i spoj **1**, a umjesto vodene otopine liganda **I** koristi se vodena otopina liganda **II**. Kristali ovog spoja nastali su nakon 1 dana. Produkt je plave boje (0,24 g), netopiv u vodi i u dimetilformamidu.

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

Anal. Računato za $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{O}_{10}\text{Cu}$ (658.14): C, 43.80; H, 5.21; N, 17.03. Nađeno: C, 44.07; H, 5.29; N, 16.82%.

IR (KBr), $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$: 3300(m, br), 3171(m, br), 2967(w), 2942(w), 1682(vs), 1628(m), 1593(m), 1479(m), 1441(m), 1383(s), 1337(m), 1121(w), 1076(w), 1045(w), 968(w), 797(w), 743(w), 710(w), 678(w), 643(w), 542(w), 503(w), 459(w).

3.3.3. *Bis[N-(p-metilbenzil)iminodiacetamid]bakrov(II) nitrat dihidrat, 3*

Ovaj spoj dobiva se analogno kao i spoj **1**, a umjesto vodene otopine liganda **I** koristi se vodena otopina liganda **III**. Kristali ovog spoja nastaju nakon 1 dana. Produkt je plave boje (0,24 g), netopiv u vodi i u dimetilformamidu.

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

Anal. Računato za $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Cu}$ (694.18): C, 41.52; H, 5.52; N, 16.14. Nađeno: C, 41.83; H, 5.61; N, 15.89%.

IR (KBr), $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$: 3603(w, br), 3383(m, br), 3310(m, br), 3258(m, br), 3192(m, br), 3117(m, br), 2975(w), 2950(w), 2810(w), 1678(vs), 1612(m), 1516(w), 1470(w), 1425(m), 1383(s), 1362(s), 1259(w), 1192(w), 1146(w), 1094(w), 1077(w), 997(w), 964(w), 889(w), 869(w), 823(w), 805(w), 760(w), 710(w), 643(w), 611(w), 553(w), 495(w).

Tablica 1. Osnovni kristalografski podaci za strukturu
 $[\text{Cu}(m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)_2](\text{NO}_3)_2$

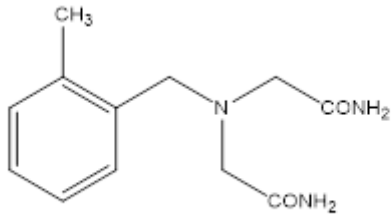
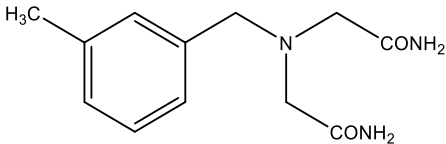
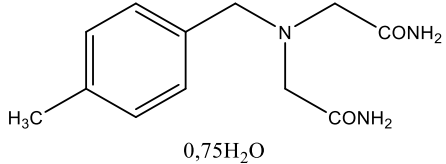
Molekulska formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{CuN}_8\text{O}_{10}$
M_r	658,13
Kristalni sustav	Monoklinski
Prostorna skupina	$P 2_1/n$
$a / \text{Å}$	8,5414(2)
$b / \text{Å}$	19,3423(4)
$c / \text{Å}$	9,5184(2)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	107,546(3)
$\gamma / ^\circ$	90
$V / \text{Å}^3$	1499,39(6)
Z	2
$\rho_{\text{račun}} / \text{g cm}^{-3}$	1,458
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$, grafitni monokromator	0,71073
T / K	296(2)
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,51 \times 0,47 \times 0,43$
μ / mm^{-1}	0,795
$F(000)$	670
θ interval / $^\circ$	4,23-25
hkl interval	-10, 10; -23, 23; -11, 11
Broj izmjerenih refleksa	17963
Broj neovisnih refleksa	2627
Broj refleksija s $I > 4\sigma(I)$	2529
Broj utočnjavanih parametara	197
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	0,609, -0,239
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]^a$	0,0371
$wR(F^2)^b$	0,1107
Faktor slaganja na temelju F_0, S^c	0,888

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Pregled liganada

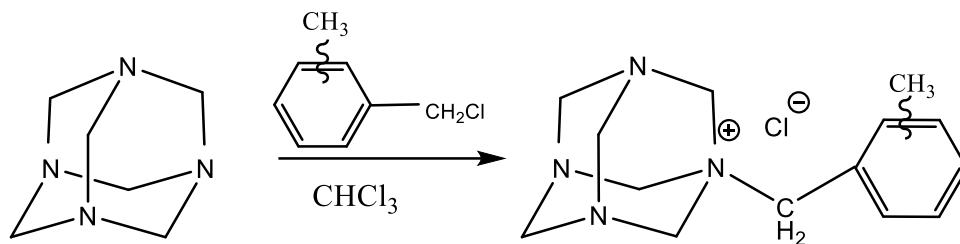
U sklopu izrade ovoga rada sintetizirana su 3 liganda **I-III**. Svi ligandi su metilirani derivati *N*-benziliminodiacetamida. Nazivi i strukturne formule pripremljenih liganada prikazani su u Tablici 1.

Tablica 1. Nazivi i strukturne formule metiliranih derivata *N*-benziliminodiacetamida **I-III**.

Spoj	Naziv spoja	Strukturna formula spoja
I	<i>N</i> -(<i>o</i> -metilbenzil)iminodiacetamid	
II	<i>N</i> -(<i>m</i> -metilbenzil)iminodiacetamid	
III	<i>N</i> -(<i>p</i> -metilbenzil)iminodiacetamid · 0,75 hidrat	

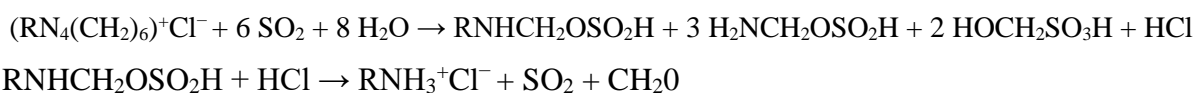
Amini korišteni u ovom radu dobiveni su Delépineovom reakcijom.^{29,30} Delépineova reakcija je organska sinteza primarnih amina. Prednosti ove reakcije su dobivanje primarnih amina iz lako dostupnih reaktanata, relativno kratko vrijeme reakcije, te uvjeti reakcije koji su lako izvedivi u laboratoriju.

U prvom koraku kloroformna otopina heksametilentetramina reagira s kloroformnom otopinom benzil halida te se dobiva odgovarajuća kvaterna amonijeva sol. (Shema 1.)²⁹

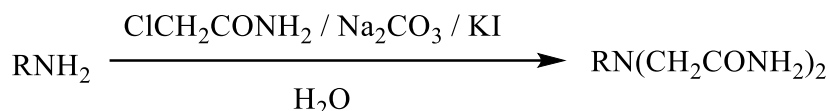


Shema 1. Prikaz dobivanja kvaterne amonijeve soli.

U idućem koraku vodena otopina kvaterne amonijeve soli zasiti se sumporovim dioksidom te nastaje odgovarajući metilbenzilamin-sulfit.³⁰ Zatim se na vodenu otopinu (metilbenzil)aminometil-sulfita doda koncentrirana klorovodična kiselina te nastaje odgovarajući metilbenzilamin-hidroklorid.²⁹ Reakcije se odvijaju prema sljedećim jednadžbama kemijskih reakcija:



Metilirani derivati *N*-benziliminodiacetamida, opće formule $\text{RNH}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2$, dobiveni su reakcijom odgovarajućeg metilbenzilamin-hidroklorida s kloracetamidom u vrućoj vodenoj otopini uz natrijev karbonat kao bazu. Kao katalizator služio je kalijev jodid. Postupak sinteze prikazan je Shemom 2.



Shema 2. Prikaz postupka sinteze metiliranih *N*-arilalkilnih derivata iminodiacetamida, $\text{RNH}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2$ **I-III**

Dobiveni ligandi su čvrste tvari bijele boje, slabo topljivi u hladnoj vodi, a dobro topljivi u organskim otapalima (dimetilsulfoksid, dimetilformamid). Topljivost liganada u vodi povećava se povišenjem temperature. Iskorištenja reakcija za dobivene liganade kreću se u rasponu 50–75%, a tališta su u rasponu 160–190 °C. Podaci su prikazani u Tablici 2. Produkte nije potrebno naknadno pročišćavati nakon izolacije, ali se moraju čuvati u tamnim bocama, jer počinju poprimati žutu boju pri duljoj izloženosti Sunčevoj svjetlosti. *Orto*- i *meta*-ligandi kristaliziraju bez molekula vode u svojoj strukturi, dok *para*-ligand kristalizira u obliku hidrata, tako da na tri molekule *para*-liganda dolaze četiri molekule vode.

Tablica 2. Iskorištenja reakcija pripreve metiliranih derivata *N*-benziliminodiacetamida **I-III** i njihova tališta.

Spoj	R	η / %	t_t / °C
I	<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ -	54,31	190
II	<i>m</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ -	57,02	168
III	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ -	71,22	161

Zagrijavanjem liganada u atmosferi dušika, iznad točke tališta, dolazi do njihovog raspada uz karbonizaciju. Termičkom analizom dobiveni su sljedeći rezultati: najviše talište ima ligand s metilnom skupinom u *orto*-položaju (190 °C), zatim ligand s metilnom skupinom u *meta*-položaju (168 °C), a najniže talište ima ligand s metilnom skupinom u *para*-položaju (161 °C). Ligand s metilnom skupinom u *para*-položaju kristalizira u obliku hidrata, te gubi kristalnu vodu pri temperaturi od otprilike 90 °C. Iz navedenih podataka može se zaključiti da stabilnost liganada ovisi o položaju metilne skupine, ali i o prisutnosti kristalne vode.

Karakteristične vrpce IR spektra liganada su one za istežanje karbonilne skupine $\nu(\text{C}=\text{O})$ koje se nalaze u području između 1670–1650 cm⁻¹ i karakterizirane su pojavom oštre vrpce vrlo jakog intenziteta, te vrpce koja je nešto slabijeg intenziteta u području oko 1620–1595 cm⁻¹ za amidnu II skupinu. Vrpce simetričnog $\nu_s(\text{NH}_2)$ i antisimetričnog istežanja amidne amino skupine $\nu_a(\text{NH}_2)$ nalaze se pri 3500 cm⁻¹ odnosno 3300 cm⁻¹. Apsorpcijske vrpce istežanja karbonilne skupine $\nu(\text{C}=\text{O})$ za spojeve **I** i **II** javljaju se kao dvostruki signali na 1674 i 1645, odnosno na 1674 i 1645 cm⁻¹. Podaci se nalaze u Tablici 3.

Tablica 3. Odabrane apsorpcijske vrpce u infracrvenim spektrima metiliranih derivata *N*-benziliminodiacetamida **I-III**

Spoj	R	$\nu_a(\text{NH}_2)$ $\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	$\nu_s(\text{NH}_2)$ $\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	$\nu(\text{C}=\text{O})$ $\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	ν (Amid II) $\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹
I	<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ -	3420	3304 i 3196	1674 i 1645	1618
II	<i>m</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ -	3437 i 3308	3354 i 3175	1674 i 1649	1612
III	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ -	3437 i 3283	3354 i 3233	1666	1595

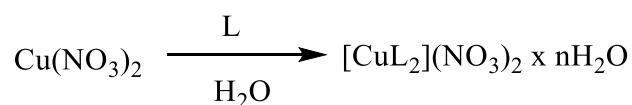
4.2. Priprava i karakterizacija bakrovih(II) kompleksa

Reakcijom liganada **I-III** i bakrova(II) nitrata sintetizirana su tri nova kompleksa **1-3**. Nazivi pripremljenih kompleksa i njihove molekulske formule dani su u Tablici 4.

Tablica 4. Nazivi i molekulske formule kompleksa bakra(II) s *N*-(metilbenzil)iminodiacetamidima **I-III**

Spoj	Naziv spoja	Molekulska formula spoja
1	Bis[<i>N</i> -(<i>o</i> -metilbenzil)iminodiacetamid] bakrov(II) nitrat hemihidrat	$[\text{Cu}(\textit{o}\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
2	Bis[<i>N</i> -(<i>m</i> -metilbenzil)iminodiacetamid] bakrov(II) nitrat	$[\text{Cu}(\textit{m}\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)_2](\text{NO}_3)_2$
3	Bis[<i>N</i> -(<i>p</i> -metilbenzil)iminodiacetamid] bakrov(II) nitrat dihidrat	$[\text{Cu}(\textit{p}\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Kompleksi bakra(II) **1-3** priređeni su u vodenim otopinama, s prethodno zagrijanim vodenim otopinama liganada **I-III** do vrenja. Postupak sinteze kompleksa **I-III** dan je Shemom 3.



Shema 3. Prikaz postupka pripreme Cu(II) kompleksa **1-3** s metiliranim derivatima *N*-benziliminodiacetamida **I-III** gdje je L pripadni ligand.

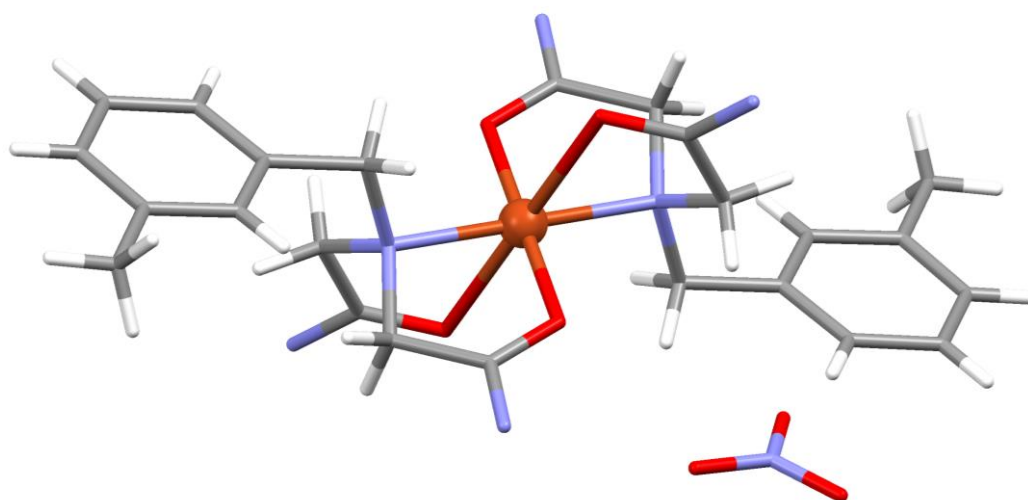
Dobiveni kompleksi su čvrste tvari, plave boje, stabilni na zraku. Netopljivi su u vodi i dimetilformamidu. Kristali kompleksa **2** i **3** nastaju nakon jednog dana, dok kristali kompleksa **1** nastaju nakon dva dana. Pretpostavka je da su veće steričke smetnje kod kompleksa **1** te to utječe na brzinu nastajanja.

Kompleks **1** kristalizira u obliku hemihidrata, a kompleks **3** u obliku dihidrata. Kompleks **2** kristalizira bez molekula vode. Kristali kompleksa **2** bili su dovoljno kvalitetni za daljnju rentgensku strukturnu analizu pa mu je uspješno riješena kristalna i molekulska struktura. Osnovni kristalografski podaci za kompleks **2** dani su u Tablici 5.

Tablica 5. Osnovni kristalografski podaci za
 $[\text{Cu}(m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2)_2](\text{NO}_3)_2$

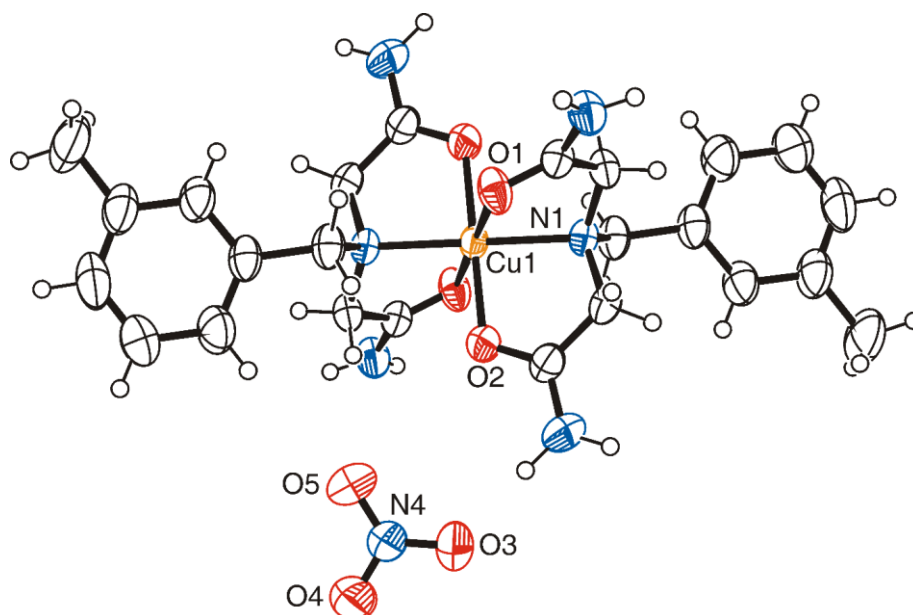
Molekulska formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{CuN}_8\text{O}_{10}$
M_r	658,13
Kristalni sustav	Monoklinski
Prostorna skupina	$P 2_1/n$
$a / \text{Å}$	8,5414(2)
$b / \text{Å}$	19,3423(4)
$c / \text{Å}$	9,5184(2)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	107,546(3)
$\gamma / ^\circ$	90
$V / \text{Å}^3$	1499,39(6)
Z	2
$\rho_{\text{račun}} / \text{g cm}^{-3}$	1,458
$\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$, grafitni monokromator	0,71073
T / K	296(2)
Dimenzije kristala/ mm^3	$0,51 \times 0,47 \times 0,43$
μ / mm^{-1}	0,795
$F(000)$	670
θ interval / $^\circ$	4,23-25
hkl interval	-10, 10; -23, 23; -11, 11
Broj izmjerenih refleksa	17963
Broj neovisnih refleksa	2627
Broj refleksija s $I > 4\sigma(I)$	2529
Broj utočnjavanih parametara	197
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e Å}^{-3}$	0,609, -0,239
$R[F^2 > 4\sigma(F^2)]^a$	0,0371
$wR(F^2)^b$	0,1107
Faktor slaganja na temelju F_0, S^c	0,888

Neutralna molekula liganda koordinira se na metalni ion kao tridentatni ligand preko dušikovog atoma (N) imino skupine te dvaju kisikovih atoma (O,O') amidne skupine. Tako se formiraju dva peteročlana kelatna prstena, dok su nitratni ioni vezani na ligand vodikovom vezom, te zauzimaju drugu koordinacijsku sferu iona bakra(II) (Slika 3).



