

Acetilacetonatni kompleksi bakra(II) s odabranim oksimskim ligandima ; Kemijski set-odabrani pokusi

Čališ, Ivica Petar

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:613137>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-13**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijски odsjek

Ivica Petar Čališ

ACETILACETONATNI KOMPLEKSI BAKRA(II) S ODABRANIM OKSIMSKIM LIGANDIMA

Diplomski rad

predložen Kemijском odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog zvanja
magistra edukacije kemije

Zagreb, 2017.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju i Zavodu za organsku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom doc. dr. sc. Marijane Đaković, doc. dr. sc. Ivana Kodrina i izv. prof. dr. sc. Draginje Mrvoš-Sermek.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatska zaklade za znanost pod nazivom *Engineering crystalline materials using metal complexes and non-covalent interaction* (UIP-11-2013-1809).

Zahvale

Prvo i isključivo zahvaljujem se dragome Bogu što je bio milosrdan da mi podari da završim ovaj fakultet te mi dao Mudrosti i Razuma za sve zadatke te strpljivosti i ljubavi prema svim ljudima i prema sebi.

Zahvaljujem se mojim roditeljima i sestrama, Ivani i Nikolini, što su mi bili potpora u svakoj mojoj životnoj odluci, što sam mogao na njih računati i na njihovu ljubav. Kratka zahvala ne umanjuje vrijednost. Ovaj diplomski je više njihov rad nego moj.

Zahvaljujem se docentici dr. sc. Marijani Đaković koja je bila zaglavni kamen ovih istraživanja i svakodnevno iznova strpljivo me bodrila. Ona je žena koja svakog studenta poštuje i cijeni kao vlastito dijete i zbog te majčinske note, uvažavanja, razumijevanja, strpljivosti i svega što predstavlja majka i znanstvenica, svaki sintetski neuspjeh je bio pozitivan, a dobitak kristala neizmjerena radost. Hvala joj što mi je dopustila da ostavim svoj *štih* u laboratoriju.

Zahvaljujem se docentu dr. sc. Ivanu Kodrinu koji me oslobodio straha od računala i molekularnog modeliranja. Čovjeku s kojim je bio užitak raditi i koji se zna uvijek zafrkavati, ali i raditi kada je potrebno.

Zahvaljujem se izv. prof. dr. sc. Draginji Mrvoš-Sermek na metodičkoj potpori i velikoj vjernici u moje sposobnosti.

Zahvaljujem se asistentu mag. chem. Mladenu Borovini na prijateljskim savjetima, strpljivom objašnjavanju, velikom uvažavanju mišljenja i nebrojenim izmijenjenim riječima.

Zahvaljujem se svoj braći salezijancima, a osobito don Ivanu Šibaliću koji mi je tijekom ovih pet godina bio kao brat i vodio me putevima za koje nisam ni sanjao da postoje. Ovaj diplomski je jednako njihov kao i moj.

Zahvaljujem se kolegicama Ani Vlašić i Mariji Viher koje su me bodrile i slušale moje žalopojke kako stvari ne idu, a uz njih se zahvaljujem i kolegici Aneli Brodilo. Te tri žene su me gurale tijekom moga školovanja te je ovo i njihov dan.

Zahvaljujem se prijatelju Josipu Živičnjaku i njegovoj obitelji koji su bili uvijek uz mene i pokazali mi kako pravo prijateljstvo ne poznaje ni godine i vrijeme.

Zahvaljujem se Vedranu Barbariću (nadam se uskoro OFM) čiji je diplomski rad značajno pomogao.

Zahvaljujem se Ivanu (nadam se uskoro inženjeru) Jeliću koji je pomogao u metodičkom dijelu.

Zahvaljujem se svoj braći ministrantima i prijateljima(-cama – da budem politički korektan) koji su bili uz mene i slušali o diplomskom te ne prevrtali očima.

Da per matrem me venire.

Sadržaj

SAŽETAK.....	XI
ABSTRACT	XIII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED.....	2
2.1. Međumolekulske interakcije.....	2
2.1.1. Dipolna interakcija	2
2.1.2. Vodikova veza	3
2.1.3. Supramolekulska kemija	6
2.2. Oksimi	8
2.2.1. Općenito o oksimima.....	8
2.2.2. Mehanokemijska sinteza oksima	9
2.2.3. Otopinska sinteza oksima.....	10
2.2.4. Reakcije oksima.....	11
2.2.5. Oksimi kao ligandi u metalnim kompleksima.....	12
2.2.6. Oksimska skupina kao supramolekulski sinton u metalnim kompleksima	13
2.3. Bakar	14
2.3.1. Kompleksi bakra	15
2.3.2. Kompleksi bakra s ligandima koji sadrže vezajući dušik.....	16
2.3.3. Kompleksi bakra s ligandima koji sadrže vezajući kisik.....	17
2.4. Mehanokemijska sinteza	18
2.4.1. Osnovni pojmovi mehanokemijske sinteze	19
2.4.2. Mehanizam mehanokemijske sinteze.....	20
2.4.3. Mehanokemijska sinteza metalnih kompleksa i organskih spojeva.....	22
2.4.4. Prednosti i nedostaci mehanokemijske sinteze	26
2.5. Računalna kemija i modeliranje molekula	27
2.5.1. Osnovni skupovi.....	29
2.5.2. Mapa elektrostatskog potencijala	29
2.5.3. Određivanje svojstava i međumolekulskih interakcija molekulâ	30
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	32
3.1. Opis polaznih kemikalija.....	32
3.2. Opis korištenih metoda.....	32
3.3. Priprava 4-Hoxy (1)	33

3.4. Priprava 4-Meoxpy (2)	33
3.4.1. Priprava spoja 2 otopinskom sintezom	33
3.4.2. Priprava spoja 2 mehanokemijskom sintezom u tarionik.....	33
3.4.3. Priprava spoja 2 mehanokemijskom sintezom u mlinu	34
3.5. Priprava kompleksa bis(3-kloropentan-2,4-dionato)bakra(II), [Cu(3-Clacac)₂] (3)	34
3.6. Metoda sinteze 4-piridilaldoksimbis(3-kloropentan-2,4-dionato)bakar(II), [Cu(3-Clacac)₂(4-Hoxy)] (4)	34
3.7. Metoda sinteze 4-piridilaldehidbis(pentan-2,4-dionato)bakar(II), [Cu(3-Clacac)₂(4-pyal)] (5)	35
3.8. Metoda sinteze metil-4-piridilketoksimbis(3-kloropentan-2,4-dionato)bakar(II), [Cu(3-Clacac)₂(4-Meoxpy)] (6)	35
3.9. Metoda sinteze metil-4-piridilketonbis(3-kloropentan-2,4-dionato)bakar(II), [Cu(3-Clacac)₂(4-pyon)] (7)	35
3.10. Pretraživanje kristalografske baze podataka	36
3.11. Računalno modeliranje struktura i računanje elektrostatskog potencijala	36
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	37
4.1. Pretraživanje baze podataka	37
4.2. Sintetski putevi	41
4.2.1. Priprava [Cu(3-Clacac) ₂] (3) i [Cu(3-Clacac) ₂ (4-oxpy)] (4).....	41
4.2.2. Priprava oksimskih liganda 4-Hoxy (1) i 4-Meoxpy (2)	42
4.2.3. Priprava [Cu(3-Clacac) ₂ (4-pyon)] (5).....	42
4.2.4. Sinteza [Cu(3-Clacac) ₂ (4-Meoxpy)] (6) i [Cu(3-Clacac) ₂ (4-pyon)] (7).....	43
4.2.1. Sinteza meta-supstituiranih analoga spojeva 4, 5, 6 i 7	44
4.3. Rendgenska strukturalna analiza spojeva 3, 5 i 7	46
4.4. Mape elektrostatskog potencijala	53
§ 5. ZAKLJUČAK	60
§ 6. LITERATURNI IZVORI	61
§ 7. DODATAK	86
7.1. Pretraživanje baze podataka	86
7.2. Metode sinteze spojeva 4-oxpy (1), [Cu(3-Clacac)₂] (3), [Cu(3-Clacac)₂(4-oxpy)] (3) i [Cu(3-Clacac)₂(4-pyal)] (4)	91
7.2.1. Metode priprave 4-oxpy (1)	91
7.2.2. Metode sinteze [Cu(3-Clacac) ₂](3).....	91
7.2.3. Metode sinteze spoja [Cu(3-Clacac) ₂ (4-oxpy)] (4).....	92
7.2.4. Metoda sinteze spoja [Cu(3-Clacac) ₂ (4-pyal)] (5).....	94
7.3. SCXRD analiza	95
7.4. ATR spektroskopska analiza spojeva	99

7.5. PXRD analiza spojeva	103
---------------------------------	-----

METODIČKI DIO DIPLOMSKOG RADA: KEMIJSKI KOMPLET – ODABRANI POKUSI

§ 8. UVOD.....	1
§ 9. LITERATURNI PREGLED.....	4
9.1. Povijest pokusa u nastavi kemije u hrvatskim povijesnim područjima i Republici Hrvatskoj	4
9.2. Međumolekulske interakcije	12
9.2.1. <i>Kemijski pogled.....</i>	12
9.2.2. <i>Metodički pogled na međumolekulske interakcije u nastavi kemije u Republici Hrvatskoj.....</i>	15
9.3. Reakcije natrija i vode	16
9.3.1. <i>Kemijski pogled.....</i>	16
9.3.2. <i>Metodički pogled na reakciju natrija i vode u nastavi kemije u Republici Hrvatskoj</i>	20
§ 10. PRIJEDLOZI I RASPRAVA	22
10.1. Natrij	22
10.1.1. <i>Reakcija natrija i vode – oksidacija natrija</i>	24
10.1.2. <i>Reakcija natrija i vode</i>	28
10.1.3. <i>Indikatori</i>	32
10.1.4. <i>Titracija</i>	36
10.1.5. <i>Natrij</i>	40
10.1.6. <i>Reakcija natrija i etanola</i>	47
10.2. Međumolekulske interakcije	51
10.2.1. <i>Razdvajanje sublimacijom.....</i>	52
10.2.2. <i>Fazne promjene</i>	55
10.2.3. <i>Polarnost i međumolekulske interakcije.....</i>	59
10.2.4. <i>Sublimacija joda – kristali</i>	66
10.2.5. <i>Ekstrakcija i koeficijent razdjeljenja</i>	69
10.2.6. <i>Vodljivost iona.....</i>	73
§ 11. ZAKLJUČAK	79
§ 12. LITERATURNI IZVORI.....	XV
§ 13. DODATAK	XVI
§ 14. ŽIVOTOPIS	XXIV



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno–matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

ACETILACETONATNI KOMPLEKSI BAKRA(II) S ODABRANIM OKSIMSKIM LIGANDIMA KEMIJSKI KOMPLET – ODABRANI POKUSI

Ivica Petar Čališ

U znanstvenom dijelu diplomskog rada priređeni su i strukturno okarakterizirani metalni kompleksi bakra(II) s 3-klorpentan-2,4-dionom i odabranim piridinskim ligandima s karbonilnom i oksimskom skupinom: 4-piridilaldoksimbis(3-klorpentan-2,4-dionato)bakar(II), piridin-4-metilketoksimbis(3-klorpentan-2,4-dionato)bakar(II) i piridin-4-metilketonbis(3-klorpentan-2,4-dionato)bakar(II). Spojevi su sintetizirani klasičnom otopinskom i mehanokemijskom sintezom. Geometrije odabranih kompleksa optimizirane su B3LYP-D3/def2-TZVP računskim modelom. Prikazane su mape elektrostatkog potencijala, a izračunate vrijednosti pomogle su u objašnjavanju međumolekulskih interakcija uočenih u kristalnoj strukturi s namjerom predviđanja sličnih interakcija u drugim spojevima: 4-piridilaldehidbis(pentan-2,4-dionato)bakar(II), 3-piridilaldehidbis(pentan-2,4-dionato)bakar(II), 3-piridilaldoksimbis(pentan-2,4-dionato)bakar(II), metil-3-piridilketoksimbis(3-klorpentan-2,4-dionato)bakar(II), metil-3-piridilketonbis(3-klorpentan-2,4-dionato)bakar(II).

U metodičkom dijelu diplomskog rada pod naslovom Kemijski komplet - odabrani pokusi dan je pregled udžbenika i povijest pokusa u nastavi kemije od vremena carskog Beča do moderne hrvatske države na području hrvatskih povijesnih prostora. Uočena su i opisana dva načina poučavanja kemije, načelo supstitucije i spiralno usvajanje gradiva. Predložena su dva razvojna koncepta kemijskih pokusa kroz dva kompleta kemikalija: *Natrij* i *Međumolekulske interakcije*. Svaki koncept razvijen je kroz deset pokusa uz priložene metodičke i didaktičke materijale.

(141 stranica, 54slika, 13 tablica, 456 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), međumolekulske interakcije, nastava kemije, natrij, oksim, računalna kemija

Mentor: doc. dr. sc. Marijana Đaković

Mentor: doc. dr. sc. Ivan Kodrin

Mentor: izv. prof. dr. sc. Draginja Mrvoš-Sermek

Ocjenitelji:

1. doc. dr. sc. Marijana Đaković

2. izv. prof. dr. sc. Draginja Mrvoš-Sermek

3. izv. prof. dr. sc. Iva Juranović-Cindrić

4. izv. prof. dr. sc. Branimir Bertoša

Zamjena: doc. dr. sc. Ivan Kodrin

Datum diplomskog ispita: 22. rujna 2017.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

ACETYLACETONATE COMPLEXES OF COPPER(II) WITH SELECTED OXIME LIGANDS CHEMISTRY SET – SELECTED EXPERIMENTS

Ivica Petar Čališ

In experimental part of this research, metal complexes of copper(II) with 3-chloro-2,4-pentanedione and selected pyridine ligands with carbonyl and oxime moiety were obtained and structurally characterized: 4-pyridylaldoximebis(3-chloropentane-2,4-dionato)copper(II), methyl-4-pyridylketoxime bis(3-chloropentane-2,4-dionato)copper(II) and methyl-4-pyridylketonebis(3-chloropentane-2,4-dionato)copper(II). Metal complexes were synthesized via two synthetic procedures, mechanochemical and classical solution synthesis. Geometry of selected complexes were optimized with B3LYP-D3/def2-TZVP computational model and molecular electrostatic potential maps (MEP) were shown. Calculated values were used for rationalizing of intermolecular interactions observed in crystal structure. Also, this approach was used to predict supramolecular interactions in crystal structures of similar complexes: 4-pyridylaldehydebis(3-chloropentane-2,4-dionato)copper(II), 3-pyridylaldehydebis(3-chloropentane-2,4-dionato)copper(II), 3-pyridylaldoximebis(3-chloropentane-2,4-dionato)copper(II), methyl-3-pyridylketoximebis(3-chloropentane-2,4-dionato)copper(II), methyl-3-pyridylketone bis(3-chloropentane-2,4-dionato)copper(II).

Methodological part of the *Thesis* entitled „*Chemistry set - selected experiments*“ provided a review of chemistry textbooks and history of experiment in chemistry classes from time of Austro-Hungarian empire to modern Republic of Croatia. Two ways of teaching chemistry were noticed: (i) principle of substitutional learning and (ii) spiral learning. Two sets of experiments were suggested: *Sodium* and *Intermolecular interaction*. Chemistry sets include ten experiments with methodological and didactical materials.

(141 pages, 54 figures, 13 tables, 456 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: computational chemistry, copper(II), intermolecular interaction, oxime, sodium, teaching chemistry

Mentor: Dr. Marijana Đaković, Assistant Professor

Mentor: Dr. Ivan Kodrin, Assistant Professor

Mentor: Dr. Draginja Mrvoš-Sermek, Associate Professor

Reviewers:

1. Dr. Marijana Đaković, Assistant Professor
2. Dr. Draginja Mrvoš-Sermek, Associate Professor
3. Dr. Iva Juranović-Cindrić, Associate Professor
4. Dr. Branimir Bertoša, Associate Professor

Substitute: Dr. Ivan Kodrin, Assistant Professor

Date of exam: 22 September 2017

§ 1. UVOD

Jedan od glavnih izazova kemije danas je priprava spojeva željenih svojstava. Makroskopsko svojstvo, naime, nije određeno samo gradbenim jedinkama (molekulskim vrstama) već i načinom njihovog povezivanja. Prema tome, dublje razumijevanje međumolekulskih interakcija nužan je preduvjet ovladavanju njihove uporabe u povezivanja molekula u veće sustave te sinteze materijala željenih makroskopskih svojstava. S obzirom na velik broj različitih međumolekulskih interakcija koje povezuju molekulske vrste u čvrstom stanju, ciljana sinteza takvih supramolekulskih sustava izrazito je težak zadatak te je unatoč brojnim istraživanjima još uvijek u svom začetku.

S ciljem pronalaska smjernica za ciljanu supramolekulsku sintezu, najprije je važno objasniti proces i razlog nastanka različitih međumolekulskih interakcija u čvrstom stanju. Potrebno je sintetizirati nove spojeve, odrediti im kristalnu strukturu te je usporediti s postojećim podacima iz kristalografske baze podataka. Suvremena kemija sve češće uključuje i proučavanje molekula metodama računalne kemije ne bi li se što bolje objasnili eksperimentalni rezultati. Danas se sve češće pri objašnjavanju međumolekulskih interakcija koriste mape elektrostatskog potencijala na temelju kojih se mogu barem donekle predvidjeti interakcije između molekula. Dok je ovakav pristup učestaliji u organskoj kemiji, tek se odnedavno počeo koristiti i u kemiji kompleksnih spojeva.

Cilj ovog rada je sintetizirati komplekse bakra(II) s β -diketonatnim anionima i oksimskim ligandima te na temelju njihove kristalne strukture i mape elektrostatskog potencijala objasniti uočene međumolekulske interakcije i način pakiranja molekula u čvrstom stanju te pretpostaviti glavne međumolekulske interakcije koje se pojavljuju među sličnim molekulama na temelju podataka dobivenih iz mapâ elektrostatskog potencijala.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Međumolekulske interakcije

Međumolekulske interakcije nastaju kao posljedica nekoliko faktora. Najčešće govorimo o elektrostatskom i steričkom utjecaju koji dovode do stvaranja različitih vrsta interakcija između molekula. Kako bi došlo do elektrostatske interakcije, potrebno je postojanje dva različita pola. Takve molekule koje su stalni dipoli, kažemo da su polarne molekule, a kao mjera polarnosti može se koristiti električni dipolni moment. Što je molekula polarnija, odnosno što je izraženiji ionski karakter, veća je vjerojatnost za stvaranje međumolekulske interakcije.

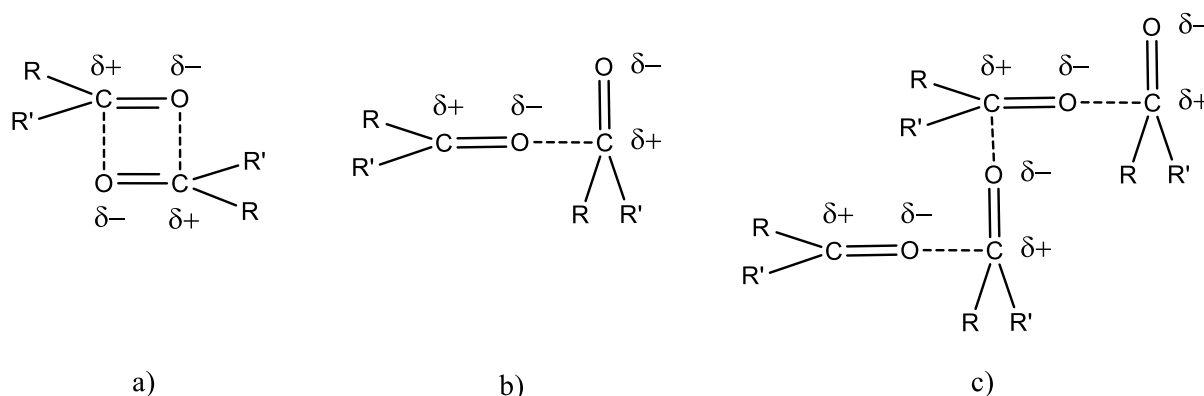
Međumolekulske interakcije moguće je grupirati na temelju različitih svojstava molekula ili iona koje sudjeluju u takvoj interakciji. Tako postoje ion–dipol interakcije, dipol–dipol interakcije te interakcije u kojima sudjeluju inducirani dipoli. Jakost kovalentnih veza je u rasponu od 150 kJ mol^{-1} do 450 kJ mol^{-1} , dok su međumolekulske interakcije od 2 kJ mol^{-1} do 300 kJ mol^{-1} . Ion–ion interakcija ima raspon energija od 200 kJ mol^{-1} do 300 kJ mol^{-1} , dok interakcija kation– π ima raspon energije od 5 kJ mol^{-1} do 80 kJ mol^{-1} , a π – π interakcija od 0 kJ mol^{-1} do 50 kJ mol^{-1} .

Promatrajući jednu molekulu, na njen sastav utječe reaktivnost atoma, a gledajući svojstva tvari, na njih utječu međumolekulske interakcije. Stoga je od velikog značaja proučavanje međumolekulskih interakcija, odnosno njihovih posljedica na strukturu kako bi se bolje razumio svijet oko nas.^{1,2}

2.1.1. Dipolna interakcija

Kao što je rečeno, da bi se ostvarila dipolna interakcije u molekuli dolazi do anizotropne raspodjele elektronske gustoće kao rezultat povezivanja atoma različite elektronegativnosti i polarizabilnosti. Zbog takve raspodjele elektrona, koju često jednostavno možemo prikazati parcijalnim nabojima, dolazi do privlačenja suprotnih naboja. Pritom nastaju međumolekulske dipol–dipol interakcije koje su znatno slabije od kemijskih veza, ali se ipak smatraju jačim neveznim interakcijama.

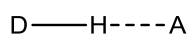
Postoje različite vrste dipolnih interakcija s obzirom na način povezivanja dipola. Dipoli se mogu povezati tako da nastane dimer u kojem postoji interakcija između dijelova molekula sa suprotno nabijenim parcijalnim nabojima. U jednom slučaju mogu se povezati oba kraja dipola, a u drugom samo jedan kraj suprotno nabijenih dipola. Također mogu nastati zig-zag strukture u kojima suprotni parcijalni naboji stvaraju interakciju koja se lančano nastavlja na iduću molekulu. Tako nastaju veće organizirane strukture. Sam način stvaranja dipolnih interakcija ima utjecaj na povezivanje molekula, a time i na svojstva samog sustava. Poznavanje veze između međumolekulskih dipol-dipol interakcija interakcija moglo bi pomoći u dizajnu novih materijala sa željenim makroskopskim svojstvima.



Slika 1. Primjeri stvaranja dipolnih interakcija. Primjer nastanka dimera povezivanjem oba kraja (a) ili jednog kraja (b) molekula. Lančasti način povezivanja zig-zag motivom (c).

2.1.2. Vodikova veza

Vodikova veza je elektrostatska privlačna interakcija između atoma vodika neke molekule ili molekulskog fragmenta D-H i elektronegativnog atoma ili grupe atoma A u istoj ili drugoj molekuli, pri čemu je atom D elektronegativniji od H.³ U definiciji se koriste oznake D i A gdje je D donor vodikove veze, a A je akceptor vodikove veze.



Slika 2. Uobičajeni prikaz vodikove veze gdje je D donor vodikove veze, H atom vodika, A akceptor vodikove veze.

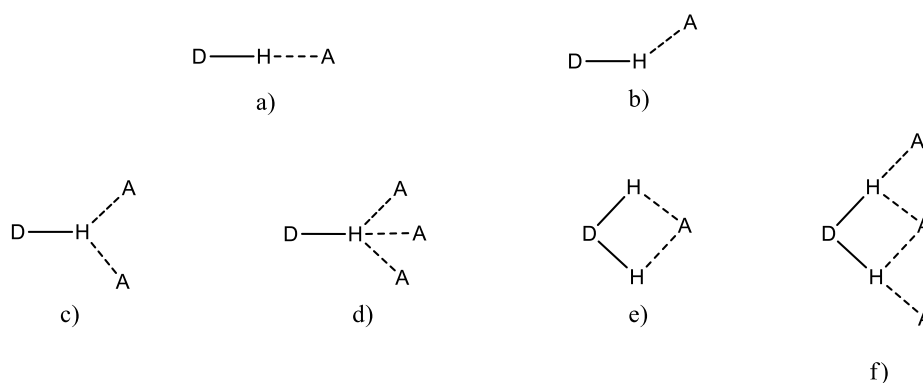
Vrlo često korištena klasifikacija vodikove veze na temelju razlike u elektronegativnosti je manjkava, pogotovo što postoje različiti načini definiranja vrijednosti

kojima se elektronegativnost izražava. Isto tako, iako se radi o elektrostatskoj interakciji, u definiciji se koristi naziv vodikova veza. Naime, vodikove veze, energijom mogu doseći razine jakosti kovalentnih veza te se naziv vodikova veza uvrježio i ostao.

Atomi D i atom vodika povezani su kovalentnom vezom koja je polarizirana pa se jakost vodikove veze povećava što je veća elektronegativnost atoma D. Na primjer, vodikova veza jača je u fluorovodiku nego u bromovodiku. Što je kut vodikove veze bliži vrijednosti od 180° , to je vodikova veza jača.⁴ Tako je u vodikovim vezama između molekula fluorovodika kut gotovo linearan što navedenu vodikovu vezu čini jednom od najjačih. Uobičajeno vrijedi, što je vodikova veza kraća, ujedno je i jača. Zanimljivo je da je duljina vodikove veze jedan od dokaza za vodikovu vezu i njen parcijalni kovalentni karakter. Naime, gotovo uvijek je duljina vodikove veze manja od sume van der Waalsovih radijusa što vrijedi za jake vodikove veze.