Slika 3. Prikaz koordinacijske sfere oko bakrova(II) iona **2**.

Molekulska simetrija navedenog spoja je C_i , te je atom bakra smješten u centru inverzije s ligandom u *fac*-položaju. Koordinacija oko iona bakra(II) u kompleksu **2** je iskrivljeni oktaedar u kojem su dva kisikova atoma (O1 i O2) u aksijalnom položaju (Slika 4).



Slika 4. Prikaz molekulske strukture kompleksa **2**. Spoj je *trans*-izomer s dva *O,N,O'*-tridentatna iminodiacetamidna liganda koji zauzimaju *fac*-položaj oko središnjeg bakrova(II) iona.

Duljine veza i valentni kutevi u koordinacijskoj sferi bakrova(II) iona dani su u Tablici 6. Veza Cu–O1 je dulja, nego veza Cu–O2 (Slika 4., Tablica 6.).

Tablica 6. Koordinacijska geometrija kompleksa **2**

Kompleks 2	
$d(\text{Cu1N-1}) / \text{Å}$	2,024(2)
$d(\text{Cu1-O1}) / \text{Å}$	2,466(2)
$d(\text{Cu1-O2}) / \text{Å}$	1,922(2)
$\theta(\text{N1-Cu1-O1}) / ^\circ$	73,72(7)
$\theta(\text{N1-Cu1-O2}) / ^\circ$	85,21(7)
$\theta(\text{O1-Cu1-O2}) / ^\circ$	95,98(8)

Utvrđeno je da atom kisika O1 tvori intramolekulske vodikove veze pa to doprinosi termičkoj stabilnosti kompleksa **2**.

Apsorpcijske vrpce odabranih skupina u infracrvenim spektrima kompleksa **1-3** dane su u Tablici 7.

Tablica 7. Odabrane apsorpcijske vrpce u infracrvenim spektrima kompleksa **1-3**

Spoj	R	$\nu_a(\text{NH}_2)$ $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_s(\text{NH}_2)$ $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C=O})$ $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{Amid II})$ $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{N-O})$ $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
1	<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ -	3324	3192	1670	1603	1383
2	<i>m</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ -	3300	3171	1682	1593	1383
3	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ -	3603	3383	1678	1612	1383

Apsorpcijske vrpce simetričnog $\nu_s(\text{NH}_2)$ i antisimetričnog $\nu_a(\text{NH}_2)$ istezanja amidne amino skupine za komplekse se nalaze u rasponu od 3600 – 3100 cm^{-1} . Apsorpcijske vrpce istezanja karbonilne skupine $\nu(\text{C=O})$ za komplekse nalaze se na nešto višim valnim brojevima (1670–1690 cm^{-1}) nego kod slobodnog liganada (1670–1650 cm^{-1}). U IR spektru svakog kompleksa na 1383 cm^{-1} pojavljuje se oštra vrpca koja odgovara istezanju nitratne skupine $\nu(\text{N-O})$. Uspoređujući apsorpcijske vrpce istezanja za amidnu II skupinu liganada i kompleksa vidi se da im je raspon sličan, 1590–1620 cm^{-1} za komplekse, odnosno 1595–1620 cm^{-1} za ligande.

Rezultati termičke analize kompleksa **1-3** prikazani su u Tablicama 8. i 9.

Tablica 8. Rezultati termičke analize kompleksa **1-3** u atmosferi dušika

Kompleks	Temperaturni raspon / °C	Gubitak mase / %; opaženo / računato	Asignacija	Opaženi ostatak pri 600 °C / %
1	Korak 1: 25–120 Korak 2: 120–600	1,6 / 1,4 69,9 / 89,1	½ molekule vode Nepotpun raspad	28,6
2	200–600	71,3 / 90,3	Nepotpun raspad	28,7
3	Korak 1: 50–140 Korak 2: 140–600	5,8 / 5,2 67,9 / 85,7	2 molekule vode Nepotpun raspad	26,2

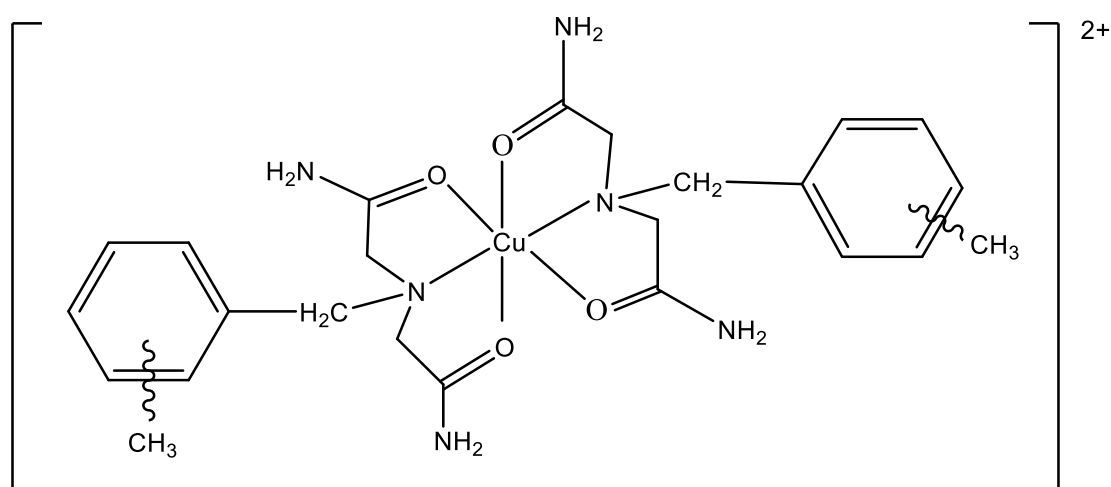
Tablica 9. Rezultati termičke analize kompleksa **1-3** u atmosferi kisika

Spoj	Temperaturni raspon (°C)	Gubitak mase / %; opaženo / računato	Asignacija	Opaženi ostatak pri 600 °C / %	Izračunati ostatak pri 600 °C / % za CuO
1	Korak 1: 25–130 Korak 2: 170–550	1,3 / 1,4 87,6 / 89,1	½ molekule vode 2 molekule liganda + 2 nitratna iona	11,3	11,9
2	200–470	87,5 / 90,3	2 molekule liganda + 2 nitratna iona	12,7	12,1
3	Korak 1: 25–150 Korak 2: 150–460	5,9 / 5,2 83,1 / 85,7	1 molekula vode 2 molekule liganda + 2 nitratna iona	11,4	11,5

Stabilnost kompleksa **1-3** ovisi o prisutnosti kristalizacijske vode. Kompleksi **1** i **3** kristaliziraju u obliku hemihidrata odnosno dihidrata, dok kompleks **2** nema kristalizacijsku vodu u svojoj strukturi. Hidrati **1** i **3** gube vodu u prvom koraku, dok u drugom koraku dolazi do njihovog potpunog raspada, odnosno svi kompleksi gube ligande u jednom koraku. U struji kisika raspad kompleksa **1-3** završava oko 460–550, a u atmosferi dušika nije gotov niti pri 600 °C. Kompleks

1 počinje gubiti vodu pri 25 °C, a kompleks **3** pri 50 °C. Raspad kompleksa **2** počinje pri 200 °C u struji dušika i u struji kisika, te je taj kompleks najstabilniji jer u svojoj strukturi ne sadrži molekule vode. U atmosferi kisika raspad svih kompleksa je potpun i egzoterman, te masa nerazgrađenog ostatka odgovara pretpostavljenoj masi bakrova(II) oksida koja može nastati potpunom oksidacijom uzorka. Na temelju opaženog može se zaključiti da struktura nekoordinirajuće skupine R nema veliki utjecaj na termičku stabilnost navedenih kompleksa.

Iako kristalna struktura nije riješena za komplekse **1** i **3**, na temelju dobivenih rezultata analiza može se pretpostaviti da i ta dva kompleksa imaju analognu molekulsku strukturu (Slika 5.)



Slika 5. Pretpostavka najvjerojatne strukture kompleksnih kationa u **1** i **3**.

§ 5. ZAKLJUČAK

Sintetizirana su tri metilirana derivata *N*-benziliminodiacetamida, opće formule $RN(CH_2CONH_2)_2$ gdje je R *orto*-metilbenzil, *meta*-metilbenzil i *para*-metilbenzil (**I-III**) i tri nova kompleksna spoja bakra(II) opće formule $[Cu(RN(CH_2CONH_2)_2)_2](NO_3)_2 \times nH_2O$, (**1-3**), koji se međusobno razlikuju u sadržaju kristalizacijske vode.

Molekulska i kristalna struktura kompleksa **2** određena je rentgenskom strukturnom analizom dok su ligandi **I-III** kao i svi kompleksi **1-3** dodatno karakterizirani infracrvenom spektroskopijom i metodama termičke analize.

Rentgenskom strukturnom analizom ustanovljeno je da je kompleks **2**, $[Cu(m-CH_3C_6H_4CH_2N(CH_2CONH_2)_2)_2](NO_3)_2$, *trans*-izomer s dva *O,N,O'*-tridentatna iminodiacetamidna liganda koji zauzimaju *fac*-položaj oko središnjeg iona bakra(II). Kompleks kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu, a koordinacija bakra(II) je iskrivljeni oktaedar u kojem su dva kisikova atoma u aksijalnom položaju. Pretpostavlja se da i preostala dva kompleksa imaju analognu molekulsku strukturu.

Položaj metilne skupine ne utječe na koordinacijsku sposobnost liganda dok brzina nastajanja kompleksa ovisi o položaju metilne skupine.

Kompleks **2** koji ne sadrži vodu u strukturi je termički najstabilniji. Između kompleksnog kationa i nitratnog aniona dolazi do stvaranja vodikovih veza što vodi do formiranja 2D slojeva, te su kompleksi tom interakcijom dodatno stabilizirani.

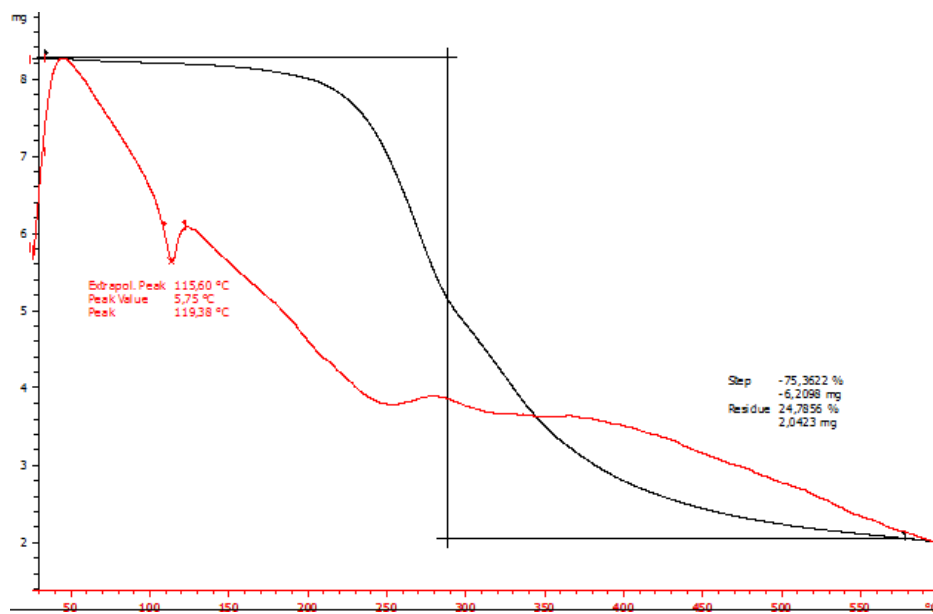
§ 6. LITERATURNI IZVORI

1. L. A. Clapp, C. J. Siddons, D. G. Van Deerver, J. H. Reibenspies, S. B. Jones, R. D. Hancock, *Dalton Trans.* (2006) 2001
2. E. S. Claudio, M. A. Horst, C. E. Forde, C. L. Stern, M. K. Zart, H. A. Godwin, *Inorg. Chem.* **39** (2000) 1391-1397.
3. D. A. Smith, S. Sucheck, A. A. Pinkerton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992) 367-371.
4. D. K. Patel, D. Choquesillo-Lazarte, J. M. Gonzalez-Perez, A. Dominguez-Martin, A. Matilla-Hernandez, A. Castineiras, J. Niclos-Gutierrez, *Polyhedron* **29** (2010) 683-698.
5. N. Smrečki-Lolić, *Doktorska disertacija*, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2014.
6. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija, I i II dio*, 5 izdanje, Školska knjiga, Zagreb (1985).
7. D. Grdenić, *Molekule i kristali*, Školska knjiga, Zagreb, 2005.
8. http://www.mineravita.com/bakar_medicina.php (datum pristupa 29. lipnja 2017.)
9. C. F. Bell, *Principles and Applications of Metal Chelation*, Oxford University Press, Oxford, 1977.
10. D. K. Patel, D. Choquesillo-Lazarte, J. M. Gonzalez-Perez, A. Dominguez-Martin, A. Matilla-Hernandez, A. Castineiras, J. Niclos-Gutierrez, *Polyhedron* **29** (2010) 683-692.
11. M. Sekizaki, *Bull. Chem. Soc.* **47(6)** (1974) 1447-1450.
12. M. Sekizaki, *Bull. Chem. Soc.* **54(12)** (1981) 3861-3862.
13. N. Smrečki, B. M. Kukovec, M. Đaković, Z. Popović, *Polyhedron* **93** (2015) 106-117.
14. S. Cotton, F. Hart, *The Heavy Transition Elements*, J. Wiley & Sons, New York (1975).
15. G. Rowley, A. L. Greenleaf, G. I. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 5542-5548.
16. E. Müller, O. Bayer, H. Meerwein, K. Ziegler, *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Band VIII – Sauerstoffverbindungen III*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1952).
17. D. A. Williams, T. L. Lemke, *Foye's Principles of Medicinal Chemistry*, 5th ed., Philadelphia, 2002.
18. M.J. Sánchez-Moreno, D. Choquesillo-Lazarte, J.M. González-Perez, R. Carballo, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez, *Inorg. Chem. Commun.* **5** (2002) 800-812.

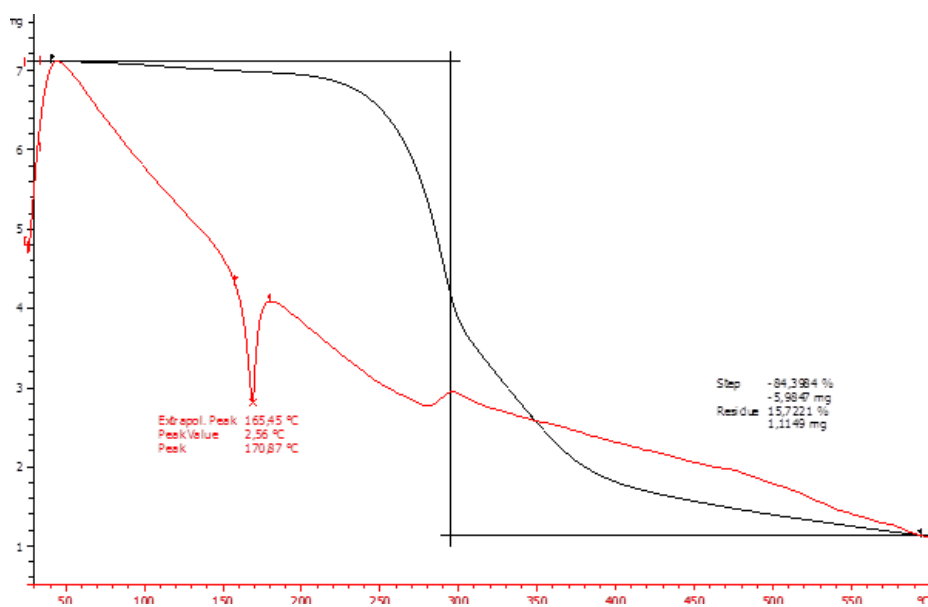
19. M. J. Sánchez-Moreno, D. Choquesillo-Lazarte, J. M. González-Perez, R. Carballo, J. D. Martín-Ramos, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez, *Polyhedron* **22** (2003) 1039-1045.
20. P. X. Rojas-González, A. Castiñeiras, J. M. González-Perez, D. Choquesillo-Lazarte, J. Niclós-Gutiérrez, *Inorg. Chem. Commun.* **41** (2002) 6190-6198.
21. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999., 567-569.
22. H. Günzler, H. U. Gremlich, *Uvod u infracrvenu spektroskopiju*, Školska knjiga, Zagreb, 2006., 15-28.
23. P. Novak, T. Jednačak, *Strukturna analiza spojeva spektroskopskim metodama*, TIVA, Varaždin, 2013, 15-67.
24. A. R. West, Wiley, *Solid State Chemistry and its Applications*, 2nd ed., 2014., West Sussex, UK, 314-321.
25. A. R. West, *Basic Solid State Chemistry*, Dept. of Chem., Uni of Aberdeen, New Delhi, 1991., 120-255.
26. M. J. Duer, *Solid state NMR Spectroscopy: Principles and Applications*, Blackwell Science, Oxford, 2002.
27. C. Giacovazzo, H. L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti, *X-ray Fundamentals of Crystallography*, Oxford, 1998, 141-314.
28. *Perkin Elmer Spectrum* v. 10.4.2.279, PerkinElmer (2014), PerkinElmer Ltd, United Kingdom.
29. 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.
30. J. J. Lie, *Name Reactions: A Collection of Detailed Mechanisms and Synthetic Applications*, Fourth expanded edition, Springer, 2009.