Vodikove veze se dijele na vrlo jake, jake i slabe. Vrlo jake vodikove veze su gotovo linearne, dok smanjivanjem kuta slabi njihova jakost. Kutovi manji od 150° češći su kod slabih vodikovih veza. Kod vrlo jakih vodikovih veza govori se o pretežno kovalentnim karakteru kao kod fluorovodika, a kod jakih vodikovih veza govori se o pretežno elektrostatskim interakcijama kao kod karboksilnih kiselina, dok kod slabih vodikovih veza je interakcija u potpunosti elektrostatska kao u $H \cdots \pi$ interakcijama. Zanimljiv je primjer vodikove veze između dvije molekule fluorovodika gdje je kovalentna veza između atoma fluora i vodika jednaka duljini vodikove veze pa nije moguće odrediti gdje je kovalentna, a gdje vodikova veza. Tada se govori o simetričnoj vodikovoj vezi.

Također je moguć slučaj u kojem jedan donator, odnosno akceptor istovremeno sudjeluju u stvaranju više vodikovih veza. Ukoliko jedan donator s istim atomom vodika stvara dvije vodikove veze prema dva akceptora dolazi do račvanja, odnosno nastaje bifurkirana vodikova veza. Ako se stvaraju tri vodikove veze prema tri akceptora, govori se o trifurkaciji. Poznati su i suprotni slučajevi gdje jedan akceptor stvara dvije ili više vodikovih veza prema dva ili više atoma vodika. Tada se govori o račvanju akceptora. Moguće su i kombinacije kao što je trocentrično dvorazgranata vodikova veza u kojoj dva atoma vodika ostvaruju dvije vodikove veze, isto kao i jedan akceptor uz koji postoje još dva akceptora koja ostvaruju po jednu vodikovu vezu s istim atomima vodika.



Slika 3. Uobičajeni uzorci vodikovih veza: a) linearna vodikova veza; b) vodikova veza pod kutem; c) bifurkirana vodikova veza – račvanje donora; d) trifurkirana vodikova veza – račvanje donora; e) bifurkirana vodikova veza – račvanje akceptora; f) trocentrična dvorazgranata vodikova veza – račvanje donora i akceptora

Vodikova veza često je prisutna prilikom stvaranja supramolekulskih motiva što je navelo kemičare da detaljnije istraže mogući utjecaj na njeno kontrolirano nastajanje. Krajem 20. stoljeća spoznaje o vodikovoj vezi korištene su u organskoj kemiji u sintezi⁵⁻¹⁰ Margaret C. Etter je u svojim radovima pretpostavila nekoliko empirijskih pravila na temelju proučavanja obrazaca vodikovih veza u spojevima kojima je bila određena kristalna struktura. Navedena pravila su:

1. Svi dobri proton donori i akceptori stvaraju vodikove veze.
2. Vodikove veze kojima nastaju šestoročlani (unutarmolekulski) prstenovi imaju prednost pred međumolekulskim interakcijama.
3. Svi dobri proton donori i akceptori preostali nakon stvaranja unutarmolekulske vodikove veze sudjeluju u ostvarivanju međumolekulskih vodikovih veza.¹¹

Etter tada daje primjere i dodatna pravila za neke specifične slučajeve i grupe kao što su karboksilne kiseline u kokristalima i dušične baze korištene u biokemiji.¹² U definiciji je potrebno definirati dobre i loše proton donore i proton akceptore za što se koristi definicija Donohuea iz 1952.¹³ Primjer je proton iz karboksilne skupine koji je *dobar* proton, odnosno skupina je dobar proton donor, i stvorit će vodikovu vezu prije svih drugih protona. Manje kiseli protoni poput onih u aldehidu stvaraju vodikovu vezu tek kada su svi ostali jači protoni stvorili vodikove veze. Dakle, prvo se povezuju najjači donor i najjači akceptor, zatim drugi najjači donor i drugi najjači akceptor i tako dalje sve dok se ne povežu svi donori i akceptori. Ova pravila su vrlo brzo našla primjenu u sintezi kokristala i istraživanju utjecaja vodikove veze.¹⁴

Danas su ta pravila značajnije pojačana raznim razmišljanjima te su ustanovljeni neki izuzeci:

1. U slučaju različitog broja donora i akceptora, često nastaju razgranate vodikove veze i hidrati.
2. U slučaju nastajanja vodikovih veza slične jakosti, često nastaju polimeri.
3. Sterički utjecaji često utječu na nastajanje vodikovih veza različite jakosti koje su smještene relativno blizu jedna drugoj zbog čega dolazi do njihova sparivanja.¹⁵

2.1.3. Supramolekulska kemija

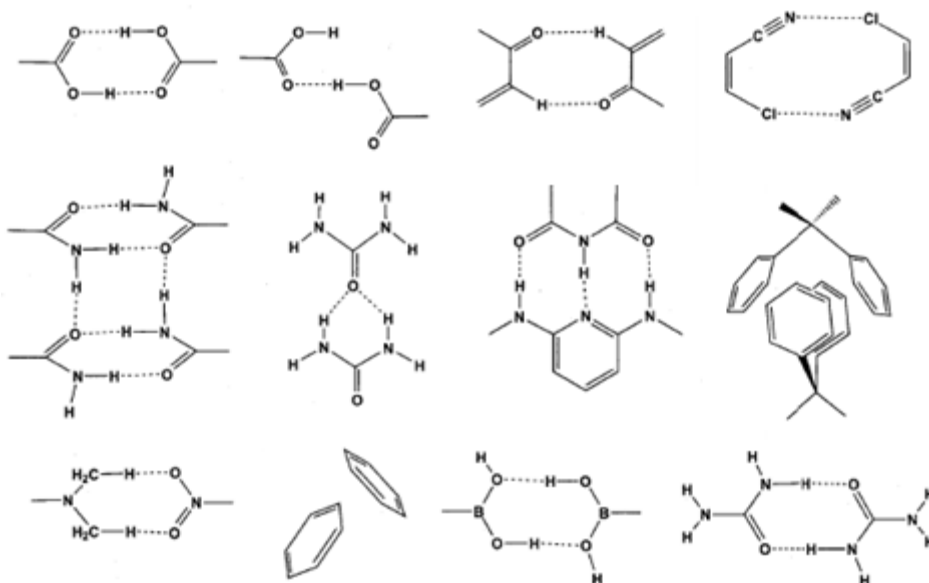
Molekularna kemija je kemija kovalentne veze kojoj je glavna zanimacija ovladavanje pravila koje stvaraju molekule, strukture i svojstva molekula. Cilj takve kemije, kao i svake vrste kemije je ovladati pojedinim načelima proučavajući ih kako bi ih se moglo iskoristiti u dobivanju željenih tvari. Supramolekulska kemija je kemija međumolekulske veze koja pokriva istraživanje struktura i funkcija tvari koje nastaju asocijacijom dvaju ili više kemijskih vrsta.¹⁶ Takve kemijske vrste nastaju pomoću međumolekulskih interakcija.

Osnovni koncepti, terminologija i definicija supramolekulske kemije su dosta rano definirane.¹⁷ Ono što su atomi u molekularnoj kemiji, to su molekule u supramolekularnoj kemiji, a što su molekule u molekularnoj kemiji, to su veće asocijacije molekula u supramolekularnoj kemiji, odnosno Übermoleküle čiji je pojam uveden već sredinom 30-tih kao struktura nastala spajanjem kovalentno zasićenih vrsta.^{18,19} Dijelovi supramolekulske vrste se nazivaju molekularni receptor i supstrat.^{20,21} Molekularno prepoznavanje počiva na molekularnoj informaciji pohranjenoj u interakciji. Tako donor vodikove veze je supstrat, a akceptor vodikove veze molekularni receptor koji na temelju elektrostatskog privlačenja i razlike u elektronegativnosti zajednos donorom vodikove veze stvara vodikovu vezu koja sadrži molekularnu informaciju o onome što je uzrokovalo stvaranje međumolekulske veze. Međutim, gledano na mnogo većoj skali, ovakvo razmatranje sadrži informacije o biološkoj katalizi te biološkim procesima.²²

Supramolekulske vrste mogu nastati povezivanjem metalnih kompleksa, odnosno metalo-organskih jediniki, bilo jednodimenzionalnih ili višedimenzionalnih. Takve vrste nastale supramolekulskim interakcijama su koordinacijski polimeri. Metalni kompleksi se povezuju preko sintona ili funkcionalnih skupina koje grade supramolekulske motive kao što

je oksimska skupina, karboksilna skupina i slično. Na samo molekulsko prepoznavanje, odnosno stvaranje supramolekulske jedinice utječe mnoštvo čimbenika kao što je pojedini sinton, struktura liganda, koordinacija metalnog centra i slično.

Na slici 4. nalaze se neki od čestih supramolekulskih motiva. Zanimljivi su već spomenuti dimeri karboksilnih kiselina, odnosno zig-zag struktura karboksilnih kiselina u prvom redu. Isto tako česte su dipolne interakcije ketona, odnosno vodikove veze te halogenske veze koje su novijeg datuma i razne π -interakcije.²³

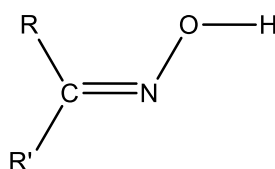


Slika 4. Neki od čestih supramolekulskih motiva²³

2.2. Oksimi

2.2.1. Općenito o oksimima

Danas u organskoj kemiji poznat je vrlo veliki broj spojeva. Jedna od velikih skupina organskih spojeva su oksimi. Oksimi su dobili ime od engleskog izraza oxy-imine, što ukazuje na potojanje veze ugljik–dušik i dušik–hidroksilna skupina.²⁴ Struktura oksimske skupine (Slika 5.) je dobro poznata, iako se o njoj strukturi raspravljalo sve do 1952. godine.²⁵



Slika 5. Struktura oksimske skupine

Naime, ugljik je vezan dvostrukom kovalentnom vezom na dušik koji je vezan jednostrukom kovalentnom vezom na hidroksilnu skupinu. Druga mogućnost je bila nitronska struktura zbog čega se smatralo da oksimi pokazuju tautomeriju.²⁶ Međutim, rješavanjem strukture dimetilglioksima utvrđeno je postojanje O–H veze u oksimu. To je učinjeno neutronsom difrakcijom.²⁷ U krutom stanju, oksimi se najčešće povezuju O–H⋯N vodikovom vezom duljine oko 2,8 Å.^{28–30}

Oksimi imaju opću formulu $RR'C=N-OH$ i smatraju se slabim kiselinama ($pK_a \approx 11$) i slabim bazama ($pK_b \approx 12$). Zbog toga se mogu koristiti u različitim sintezama ili kao zaštitna skupina te kao snažni koordinirajući ligandi u metalnim kompleksima³¹ te kokristalima.³² Karakteristična vrpca u IR spektru oksima pojavljuje se oko 900 cm^{-1} te odgovara N–OH istezanju,³³ a oko 1670 cm^{-1} se pojavljuje C=N vibracija, često s pomakom od $30 - 40\text{ cm}^{-1}$ prema manjim valnim brojevima kao posljedicom konjugacije s fenilima. Oksimi većinom kristaliziraju kao dimeri,³⁴ ali postoje i trimeri,^{35–37} tetrameri³⁸ i polimeri.³⁹

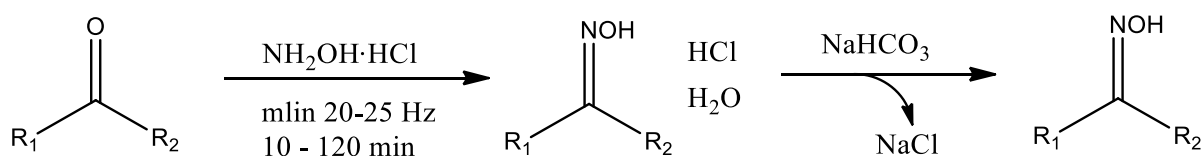
2.2.2. *Mehanokemijska sinteza oksima*

Oksimi su vrlo dobro poznati organski spojevi koji se relativno lako mogu sintetizirati⁴⁰ i stoga primijeniti u organskoj i anorganskoj kemiji.^{41,42}

S obzirom da oksimi imaju veliki sintetski potencijal⁴³, njihova mehanokemijska sinteza je danas dosta istražena. Najopćenitiji postupak sinteze oksima je ručno mljevenje u tarioniku gdje se miješa aldehid ili keton s hidroksilamin hidrokloridom u omjeru 1:1,2. Nakon toga se doda baza u omjeru 1,2:1 s obzirom na karbonilni spoj uz nekoliko kapi metanola. Melje se dvije minute, a nakon toga sastruže i ostavi nekoliko minuta stajati ovisno o reakciji. Postupak s dodatkom metanola i mljevenjem se ponovi do tri puta, ali je najčešće potreban samo jedan.⁴⁴