§ 7. DODATAK

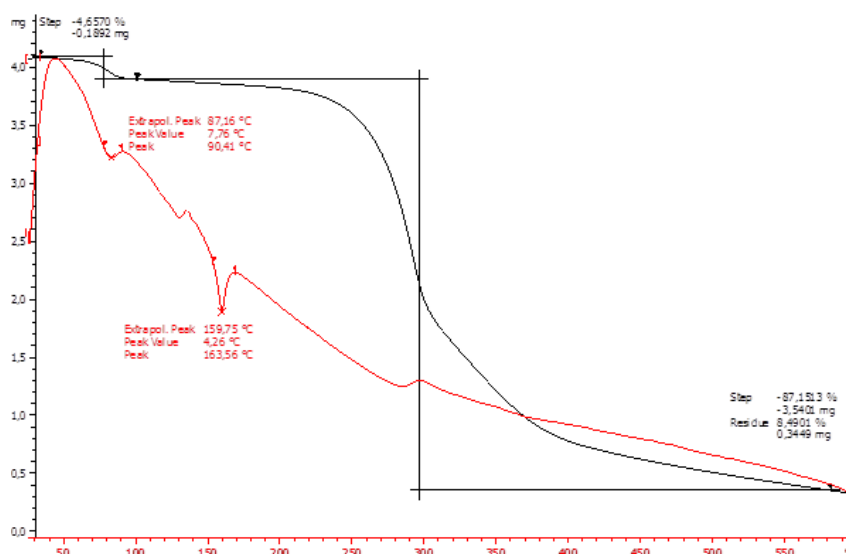
7.1. Termička analiza – TGA/DTA krivulje



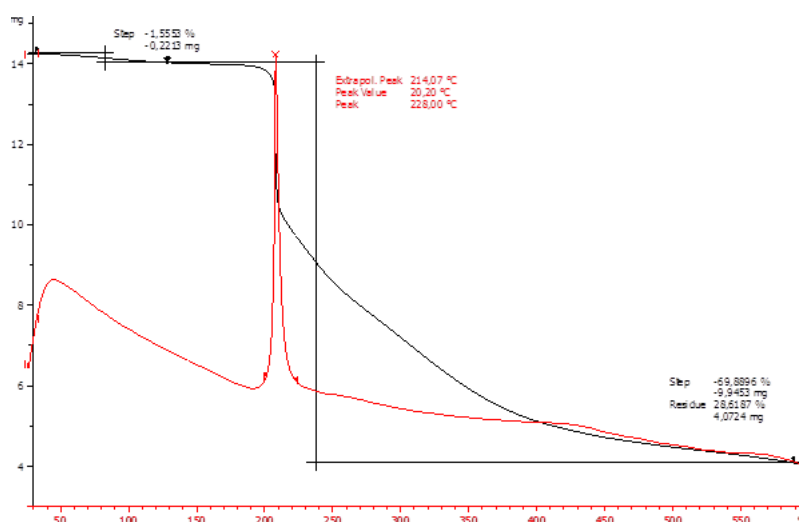
Slika D1. Ligand I



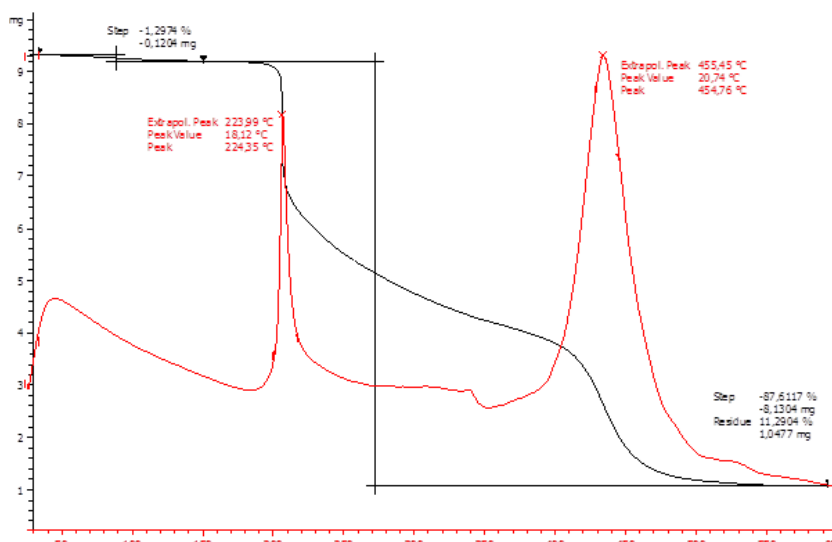
Slika D2. Ligand II



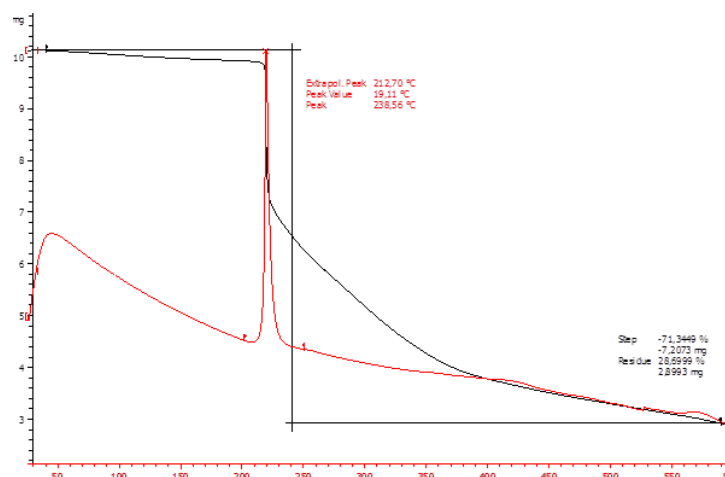
Slika D3. Ligand III



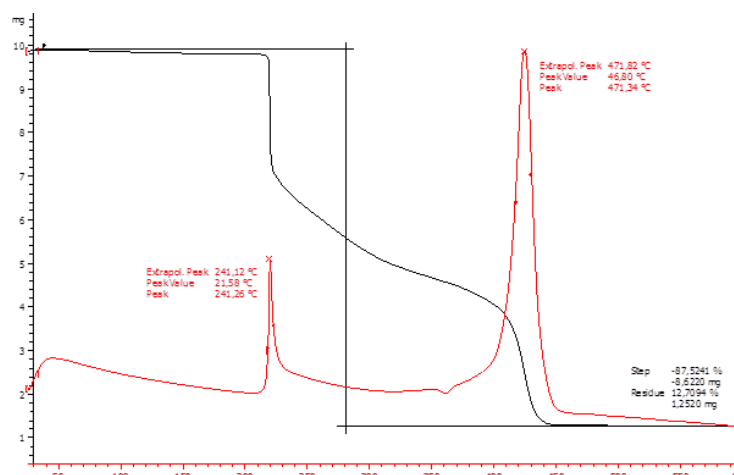
Slika D4. Kompleks 1 u struji dušika



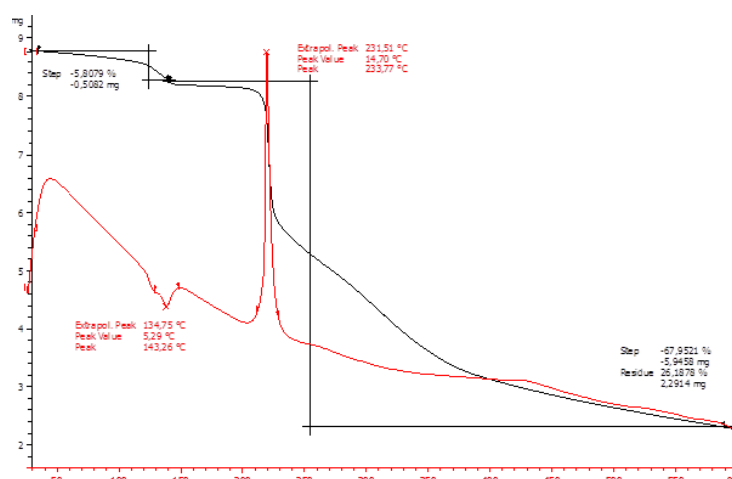
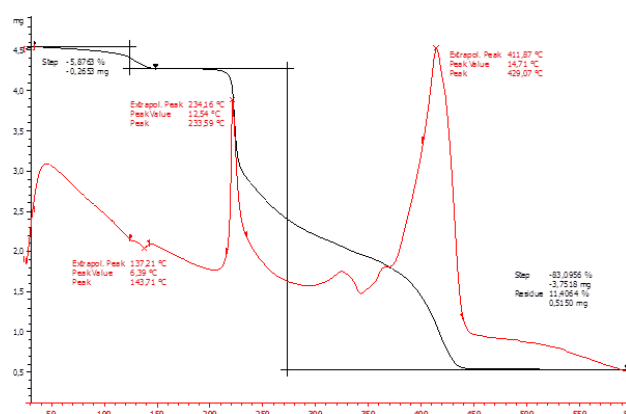
Slika D5. Kompleks 1 u struji kisika



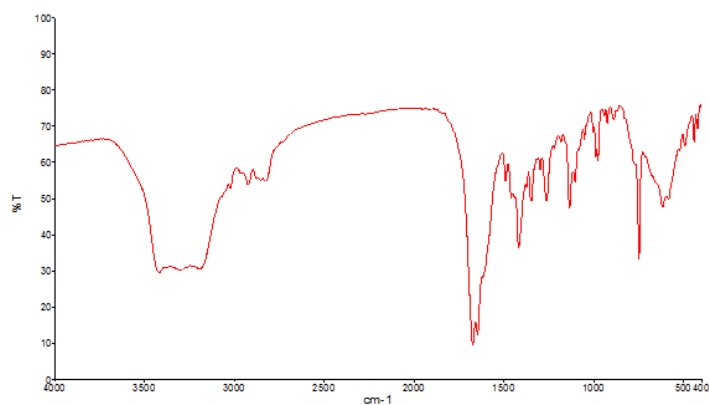
Slika D6. Kompleks 2 u struji dušika

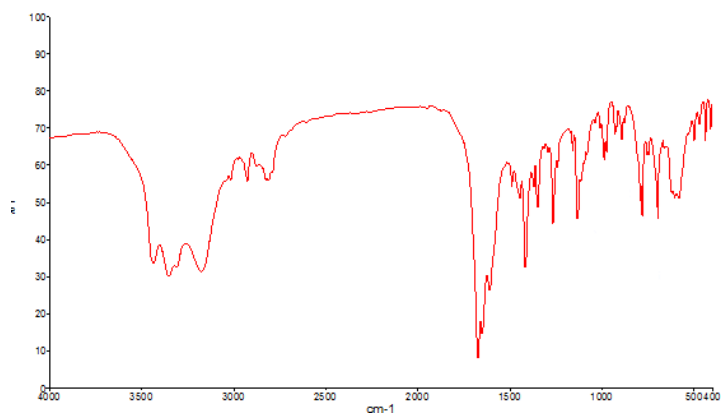
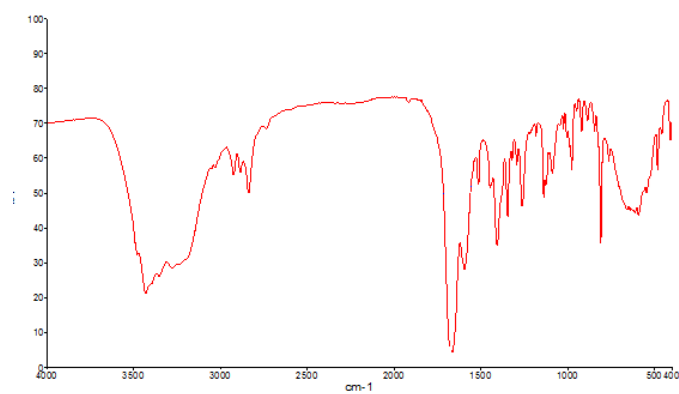
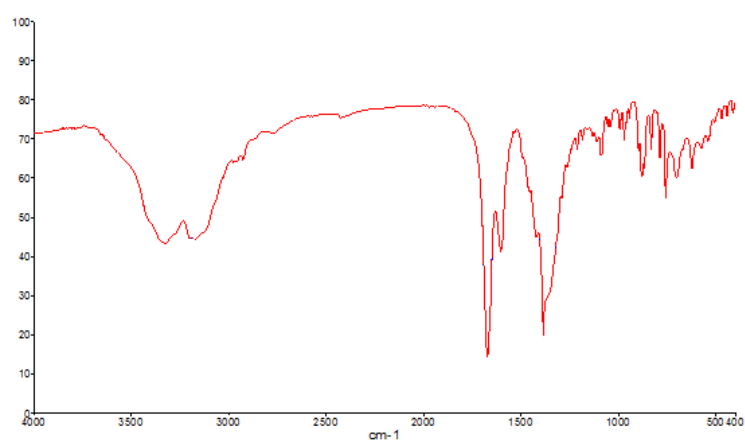


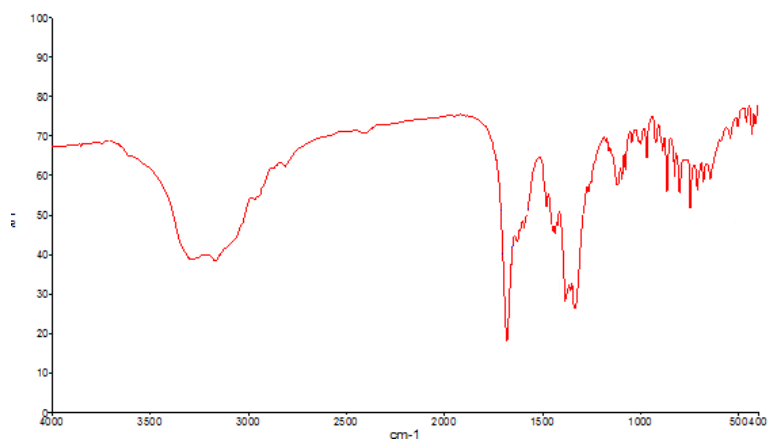
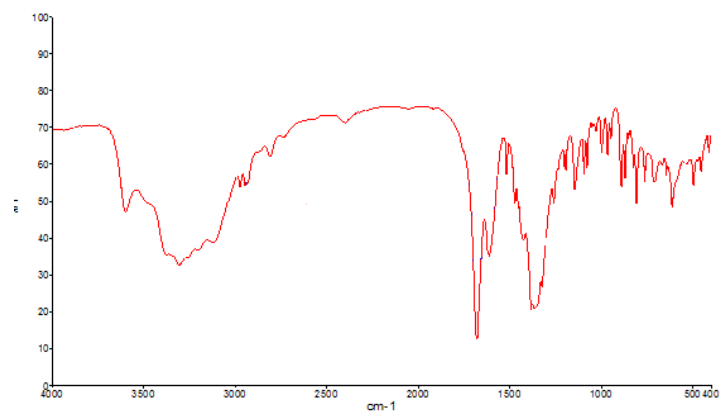
Slika D7. Kompleks 2 u struji kisika

Slika D8. Kompleks **3** u struji dušikaSlika D9. Kompleks **3** u struji kisika

7.2. IR spektri

Slika D10. IR spektar liganda **I**

Slika D11. IR spektar liganda **II**Slika D12. IR spektar liganda **III**Slika D13. IR spektar kompleksa **1**

Slika D14. IR spektar kompleksa **2**Slika D15. IR spektar kompleksa **3**

Maja Merkaš

**ISTRAŽIVANJE UČENIČKIH POGREŠNIH
SHVAĆANJA – OSNOVE METODOLOGIJE I
PRIMJENA U NASTAVI KEMIJE**

Metodički dio diplomskoga rada
Zagreb, 2017.

§ 8. METODIČKI DIO

8.1. Uvod

Cilj metodičkog dijela ovog diplomskog rada je na temelju kemijske edukacijske literature i objavljenih rezultata istraživanja opisati: (a) preduvjete nastajanja kemijski pogrešnih shvaćanja kod učenika tijekom formalnog kemijskog obrazovanja, (b) načiniti pregled kemijskih pojmova koji su teški za poučavanje i razumijevanje i (c) opisati osnove metodologije istraživanja u obrazovanju s ciljem da budući nastavnici prepoznaju, istraže i mijenjaju učeničke alternativne koncepte te da daljnjim poučavanjem ne uzrokuju usvajanje novih pogrešnih shvaćanja.

8.2. Kemija kao nastavni predmet u Republici Hrvatskoj

8.2.1. Propisani programski okvir

Nastavni plan i program za osnovu i srednju školu donosi se na nacionalnoj razini. Nastavnim planom propisan je plan nastavnog rada po predmetima i po razredima, tjedni i godišnji broj sati nastave iz pojedinog predmeta, zatim plan izvannastavnih aktivnosti po razredima, plan realizacije posebnih programa učenja, kao i plan dopunskoga i dodatnoga rada i sata razrednika. Nastavni plan pojedinog predmeta propisuje redoslijed nastavnih sadržaja, ali i njihov opseg i dubinu.¹ S ciljem poboljšanja osnovnoškolskog obrazovanja 2006. godine izrađen je Hrvatski nacionalni obrazovni standard (HNOS). Osnovne smjernice HNOS-a su omogućavanje cjeloživotnog učenja i obrazovanja za sve i podizanje kvalitete odgoja i obrazovanja na svim razinama kako bi se poboljšala kakvoća obrazovanja kao temelja gospodarstva i društva. HNOS su počele primjenjivati sve škole u Republici Hrvatskoj u školskoj godini 2006/2007.² Uvedena promjena u osnovnoškolskom obrazovanju nužno je dovela do promjena u srednjoškolskom obrazovanju. U svrhu unapređivanja odgoja i obrazovanja 2010. godine donesen je Nacionalni okvirni kurikulum (NOK), koji donosi okvir za stjecanje temeljnih i stručnih kompetencija. On je osnova za restrukturiranje nastavnih planova, te predmetnih kurikuluma na razini osnovnoškolskoga i srednjoškolskoga obrazovanja.³ Temeljno obilježje Nacionalnoga okvirnoga kurikuluma je prelazak na kompetencijski sustav i učenička postignuća (ishode

učenja) za razliku od sustava usmjerenoga na sadržaj, te se njime postiže usklađivanje svih razina odgoja i obrazovanja koje prethode visokoškolskoj razini. Nacionalnim okvirnim kurikulumom definirane su temeljne odgojno-obrazovne vrijednosti, ciljevi odgoja i obrazovanja, načela i ciljevi odgojno-obrazovnih područja, vrednovanje učeničkih postignuća i samovrednovanje ostvarivanja nacionalnoga kurikuluma. Također su opisane i međupredmetne teme i njihovi ciljevi.⁴

Godine 2010. u Republici Hrvatskoj uvodi se državna matura kao obavezni završni ispit kojeg polažu svi učenici na kraju srednjoškolskog obrazovanja, a ispite provodi Nacionalni centar za vanjsko vrednovanje obrazovanja (NCVVO). Nacionalni centar za vanjsko vrednovanje obrazovanja nastoji provjeriti i vrednovati obrazovna postignuća, vještine i znanja koje su učenici stekli tijekom osnovnoškolskog i srednjoškolskog obrazovanja, u skladu s nacionalnim standardima.⁵ Državna matura zapravo daje uvid, kako učenicima, tako i nastavnicima u kvalitetu obrazovanja i može poslužiti za unapređenje budućih kurikuluma, te samim time i za unapređenje kvalitete obrazovanja.

U hrvatske škole kemija se, kao nastavni predmet, uvodi u sedmom razredu osnovne škole. Kemija u osnovnoškolskom obrazovanju usmjerena je na kemijska znanja potrebna za svakodnevni život, na zanimljivosti i doprinosu kemije u izgradnji kvalitetnijega života, pa je namijenjena svim učenicima osnovne škole.⁶ Što se kemijskog sadržaja tiče, u sedmom razredu obrađuju se pojmovi opće i anorganske kemije, a u osmom razredu organske kemije. Nastava kemije u osnovnoj školi provodi se kroz 70 sati godišnje. U srednjoškolskom obrazovanju kemija se poučava kroz dva programa, strukovni i gimnazijski. U strukovnom obrazovanju program učenja kemije provodi se kroz dva programa, jednogodišnji (Program A) i dvogodišnji (Program B). Program kemije u strukovnim školama usmjeren je na stjecanje osnovnih znanja iz kemije potrebnih za život i za svladavanje struke koju su učenici odabrali strukovnim školama (Program A) te doprinosi razvijanju prirodnoznanstvene kulture učenika i omogućuje im da steknu osnovna znanja iz kemije potrebna za nastavak obrazovanja (Program B). Što se tiče kemijskog sadržaja, u Programu A i B obrađuju se pojmovi opće i anorganske kemije u prvoj godini obrazovanja. Program B je dvogodišnji, pa se u drugoj godini obrazovanja obrađuju još pojmovi Organske kemije. U oba programa fond sati kemije je jednak i iznosi 70 sati godišnje.⁷ Gimnazijski program se odnosi na učenje kemije kroz sve četiri godine, sa godišnjom satnicom kemije od 70 sati. Razlika je u prirodoslovnim gimnazijama gdje je organizirana i praktikumska nastava. Godišnja satnica u prirodoslovnim gimnazijama je 70 sati

za obradu teorijskih sadržaja i 70 sati praktikumske nastave. Kemijski sadržaji prema gimnazijskim programima su sljedeći: u prvom razredu obrađuju se kemijski pojmovi opće i anorganske kemije, u drugom razredu fizikalne kemije, u trećem razredu anorganske kemije i u četvrtom razredu obrađuju se pojmovi organske kemije. Program kemije u gimnazijskom programu pridonosi stjecanju i razvijanju prirodnoznanstvene kulture učenika i njihovu intelektualnom razvoju.⁸

8.2.2. Cilj i zadaci nastave kemije

Jedna od najvažnijih zadataka nastave kemije, ali i fizike i biologije, jest razviti interes učenika prema prirodnim znanostima te pokazati da su znanja iz područja prirodnih znanosti dio opće kulture. Učenici trebaju lakše razumjeti svijet oko sebe i shvatiti da se suvremena civilizacija temelji na primjeni znanja iz prirodnih znanosti.

Da bi se lakše razumjeli zadaci i cilj nastave kemije važno je naglasiti da je 80 % vrijednosti svjetske proizvodnje čine proizvodi kemijske industrije, što znači da čovjek u cijelome svome životu ovisi o proizvodima kemijske industrije. Kako je civilizacija napredovala, čovjeku su bili sve potrebnije tvari koje nisu dostupne u prirodi, te je pronašao načine kako ih proizvesti. Napretkom kemijske industrije došlo je do sve veće potrebe širenja što uzrokuje nastanak otpada koji ugrožava samog čovjeka. No za otpad i zagađenje okoliša nije kriva niti kemija kao znanost, niti kemičari, već sam čovjek koji što brže želi doći do što većeg profita, a ne razmišlja da to sve ima posljedice na okoliš, a na kraju i na samog čovjeka. Polazeći od tih činjenica, sigurno je da je primarni zadatak učenja kemije razvijanje svijesti pojedinca o potrebi očuvanja prirodnih uvjeta za vlastiti život, bez da se odriče od prednosti koje donosi civilizacija, a to podrazumijeva i stjecanje odgovarajućih znanja i navika. Prema tome, učenje kemije ne može, ali i ne smije biti učenje činjenica o tvarima, već je cilj učenja kemije steći znanja o temeljnim kemijskim teorijama i modelima kako bi se temeljem toga mogli opisati i razumjeti svojstva i promjene tvari.

Zadaci nastave kemije su:⁹

- razvijanje vještine eksperimentiranja,
- razvijanje sposobnosti opažanja promjena tijekom eksperimenta,
- razvijanje sposobnosti usmenog i pismenog izražavanja o opaženim promjenama,
- razvijanje sposobnosti zaključivanja o rezultatima eksperimenta i
- razvijanje sposobnosti predviđanja kemijskih promjena u danim okolnostima.

Vještine i sposobnosti koje su nabrojane održavaju svrhu školovanja. Univerzalne su, primjenjive na svakoj razini obrazovanja, u svakoj vrsti škole i u svakoj struci, a kemija je, kao nastavni predmet, idealna podloga za razvijanje navedenih vještina i sposobnosti.

8.2.3. *Obrazovne strategije, metode, postupci i sociološki oblici rada u nastavi kemije*

Didaktika predstavlja sustav ideja, uputa i naputaka o vještini poučavanja, a u središte odgojno-obrazovnog procesa stavlja se učenik. Ciljevi učenja su, osim na znanje, sve više usmjereni na osposobljavanje učenika tako da ovladaju procesima učenja. Informacije i znanje nije dovoljno samo prenositi i pohranjivati, već učenike treba osposobiti za misaone aktivnosti, poput rasuđivanja i zaključivanja, za samostalno učenje. Taj cilj se u nastavnom radu postiže primjenom različitih nastavnih strategija. Nastavna strategija obuhvaća pedagoški osmišljenu kombinaciju metoda i postupaka kojima se potiče učenikova aktivnost te mu se omogućuje upravljanje vlastitim procesom učenja radi ostvarivanja ciljeva odgoja i obrazovanja. Strategije rada su poučavanje, učenje otkrivanjem, doživljavanje, izražavanje, vježbanje te stvaranje.¹⁰ U prirodnoznanstvenom području prevladavaju strategije *učenja otkrivanjem* i *strategija učenja poučavanjem*. Učenje otkrivanjem temelji se na vlastitom iskustvu, no poučavanje je potrebno, jer dijete ne može doći do svih spoznaja samostalno.

Nastavna metoda je način na kojeg se sudionika odgojno-obrazovnog procesa aktivira i odgovara na pitanje kako ostvariti zadane ciljeve nastave. Razlikujemo sljedeće metode:

- metoda razgovora,
- metoda usmenog izlaganja,
- metoda čitanja i rada na tekstu,
- metoda demonstracije,
- metoda praktičnih radova,
- metoda crtanja i metoda pisanja i
- metoda izrade i interpretiranja umnih mapa.³

U nastavi se javljaju različiti oblici rada pri čemu učenik i nastavnik imaju određenu ulogu. U nastavi kemije uobičajeni su sljedeći sociološki oblici rada:

- frontalni rad
- grupni rad
- rad u paru i
- individualizirani rad.

Kod frontalnog oblika rada nastavnik prezentira sadržaje, a učenici samo prikupljaju informacije, učenici imaju pasivnu poziciju, nema individualizacije niti učinkovite primjene različitih izvora i nastavnih sredstava. Takav oblik rada najčešće se ostvaruje nastavnim metodom usmenog izlaganja, a pogodan je pri izvođenju demonstracijskog pokusa. U grupnom obliku rada učenici imaju veću samostalnost i ostvaruju suradnju s drugim učenicima. Rad u paru moguć je u školama koje su opremljene laboratorijima, učenici se međusobno kontroliraju i potiču na rad i suradničko učenje, te imaju obostranu odgovornost za učenje. Individualizirani oblik rada podrazumijeva da se učeniku da jasna uputa kako će provesti pokus, te da mu je jasna svrha vježbe koju izvodi. Najčešće se provodi u strukovnim školama i prirodoslovnim gimnazijama.¹¹

8.3. Osnove metodologije istraživanja u obrazovanju

Metodologija istraživanja je dio teorije odgoja i obrazovanja koji je predmetom znanosti. Pod znanstvenom metodologijom se podrazumijeva razmatranje odnosno poučavanje metoda koje se primjenjuju u znanosti, tj. svih postupaka koji se primjenjuju u znanstvenom radu.

U praksi odgojno-obrazovnog rada nastavnici nerijetko istražuju pojave koje susreću. Ponekad su to usputna „istraživanja“, s ciljem da se na primjer otkrije zašto polovica učenika nije određenog dana došla na nastavu. No iako su usputna, moraju biti temeljita, jer u suprotnom bi došlo do pogrešnih zaključaka, a samo odgojno djelovanje će biti promašeno. Osim usputnih, nastavnici provode i sustavna istraživanja. U tome im ponekad pomažu stručni suradnici. Sustavnim istraživanjima se npr. istražuje utjecaj različitih nastavnih postupaka na uspjeh u savladavanju gradiva.¹² Tijek samog istraživanja kreće se po etapama u kojima se moraju odrediti glavne faze sustavnog istraživanja.

Glavne faze sustavnog istraživanja su sljedeće:

- uočavanje i definiranje problema
- određivanje plana i metode istraživanja
- prikupljanje podataka i postavljanje hipoteze
- analiziranje podataka i modificiranje ili potvrđivanje hipoteze
- primjena rezultata.

Pod metodom istraživanja podrazumijeva se opći način organizacije istraživanja nekog problema. Kada se pojava promatra u prirodnom javljanju koristi se metoda opažanja u

prirodnim uvjetima (metoda neeksperimentalnog istraživanja), a kada istraživač pojavu mijenja i strogo kontrolira uvjete pod kojima se javlja koristi se metoda eksperimentalnog istraživanja. Neeksperimentalna metoda istraživanja primjenjuje se planski, te se njome obično ispituju različiti odnosi, intenziteti ili količine nekih pojava. Metodom eksperimentalnog istraživanja najčešće se ispituje uzročna povezanost među pojavama.

Postoje različite tehnike prikupljanja podataka, kao što su rad na dokumentaciji, sustavno promatranje, intervjuiranje, anketiranje, testiranje i procjenjivanje i prosuđivanje. Glavne značajke koje mora imati instrument za prikupljanje podataka su valjanost, standardiziranost, pouzdanost, objektivnost, diskriminativna vrijednost pojedinih zadataka i praktičnost i ekonomičnost.¹³ Valjanost znači da se mjeri točno ono što je zadano, pouzdanost predstavlja mjeru u kojoj je moguće osloniti se na rezultate koji su njime dobiveni. Objektivnost predstavlja veličinu koja se može točno, kvantitativno odrediti, i to na temelju slaganja raznih ocjenjivača, promatrača ili sl. Osjetljivost predstavlja mogućnost instrumenta da se njime mogu razlikovati i male razlike između ispitanika. Primjerenim se smatra onaj instrument koji odgovara osobinama predviđenih ispitanika. Standardiziran je onaj instrument kod kojeg postoje određena opća, empirijskim ispitivanjem određena polazišta odnosno kriteriji za uspoređivanje uspjeha koji ispitanici na njemu postižu. Diskriminativnom vrijednosti zadataka određuje se značajka svakog pojedinog zadatka, pri čemu se polazi od pretpostavke da će, uz zadovoljavajuću valjanost čitavog instrumenta, svaki pojedini element biti to valjaniji što se uspjeh ispitanika u njemu više slaže s uspjehom tog ispitanika u čitavom instrumentu. Praktičnost i ekonomičnost se odnose na šire okolnosti njihove primjene, npr. praktičniji će biti onaj instrument koji se može primijeniti, zajedno s uputama, u tijeku jednog nastavnog sata, a ekonomičniji su oni instrumenti (anketni listovi, testovi i sl.) koji se mogu ponovno upotrebljavati.

Što se tehnike obrađivanja podataka tiče, cilj je da pojava bude što točnije opisana, te da je moguće izvući zaključak. Tipovi analize podataka mogu biti kvalitativna analiza kojoj je cilj odrediti kvalitativna svojstva predmeta i pojave, odnosno što su i kakvi su predmeti promatranja. Zatim kvantitativna analiza koja se provodi uz mjerenje pojava i odgovara na pitanje koliko, tj. kako je pojava velika i sl. i kauzalna analiza koja se provodi mijenjanjem prilika u kojima se neka pojava događa i otkriva zašto se događa i što uzrokuje tu pojavu. U nastavi kemije najvažnija je *kvalitativna analiza*.

8.4. Piagetova teorija kognitivnog razvoja

Kognitivni razvoj se odvija kroz nekoliko različitih stadija koji predstavljaju poseban i kvalitativno drugačiji način rješavanja istog problema na različitom uzrastu. Prijelaz iz stadija u stadij se događa kada dijete dosegne određeni stupanj zrelosti i izložen je relevantnim iskustvima. Prema Piagetu, djeca ne mogu doći maksimalno mogući stupanj kognitivnog razvoja bez izlaganja poticajnim iskustvima. Uočio je tijekom svojih istraživanja da djeca određene dobi čine kvalitativno različite pogreške od djece drugih dobnih skupina te da su aktivna u odnosu prema svojoj okolini. Kognitivni razvoj je usmjeren prema razumijevanju i osmišljavanju vanjskoga svijeta pa djeca imaju količinski manje znanja od odraslih, ali i postoje razlike u strukturiranosti znanja na različitim dobnim skupinama.

Prema Piagetu postoje četiri faze kognitivnog razvoja koje su dane u Tablici M1.

Tablica M1. Faze kognitivnog razvoja prema Piagetu

Faza	Dob djeteta	Karakteristike
senzomotorička	0.-2.	- spoznavanje okoline na osnovu motornih radnji - važne aktivnosti su refleksi, jednostavne navike, igre kao imitacija, početak vlastitih i novih igara
faza predoperacija misli	3.-6.	- usvajanje hoda, savladavanje govora, verbaliziranje vlastitih misli i aktivnosti, korištenje jezika i animizam - egocentrično mišljenje – dijete gleda svijet isključivo iz vlastite perspektive, centrirano i konkretno - nemogućnost povezivanja uzajamno ovisne predodžbe
faza konkretnih operacija	7.-11.	- logičko razmišljanje, mogućnost konzervacije na poznatim i konkretnim sadržajima, sposobnost serijacije (nizanja predmeta prema nekom svojstvu), sposobnost zaključivanja o uzajamno ovisnim predodžbama, sposobnost klasifikacije
faza formalnih operacija	12.-16.	- hipotetsko deduktivno zaključivanje i sustavno rješavanje problema, razvoj apstraktnog mišljenja

Što se nastave kemije tiče, već je napisano ranije da se kemija uvodi u 7. razredu osnovne škole, kada učenici imaju navršених 13 godina, što odgovara fazi formalnih operacija u kojoj se razvija apstraktno mišljenje koje je veoma bitno za praćenje nastavnih sadržaja kemije.