Baza koja se koristi može biti natrijev hidroksid, natrijev hidrogenkarbonat, natrijev acetat ili natrijev karbonat. Prednost natrijeva karbonata i natrijeva hidrogenkarbonata nad natrijevim acetatom je u tome što natrijev acetat može smetati prilikom sinteze kao inhibitor reakcije zbog dodatka još jedne tekućine. Prednost nad natrijevim hidroksidom je utoliko što je natrijev hidroksid higroskopian. Higroskopsnost natrijeva hidroksida uzrokuje uvođenje vlage u sustav prilikom mljevenja, a prije same sinteze potrebno ga je dobro isušiti kako bi imao točno poznat kemijski sastav jer, u suprotnom, znatno otežava određivanje potrebne stehiometrijske količine

Aldehid ili keton reagiraju s hidroksilamin hidrokloridom dajući hidratnu sol koja reagira s bazom dajući oksim i natrijev klorid kao jedini nusprodukt.⁴⁵



Slika 6. Sintetski put nastajanja oksima iz aldehida ili ketona mehanokemijskom sintezom⁴⁵

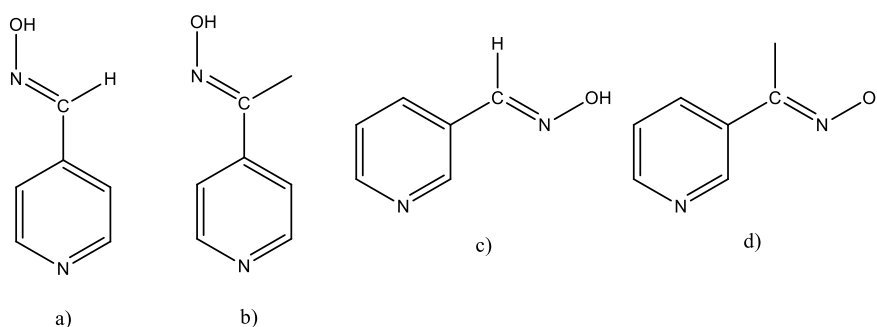
To je primjer mehanokemijske reakcije u dva slijeda uz korištenje otapala u jednom od njih. Aldehid ili keton su često tekućine pa je prvi korak suha mehanokemijska sinteza ili tekućinom potpomognuta mehanokemijska sinteza gdje je tekućina reaktant. Drugi korak je tekućinom potpomognuta mehanokemijska sinteza gdje metanol služi kao otapalo.

Natrijev klorid, koji se dobije uz bazu, ispere se vodom. Reakcije idu u vrlo visokom iskorištenju, ali nedostatak je što su neki oksimi topivi u vodi pa se pročišćavanjem dio oksima izgubi. Zamijećeno je da elektron odvlačeće skupine kao što je metilna smanjuju iskorištenje prilikom mehanokemijske sinteze.⁴⁶ Mljevenje u mlinu traje od 5 do 90 minuta za benzofenon pri 25 Hz pri sobnoj temperaturi do 140°C. Bitno je napomenuti da ne dolazi do raspada međuprodukta.⁴⁷

2.2.3. Otopinska sinteza oksima

Oksimi, kao i većina ostalih organskih spojeva, najčešće su se dobivali klasičnom otopinskom sintezom. Klasična otopinska sinteza se sastoji od reakcije aldehida ili ketona s hidroksilamin hidrokloridom i bazom prema poznatom mehanizmu.^{48,49} Hidroksilamin hidroklorid i baza se dodaju u suvišku te uz refluks u vodenoj otopini pri 70 °C griju oko sat vremena. Različita su vremena sinteze ovisno o topljivosti oksima.

Međutim, put do ove jednostavne sinteze je bio vrlo težak. Još 1963. napravljene su vrlo zanimljive sinteze oksima iz piridinalkila uz tekući amonijak, razne nitrite i spojeve metala s amidima. Spomenuta metoda se pokazala prikladnom za dobivanje oksimskih skupina iz alkilnih. Isto tako je kemospecifična što znači da u prisustvu više alkilnih skupina, samo jedna skupina sudjeluje u pretvorbi.⁵⁰ Potreba za brzom sintezom iz jednostavnih tvari proizašla je iz korištenja piridinoksima kao antitoksina.⁵¹ Upravo su ovakva istraživanja značajnije potakla razvoj sintetskih metoda za dobivanje oksima iz alkohola,^{52,53} alkila preko aldehida,^{54,55} ketona^{56,57}

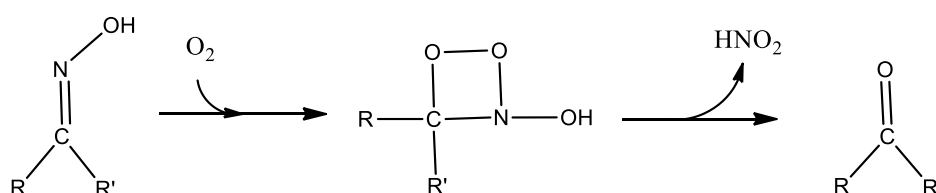


Slika 7. Primjeri jednostavnih aldoksima i ketoksima piridinske serije: a) 4-piridilaldoksim, b) metil-4-piridilketoksim, c) 3-piridilaldoksim, d) metil-3-piridilketoksim.

Oksimi spojeva izvedeni iz priridina često su korišteni kao ligandi s obzirom da stvaraju veliki broj kompleksnih spojeva. Dobivaju se na gotovo iste načine kao što je prethodno navedeno,⁵⁸ pri čemu se sinteze provode u više koraka.⁵⁹

2.2.4. Reakcije oksima

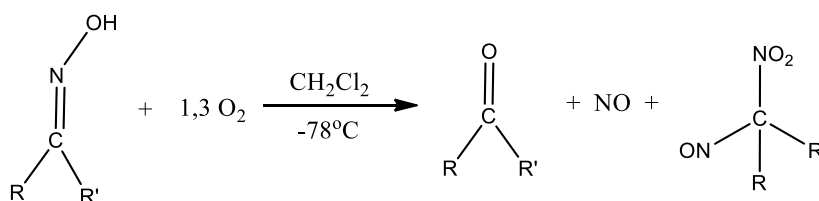
Oksimi se koriste kao zaštitna skupina te prilikom karakterizacije karbonilnih spojeva tako da ih se prevede u oksim,^{60,61} često su potrebne reakcije u kojima se oksimi vraćaju u karbonilne spojeve od kojih se mogu dobiti.



Slika 8. Reakcija oksidacije oksima do ketona ih kojeg je nastao uz nusprodukt nitritnu kiselinu⁶⁰

Takve reakcije se izvode uz razne elektrofilne dobro izlazeće skupine⁶² te uz fotoosjetljive reaktante.⁶³ Poznate su razne druge metode sinteze koje koriste blage uvjete, a mogu se koristiti za kompleksiranje metalnih centara.⁶⁴⁻⁶⁸

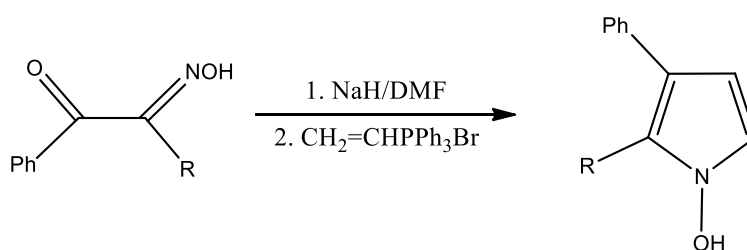
Oksimi podliježu reakcijama redukcije⁶⁹ poput one s litijevim aluminijevim hidridom pri čemu nastaju amini.^{70,71} Naveden reakcija je vrlo slična reakcijama oksima s Grignardovim reagensima.⁷²⁻⁷⁴ Poznate su razne oksidacije u nitrile⁷⁵ te reakcije koje se nazivaju Beckmannove pregradnje.⁷⁶ Oksidacija oksima u ketone je vrlo raširena reakcija oksima. Zanimljiva je reakcija α -oksimino ketona koji uz dušikastu kiselinu prelaze u diketon.^{77,78} Osim toga često se koriste kalijev permanganat, kalijev bikromat,⁷⁹ ozon,⁸⁰ cerijeve⁸¹ i olovjeve soli.⁸²⁻⁸⁴



Slika 9. Reakcija ozonolize oksima s početnim ketonom kao produktom, dušikovim monoksidom i supstituiranim nitrozo i nitrito metanom⁸⁰

Iz ketoksima se često može halogeniranjem dobiti halogenonitrozo spojevi ako se koriste nitrozil klorid, klor⁸⁵ ili brom.⁸⁶ Aldoksimi često daju iste produkte kao i ketoksimi, ali zbog oksidativne labilnosti C–H veze može doći do nastajanja vrlo različitih produkata.^{87,88}

Oksimi se često dalje koriste u reakcijama za uvođenje novog ugljikovodičnog lanca kao što su reakcije s diketenima,⁸⁹ te dušikovih skupina u molekulu kao u Forsterovoj reakciji za uvođenje azida.^{90–93} Vrlo su zanimljive reakcije u kojima nastaju heterocikli, a oksimi se koriste kao reaktanti (Slika 10.).^{94–99}



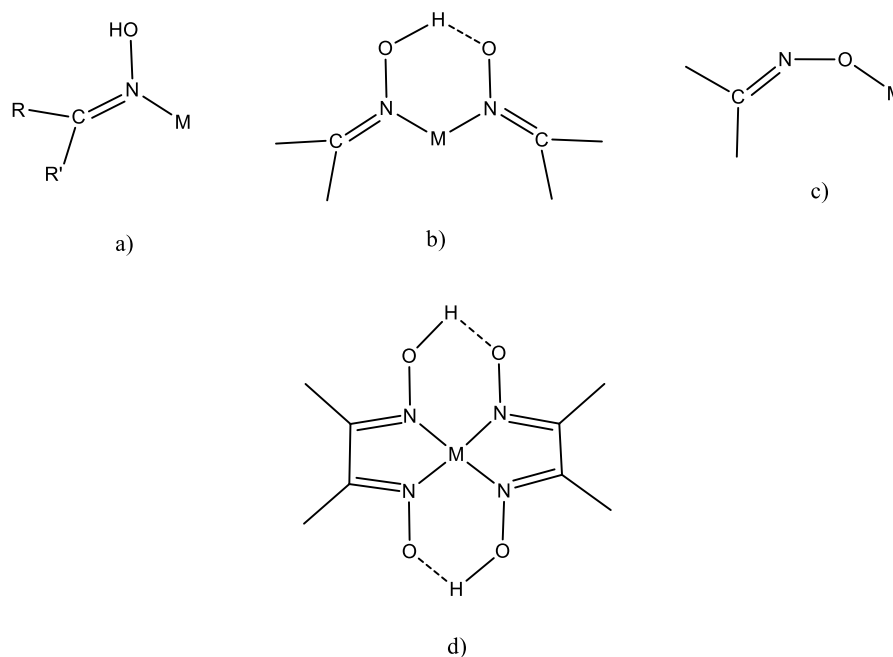
Slika 10. Dobivanje hidropsipirola iz oksima u DMF-u⁹⁶

2.2.5. Oksimi kao ligandi u metalnim kompleksima

Oksimska skupina je ambidentatna s vrlo velikim mogućnostima vezanja. Ako su prisutne dvije oksimske skupine, često se događa da je jedna konjugirani kiselinsko–bazni par druge te se struktura dodatno učvršćuje stvaranjem vodikove veze između oksima i konjugirane baze. (Slika 11.).

Jednostavni kompleksi su oni u kojima se jedan atom oksima, najčešće dušik ili kisik, veže na metal. Najčešći takvi ligandi su vrlo jednostavni oksimi koji daju kompleksne soli oblika $M(\text{oksim})_nX_2$ gdje je n uobičajno 2 ili 4, a X je halogen,^{100–102} a po svojoj strukturi značajno se razlikuju spojevi platine^{103–105} stvarajući polinuklearne komplekse.¹⁰⁶

Povijesno gledano, kao ligandi izrazito su značajni organski spojevi s dvije susjedne oksimske skupine koji stvaraju razne metalne komplekse od kojih je svakako najpoznatiji niklov kompleks.^{107,108} Geometrija je najčešće D_{2h} , a dolazi do distorzije geometrije zbog raznih skupina.^{109–113} Takvi kompleksi često reagiraju s oksidansima poput jakih lužina^{114–117} i borovog trifluorida^{118,119} dajući soli koje se koriste u analitičkim metodama.