Piaget je u obrazovanje uveo poučavanje usmjereno na učenika pri čemu je učitelj moderator i kreator uvjeta za stjecanje znanja, a učenik ima aktivnu ulogu kreatora vlastitih spoznaja i znanja. Ako je poučavanje daleko od djetetove spoznaje ono neće imati pozitivan ishod. Isto tako obrazovni sadržaj mora biti prilagođen djetetu tako da bude neznatno iznad njegove trenutne razine, jer u protivnom obrazovni kontekst neće biti djetetu zanimljiv, biti će

mu ili prejednostavan ili pretežak. Prema Piagetu prednost u nastavnom radu treba dati aktivnim obrazovnim metodama u kojima učenici aktivno sudjeluju kako bi konstruirali vlastito znanje. Isto tako je smatrao da je grupni rad i suradničko učenje važno jer daje mogućnost djeci za razmatranje perspektive drugih.¹⁴

Razumijevanje mnogih koncepata u kemiji ne može se odvijati bez razvijenog apstraktnog mišljenja, pa zabrinjava činjenica da edukacijska istraživanja pokazuju da polovica studenata prve godine kemije ne mogu koristiti apstraktno mišljenje, jer nisu dosegli fazu formalnih operacija, koja je prema Piagetu posljednja faza kognitivnog razvoja.¹⁵

8.5. Kemija, težak nastavni predmet – uzroci i posljedice

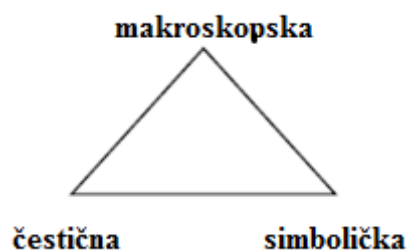
8.5.1. Istraživanje procesa učenja kemije i razloga zašto učenici ne uče kemiju

Pregledom literature izdvojena su istraživanja koja se temelje na istraživanju samog procesa učenja kemije¹⁶, ali i na istraživanju razloga zašto učenici ne uče kemiju.¹⁷ Što se tiče procesa učenja kemije važno je ispitati predznanje učenika, tako da se mogu prilagoditi metode poučavanja kako bi ono bilo uspješno. Važno je i osvijestiti nastavnike da učenici imaju neka pogrešna shvaćanja u poimanju kemijskih sadržaja, te kako da ih na najbolji mogući način promijene. Važno je da učenici sami povezuju iste pojmove iz različitih predmeta kako bi to znanje bilo koherentno, te da se učenici osvijeste da pojmove ne stavljaju u mentalne „ladice“. Primjerice, ako uče pojam gustoća u fizici, koji se kasnije spominje i u kemiji, učenici ga često poistovjećuju isključivo s pojmom kojim se bavi fizika, jer su ga spremili u mentalnu „ladicu“ fizika, dakle treba učenike osvijestiti da povezuju te pojmove kako bi se stvorila kompleksnija struktura znanja. Studije su pokazale da se kognitivne sposobnosti u učenju kemije temelje na Piagetovoj teoriji, no gradivo često ne prati kognitivni razvoj učenika pa je potrebno upotrijebiti optimalne metode poučavanja kako bi učenici mogli lakše savladavati propisane sadržaje. Osim toga pokazalo se kako je učenje kemije najbolje kada učenici sami dolaze do zaključaka i kada sami mogu sudjelovati u procesu poučavanja (eksperimenti, grupni radovi). Zaključeno je da su istraživanja od velike važnosti za teorijski dio učenja kemije, kao i pristup pojedinog nastavnika u poučavanju. Znajući rezultate istraživanja nastavnici mogu bolje organizirati sam tijek nastave te prilagođavati metode poučavanja pojedinog sadržaja. No istraživanja su važna i za promjene u reformi školstva.¹⁶

Osim navedenog uočeno je da većina učenika uspješno savladava matematičke probleme u nastavi kemije bez razumijevanja kemijskog koncepta iza tog problema. Učenici jednostavno memoriraju i ponavljaju naučene vještine računanja bez da mogu vizualizirati i pojmiti pojedini koncept.¹⁸

Kad se govori o tome zašto učenici ne uče kemiju vidljiva su dva glavna problema. Učestali navod rezultata edukacijskih istraživanja u različitim obrazovnim sustavima je da je kemija kompleksna i teška za učenje i razumijevanje, pa mnogi učenici kreću s tim predrasudama iako se još nisu ni susreli s nastavom kemije. Posljedica toga je da im je kemija zaista teška za učenje, jer su već unaprijed odlučili da je kemija teška i jednostavno ne uče niti se trude razumjeti gradivo. Drugi razlog je da učenici imaju pogrešna shvaćanja temeljnih kemijskih koncepata u samom početku učenja kemije, te ne mogu u potpunosti razumjeti složenije koncepte koji počivaju na tim temeljima.¹⁷

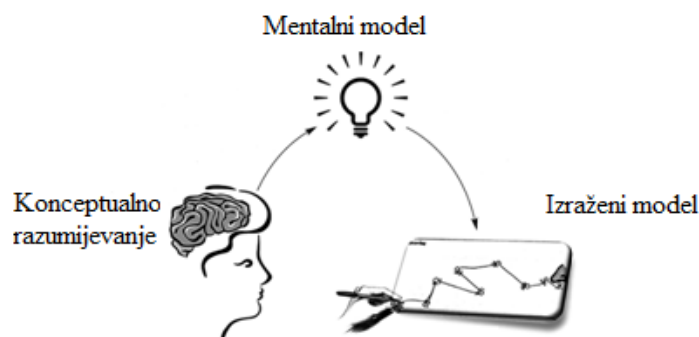
Usvajanje kemijskih sadržaja odvija se na tri razine: makroskopskoj, čestičnoj i simboličkoj. (Slika M1.)



Slika M1 . Razine poučavanja kemije.¹⁹

Na makroskopskom nivou poimanja tvari većina učenika uspješno usvaja i razlikuje temeljne kemijske pojmove učenjem kroz pokuse i njihovom analizom. Na čestičnoj razini pomoću čestičnog modela vizualiziraju se apstraktni pojmovi (atomi, molekule, ioni i njihova međudjelovanja). Simbolička razina obuhvaća uporabu simbola kemijskih elemenata, jednadžbi kemijskih reakcija, grafičkih prikaza, modela, kompjuterskih animacija, matematičkih formalizama, itd. Da bi se povezala makroskopska razina sa čestičnom važna je uporaba modela, koji omogućuje predviđanje i pridonosi uspostavljanju veza između poučavanja i razumijevanja kemijskog sadržaja. Modeli u kemijskom obrazovanju predstavljaju vezu između teorije koja se poučava i učeničkog razumijevanja kemijskih procesa i koncepata. Istraživanja su pokazala da učenici imaju poteškoće u interpretaciji čestičnih i simboličkih prikaza, no pokazuju razumijevanje vizualnog prikaza na makroskopskom nivou.²⁰

Osim toga, istraživanja već duže vrijeme nastoje objasniti proces kojim učenici napreduju u razumijevanju temeljnih kemijskih koncepata koji su nužni za daljnje učenje. Nastoji se utvrditi kako se razvija konceptualno razumijevanje učenika. Konceptualno razumijevanje najbolje je procijeniti pitanjima općeg tipa koja zahtijevaju od učenika da na temelju postojećeg razumijevanja spontano stvore mentalni modeli korištenje tog modela kako bi objasnili problem. Takvi testovi mogu pomoći nastavnicima u planiranju nastavnih aktivnosti s ciljem unapređenja učeničkog razumijevanja. Također, takvi testovi služe kao povratna informacija nastavnicima o tome jesu li nastavne aktivnosti bile uspješne, ukoliko se provode na početku i krajem školovanja.²¹ Mentalni modeli su u edukacijskoj znanosti okarakterizirani analizom izraženih modela. (Slika M2.)



Slika M2. Prikaz odnosa između konceptualnog razumijevanja, mentalnog i izraženog modela.²¹

Mentalni modeli su osobni kognitivni prikazi, a izraženi modeli su javni i nastaju na temelju mentalnih modela koje učenici posjeduju te ukazuju na konceptualno razumijevanje učenika.

8.5.2. Pogrešna shvaćanja u učenju kemije

Napravljena su brojna istraživanja o pogrešnim shvaćanjima koje učenici imaju u sadržajima nastave kemije. Uglavnom se radi o temeljnim kemijskim konceptima koji se tijekom školovanja nadograđuju, pa je problem samim time još i veći. Učenici čak i prije početka formalnog kemijskog obrazovanja već imaju formirane pojmove, odnosno posjeduju predkoncepte, koje onda tijekom formalnog kemijskog obrazovanja krivo nauče ili nadgrade i tako stvaraju alternativne koncepte. Dakle, predkoncepti nisu slučajna objašnjenja već rezultat prethodnog formalnog ili neformalnog učenja koje mogu, ali i ne moraju biti u skladu s znanstvenim spoznajama. Ovakvi modeli razumijevanja razumljivi su učeniku koji pokušava dati smisao svijetu s ograničenim znanjem. S druge strane alternativni koncepti (miskoncepti)

obuhvaćaju sve učeničke koncepte koji nisu u skladu sa znanstvenim spoznajama, a nastaju nakon učenja ili se ni tijekom učenja nisu promijenili.

Najučestaliji pogrešni koncepti koje učenici stvaraju uslijed pogrešnih predkonceptata i/ili formalnog poučavanja dani su u Tablici M2.

Tablica M2. Alternativni koncepti učenika u nastavi kemije²²

Nastavne teme	Alternativni koncepti	Primjeri najčešćih pogrešnih shvaćanja	Prijedlozi za uklanjanje alternativnih konceptata
Tvari – čestična priroda tvari	Tvar je postojana (stalna).	Prostor između čestica plina ne postoji ili je popunjen.	<ul style="list-style-type: none"> • Iskrenost – reći da nevidljivost čestica golim okom naš um „vidi“ kao stalne. • Učiniti čestice vizualnima – dati ideju o tome koliko su čestice male tako da im se pomoću mikroskopa pokažu predmeti koje inače ne bi mogli vidjeti. • Ideju o česticama ukomponirati u druge teme – bolje povezivanje. • Ispitati pretpostavke učenika prije pokusa, a zatim pokusom potvrditi ili pobiti pretpostavke.
	Prostor između čestica je popunjen.	Prostor među česticama je popunjen prašinom ili česticama nekog drugog plina.	
	Veze ili sile među česticama objašnjavaju kako se čestice miču.	Među česticama plina postoji privlačna sila zbog koje se čestice plina nakupljaju u nekom prostoru, a odbojne sile kada se plin širi.	
	Čestice mogu mijenjati svoj „izgled“.	Čestice mogu eksplodirati, izgorjeti, proširiti se, skupiti...	
Fazne promjene	Promjene stanja su zasebni događaji.	Taljenje i očvršćivanje ne uključuju istu tvar.	<ul style="list-style-type: none"> • Izvesti pokus u kojem će učenici vidjeti proces zagrijavanja i hlađenja da bi shvatili da se ništa ne dodaje niti „oduzima“ tvarima. • Učenici moraju učiti o faznim promjenama na više primjera, ne samo na primjeru vode. Mogli bi učiti i na primjeru tvari koje svakodnevno rabe, primjerice maslac ili čokolada kako bi shvatili da ledište nije samo pri jako niskim, a vrelište pri jako visokim temperaturama. • Upotrijebiti model strukturne građe leda prilikom diskusije o faznim promjenama pokazujući vodikove veze između molekula kako bi se ilustriralo da te veze pucaju prilikom faznih promjena, a ne one unutar molekule vode.
	Saznanja o jednoj tvari ne mogu se primijeniti na drugu tvar.	Led se tali i nastaje tekuća voda, koja može ispariti i pretvori se u vodenu paru. Druge tvari ne ponašaju se kao voda.	
	Ideje o kondenzaciji	Molekule vode pucaju pri vrelištu i reagiraju s vlagom u zraku i ponovo tvore kapljice vode.	
	Ideje o taljenju i očvršćivanju	Čestice leda se mogu smanjiti, proširiti ili otopiti kako bi nastala voda. Otapanje i taljenje je isti pojam, a taljenje i očvršćivanje suprotan. Ledište je moguće samo pri jako niskim temperaturama, a talište pri jako visokim temperaturama.	
Kemijske reakcije	Fazne promjene i otapanje su kemijske promjene.	Kemijska promjena je smanjenje mase, promjena volumena i boje tijekom zagrijavanja. Otapanje	<ul style="list-style-type: none"> • Učenici neka sami izvedu pokus otapanja šećera u vodi i kristalizacije šećera.

		šećera je kemijska promjena.	<ul style="list-style-type: none"> • Poslužiti se slikama i dijagramima kao pomoć pri vizualizaciji razlike između pojmova elementarna tvar (atom i molekula)/kemijski spoj/smjesa tvari. • Učenici sami neka izvedu pokus u kojem će se temperatura sustava povisiti, a zatim neka izvedu pokus u kojem će se temperatura sustava smanjiti. U oba pokusa neka izmjere promjenu temperature.
	Više pojmova ima isto značenje.	Tvar je isto što i element ili atom.	
	Kemijska reakcija nastaje kada se povisi temperatura.	Sve kemijske reakcije proizvode toplinu.	
Zatvoreni sustav	Zamjena pojmova masa i gustoća.	Kada se pomiješaju voda i šećer, masa otopine je puno manja od mase šećera i mase vode zajedno, jer je šećer koji je inače čvrsta tvar i ima veću masu, sad postao tekućina i ima manju masu.	<ul style="list-style-type: none"> • Učenici samostalno izvede pokuse – priređivanje vodene otopine npr. šećera, a zatim i razrjeđivanje kiseline prilikom čega mjere volumen i računaju masu. • Izvođenje pokusa u kojem se oslobađa plin koji se hvata kako bi se pokazalo da je masa produkata i reaktanata stalna.
		Plinovi su karakteristični za kemijsku reakciju.	
Otvoreni sustav	Kisik iz zraka nema ulogu u reakcijama.	Masa produkata je manja.	<ul style="list-style-type: none"> • Upotreba molekularnog modela kod gorenja npr. alkana.
Kiseline, baze i neutralizacija	Kiseline gore i nagrizajuće su.	Kiseline su opasne, nagrizaju kožu i materijale. Na crtićima se može često vidjeti kako kiselina „radi rupe“ u klupama, na podu....	<ul style="list-style-type: none"> • Pokazati razliku između slabe i jake kiseline i slabe i jake baze razrjeđivanjem istih pri čemu se mjeri pH–vrijednost otopine. • Pokazati djelovanje kiselina i baza različitih jakosti na više tvari. • Pomoću titracije jake kiseline jakom bazom, mjereći istovremeno pH–vrijednost otopine i temperaturu pokazati reakciju neutralizacije. • Uz pomoć kompjutorske vizualizacije prikazati rezultate titracije i pokazati nastajanje molekula vode u reakciji neutralizacije i iona soli koji ostaju u otopini.
	Neutralizacija je micanje kiseline.	Neutralizacijom se gube svojstva kiselina, ona više ne nagrizi i može se potpuno razgraditi. Lužina smanjuje djelovanje kiseline.	
	Vodikov ion postoji u kiselinama, ali kiseline ostaju molekule u otopini.	Vodikov ion iz kiseline zamjeni mjesta u otopini sa ionom iz lužine.	
Kemijska veza	Sve molekule se ponašaju slično.	Ionske molekule i kovalentne molekule slično reagiraju.	<ul style="list-style-type: none"> • Kod stvaranja kemijske veze uvijek naglašavati o pozitivnim i negativnim nabojima. • Biti konzistentan u upotrebljavanju terminologije. • Izbjegavati terminologiju koja će učenicima dati pogrešnu ideju o atomima koji „žele“
	Vrste veza	Veze među molekulama mogu biti ili ionske ili kovalentne.	
	Jačina veza	Kovalentne veze su slabije od ionskih.	

			formirati vezu, ili „trebaju“ određeni broj veza ili „pronalaze partnera“.
Termodinamika	Stvaranjem kemijske veze oslobađa se energija.	Za razaranje veze potrebna je energija, a kada se veza razori energija koja se oslobađa je veća od energije utrošene za razaranje veze.	<ul style="list-style-type: none"> • Korištenje dijagrama prilikom poučavanja promjene energije. • Upotreba molekulskog modela kojim se pospješuje razumijevanje o kemijskim vezama.
	Energija nije očuvana u kemijskim reakcijama.	Kada neka tvar gori, gori tako dugo dok joj ne nestane energije.	

Istraživanja su pokazala da učenici stvaraju brojne pogrešne koncepte o čestičnoj prirodi tvari, molekulama i atomima, o sili među molekulama, faznim promjenama, plinovima, jednadžbama kemijskih reakcija, kemijskim promjenama, o kemijskoj ravnoteži, elektrokemiji, redoks sustavima, termodinamici i kiselinama i bazama. Također uočeno je da učenici nemaju značajnijih problema kada se radi o osnovnim matematičkim vještinama pri rješavanju stehiometrijskih zadataka, već kada je potrebno interpretirati i pojasniti značenje rezultata.²² U ovom diplomskom radu detaljnije su istražena alternativna shvaćanja opažena kod usvajanja i razumijevanja koncepta kemijske ravnoteže. (vidjeti Poglavlje 8.7.)