Slika 11. Primjeri vezanja oksimske skupine na metal: a) monodentantno vezanje dušika oksimske skupine na metal; b) monodentantno vezanje dušika oksimske skupine na metalni centar potpomognuto vodikovom vezom ostvarenom s drugom oksimskom skupinom; c) monodentantno vezanje kisika oksimske skupine na metal; d) bidentantno vezanje dioksima na metal potpomognuto vodikovom vezom koja se stvara između dioksima

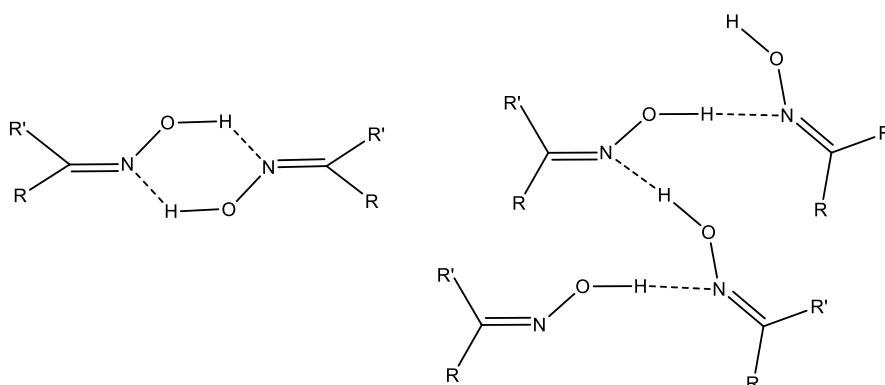
Rašireni su kompleksi s nitrofenolima^{120,121} i iminima koji mogu biti bidentatni,^{122–124} tridentatni^{125,126} i polidentatni^{127–130} te s azidima,^{131,132} hidroksidnim skupinama^{133,134} i aminima,¹³⁵ ali rjeđe s bakrom.^{136–138}

Veliki je broj kompleksa piridin oksima, osobito 2-piridilaldoksima. Kompleksi željeza(II), kobalta(II) i nikla(II)¹³⁹ su jednostavno dobiveni, a produkti dobiveni iz otopine bakra(II) ovise o pH vrijednosti otopine,^{140–142} a ističu se bakrovi kompleksi s tri metalna centra.^{143,144} Ketoksimi često stabiliziraju nestabilne ione,¹⁴⁵ a polioksimpiridinski derivati se odlikuju velikim brojem vezujućih mjesta.^{146,147}

2.2.6. Oksimska skupina kao supramolekulski sinton u metalnim kompleksima

S namjerom predviđanja nastanka supramolekulske strukture^{148–151} najprije je potrebno odabrati prikladni supramolekulski sinton te metalni centar.^{152–154} Oksimi su se značajnije slabije proučavali u supramolekulskoj kemiji i kristalnom inženjerstvu^{155–162} za razliku od karboksilne skupine,^{163,164} amida^{165,166} i alkohola.¹⁶⁷

U organskim sustavima uočeno je da oksimi mogu tvoriti vodikovih veze različitim motiva. Vodik oksima može tvoriti vodikovu vezu s akceptorom vodikove veze pri čemu o može biti kisik kao i dušik.¹⁶⁸ Tako, zbog vodikovih veza, najčešće nastaju dimerne strukture¹⁶⁹ što se može povezati s dimernom strukturom karboksilnih kiselina. Takve strukture mogu se opisati $R_2^2(6)$ oznakom. Isto tako mogu nastati katemeri^{170,171} koji su slični onima koje stvaraju karboksilne kiseline.



Slika 12. Načini vezanja oksima: dimer i katemer¹⁷²

Oksimi su u značajnoj prednosti za istraživanje supramolekulskih konglomerata jer se ugljikovodični dijelovi mogu značajnije mijenjati što nije slučaj kod ostalih organskih sintona. Oksimi, također, pokazuju geometrijski izomerizam oko $C=N$ veze. Iako je *E*-izomer termodinamički povoljniji nego *Z*-izomer, može se izolirati i energijski manje povoljan *Z*-izomer.¹⁷² Orijentacija $O-H$ skupine može rezultirati nastankom sinperiplanarnu i antiperiplanarnu konformaciju.¹⁷³

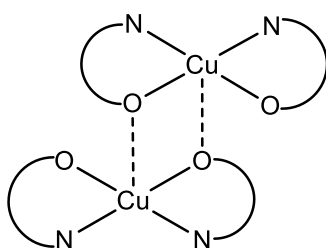
2.3. Bakar

Bakar je jedan od najvažnijih tehničkih metala i njegova industrijska i kemijska primjena je vrlo velika. Bakar dolazi u spojevima stupnja oksidacije +3, +2 i +1, ali je u vodenim otopinama najstabilniji bakar oksidacijskog stupnja +2. Bakrovi spojevi oksidacijskog stupnja +1 su u obliku netopljivih soli ili kompleksnih spojeva dok topljive soli najčešće disproportioniraju na bakar(II) i elementarni bakar. Spojevi bakra(III) mogu postojati samo u obliku kompleksa.²

2.3.1. Kompleksi bakra

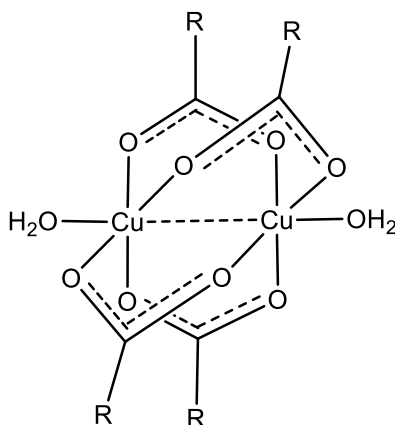
Kompleksi bakra(I) s jednostavnim i malim ligandima, kao što su halidi, uvijek su tetraedarski iako su poznati linearni kao $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$. Poznat je slučaj rombodearskog rasporeda atoma bakra u dimetilazo kompleksu bakra(I).¹⁷⁴

Nisu previše poznati kompleksi bakra(II) s hidridima, ali se pretpostavlja da takvi kompleksi nastaju prilikom reakcija hidrogenacije gdje se bakar koristi kao katalizator.¹⁷⁵



Slika 13. Struktura dimera bis(8-kinolinato)bakra(II)¹⁷⁶

Bakar(II) zbog svoje elektronske strukture pokazuje sklonost prema Jahn-Tellerovom fenomenu osobito u oktaedarskim strukturama, osim u slučaju $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ gdje su sve veze jednake duljine.¹⁷⁶ Razlika u duljini veza utječe i na geometriju kompleksa pri čemu nastaju tetraedarske i kvadratne strukture što rezultira različitim bojom kompleksa. Tako anion CuCl_4^{2-} može biti narančasti i blijedo žuto obojen. Postoje velik broj planarnih kompleksa i različitih dimera planarnih kompleksa kao što je slučaj kod bis(8-kinolinato)bakra(II) gdje bakrov atom postaje pentakoordiniran.



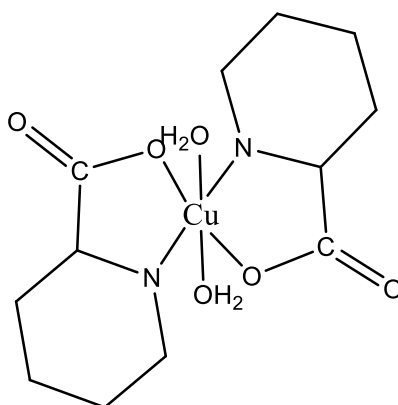
Slika 14. Struktura binuklearnog kompleksa bakra(II)¹⁷⁷

Gotovo svi kompleksi bakra(II) su plavi ili zeleni, a izuzeci se pojavljuju isključivo zbog prijenosa naboja što daje crvenu ili smeđu boju. Plava ili zelena boja je uzrokovana zbog apsorpcije u regiji od 600 do 900 nm. Elektronski gledano, nadalje, najpoznatiji je binuklearni kompleks s acetonatnim anionom gdje je prisutno preklapanje orbitala između dva atoma bakra.¹⁷⁷

2.3.2. Kompleksi bakra s ligandima koji sadrže vezajući dušik

Jedan od zanimljivijih liganada je nikotinamid, odnosno njegovi derivati. Često su dobivani razni optički kiralni koordinacijski polimeri,^{178,179} i to najčešće otopinskom sintezom u visokim iskorištenjima.^{180,181} Postoji značajniji broj diakva kompleksa,^{182–186} Ističu se kompleksi s nikotinamidom raznih koordinacija.^{187–192}

U kompleksima bakra s piridinkarboksilatima može doći do vezanja liganda samo preko dušikova atoma piridina, osobito ako je prisutna voda u kompleksu¹⁹³ ili preko dušikovog atoma piridina i jednog atoma kisika iz karboksilatne skupine.¹⁹⁴ Isto tako, u nekim kompleksima drugi atom kisika karboksilatne skupine služi za povezivanje u 2D lanac tako da se poveže s drugim atomom bakra djelujući kao most.^{195,196} Strukture s piridinkarboksilatima su često oktaedarske¹⁹⁷ ili trigonsko bipiramidalne.¹⁹⁸ Sinteze su često provedene otopinskom sintezom,¹⁹⁹ ali pri različitim uvjetima, osobito u lužnatim.²⁰⁰



Slika 15. Diakvakompleks bakra s pikolinskom kiselinom koja je na bakar vezana didentatno preko dušika piridinskog prstena i kisika karboksilatne skupine¹⁹⁴

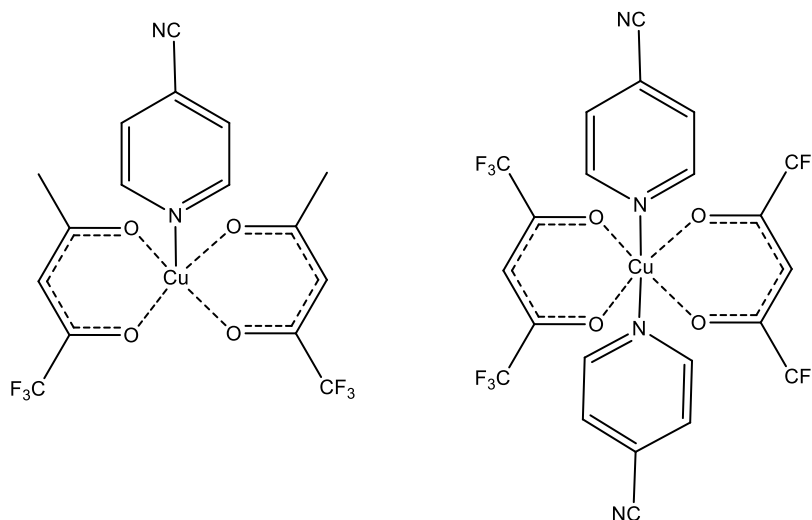
Zanimljivi su hidropsipiridinkarboksilati koji imaju značajnije povećan broj načina povezivanja²⁰¹ na metalni centar pa daju vrlo veliki broj različitih kompleksa.^{202–207} Isto tako,

istraživano je ponašanje liganda i način povezivanja, ako se na piridinkarboksilat dodaju različiti supstituenti²⁰⁸ ili derivati karboksilne kiseline^{209–212} te uspoređivano s nesupstituiranim piridinkarboksilatima. Između ostalog, korišteni su i derivati piridina i bipyridina gdje su se mijenjali supstituenti kako bi se uočila pravilnost stvaranja metalnih kompleksa, odnosno načina na koji se ligandi povezuju na metalni centar.^{213–219}

2.3.3. Kompleksi bakra s ligandima koji sadrže vezajući kisik

Koordinacijska kemija bakra(II) je vrlo raznolika, kao i njegovi kompleksi s kisikom.²²⁰ Česti su kompleksi gdje se pojavljuju dušikovi i kisikovi ligandi²²¹ s obzirom da se bakrov(II) ion klasificira kao jaka kiselina.

Vrlo su proučavani superoksidni ligandi koji se mogu povezivati na tri načina i to monodentatno^{222–227} ili bidentatno^{228–231} na atom bakra(II), odnosno didentatno na atom bakra(III)^{232–236} te zajedno s njima hidroperokso^{237–240} i perokso.^{241–243} Atomi kisika mogu povezivati dva metalna centra kao što su dva atoma bakra^{244–246} ili tri metalna centra pa i više.^{247–249}



Slika 16. Dva kompleksa bakra s elektron–odvlačecim skupinama pri različitim koordinacijama: prvi je petakoordiniran sa samo šest elektron–odvlačecih skupina, dok je drugi oktaedarski koordiniran sa šest electron–odvlačecih skupina

S obzirom na temu ovog diplomskog rada, potrebno je spomenuti spojeve bakra s diketonatima, osobito β -diketonatima. β -Diketonati su važni ligandi u supramolekulskoj

kemiji sa zanimljivim elektronskim, magnetskim i optičkim svojstvima,^{250–252} a poznati su kao dobri prekursori u anorganskoj sintezi.²⁵³ Koordinacija kompleksa s β -diketonatima je vrlo raznolika od kvadratne do oktaedarske što ovisi o samom tipu ligandu.²⁵⁴ Kada kompleks bakra(II) s diketonatom reagira s dodatnim ligandom, najčešće nastane pentakoordinirani bakar, a primjer je kompleks s amonipiridinom.²⁵⁵ Vrlo je mali broj struktura poznat koje imaju oktaedarski raspored.^{256–257} Često se dodaju elektron–odvlačeće skupine (poput fluora) na diketon kako bi se potaklo nastajanje oktaedarskih kompleksa^{258–267}

Struktura nerijetko ovisi i o duljini ugljikovodičnih lanaca u diketonatu pa su tako stabilniji oni s nešto duljim lancima,^{268,269} ali i o supstituentima na α -položaju koji su raznoliki od malih ugljikovodičnih lanaca²⁷⁰ do supstituiranih benzenskih prstena.²⁷¹

2.4. Mehanokemijska sinteza

Mehanokemijska sinteza je jedna od nekoliko vrsta reakcija u čvrstom stanju. Između ostalog, u reakcije u čvrstom stanju pripadaju visokotemperaturna sinteza²⁷² u čvrstom stanju, fotokemijske reakcije^{273,274} i reakcije krutina s plinom^{275,276} te mehanokemijska sinteza. Mehanokemijska sinteza se prema IUPAC–ovoj Zlatnoj knjizi definira kao reakcija inducirana direktnom apsorpcijom mehaničke energije. Mehanokemijskom sintezom se, prema tome, označava svaka reakcija u kojoj nastaju produkti potaknuta unošenjem mehaničke energije u sustav. Napomenuto je da su mljevenje i sjeckanje uobičajne tehnike za mehanokemijsku sintezu.²⁷⁷ Danas se mehanokemijska sinteza primjenjuje u svim područjima kemijske sinteze: u sintezi kokristala i pretrazi polimorfa (područja posebno zanimljivog farmaceutskoj industriji), u kovalentnoj sintezi organskih spojeva, kovalentnoj metaloorganskoj sintezi te u sintezi jednostavnih metalnih spojeva i legura.²⁷⁸

Međutim, povijesno gledano, put prema korištenju mehanokemijske sinteze u svakodnevnom životu kemičara je prošao dugotrajan put od Teofrastusa, Aristotelova učenika, koji je opisivao dobivanje žive mljevenjem živine rude s bakrom²⁷⁹ preko istraživanja M. Faradaya,²⁸⁰ Adamsa²⁸¹ te Springa do modernog korištenja mehanokemijske sinteze u zbrinjavanju otpada i zelenoj kemiji.^{282–293} Prvo teorijsko i praktično učenje mehanokemijske sinteze je započelo na sveučilištu u Sankt Petersburgu nakon Drugog svjetskog rada pod utjecajem Flavitskyja.²⁹⁴ Prvu podjelu mehanokemijske sinteze i njeno uvrštavanje u vrste sintetskih puteva učinio je M. Carey Lea.²⁹⁵ Danas ima još uvijek dovoljno

mjesta za razvoj jer i dalje glavno pitanje sintetskih kemičara je: „Koje otapalo koristiti?“, a ne: „Koju sintetsku metodu?“²⁹⁶

Podaci u primjeni mehanokemijske sinteze u industriji su relativno malo dostupno sobzirom da su istraživanja većinom patentirana ili poslovna tajna. Dobro je istražena primjena u baterijama kao što su litij-ion baterije gdje je katoda LiFePO_4 , a anoda materijali poput grafita. Mehanokemijski se u industriji proizvodi diboran za poluvodičku industriju,²⁹⁷ čvrsti silicijevi nitridi,²⁹⁸ legure raznim sintetskih putevima,^{299–301} oksimi,^{302–306} nitridi,³⁰⁷ halidi i mnoge razne anorganske i organske tvari. Mehanokemijska sinteza ima značajnu primjenu u farmaciji i farmakološkim istraživanjima jer po definiciji mehanokemijske sinteze u reakcijama sudjeluju samo krute tvari što značajno olakšava proizvodnju lijekova, najčešće u obliku kokristala dobivenih bez otapala^{308,309} ili uz otapalo.^{310–314} Nedavno je sintetiziran prvi kompleks bakra s neuroleptičkim lijekom gabapentinom.³¹⁵

2.4.1. Osnovni pojmovi mehanokemijske sinteze

Mljevenje je fizički proces usitnjavanja čestica koji može biti ručni kao što je u tarioniku ili u metalnoj posudici utjecajem kuglica različite veličine. Mljevenje je osnovni proces mehanokemijske sinteze jer povećava aktivnu površinu čestica. Takve reakcije koje podrazumijevaju isključivo korištenje krutih tvari se zovu bezotopinske reakcije. Postoje bezotopinske reakcije u užem smislu i bezotopinske reakcije u kojima prilikom reakcije nastaju tekućine, što se često zna dogoditi pogotovo ako se koriste hidratne soli.

Osim bezotopinskih reakcija, literaturno gledano rašireno je tekućinom potpomognuto mljevenje (*liquid assisted grinding* – LAG). Pod tim pojmom podrazumijeva se mljevenje koje se provodi korištenjem reaktanata u krutom stanju uz dodatak male količine tekućine. Isto tako, pod istim pojmom smatraju se mehanokemijske sinteze u kojima je jedan ili više reaktanata u tekućem agregatnom stanju bez ili s dodatnom tekućinom koja može služiti kao otapalo.³¹⁶

Mehanokemijska sinteza je u svojoj srži vrlo jednostavna metoda i ne zahtijeva puno laboratorijskog pribora i aparature. Za ručno mljevenje dovoljan je tarionik i tučak.



Slika 17. Tarionik i tučak za mehanokemijsku sintezu

Stehiometrijski omjer reaktanata zajedno s tekućinom, ako je potrebna, stavi se u tarionik te melje na način kojim se dobiva najveće iskorištenje. Kod strojnog postupka doda se određena masa tvari u reakcijsku posudicu određenog volumena zajedno s prikladnom tekućinom i određenim brojem kuglica. Potrebno je, ovisno o volumenu reakcijske posudice prilagoditi masu dodane tvari i tekućine. Broj i promjer kuglica ovisi o samom sustavu. Po pripremi sinteze, tvari se u reakcijskim posudicama melju pri određenoj frekvenciji neko vrijeme što opet ovisi o samoj kemijskoj reakciji. Tipična metoda sinteze je da se doda do 200 μg tvari u reakcijsku posudicu od 10 mL zajedno s 50 μL prikladne tekućine i dvije kuglice promjera 7 mm te se melje 20 min pri 25 Hz.³¹⁷



Slika 18. Razne izvedbe reakcijskih posudica i kuglica

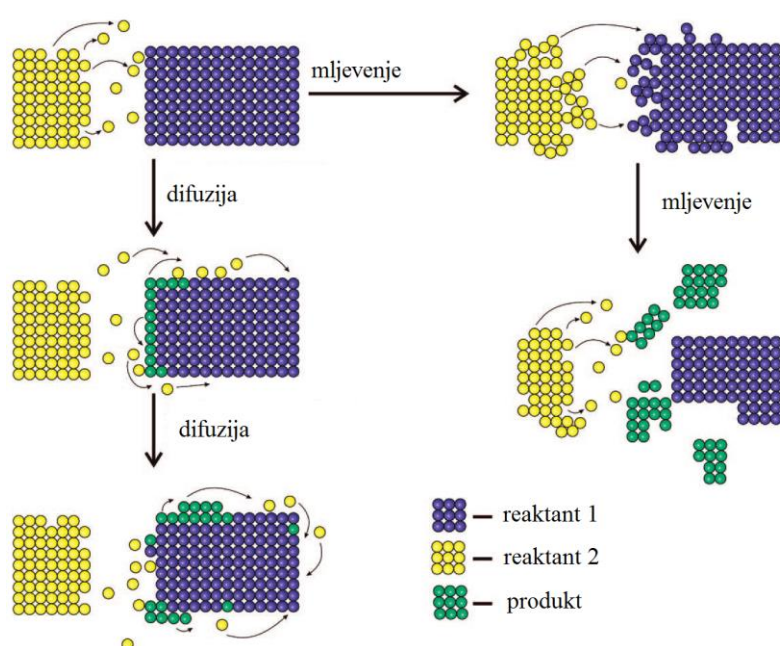
2.4.2. *Mehanizam mehanokemijske sinteze*

Mehanizam mehanokemijske sinteze još uvijek nije do kraja otkriven te postoji nekoliko objašnjena na koji se način mehanokemijski dobivaju produkti. Budući da se radi o krutim

tvarima, kako bi se objasnio mehanizam mora se krenuti od kontakta reaktanata kako bi nastali produkti. Većina čestica je unutar kristala i teško su pokretne pa se svaki mehanizam koji kreće od ovog počela mora referirati na proces transporta molekula kroz kristal, površinu kristala ili plin uslijed sublimacije kao kod naftalena.³¹⁸ Kako bi reakcija bila uspješna potrebno je povećati površinu reaktanta i smanjiti put koji molekula mora difuzijom proći kroz medij kristala ili plina. To se radi ručnim ili strojnim mljevenjem. Mljevenjem se smanjuje veličina čestica (a) kako bi se povećala dodirna površina koja je proporcionalna $1/a$. Što se tiče smanjenja difuzijskog puta, on se odnosi kvadratno prema veličini čestica pa je smanjenje veličine čestica značajan faktor smanjenja difuzijskog puta. Mljevenjem se difuzijski put smanjuje proporcionalno s $1/a^2$ što sve zajedno daje $1/a^3$.³¹⁹

Povećanje dodirne površine i smanjenje difuzijskog puta se uvelike mogu postići tekućinom potpomognutim mljevenjem (LAG).³²⁰

Međutim, dodana tekućina može značajno utjecati na mehanokemijske produkte jer mogu nastati različiti produkti, ovisno o termodinamičkoj ili kinetičkoj stabilnosti.³²¹ Problemi mogu nastati tijekom pasivizacije reaktanata produktom pa se može odabrati otapalo koje otapa produkt, a ne reaktante.³²² Mogu se koristiti i dva različita otapala u različitim koracima³²³ ili je dovoljna vlaga iz zraka³²⁴ ili pare otapala.³²⁵ Poznate su reakcije u kojima nastaju otapala³²⁶ kao iz hidratnih soli.



Slika 19. Shematski prikaz nastajanja produkta difuzijom i mljevenjem³¹⁹

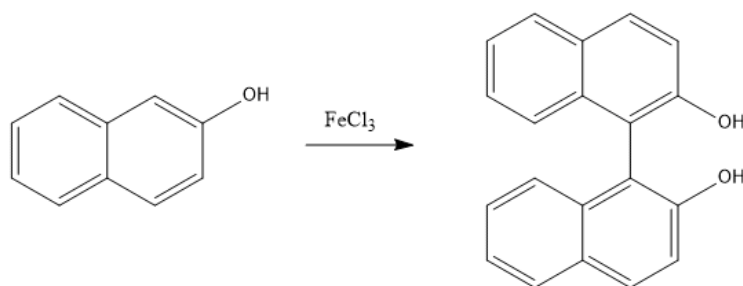
Jedan od mehanizama je nastajanje tekuće eutektičke smjese³²⁷ što objašnjava nastajanje kovalentnih veza.³²⁸ Poznate su i reakcije u kojima je dokazano da kovalentne veze nisu nastale iz eutektičkih smjesa^{329,330} jer su često egzotermne pa se eliminira tekućina ili nusprodukt niskog tališta i vrelišta.³³¹ Priprava metaloorganskih kompleksa mehanokemijskom sintezom bez dodane tekućine (*neat griding*, NG) može često kao produkt dati pastu koja se suši nakon izlaganja zraku što pretpostavlja eutektički mehanizam.³³²

Svaka mehanistička teorija mehanokemijske sinteze ima primjenu u određenim reakcijama jer ne postoji unificirana teorija. Najčešće teorije su teorija reakcijskog centra (*hot spot theory*) i magma-plazma model (*magma-plasma model*). Teorija reakcijskog centra se temelji na jednoj od najvažnijih značajki mehanokemijske sinteze, a to je da prilikom mehanokemijske sinteze dolazi to trenja između dvije različite površine. Dolazi do plastičnih deformacija koje izrazito povećavaju lokalnu temperaturu iznad 1000 °C u vrlo kratkom vremenskom periodu (10^{-3} do 10^{-4} s).³³³ Magma-plazma teorija smatra da temperatura iznad 10⁴ °C nastaje kao posljedica direktnog udara molekula dajući slobodne elektrone. Ove teorije ne vrijede u potpunosti za organske reakcije jer bi tada došlo do raspada molekula što nije uočeno.³³⁴

2.4.3. Mehanokemijska sinteza metalnih kompleksa i organskih spojeva

Organska sinteza mehanokemijskim putem je od velike važnosti i ubrzano se razvija. Naime, organske molekule služe kao ligandi za sintezu kompleksa metala i metaloorganskih mreža. Mehanokemijski procesi mogu uključivati stvaranje različitih ugljik–ugljik, ugljik–heteroatom, metal–ligand i π – π veza. Uz samu sintezu organskih liganada veže se stvaranje kovalentne kemijske veze mehanokemijskim putem gdje se kao pioniri ističu F. Toda i K. Tanaka³³⁵ koji su mehanokemijski, držeći se stehiometrijskih omjera, dobili kondenzirane bifenile iz fenola i željezova(III) klorida. Isti postupak su proveli i u otopini te zamijetili značajno smanjeno iskorištenje kemijske reakcije.^{336,337}