8.5.3. Nastavnik kao izvor pogrešnih kemijskih ideja

Već je ranije rečeno da je suvremena nastava usmjerena na učenika, dakle nastavnik nije više predavač, nego je organizator, mentor, instruktor i suradnik. Učenici tako razvijaju kritičko mišljenje, preispituju i rješavaju probleme, međusobno razmjenjuju informacije, a nastavnik usmjerava učenike ka cilju. No, što se događa kada sam nastavnik ima pogrešna shvaćanja pojedinih kemijskih pojmova?

Brojna istraživanja pokazala su da nastavnici, kao i njihovi učenici, imaju pogrešna shvaćanja temeljnih kemijskih koncepata. Istraživanja su pokazala da nastavnici koji imaju veće radno iskustvo imaju manji broj pogrešnih shvaćanja temeljnih kemijskih koncepata od nastavnika s manjim radnim iskustvom.²³ Osim toga pokazalo se da se, pogrešni koncepti u nastavničkoj populaciji ne smanjuju, odnosno brojni nastavnici i dalje poučavaju gradivo kao da uopće nemaju nikakvih saznanja o zaključcima brojnih istraživanja. Navedeno dovodi do zaključka da brojni nastavnici ne prate rezultate edukacijskih istraživanja, niti ih sami provode. Neki od razloga su: nastavnici nemaju vremena baviti se pretraživanjem dodatne literature, istraživanja ne smatraju korisnima, rezultati istraživanja su im teško dostupni, smatraju da bi im oni trebali biti predstavljeni tako da ih mogu odmah primijeniti u nastavi kemije.²⁴ Još jedan

od razloga je i to što često i autori udžbenika ne rabeći dovoljno precizno stručnu terminologiju, mogu doprinijeti izgradnji pogrešnih shvaćanja kod učenika i dijela nastavnika koji koriste udžbeničke sadržaje bez kritičkog promišljanja. Istraživanja su pokazala također da iako nastavnici shvaćaju temeljne koncepte, u želji da ih približe što bolje učenicima služe se izrazima iz svakodnevnog života i znanstveno neutemeljenim pojednostavljivanjem sadržaja, što često dovodi do nastanka pogrešnih shvaćanja kod učenika.²³ Pokazalo se da nastavnici koji se u svojem poučavanju služe tehnologijom i pokusima uspješno smanjuju pogrešna shvaćanja kod učenika.²⁵

Osim gore nabrojanih razloga, istraživanja su pokazala da brojni nastavnici također adekvatno ne ispituju znanje i razumijevanje, niti mišljenje učenika o prirodnim pojavama.²⁶ Uglavnom se ispituje činjenično znanje. Što se tiče ispitivanja razumijevanja, odgovori se vrednuju samo kao točni ili netočni, bez da se ulazi dublje u analizu pogrešnih odgovora. Učenički neuspjeh se uglavnom pripisuje nedostatku truda i motivacije za učenje, što često nastavnike odvraća od stvarnog problema stvaranja pogrešnih shvaćanja. Nastavnici koji su pak zainteresirani za analizu i diskusiju o rezultatima istraživanja o učeničkim alternativnim konceptima budu zasuti velikim brojem i raznolikošću alternativnih koncepata. Posljedica toga je da često svaku pogrešku učenika smatraju alternativnim konceptom kojeg nastoje riješiti bez da se zapravo bave pravim problemom.

Nastavnici bi tijekom svog formalnog obrazovanja trebali usvojiti saznanja o postojanju učestalih pogrešnih shvaćanja opisanih i opaženih kod učenika, te naučiti kako ih prepoznati i kako ih nastavnim djelovanjem pravilno ispraviti.

8.6. Nastavna cjelina *Kemijska ravnoteža* kroz hrvatski školski sustav

U ispitnom katalogu za Državnu maturu iz kemije definirani su obrazovni ishodi i ključni pojmovi za nastavnu cjelinu „*Ravnoteža kemijskih reakcija*“. (Tablica M3.)

Tablica M3. Razrada cjeline *Ravnoteža kemijskih reakcija* na potpodručja te pripadajući ključni pojmovi i ishodi učenja.²⁷

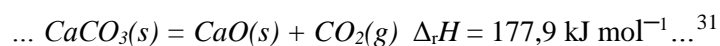
		Ravnoteža kemijskih reakcija	
		Ključni pojmovi	Ishodi učenja
Sastav kemijske ravnoteže	Kemijska ravnoteža		- jednadžbom kemijske reakcije prikazati sustav ravnotežne smjese
	Konstanta ravnoteže Empirijske konstante ravnoteža (tlačna, koncentracijska)		- napisati izraz za empirijsku konstantu ravnoteže zadane kemijske reakcije - izračunati vrijednost konstante ravnoteže na temelju sastava ravnotežne reakcijske smjese (ili obrnuto)
Čimbenici koji utječu na kemijsku ravnotežu	Le Chatelierovo načelo: utjecaj tlaka, temperature i sastava reakcijske smjese (promjena koncentracije reaktanata ili produkata) na ravnotežu Otapanje soli Topljivost Nezasićena, zasićena i prezasićena otopina		- kvalitativno odrediti utjecaj različitih čimbenika na kemijsku ravnotežu - predvidjeti utjecaj dodavanja/uklanjanja nekoga od sudionika reakcije u sustav/iz sustava na smjer kemijske reakcije i ravnotežno stanje - na temelju stehiometrijskih brojeva plinovitih sudionika reakcije predvidjeti utjecaj tlaka na kemijsku ravnotežu - predvidjeti utjecaj tlaka i temperature na topljivost plinova u vodi - na temelju energijskih promjena tijekom otapanja predvidjeti utjecaj temperature na topljivost soli u vodi - razlikovati pojmove: nezasićena, zasićena i prezasićena otopina - na temelju podatka o sastavu zasićene otopine izračunati najveću masu soli koju je moguće otopiti u određenoj količini vode pri danoj temperaturi - iskazati topljivost masenim udjelom, masenom ili množinskom koncentracijom soli u zasićenoj otopini - na temelju podataka o topljivosti i masi dodane soli u određenu količinu otapala izračunati je li otopina nezasićena, zasićena ili prezasićena - na temelju podataka o topljivosti i masi dodane soli u određenu količinu otapala izračunati je li otopina nezasićena, zasićena ili prezasićena

Rezultati Nacionalnih ispita i ispiti Državne mature iz kemije pokazuju kako kod učenika srednjih škola u Republici Hrvatskoj postoje razna pogrešna shvaćanja o kemijskoj ravnoteži. Mogući razlozi neostvarenih obrazovnih ishoda su: nerazumijevanje učenika, primjena neadekvatnih strategija poučavanja, nerazumijevanje nastavnika o gradivu koje poučava.

Kemijska ravnoteža je cjelina koja se u gimnazijama u Republici Hrvatskoj poučava u 2. razredu pred kraj nastavne godine.⁸

Nastavna cjelina *Kemijska ravnoteža* obrađena je na različite načine u pojedinim udžbenicima. Nastavnoj cjelini *Kemijska ravnoteža* prethodi nastavna cjelina *Kemijska kinetika*. Nastavne teme kemijske ravnoteže obrađene su uglavnom sljedećim redom: *Kemijska ravnoteža*; *Značenje pojma kemijske ravnoteže*; *Pomak kemijske ravnoteže* i *Homogena i heterogena ravnoteža*. U uvodnom dijelu uglavnom su korišteni primjeri iz svakodnevnog života i analogija kako bi se učenicima približila kemijska ravnoteža. Pokusi koji su najčešće opisani u udžbenicima su: *Termička disocijacija amonijeva klorida* i *Utjecaj koncentracije kloridnih iona na boju otopine kobaltova(II) klorida*. Većina slika u udžbenicima je dosta slična, kao i grafički prikazi i tablice. U većini udžbenika su pokusi popraćeni opisom postupka, slikom pokusa i dobivenih rezultata/opažanja. U jednom od udžbenika koji je razmatran nema ponuđenih pokusa koji se izvode na satu, već je samo opisan jedan pokus i dana je slika pokusa koji se na satu ne izvodi.²⁸ Što se konstante kemijske ravnoteže tiče, u samo jednom udžbeniku se ta tema ne obrađuje,²⁹ dok u ostalim udžbenicima ima riješen samo po neki primjer. U zadacima koji se nalaze na kraju poglavlja gotovo da ni nema zadataka s izračunom vrijednosti konstante kemijske ravnoteže. Na kraju poglavlja, osim zadataka, nalaze se i glavni pojmovi koji su njemu obrađeni. U udžbenicima se uglavnom ne koristi povezivanje s prethodnim gradivom. Samo jedan udžbenik spominje povezanost kemijske kinetike i kemijske ravnoteže.³⁰ Kod nastavne teme *Pomak kemijske ravnoteže* obrađen je Le Chatelierov princip najčešće na reakciji nastajanja amonijaka iz elementarnih tvari.

U nastavku su navedeni citati iz pojedinih udžbenika kemije za gimnazijske programe koji mogu navesti učenika na razvijanje pogrešnih shvaćanja o kemijskoj ravnoteži.

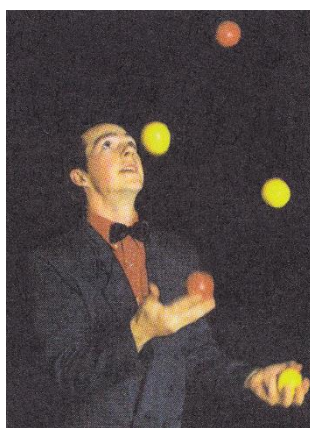


Oznaka za jednadžbu kemijske reakcije u kemijskoj ravnoteži ističe se dvosmjernim ravnotežnim strelicama, a ne znakom jednakosti. Znak jednakosti učenici mogu protumačiti kao da je završena pretvorba u sustavu. Omjer ravnotežnih koncentracija produkata i reaktanata se ustalio, odnosno izjednačila se brzina unapredne i unazadne reakcije.

... mnogo je veći broj kemijskih reakcija pri kojima u reakcijskoj smjesi zaostaje znatna količina polaznih tvari koja se s vremenom ne mijenja jer se uspostavila kemijska ravnoteža.³²

U stanju kemijske ravnoteže procesi na čestičnoj razini se neprestano odvijaju, ali to neće utjecati na makroskopska svojstva sustava. Kada se postigne dinamička ravnoteža, to ne znači da je reakcija gotova, već su se brzine unapredne i unazadne reakcije izjednačile.

U udžbenicima se također koristi analogija, vjerojatno s ciljem približavanja kemijske ravnoteže učenicima, no često je ta analogija nepotpuna, netočna i može još više zbuniti učenike. (Slika M3.)



Slika M3. „Lopte ovog mađioničara jednakom brzinom odlijeću prema gore kao što se i vraćaju, tako da broj lopti u zraku ostaje isti. Situacija je donekle slična i u dinamičkoj ravnoteži kada produkti nastaju jednakom brzinom kojom se raspadaju, tako da njihova množina ostaje stalna.“²⁸

„Pojavu dinamičke ravnoteže možemo predočiti pokretnim stepenicama u nekom trgovačkom centru. Ako je jednak broj ljudi koji se voze stepenicama u oba smjera, sustav je u dinamičkoj ravnoteži.“³¹

Broj jedinki koje se izmjenjuju iz reaktanata u produkte i obratno nije nužno jednak.

Iz navedenoga se može zaključiti da se u srednjoškolskim udžbenicima koje koriste učenici gimnazija u Republici Hrvatskoj koriste slični pokusi, slike, skice i primjeri, te analogija. Poučavanje kemijske ravnoteže uglavnom se svodi na frontalni rad, u kojem učenicima najčešće nije razjašnjena kemijska ravnoteža na čestičnom nivou, te učenici često ostaju zbunjeni s „rupama u znanju“ koje onda najčešće popune sa pogrešnim zaključcima i stvaraju pogrešne pretpostavke i shvaćanja koja se nadovezuju i dalje u školovanju.

8.7. Pogrešna shvaćanja o kemijskoj ravnoteži i kako ih mijenjati – rezultati edukacijskih istraživanja

Najčešća pogrešna shvaćanja učenika pri usvajanju pojmova koncepta kemijske ravnoteže su pogrešna shvaćanja dinamičke ravnoteže, shvaćanje da ravnotežna reakcija uključuje dvije zasebne reakcije, problemi sa Le Chatelierovim načelom, problemi sa računanjem i upotrebom konstante ravnoteže i pogrešno povezivanje brzine reakcije i kemijske ravnoteže.

Prema istraživanjima koja je proveo H. Özmen (2008) pogrešna shvaćanja o dinamičkoj ravnoteži ima 76 % učenika. Najčešće smatraju da je reakcija „gotova“, sustav je stabilan i neće doći do nikakvih pretvorbi u dinamičkoj ravnoteži sve dok se ne doda neki od sudionika reakcije u sustav. Dakle najčešće dinamičku ravnotežu smatraju statičnom, odnosno pretpostavljaju da izraz „dinamička ravnoteža“ znači da se u sustavu ne događaju daljnje pretvorbe, odnosno sustav je statičan i reakcija je „došla do kraja“.³³ Ovo shvaćanje tumači se time da učenici poistovjećuju pojam kemijska ravnoteža sa riječju ravnoteža s kojom se susreću u svakodnevnom životu. Njima kemijska ravnoteža predstavlja fizičku ravnotežu, poput održavanja ravnoteže kod vožnje biciklom, ili pak ravnoteže u smislu vaganja pomoću utega. Prema istraživanju koja je provela V. Kind (2004) 80 % učenika smatra da ravnotežna reakcija uključuje dvije zasebne i neovisne reakcije. Istraživanja su također pokazala da ovome konceptu pridonosi i dvostruka strelica koja se koristi kod sustava u ravnoteži.³⁴ Učenici prilikom učenja kemijske ravnoteže često tretiraju obje strane kemijske jednadžbe zasebno, a ne percipiraju ravnotežnu smjesu kao cjelinu. Tijekom istraživanja došlo se do zaključka da tome pridonosi način poučavanja LeChatelierovog načela.¹⁷

D. Cheung (2004) je u svojim istraživanjima došao do zaključka da 40 % učenika može pravilno primijeniti Le Chatelierovo načelo, no pri tome razmatraju sudionike reakcije zasebno, a ne gledaju ravnotežnu reakciju kao cjelinu, odnosno ne razmatraju interakcije među sudionicima reakcije. Osim toga pokazalo se da 95% učenika upotrebljava Le Chatelierovo načelo u svim situacijama, uključujući i one za koje to načelo ne vrijedi.³⁵ Najčešći miskonept koji se javlja kod uporabe Le Chatelierovog načela je da se povišenjem temperature stvara više produkata, bez obzira da li je reakcija endotermna ili egzotermna. Taj miskonept javlja se kod 24 % učenika prema H. Özmenu (2008).²⁴ Kako bi se to promijenilo predloženo je da se LeChatelierov princip potpuno izbací iz kemijskih udžbenika, i da se zamijeni sa pojednostavljenom verzijom van't Hoffove jednadžbe.^{23,24,36} U istraživanjima se pokazalo da

učenici koji umjesto Le Chatelierovog načela koriste pojednostavljenu verziju van't Hoffove jednadžbe stvaraju manje alternativnih koncepata.³⁷

Iako učenici imaju konceptualni problem kod poimanja kemijske ravnoteže, vidljivo je da nemaju problema kod matematičkog izračuna (vrijednosti konstante ravnoteže na temelju sastava ravnotežne reakcijske smjese (ili obrnuto), iskazivanje topljivosti masenim udjelom, masenom ili množinskom koncentracijom soli u zasićenoj otopini, računanje najveće mase soli koju je moguće otopiti u određenoj količini vode pri danoj temperaturi). Dakle, većina učenika (95 %) može riješiti zadatak računski, ali 37 % učenika ne shvaća što rezultat kojeg su dobili znači, prema istraživanjima M. Kousathane (2002).³⁸ Kako bi se riješio taj problem, preporuča se nastavnicima da učenicima zadaju problemske zadatke i zahtijevaju od učenika da daju i kvalitativna objašnjenja uz rješavanje zadataka.³⁹ Što se koncentracije sudionika reakcije tiče, učenici najčešće smatraju da je u kemijskoj ravnoteži koncentracija reaktanata i produkata jednaka, odnosno da se kemijska ravnoteža postiže kada su koncentracije reaktanata i produkata jednake. Ovaj koncept temelji se na nerazumijevanju kakvo značenje imaju stehiometrijski koeficijenti jednadžbe kemijske reakcije u izrazu za kemijsku ravnotežu. Prema J. J. MacDonaldu (1976) 50 % učenika smatra da kada se ravnoteža poremeti, brzina unapredne reakcije se poveća, a brzina unazadne reakcije se smanji.²² To pokazuje da učenici imaju slabo poimanje dinamike ravnotežnog stanja.

U hrvatskom obrazovnom sustavu provedeno je edukacijsko istraživanje „Kako učenici u srednjim školama razumiju kemijsku ravnotežu?“. Cilj istraživanja je bio uočiti razinu razumijevanja kemijske ravnoteže, otkriti najčešće alternativne koncepte u razumijevanju kemijske ravnoteže kao i razinu primjenjivosti stečenog znanja u srednjim školama. U istraživanju je sudjelovao 221 student prve godine fakulteta kemije. Istraživanje je pokazalo kako i učenici hrvatskih srednjih škola imaju poteškoće pri shvaćanju pojma kemijske ravnoteže i imaju određena pogrešna shvaćanja. Zapaženi alternativni koncepti su nemogućnost primjene Le Chatelierovog načela zbog krive predodžbe principa i nepovezanosti s ranijim sadržajima (npr. energijskim promjenama tijekom reakcije).⁴⁰

Učenici postižu bolje rezultate, točnije imaju manje pogrešnih koncepata, kada se s tim pojmom upoznaju kroz eksperiment, nego u frontalnoj nastavi. Ukoliko nije moguće napraviti eksperiment, pokazalo se da je kod poučavanja o kemijskoj ravnoteži korisnija upotreba aktivnosti temeljenih na analogiji, nego frontalni rad.⁴¹ Osim navedenih metoda, pokazalo se i da je upotreba tehnologije veoma korisna kod poučavanja kemijske ravnoteže, jer učenici mogu

vizualizirati dinamičku ravnotežu, primjenu LeChatelierovog načela, utjecaj raznih čimbenika na konstantu ravnoteže i dr.³⁷ Također se pokazalo da korištenje tehnologije povećava samopouzdanje nastavnika u korištenju različitih nastavnih metoda, što u krajnjem slučaju dovodi do veće zainteresiranosti učenika za rad.⁴² Da bi učenicima bilo razumljivije gradivo, potrebno ga je primijeniti na primjerima iz svakodnevnoga života, ali i povezati sa novim znanjima. Nastavnici moraju obratiti pozornost na jednoznačnost izraza koje rabe prilikom poučavanja, kako ne bi stvorili pogrešne koncepte kod učenika. (Tablica M4.)

Tablica M4. Neprikladna terminologija u nastavnoj cjelini *Kemijska ravnoteža* i povezanih koncepata, njihova namjeravana značenja i primjeri navoda.^{22,24,34,40,42,43}

Neprikladna terminologija	Namjeravano značenje	Primjeri navoda
Reakcija	Stanje ravnoteže	Razmotrimo ravnotežnu kemijsku reakciju... Kada reakcija dostigne ravnotežu... I reakcija ostaje u stanju ravnoteže
Ravnoteža	Sustav ravnoteže	Jednadžba ravnoteže... Nakon što smo ponovili karakteristike kemijske ravnoteže, razmotrit ćemo ostala svojstva ravnoteže...
Ravnoteža	Ravnotežno stanje	Kada je otopina zasićena dolazi do stvaranja ravnoteže... Konstanta ravnoteže reakcije je konstantna u ravnoteži...
Uspostavljanje ravnoteže	Nakon što je iduće stanje ravnoteže postignuto...	Nakon uspostavljanja ravnoteže, izračunaj koncentraciju...
Ravnoteža	Jednadžbe kemijske ravnoteže	Sljedeće reakcije predstavljaju ravnotežu...
Promjena	Promjene u reakcijskoj smjesi zbog remećenja ravnotežnog stanja dok se ne uspostavi nova ravnoteža	Ravnoteža teče u smjeru produkata... Reakcija se razvija u smjeru produkata... Reakcija se pomiče u desno...
Sustav ravnotežne reakcije		Ravnoteža teče u smjeru produkata... Reakcija se razvija u smjeru produkata... Reakcija se pomiče u desno... Ravnoteža je više pomaknuta prema naprijed...
Premještanje		Može se postići pomak
Položaj ravnoteže	Ravnotežno stanje	Hoće li početna koncentracija reaktanata... biti važna za definiranje položaja ravnoteže? ...ovo ne utječe na položaj ravnoteže Kada se sustav promijeni iz položaja ravnoteže 1 u ravnotežu 2...

Reverzibilna reakcija	Unapredna i unazadana	..reakcija je reverzibilna, ravnoteža se pomiče naprijed (prema produktima)
Reakcija	Reakcije	Nakon što je uspostavljena ravnoteža, reakcija teče u oba smjera... Stanje ravnoteže može se postići kada reakcija teče u bilo kojem smjeru..

Pojam kemijske ravnoteže je apstraktan. Iako se prema Piagetu faza formalnih operacija dostiže od 13-17. godine, dob u kojoj djeca prođu određenu fazu razlikuje se. Zbog toga se mnogi učenici ne mogu nositi sa kognitivnim promjenama i razvojem apstraktnog mišljenja, te im je i dalje potreban konkretni primjer prije nego razviju koncepte.³³

Nažalost brojna istraživanja pokazala su kako učenici i nakon što su im rastumačeni pogrešni koncepti, imaju te koncepte i dalje. Najvjerojatniji razlog leži u tome što je jednom formirani koncept veoma teško mijenjati.³⁹ Jedna od uspješnijih metoda kojom se mijenjaju učenički alternativni koncepti je strategija promjene koncepta. Temelji se na tome da učenici sami dođu do zaključka o tome da je njihov koncept pogrešan i nakon toga im se ponudi pravilno pojašnjenje koje im je razumljivo i prihvatljivo. Ta metoda je uspješnija kada se provodi kao rad u grupi.⁴⁴

8.8. Predložena nastavna aktivnost

U ovom diplomskom radu na temelju dostupne edukacijske literature predložena je nastavna aktivnost koja se može provesti u drugom razredu gimnazijskog programa, a pogodna je za dvosat.^{24,45} Ovu nastavnu aktivnost preporuča se provesti nakon obrade nastavne cjeline *Kemijska ravnoteža*. Predloženi su zadaci koji služe za otkrivanje postojećih pogrešnih koncepata (dijagnostički test), a nakon njih slijedi strategija promjene koncepta. Ova strategija može koristiti nastavnicima kako bi ispitali koja pogrešna shvaćanja o kemijskoj ravnoteži učenici imaju i kako bi mogli prilagoditi metode poučavanja. Isto tako služi učenicima kako bi mogli sami doći do spoznaje o pogrešnim shvaćanjima koja imaju i kako ih mijenjati.

Predloženi su konceptualni zadaci kojima se može provjeriti usvojeno znanje i razumijevanje kemijske ravnoteže. Zvezdicom (*) su označeni točni odgovori. Ponuđeni odgovori birani su na temelju rezultata edukacijskih istraživanja te kao distraktore (ometače) sadrže najučestalije pogrešne odgovore. U zadacima u kojima su sudionici reakcije u plinovitom stanju korištene su množinske koncentracije i koncentracijska konstanta ravnoteže. Takav princip zadataka

najčešće se može pronaći u edukacijskim istraživanjima i udžbenicima. Kemijski ispravnije bilo bi korištenje parcijalnih tlakova i tlačne konstante ravnoteže.

ZADACI

1. Sljedeća hipotetska reakcija dosiže ravnotežno stanje pri 25 °C:



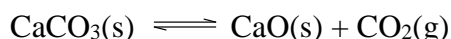
Dodatkom plina C u ravnotežno stanje, uspostavlja se novo stanje ravnoteže. Pretpostavka je da temperatura ostaje stalna. Koja od sljedećih tvrdnji može opisati vrijednost konstante ravnoteže?

- povećava se
- smanjuje se
- ostaje nepromijenjena *

Razlog tome je:

- brzina unazadne reakcije se povećava, a brzina unapredne reakcije se smanjuje
- brzina unazadne reakcije se smanjuje, a brzina unapredne reakcije ostaje jednaka
- omjer koncentracije produkata i reaktanata je konstantan pri konstantnoj temperaturi *
- koncentracija produkata se povećava

2. Jednadžba kemijske reakcije opisuje termičku razgradnju vapnenca:



Što možeš zaključiti o „pomaku ravnoteže“ nakon uklanjanja dijela čvrstog $CaCO_3$ iz ravnotežne smjese?

- pomiče se prema reaktantima
- neće utjecati na pomak ravnoteže*
- pomiče se prema reaktantima
- ne može se predvidjeti

Razlog:

- količina $CaCO_3$ u sustavu se poveća i uspostavi se nova ravnoteža
- pošto je $CaCO_3$ čvrsta tvar, njezino uklanjanje neće utjecati na ravnotežu*
- CaO i CO_2 reagiraju tako da tvore više $CaCO_3$ prema Le Chatelierovom načelu

4) povećava se brzina unazadne reakcije

3. Reakciju ugljikova monoksida i vodika opisuje sljedeća jednačba kemijske reakcije:



Što možeš zaključiti o brzini unapredne i unazadne reakcije kada reakcijska smjesa koja sadrži $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ CO i $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$ H₂ pri 800 K dosegne ravnotežno stanje?

a) brzine su jednake*

b) brzina unapredne reakcije je veća nego brzina unazadne reakcije

c) brzina unazadne reakcije je veća nego brzina unapredne reakcije

Razlog:

1) unapredna reakcija ide do kraja prije nego unazadna počinje

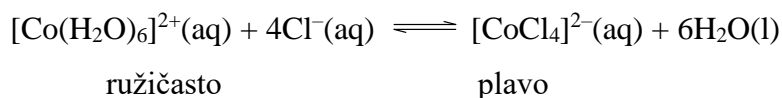
2) brzine su jednake kada sustav dosegne ravnotežu*

3) s vremenom se koncentracija produkata povećava

4) na početku, koncentracija reaktanata je viša od koncentracije produkata

4. Razmotri sljedeću jednačbu kemijske reakcije koja opisuje sustav u stanju ravnoteže.

Reakcijska smjesa je obojena plavo.



Što možeš opaziti kada se u sustav doda voda?

a) otopina poprimi ružičastu boju*

b) otopina se oboji plavo

c) boja otopine ostaje nepromijenjena

Razlog:

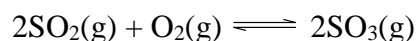
a) dodatkom vode u sustav, naruši se ravnoteža sustava i da bi se ponovno uspostavila ravnoteža stvara se sve više $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

b) pošto se radi o ravnotežnom sustavu tekućina, omjer produkata i reaktanata se ne mijenja

c) unapredna reakcija teče brže nego unazadna

d) omjer koncentracija produkata i reaktanata se smanjuje pa se stvara više $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ *

5. Razmotri sljedeću jednačbu kemijske reakcije koja opisuje sustav u stanju ravnoteže:



Ako su početne koncentracije sudionika reakcije: $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$, $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ i $0,00 \text{ mol dm}^{-3}$ SO_3 , a ravnoteža se postiže pri konstantnoj temperaturi, što možeš reći o ravnotežnim koncentracijama SO_2 i O_2 ?

- a) povećavaju se
- b) smanjuju se*
- c) ostaju iste

Razlog:

- 1) ravnotežne reakcije teku sve dok se svi reaktanti ne potroše
- 2) koncentracije ostaju nepromijenjene jer se u stanju ravnoteže ne događaju nikakve pretvorbe (reakcija više ne teče)
- 3) s vremenom se kisik i sumporov dioksid troše, što dovodi do smanjenja njihovih koncentracija*
- 4) sustav ne može postići ravnotežu jer na početku reakcije uopće nema sumporova trioksida

6. Navedena jednačba kemijske reakcije opisuje sustav u stanju kemijske ravnoteže pri 250°C .



Početna množina PCl_5 je $0,30 \text{ mol}$, a konstanta ravnoteže iznosi $K=1,8 \text{ mol dm}^{-3}$.

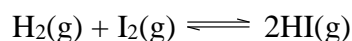
Kolika je koncentracija PCl_3 i Cl_2 u ravnotežnome reakcijskom sustavu?

- a) viša od $0,30 \text{ mol dm}^{-3}$
- b) niža od $0,30 \text{ mol dm}^{-3}$ *
- c) jednaka $0,30 \text{ mol dm}^{-3}$

Razlog:

- 1) u stanju ravnoteže koncentracije svih vrsta u reakcijskoj smjesi su jednake
- 2) sav PCl_5 se potrošio dajući produkte
- 3) dio PCl_5 se raspada kako bi nastali PCl_3 i Cl_2 *
- 4) ukupna množina produkata veća je od množine reaktanata

7. Reakcija nastajanja jodovodika opisana je sljedećom jednačbom kemijske reakcije:



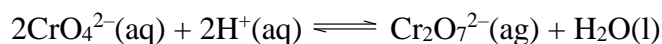
Pretpostavi da su pri 700 K početne koncentracije sudionika reakcije sljedeće: $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ H_2 i $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ I_2 . Kada sustav dosegne ravnotežno stanje, konstanta ravnoteže iznosi 57,0. Ako su početne koncentracije $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$ H_2 i $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$ I_2 , koliko iznosi vrijednost konstante ravnoteže kada sustav dosegne stanje ravnoteže?

- a) poveća se
- b) smanji se
- c) ostaje ista*

Razlog:

- 1) povišenjem koncentracije reaktanata povećava se i koncentracija produkata
- 2) numerička vrijednost konstante ravnoteže ne ovisi o početnim koncentracijama reaktanata*
- 3) numerička vrijednost konstante ravnoteže mijenja se u ovisnosti o količini reaktanata
- 4) pošto se stvara više produkata, numerička vrijednost konstante ravnoteže se mijenja usporedno s promjenom koncentracije produkata

8. U reakcijskoj smjesi u kojoj se nalazi otopina natrijeva dikromata množinske koncentracije $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ uspostavljeno je ravnotežno stanje:



žuto

narančasto

Što ćeš opaziti ako u tu otopinu dodaš još 10 mL $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ otopine natrijeva dikromata?

- a) otopina se oboji žuto
- b) otopina je tamnonarančaste boje
- c) nema promjene boje*

Razlog:

- 1) dodatkom $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iona naruši se stanje ravnoteže, da bi se ono ponovno uspostavilo u sustavu se stvara više CrO_4^{2-} iona
- 2) dolazi do sudara između molekula vode i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iona
- 3) ne mijenja se koncentracija niti jedne vrste*
- 4) pošto se povećava koncentracija $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iona dolazi do promjene vrijednosti konstante kemijske ravnoteže

Nakon predloženih zadataka, slijedi analiza odgovora koju radi nastavnik s ciljem otkrivanja postojanja mogućih pogrešnih koncepata.

Zatim slijedi *Simulacija* pomoću koje bi se učenicima pokušalo olakšati razumijevanje pojma dinamičke ravnoteže, izračuna vrijednosti konstante kemijske ravnoteže, te utjecaj dodatka sudionika reakcije u sustav koji je u ravnotežnom stanju. Ograničenje ovakvog modela spajalica je jednaka boja spajalica, odnosno učenici na makroskopskom nivou ne vide smjesu. Jedna od mogućnosti rješavanja ovoga ograničenja je korištenje spajalica koje bi bile različito obojene sa gornje i donje strane. Umjesto spajalica mogu poslužiti i neka druga pomagala, pr. kartice. Osim boje spajalica ograničenje ovakvog modela je broj spajalica, jer se ravnotežno stanje brzo uspostavi. Ovo ograničenje može se riješiti korištenjem većeg broja spajalica.

Simulacija

Korak 1. Podjela razreda u grupe od 4 učenika.

Korak 2. Na ploči se učenicima jednadžbom kemijske reakcije opiše reakcija prvoga reda i naglasi im se da ne idu sve kemijske reakcije do kraja. Pretpostavi se da je brzina unapredne reakcije $\frac{1}{2} \text{ min}^{-1}$, a brzina unazadne reakcije $\frac{1}{4} \text{ min}^{-1}$.

Napomena 1. Za svaku zamjenu, tim A predaje pola svojih spajalica timu B, a tim B predaje četvrtinu svojih spajalica timu A. Kada je potrebno pola spajalice rezultat se zaokružuje, npr. kada je potrebno 7,5 spajalica predaje ih se 8, a kada je potrebno predati 6,3 spajalica predaje ih se 6.

Korak 3. Svaka grupa zapiše jednadžbu kemijske reakcije na papir.



Korak 4. Svakoj grupi se podijeli kutija spajalica (60 spajalica).

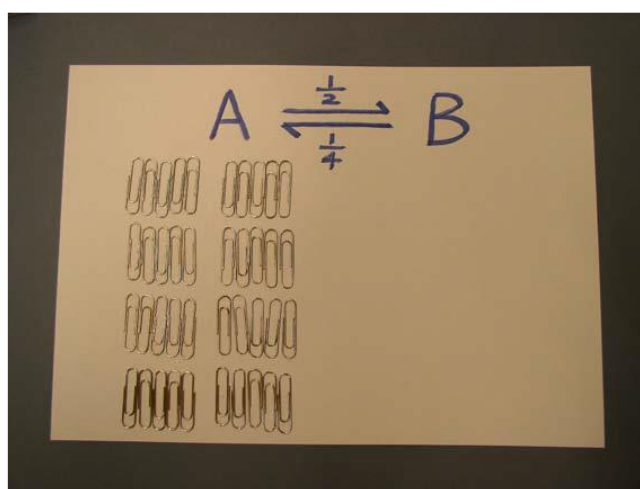
Korak 5. Svaka grupa se podijeli u 2 tima, tim A i tim B.

Napomena 2. Učenicima se naglasi da kada je brzina unapredne reakcije jednaka brzini unazadne reakcije, tada je sustav u ravnoteži. Učenicima se također na PowerPoint prezentaciji prikaže tablica koju će ispunjavati tijekom simulacije.

Za svaku simulaciju, kada se dosegne stanje dinamičke ravnoteže, učenici trebaju izračunati omjer broja spajalica B i A.

SIMULACIJA 1

Korak 6. Svaka grupa stavlja 40 spajalica ispod tima A i niti jednu spajalicu ispod tima B.



Slika M4. Početna koncentracija A molekula u sustavu (Simulacija 1.)

Napomena 3. 1 A spajalica predstavlja 1 A molekulu. Ovo je početna koncentracija A molekula u sustavu. (Tablica M5.)