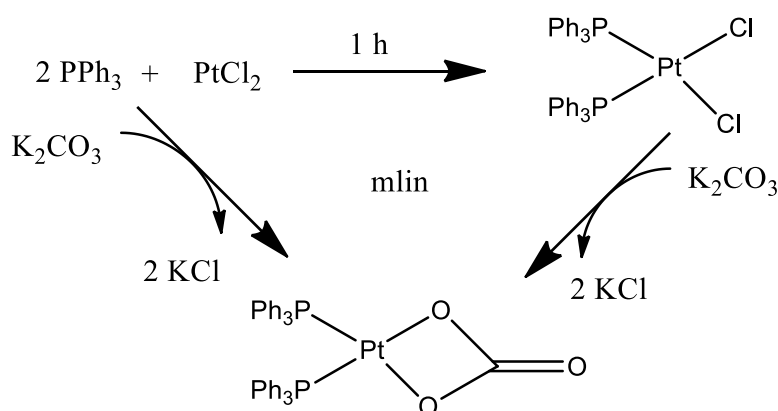
Često se koriste metali kako bi potpomogli sintezu te dobili veće iskorištenje nego u slučaju klasične otopinske sinteze.³³⁸ Dosta se koriste metalne soli magnezija^{339–342} i bakra(I)³⁴³ koje sudjeluju pri nastajanju i kidanju ugljik–ugljik i ugljik–heteroatom veza što je bitno za dobivanje reaktanata u Grignardovim reakcijama. Isto tako, metali se koriste kao katalizatori³⁴⁴ među kojima se ističe paladij,^{345–347} bakar(I)³⁴⁸ i bakar(II).³⁴⁹



Slika 20. Nastajanje binaftola iz naftola uz željezov(III) klorid kao katalizator³³⁶

U mehanokemijskoj sintezi česte su kondenzacijske reakcije kao dobivanje hidrazona,³⁵⁰ nitrona,³⁵¹ imina^{352,353} i enamina³⁵⁴ te aldola.^{355,356} Poznato je da reakcije oksidacije i redukcije tvore bitan dio organske sinteze s obzirom na mogućnost konverzije funkcionalnih skupina. Danas, više nego ikada, potrebni su brži i jeftiniji sintetski putevi. Upravo na tom tragu bio je rad Nüchtera koji je oksidirao kalijevim permanganatom razne organske molekule do ketona.³⁵⁷ Ističu se bezotopinske sinteze azida oksidacijom anilina³⁵⁸ i bezotopinska sinteza benzena i dienskim spojevima.³⁵⁹ Za reakcije redukcije potrebni su žešći uvjeti.^{360,361}

Mehanokemijska sinteza metalnih kompleksa može rezultirati s nekoliko ishoda. Iz reaktanata se dobivaju produkti na bilo koji način opisan ranije, a sami metalni kompleksi mogu pokazati polimorfiju. Poznat je slučaj polimorfije vanadila kao jedan od rezultata mljevenja. Vanadil, naime, kao krutina postoji u dva polimerna oblika, zeleni (monomerni) i narančasti (polimerni). Narančasti polimorf mljevenjem prelazi u zeleni zbog pucanja polimernih veza.³⁶² Povećana reaktivnost, odnosno kemijski potencijal, osigurava veća iskorištenja mehanokemijske sinteze. Takav je slučaj kod nestabilnih metalnih kationa.³⁶³ Poznat je primjer reakcije platinova(II) klorida, trifenilfosfina i kalijeva karbonata gdje se dobiva mehanokemijskom sintezom u mlinu za dva sata kompleks platine s trifenilfosfinom i karbonatom koji je bidentatno vezan na platinu. Zanimljivo je što se prvo može prirediti kompleks platine s kloridom i trifenilfosfinom koji opet reagira s karbonatom i daje produkt u 98%-tnom iskorištenju. Na ovome primjeru se vidi kako je do istog produkta mehanokemijskim sintezom s istim reaktantima moguće doći na više načina.³⁶⁴ Poznate su i mnogo kompleksnije sinteze kao stvaranje polimetalnih kaveza i prstenova.^{365–367}

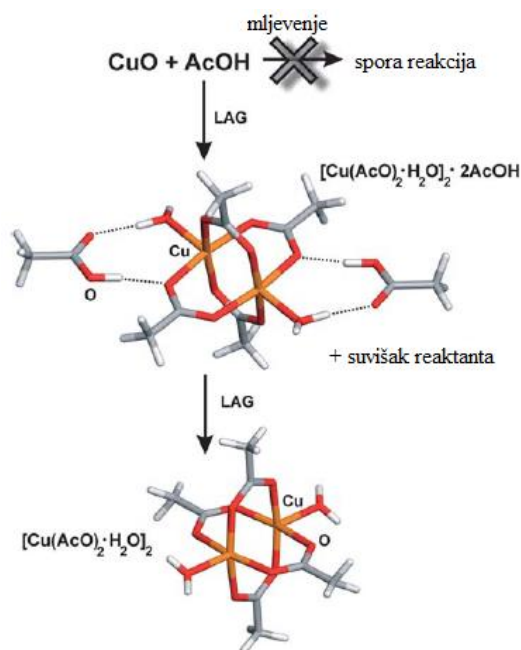


Slika 21. Shematski prikaz dva različita sintetska puta za dobivanje kompleksa platine mehanokemijskom sintezom³⁶⁴

Mehanokemijska sinteza metalnih kompleksa potpomognuta tekućinom danas je značajnije raširena. Opsežan rad Adamsa i ostalih pokazuje veliku primjenjivost metalnih soli prilikom mehanokemijske sinteze. Naime, korištenjem metalnih soli, hidroksida ili karbonata u reakciji s ligandom u stehiometrijskom odnosu dobivaju se metalni kompleksi uz eliminaciju vode i/ili ugljikova dioksida stajanjem. Isto tako uočeno je da korištenjem različitih tekućina može doći do stvaranja različitih polimera te do prelaska jednog polimera u drugi. Navedena pravila mogu se primijeniti i na soli bakra(II) što je otvorilo put za njihovim korištenjem u mehanokemijskoj sintezi.³⁶⁸

Otopinski je sinteza kompleksa bakra osobito razvijena. Poznati su razni jednostavni^{369,370} i sintetski zahtjevni spojevi.³⁷¹ Zbog raznolike kemije kompleksa bakra, mehanokemijska sinteza istih kompleksa predstavlja veliki izazov. Primjena mehanokemije u sintezi kompleksa bakra se osobito vidi u sintezi kompleksa za koje su potrebni inertni uvjeti. Mehanokemijska sinteza kompleksa bakra obuhvaća gotovo sve vrste mehanokemijske sinteze.³⁶⁵

Često se dobivaju različiti kompleksi ovisno o stehiometrijskom odnosu metalne soli bakra i liganda.³⁷³ U mehanokemijskoj sintezi bakrovih kompleksa često dolazi do kompleksacije uslijed ranije opisane kiselinsko-bazne reakcije, osobito kod kompleksa čiji je polazni reaktant bakrov(II) acetat kao u slučaju mehanokemijske sinteze s alaninom.³⁷⁴ U nekim slučajevima, kada ligand nije dovoljno jak, početni ligand, obično acetat ili alkohol, ostanu u konačnom produktu.



Slika 22. Shematski prikaz dobivanja bakrova(II) acetata mehanokemijskom sintezom³⁷²

Međutim, u slučaju vezane jake elektron–odvlačeće skupine na početnom ligandu, moguće je zamijeniti ligande pa čak i daljnje kompleksirati bakrov kompleks bez obzira na steričke smetnje.³⁷⁵ Primjer su mehanokemijske reakcije sinteze kompleksa bakrovih(I/II) halida i piridina. Nekoliko je načina sinteze takvih spojeva. Prvi način je stehiometrijska sinteza ručnim i mehaničkim mljevenjem. Drugi način je nestehiometrijska sinteza ručnim i mehaničkim mljevenjem gdje se nakon sinteze produkt ostavi stajati kako bi piridin u suvišku ispario. Ovakav način sinteze predstavljao je problem jer bi piridin nekada ušao u strukturu kao u slučaju $[\text{Cu}(\text{py})_4\text{Cl}_2] \cdot 2\text{py}$, a u nekim slučajevima ne kao u $[\text{Cu}(\text{py})_4(\text{I}_3)_2]$. Pokušano je miješanjem bakrovih(I) i bakrovih(II) halida s piridinom dobiti kompleksne spojeve s Cu(I) i Cu(II), ali nisu izolirani mehanokemijski, dok su otopinski dobiveni dugotrajnim postupcima.³⁷⁶ Takvim kompleksima halidi unutar strukture premošćuju dva bakrena centra različitih oksidacijskih stanja, a u jednostavnijim kompleksima bakra halidi su uobičajeno u *trans* položajima u odnosu 2:1 ili 4:1 prema bakru. Nisu poznati kompleksi stehiometrijskog omjera bakra 1:3 ili 1:5 prema halidima, odnosno piridinu.

Zajedničko mehanokemijskoj sintezi kompleksa bakra je da se obično kao reaktant koristi jednostavna hidratna bakrova sol, najčešće bakrov(II) acetat ili bakrov(II) klorid. Sinteza bakrovih kompleksa je većinom mehanokemijska sinteza potpomognuta tekućinom, a tekućina koja se pojavljuje dolazi od hidratnih reaktanata.

2.4.4. Prednosti i nedostaci mehanokemijske sinteze

Jedna od najvećih prednosti mehanokemijske sinteze je primjena vrlo jednostavne aparature pri čemu se reakcija može isprobati prije optimiziranja sintetskog postupka u vrlo malim količinama ručnim mljevenjem. Iznad svega, mehanokemijska sinteza je gotovo bezotopinska ili uz korištenje minimalne količine otapala što uvelike smanjuje potrošnju kemikalija i troškove pokusa s obzirom na cijene kemikalija i cijene zbrinjavanja otpada.

Uočeno je za neke reakcije da se dobije daleko veće iskorištenje mehanokemijskim putem nego otopinskim.³⁷⁷ Loše iskorištenje u tim slučajevima objašnjava se postojanjem više ravnoteža u otopini, a veće iskorištenje mehanokemijskim putem objašnjava se time da krute tvari u takvim reakcijama imaju veći kemijski potencijal.³⁷⁸ Zanimljivo je da se mehanokemijskom sintezom eliminiraju potrebe za inertnom atmosferom i potrebnom aparaturom u nekim primjerima. Sinteza kompleksa CuSCN–py (py–piridin) je gotovo nemoguća u sobnim uvjetima zbog oksidacije bakra(I) u bakar(II). Međutim, mljevenjem u mlinu uz stehiometrijski omjer piridina dobije se vrlo veliko iskorištenje.³⁷⁹

Prilikom mehanokemijske sinteze mala količina reaktanata daje prvi produkt koji se često može razlikovati od konačnog produkta. Suvišak reaktanata reagira ponovno s prvotnim produktom dajući produkt konačni produkt što je velika prednost mehanokemijske sinteze nad otopinskom zbog smanjenja kemijskog potencijala prvotnog produkta u otopini.³⁸⁰ Ovaj princip mehanokemijske sinteze ima izrazitu primjenu u mehanokemijskoj sintezi metalnih kompleksa s organskim molekulama. Tako postoje spojevi koji su dobiveni isključivo mehanokemijskom sintezom.³⁸¹

Jedan od glavnih nedostataka je što se mehanokemijskim putem ne mogu dobiti monokristali dovoljno veliki za karakterizaciju, pa treba prekrystalizirati dobiveni produkt što dovodi do ponovne uporabe otapala. Isto tako, često je potrebno pročistiti produkt od reaktanata i nusprodukata. Često u tekućinom potpomognutoj mehanokemijskoj sintezi otapalo igra presudnu ulogu u dobivanju produkata što dovodi do potrebe za uzastopnim ponavljanjem sinteze s drugim otapalom. Uzrok tome je što ne postoji općeprihvaćena teorija mehanokemijske sinteze kojom bi se mogao predvidjeti postupak sinteze.

Mehanokemijska sinteza ima problem s primjenom u industriji i kemijskoj tehnologiji. Naime, mehanokemijska sinteza na velikoj skali potrebnoj za industrijsku uporabu se pokazala dosta teškom, iako i na tom polju ima većih napredaka.³⁸²

2.5. Računalna kemija i modeliranje molekula

Kemija je znanost koja se bavi promjenom, svojstvima i strukturom molekula. Unutar kemije kao znanosti postoje različite grane pa tako teorijska grana kemije kojoj pripada i računalna kemija koristi matematičke principe i na temelju njih predviđa ponašanje molekula u stvarnim sustavima. Ovisno o jakosti računala, danas metodama računalne kemijemožemo predvidjeti geometriju, relativne energije, svojstva kao što je npr. dipolni moment, brzine kemijskih reakcija te međumolekulske interakcije. Računalna kemija se danas koristi za dobivanje rezultata važnih za rješavanje kemijskih problema, ali i razvoj novih teorijskih.³⁸³

Ovisno o željenoj točnosti, računalnom kemijom se mogu dobiti informacije o sustavu koji broji nekoliko tisuća čestica. Jedan od glavnih problema računalne kemije je odabiranje prikladne metode ili razine teorije za rješavanje problema te interpretacija dobivenih rezultata.