Tablica M5. Primjer tablice za simulaciju 1

	TIM A		TIM B	
	Broj spajalica	Broj predanih spajalica	Broj predanih spajalica	Broj spajalica
Početno	40			0
1. predaja		→ 20	0 ←	
Ishod	20			20
2. predaja		→ 10	5 ←	
Ishod	15			25
3. predaja		→ 7,5≈8	6,3≈6 ←	
Ishod	13			27
4. predaja		→ 6,5≈7	6,8≈7 ←	
Ishod	13			27

5. predaja		$\rightarrow 6,5 \approx 7$	$6,8 \approx 7 \leftarrow$	
Ishod	13			27

broj spajalica B / broj spajalica A ($B/A=27/13 \approx 2$)

Napomena 4. Koncentracija A i B molekula ostaje konstantna dok je sustav u ravnoteži. Unapredna i unazadna reakcija i dalje teku (tim A i tim B i dalje izmjenjuju spajalice), ali koncentracija reaktanata i produkata ostaje konstantna (koncentracije nisu jednake). Ovime se naglašava dinamička priroda kemijske ravnoteže

Korak 7. Učenici trebaju izračunati omjer B/A i zaokružiti rezultat (bez decimalne točke).

Napomena 5. Korak 7. vodi do koncepta konstante ravnoteže.

SIMULACIJA 2

Korak 8. Svaka grupa stavlja 40 spajalica ispod tima A i 20 spajalica ispod tima B (početne koncentracije molekula u sustavu). (Tablica M6.)

Tablica M6. Primjer tablice za simulaciju 2

	TIM A		TIM B	
	Broj spajalica	Broj predanih spajalica	Broj predanih spajalica	Broj spajalica
Početno	40			20
1. predaja		$\rightarrow 20$	$0 \leftarrow$	
Ishod	25			35
2. predaja		$\rightarrow 12,5 \approx 13$	$8,8 \approx 9 \leftarrow$	
Ishod	21			39
3. predaja		$\rightarrow 10,5 \approx 11$	$9,8 \approx 10 \leftarrow$	
Ishod	20			40
4. predaja		$\rightarrow 10$	$10 \leftarrow$	
Ishod	20			40
5. predaja		$\rightarrow 10$	$10 \leftarrow$	
Ishod	20			40

$$B/A=40/20=2$$

SIMULACIJA 3

Korak 9. Svaka grupa stavlja 0 spajalica ispod A i 40 spajalica ispod B. (Tablica M7.)

Napomena 6. Kod simulacije 2 i 3 učenici će spoznati da se kemijska ravnoteža može doseći iz različitih početnih stanja (koncentracija), a vrijednost konstante ravnoteže ostaje ista.

Tablica M7. Primjer tablice za simulaciju 3.

	TIM A		TIM B	
	Broj spajalica	Broj predanih spajalica	Broj predanih spajalica	Broj spajalica
Početno	0			40
1. predaja		→ 0	0 ←	
Ishod	10			30
2. predaja		→ 5	5 ←	
Ishod	13			27
3. predaja		→ 6,5≈7	6,3≈6 ←	
Ishod	13			27
4. predaja		→ 7	7 ←	
Ishod	13			27
5. predaja		→ 7	7 ←	
Ishod	13			27

$$B/A=27/13\approx 2$$

Pitanje 1. Što će se dogoditi ako uklonimo 10 molekula B iz ravnotežne smjese u simulaciji 3?

SIMULACIJA 4.

Korak 10. Promišljanje i samostalno izvođenje simulacije 4. (Tablica M8.)

Napomena 7. Pomoću simulacije 4. učenici ustanovljuju da se kemijska ravnoteža može ponovno uspostaviti.

Tablica M8. Primjer tablice za simulaciju 4

	TIM A		TIM B	
	Broj spajalica	Broj predanih spajalica	Broj predanih spajalica	Broj spajalica
Početno				40
1. predaja		→ 0	10 ←	
Ishod	10			30
2. predaja		→ 5	7,5≈8 ←	
Ishod	13			27
3. predaja		→ 6,5≈7	6,8≈7 ←	
Ishod	13			27 - 10 = 17
4. predaja		→ 6,5≈7	4,25≈4 ←	
Ishod	10			20
5. predaja		→ 5	5 ←	
Ishod	10			20

$$B/A = 20/10=2$$

Pitanje 2. Što će se dogoditi ako se u ravnotežni sustav doda 5 A molekula iz simulacije 4?

SIMULACIJA 5.

Korak 11. Promišljanje i samostalno izvođenje simulacije 5. (Tablica M9.)

Tablica M9. Primjer tablice za simulaciju 5.

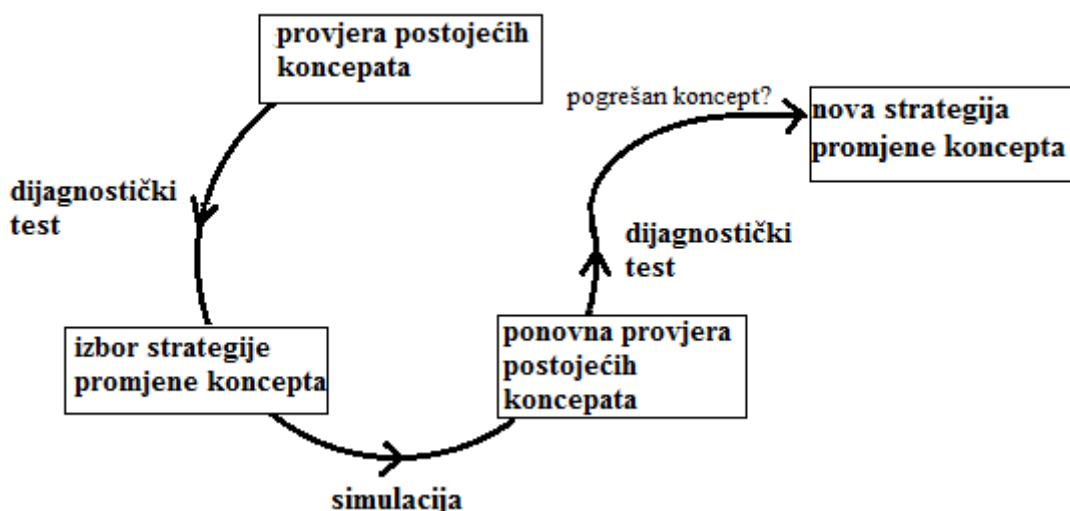
	TIM A		TIM B	
	Broj spajalica	Broj predanih spajalica	Broj predanih spajalica	Broj spajalica
Početno	0			40
1. predaja		→ 0	10 ←	
Ishod	10			30
2. predaja		→ 5	7,5≈8 ←	
Ishod	13			27
3. predaja		→ 6,5≈7	6,8≈7 ←	
Ishod	13			27 - 10 = 17
4. predaja		→ 6,5≈7	4,25≈4 ←	
Ishod	10			20
5. predaja		→ 5	5 ←	
Ishod	10+5=15			20
6. predaja		→ 7,5≈8	5 ←	
Ishod	12			23
7. predaja		→ 6	5,75≈6 ←	
Ishod	12			23

$$B/A=23/12\approx 2$$

Korak 12. Učenici objedinjuju rezultate svih 5 simulacija i daju prijedlog zašto je konstanta ravnoteže u svim simulacijama jednaka.

Neki učenici možda shvate da je konstanta ravnoteže jednaka omjeru brzina unapredne i unazadne reakcije ($0,5/0,25=2$) upućujući na to da se jedino promjenom temperature može promijeniti konstanta ravnoteže.

Nakon provedenih simulacija, učenicima bi se ponovno dala rješavati predložena pitanja kako bi se provjerilo pomaže li simulacija u boljem shvaćanju dinamičke ravnoteže, te mijenjaju li učenici koncepte koje su usvojili, a pogrešni su. Ukoliko rezultat nije dobar, treba se pronaći valjana metoda. (Shema M1.)



Shema M1. Put otkrivanja i promjene pogrešnih konceptata, prijedlog upute za nastavnike.

Prijedlog: Simulacija bi se mogla provesti kao preventivna nastavna metoda prije sadržajne obrade u realnom kemijskom sustavu kako bi se izbjeglo stvaranje alternativnih konceptata.

8.9. Zaključak

Na temelju edukacijske literature i rezultata istraživanja opisani su preduvjeti nastajanja kemijski pogrešnih shvaćanja kod učenika. Načinjen je pregled kemijskih pojmova koji su teški za poučavanje i razumijevanje. Opisane su osnove metodologije istraživanja u obrazovanju. Za nastavnu temu *Kemijska ravnoteža* predloženi su zadaci (dijagnostički test) koji služe za otkrivanje postojećih pogrešnih koncepata, a nakon njih slijedi prijedlog strategija promjene koncepta uporabom simulacija i modela.

Da bi nastava bila što kvalitetnija, a učestalost pogrešnih shvaćanja učenika što manja, nastavnici trebaju preventivno djelovati uvažavajući mogućnost postojanja predkonceptata i pogrešnih shvaćanja. *Kako to činiti?* Tako da kemijske sadržaje približe učenicima kroz sve tri razine (makroskopsku, čestičnu i simboličku) služeći se uz učenički pokus i modernom tehnologijom, simulacijom, analogijom te stalnim usavršavanjem i praćenjem stručne literature.

§ 9. LITERATURNI IZVORI

1. <https://mzo.hr/sites/default/files/links/obrazovni-sustav-u-republici-hrvatskoj.pdf> (datum pristupa 15. srpnja 2017.)
2. http://www.azoo.hr/index.php?option=com_content&id=5867:nastavni-plan-i-program-za-osnovnu-kolu-hnos-i-ostali-programi-&Itemid=631 (datum pristupa 15. srpnja 2017.)
3. Cindrić, M., Miljković, D. i Strugar, V., *Didaktika i kurikulum*, Zagreb: IEP-D2, 2010.
4. http://www.azoo.hr/images/stories/dokumenti/Nacionalni_okvirni_kurikulum.pdf (datum pristupa 15. srpnja 2017.)
5. http://dokumenti.ncvvo.hr/Nastavni_plan/pmg/kemija.pdf (datum pristupa 15. srpnja 2017.)
6. http://dokumenti.ncvvo.hr/Nastavni_plan/strukovne/kemija-1.pdf (datum pristupa 15. srpnja 2017.)
7. http://dokumenti.ncvvo.hr/Nastavni_plan/strukovne/kemija-2.pdf (datum pristupa 15. srpnja 2017.)
8. http://dokumenti.ncvvo.hr/Nastavni_plan/gimnazije/obvezni/kemija.pdf (datum pristupa 15. srpnja 2017.)
9. M. Sikirica, *Metodika nastave kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 2003.
10. L. Bognar, M. Matijević, *Didaktika*, Školska knjiga, Zagreb, 2002.
11. V. Poljak, *Didaktika*. Zagreb: Školska knjiga, Zagreb, 1982.
12. V. Andrilović, *Metode i tehnike istraživanja u psihologiji odgoja i obrazovanja*, Školska knjiga, Zagreb, 1988.
13. V. Mužić, *Uvod u metodologiju istraživanja odgoja i obrazovanja*, Educa, Zagreb, 2004.
14. V. Vizek-Vidović, M. Rijavec, V. Vlahović Štefić, D. Miljković, *Psihologija obrazovanja*, IEP, Zagreb, 2003.
15. L. Milakofsky, H. O. Patterson, *J. Chem. Educ.* **72** (1995) 987–989.
16. R. M. Janiuk, *J. Chem. Educ.* **70** (1993), 828-823.
17. M. B. Nakhleh, *J. Chem. Educ.* **69** (1992), 191-196.

18. Z. Halakova, M. Proksa, *Res. Sci. Educ.* **84**, (2007), 172-174.
19. C. Wood and B. J. Breyfolge, *J. Chem. Educ.* **88** (2011) 1359-1365.
20. http://www.pmfst.unist.hr/wp-content/uploads/2017/06/MZaninovic_Seminar1.docx_2017_travanj.pdf (pristupljeno 28. srpnja 2017.)
21. M. Stains, M. Escriu-Sune, H. Sevian, *J. Chem. Educ.* **83** (2006) 741-748.
22. J. J. MacDonald, *Chemical equilibrium and its conceptual difficulties*, MSc(R) thesis., University of Glasgow, <http://theses.gla.ac.uk/987/>
23. D. Cheung, *Res. Sci. Educ.* **86** (2009) 514-518.
24. H. Özmen, *Chem. Educ. Res. Pract.* **9** (2008) 225-233.
25. H. Akkus, H. Kadayifci, B. Atasoy, *Res. Sci. Tech. Educ.* **21**, (2003), 209-227.
26. V. Talanquer, *Res. Sci. Educ.* **83**, (2006), 811-816.
27. http://dokumenti.ncvvo.hr/Ispitni_katalozi_14-15/Hrvatski/IK-kem.pdf (pristupljeno 25. kolovoz 2017.)
28. G. Pavlović, Lj. Kovačević, *Kemija 2, Udžbenik za drugi razred gimnazije*, 1. izdanje, Alfa (2008) 79-95.
29. O. Lui, A. Petreski, N. Kallay, *Kemija 2, Udžbenik za 2. razred*, VII. Izdanje, Školska knjiga, Zagreb (1992) 19-28.
30. A. Habuš, D. Stričević, S. Liber, *Opća kemija 2, Udžbenik za drugi razred gimnazije*, 1. izdanje, Profil, Zagreb (2007) 70-80.
31. D. Nöthig Hus, M. Herak, *Opća kemija, Udžbenik za 2. razred gimnazije*, I. izdanje, Školska knjiga, Zagreb (1998) 94-108.
32. M. Sikirica, B. Korpar-Čolig, *Kemija s vježbama 2*, IV. Izdanje, Školska knjiga, Zagreb (1995) 46-54.
33. A. Erdemir, O. Geban, E. Uzuntiryaki, *J. Of Ed.*, **18** (2000), 79-84.
34. V. Kind, *Beyond Appearances: Students misconceptions about basic chemical ideas*, School of education, Durham University, Durham, 2nd Ed, 2004.
35. D. Cheung, *The Scientific Inadequacy of Le Chateliers Principle*, **22**, (2004), 35-43.
36. J. Quilez-Pardo, *J. Res. Sci. Teac.* , **32**, (1995), 939-957.
37. J. L. Davenport, G. Leinhardt, J. Greeno, K. Koedinger, D. Klahr, M. Karabinos, D.J. Yaron, *J. Chem. Educ.* **91** (2014) 1517-1525.
38. M. Kousathana, G. Tsaparlis, *Chem. Educ. Res. Pract.* **3** (2002) 5-17.

39. N. Azizoglu, *J. Chem. Educ.* **83**, (2006), 947-953.
40. D. Mrvoš-Sermek, A. Kuštelega, I. Vicković, *How Students in Croatian Secondary Schools understand Chemical Equilibrium*, In *Research in Didactics of the Sciences*, monograph; M. Nodzyńska, J. R. Paško, Eds.; Pedagogical University of Kraków, (2010) 258–263.
41. N. Yildirim, Y. Sengun, Z. Ceng, A. Ayas, *Procedia Social and Behavioral Sciences*, **2**, (2010), 537-541.
42. A. Weerawardhana, B. Ferry, C. A. Brown, *Developing conceptual understanding of chemical equilibrium through the use of computer-based visualisation software*, International Conference on Computers in Education, (2004) 771-778. (lipanj 2017)
43. M. Arminda Pedrosa, M. H. Dias, *Chem. Educ. Res. Pract.* **3**, (2000) 227-236.
44. T. Wang, T. Andre, *Cont. Educ. Psych.*, **16**, (1991) 103-116.
45. <https://www3.fed.cuhk.edu.hk/chemistry/files/Simulation.pdf> (datum pristupa 12. srpnja 2017.)

§ 10. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Maja Merkaš

Datum rođenja: 12. prosinca 1990.

Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

1997. – 2005. Osnovna škola „Ljudevit Gaj“ Krapina, Područna škola Donja Šemnica, Donja Šemnica, Hrvatska
2005. – 2009. Srednja škola Krapina, opća gimnazija, Krapina, Hrvatska
2009. – 2013. Preddiplomski studij, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska
2013. Sveučilišna prvostupnica kemije sa završnim radom *Soli farmakološki aktivnih tvari*

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

- svibanj 2013. **Čarolije u kemiji**, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska
- veljača 2014. **Čarolije u kemiji**, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska
- travanj 2014. **Otvoreni dan Kemijskog odsjeka**, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska
- travanj 2015. **Otvoreni dan Kemijskog odsjeka**, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska

Publikacije

1. 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.

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.

Radno iskustvo

listopad 2014. – siječanj 2015. **demonstratorica** na Zavodu za opću i anorgansku kemiju, kolegij „Praktikum opće kemije 1“ za studente biologije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska

siječanj 2016. – travanj 2016. **zamjena na mjesto nastavnika kemije**, Elektrotehnička škola, Zagreb, Hrvatska

listopad 2016. – siječanj 2017. **zamjena na mjesto nastavnika kemije**, Osnovna škola Ante Kovačića, Zlatar, Hrvatska

listopad 2016. – lipanj 2017. **zamjena na mjesto nastavnika kemije**, Osnovna škola Đure Prejca, Desinić, Hrvatska

rujan 2017. **zamjena na mjesto nastavnika kemije**, Osnovna škola Veliko Trgovišće, Hrvatska

rujan 2017. **zamjena na mjesto nastavnika kemije**, Osnovna škola Đure Prejca, Desinić, Hrvatska