Modeliranje molekula pokriva vrlo široki dio računalne kemije gdje joj je za cilj računalno prikazati molekulu koristeći razne metode.³⁸⁴ Pod računalno prikazivanje molekule smatra se poznavanje gotovo svih njenih odrednica, odnosno podataka koji između ostalog osiguravaju poznavanje kemijske veze i kompozicije molekule. Metode modeliranja molekula se mogu podijeliti na klasične (MM) i kvantno-mehaničke (QM) te mješavinu tih dvaju (MM/QM).

Kod klasičnih metoda, odnosno molekularne mehanike (MM), znano je da se energija daje analitički kao suma svih interakcija. Takva metoda optimizira geometriju molekula minimizirajući ukupnu energiju i tako određujući prikladnu konformaciju. Prednost metode je da se može koristiti za velike molekule u malom vremenskom okviru. Definirano je polje sila (engl. *force field*) koje ne sadrži informaciju o valnoj funkciji, odnosno raspodjeli elektrona. Zbog toga se može reći da je energija dana analitički kao suma interakcija. Interakcije su van der Waalove i elektrostatske uključujući Lennard-Jonesov i Coulombov potencijal.³⁸⁵

Energije dobivene molekularnom mehanikom su značajne za analitičke podatke kao što su recimo usporedbe geometrija pojedinih konformacija. Većina polja sila su definirana za organske sustave pa se koriste MM2, MM3, GROMOS, AMBER i CHARMM za velike biomolekule te OPLS za tekućine.

Kvantno-mehaničkih metoda (QM) ima raznih kao što je Hartree-Fock metoda (HF), semiempirijske metode i teorija funkcionala gustoće (engl. *Density Functional Theory*, DFT) ovisno o tome koje aproksimacije se koriste. Kvantno-mehaničke metode se temelje na

rješavanju Schrödingerove jednaždbe. Točno rješenje je moguće dati samo za jednoelektronski sustav, npr. sustav koji se sastoji od jednog protona i jednog elektrona, odnosno atom vodika. Za složenije sustave koriste se razne aproksimacije, a jedna od njih je Born-Oppenheimerova aproksimacija (BO) kojom se gibanje jezgara odvaja od gibanja elektrona.³⁸⁶

U BO aproksimaciji, hamiltonijan kao operator se sastoji iz tri dijela, odnosno kinetičke energije elektrona, energije privlačenje jezgre i elektrona te energije odbijanja elektronâ od čega posljednja zadaje najviše problema. Ostale aproksimacije se temelje na zanemarivanju ili parametriziranju nekih od navedenih faktora.

Osnovna *ab initio* metoda je Hartree-Fock (HF) metoda u kojoj svaki elektron osjeća usrednjen potencijal svih ostalih elektrona.

U teoriji funkcionalan gustoće kao često korištenoj metodi, energija je dana kao suma sljedećih energija: energija odbijanja jezgri, kinetička energija elektrona, energija privlačenja jezgre i elektrona, coulombska energija odbijanja elektrona, neklasična energija izmjene elektrona, energija koreliranog gibanja elektrona različitih spinova. Energija odbijanja jezgri, energija privlačenja jezgre i elektrona te coulombska energija odbijanja elektrona se računaju na jednak način kao u HF teoriji dok se kinetička energija elektrona i neklasična energija izmjene elektrona razlikuju od onih u HF teoriji. Energija koreliranog gibanja elektrona različitih spinova nije uključena u HF teoriju, ali se računa koristeći različite pristupe temeljene na elektronskoj gustoći te, ponekad, računajući gradijent elektronske gustoće. U DFT metodam a često koristimo hibridne funkcionale. Međusobno se miješaju rezultati dobiveni DFT metodom i HF metodom radi dobivanja kvalitetnijih rezultata kao što je slučaj kod B3LYP hibridnog funkcionala. Međutim, i u slučaju ovakvog pristupa postoje nedostaci pa se i on često nadograđuje. Mogu se koristiti drugi funkcionali za opis disperznih interakcija za koje je poznato da ih B3LYP ne opisuje najbolje. Primjer je M06-2X funkcional s 54%-tnim doprinosom HF metode. Navedeni funkcional je dosta dobar za termokemijske i kinetičke račune te računanje pobuđenih elektronskih stanja i nekovalentnih interakcija. Isto tako, često se uvode korekcije za disperzne interakcije kao što je Grimmeova korekcija prema kojoj se konačna energija korigira za određeni iznos.³⁸⁶

Rješavanje nekog problema u računalnoj kemiji uključuje odabir računskog modela ovisno o veličini promatranog sustava, te željenoj preciznosti što utječe na konačno vrijeme računanja.

2.5.1. Osnovni skupovi

Ab initio metode svode se na rješavanje Schrödingerove jednadžbe uz određene aproksimacije. Jedna od takvih aproksimacija je korištenje osnovnih skupova. Za opis molekularnih orbitala koriste se osnovne funkcije koje su linearna kombinacija određenog broja matematičkih funkcija. Cjelovit osnovni skup se pojavljuje samo kada se koristi beskonačan broj funkcija što je u stvarnosti nemoguće. Međutim, u praksi se često koriste orbitale Slaterovog (GTO) i Gaussovog tipa (GTO). Općenito, iako STO bolje opisuju orbitalu u usporedbi s GTO, zbog složenosti prilikom rješavanja, često se koristi linearna kombinacija više GTO za opis molekulske orbitale. Ovisno o broju korištenih GTO i načinu opisa valentnih elektrona, razlikuju se tzv. *double zeta*, *triple zeta*, *quadruple zeta*, itd osnovni skupovi. Linearnom kombinacijom određenog broja osnovnih funkcija ili primitivnih GTO (PGTO) dobiva se kontrahirana GTO (CGTO). Danas su često korišteni Popleovi osnovni skupovi, npr. 6-31G. Svakom osnovnom skupu se mogu dodati difuzne (npr. oznaka +) ili polarizacijske funkcije (npr. oznaka d), kao u primjeru 6-31+G(d). Polarizacijske funkcije omogućuju bolje opisivanje anizotropnih svojstava, odnosno nesfernu raspodjelu elektronske gustoće. Uz Popleove osnovne skupove, vrlo često se koriste i Ahlrichevi osnovni skupovi koji su relativno dobro usklađeni, npr. def2-TZVP koji koristi tri grupe osnovnih funkcija za opis valentnih elektrona uz dodatne polarizacijske funkcije.³⁸⁷

U anorganskoj računalnoj kemiji problem nastaje kod računanja teških metala. Vrlo često se vrlo veliki broj unutarnjih elektrona u atomu metala opisuje zajedno s drugim efektima za što se koristi efektivni potencijal jezgre (engl. *effective core potential*, ECP). Primjer su skupovi LanL2DZ te SDD. Ovakvi skupovi se koriste za opis anorganskih sustava koji sadrže prijelazne metale.

2.5.2. Mapa elektrostatskog potencijala

Elektronima položaj nije definiran u molekuli, nego stvaraju područje negativnog naboja oko jezgre koje se može opisati i eksperimentalno mjeriti kao elektronska gustoća. Elektronska gustoća je velika oko jezgara, a manja što se ide dalje od jezgre. Kada se u blizinu molekule postavi pozitivan probni naboj koji se posebno definira, tada potencijalna energija koju pozitivni naboj osjeća u blizini molekule se izražava kao elektrostatski potencijal (ESP). ESP

može biti pozitivan ukoliko se radi o odbijanju probnog naboja i jezgara, odnosno negativan ukoliko se radi o privlačenju probnog naboja i elektrona. Elektrostatski potencijal se prikazuje kao vrijednost potencijalne energije na ovojnici oko molekule koja spaja sve točke s jednakom elektronskom gustoćom, najčešće, 0,002 a. u. Atomska jedinica ili a. u. je jednaka e/Bohr^3 . Unutar ove konturne razine se nalazi većina elektronske gustoće molekule i nju često možemo povezati s van der Waalsovom površinom molekule. Za prikaz vrijednosti elektrostatskog potencijala koriste se različite boje, pri čemu se najčešće crvena boja koristi za područja s najpozitivnijom, a plava za područja s najnegativnijim vrijednostima.³⁸⁸

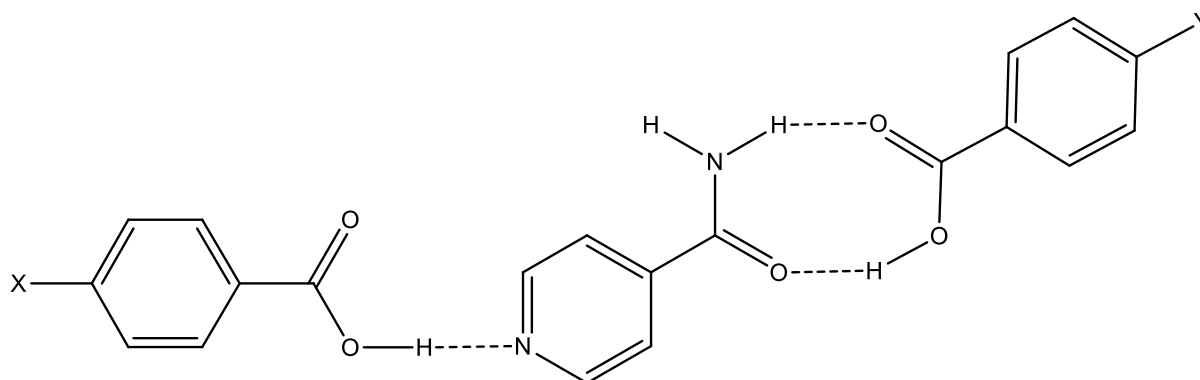
2.5.3. *Određivanje svojstava i međumolekulskih interakcija molekulâ*

Kao što je ranije opisano M. C. Etter je dala nekoliko empirijskih pravila na temelju kojih se može odrediti redoslijed stvaranja međumolekulskih interakcija, prvenstveno vodikovih veza, na temelju podatak dobivenih proučavanjem kristalnih struktura pohranjenih u kristalografsku bazu podataka. U svojim definicijama koristi pojmove kao najbolji donator i akceptor, stoga je potrebno odrediti kriterije za određivanje atoma u molekulama koji su najbolji donatori, odnosno akceptori, te ih hijerarhijski rasporediti.

Pritom, postoje dva pristupa za određivanje redoslijeda najboljih donora i akceptora. Jedan pristup se temelji na podacima o kiselosti i bazičnosti pojedinih otopina, odnosno pK_a i pK_b vrijednostima, koje se onda mogu koristiti za određivanje redoslijeda najboljih donora i akceptora.^{389–391} Ako se promatraju tvari poput derivata benzojeve kiseline i derivata piridinske kiseline, mogu se dobiti kokristali na kojima se istražuje stvaranje vodikovih veza. Tako vodik karboksilne skupine derivata benzojeve kiseline je najjači proton donator i stvara vodikovu vezu s dušikom piridina koji je najjači akceptor. Tada slabiji proton donator stvara vodikovu vezu s drugim najboljim akceptorom. Ovi zaključci su doneseni na temelju pK vrijednosti.³⁹²

Drugi pristup u određivanju redoslijeda potencijalno najboljih donora i akceptora vodikove veze obuhvaća metode računalne kemije koje se temelje na izračunu mapa elektrostatskog potencijala. Računalnim metodama se dobiva elektrostatski potencijal (izražen kao potencijalna energija) mapiran na plohu ukupne elektronske gustoće. Slijedeći Etterina pravila, u ovom slučaju se pokazalo kako dio molekule s najpozitivnijim elektrostatskim potencijalom sudjeluje u interakciji s dijelom molekule koji ima najveći negativni

elektrostatski potencijal. Ukoliko se radi o vodikovoj vezi, najpozitivniji bi bio atom vodika, vezan na donorni atom, koji sudjeluje u interakciji s najnegativnijim akceptorom pri čemu nastaje vodikova veza.



Slika 23. Predložena shema stvaranja trokomponentnog kokristala na temelju pK vrijednosti

Danas su poznata mnoga takva istraživanja koja objašnjavaju stvaranje međumolekulskih interakcija po tom načelu.^{393–395} Međutim, još uvijek nije stvoreno opće pravilo na temelju kojeg bi se nedvosmisleno mogle predvidjeti međumolekulske interakcije s velikom točnošću te način pakiranja molekula u kristalu.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Opis polaznih kemikalija

Piridin-4-karbaldehid (4-pyal), piridin-4-metilketon (4-pyon), bakrov(II) klorid dihidrat i 3-klorpentan-2,4-dion (3-Clacac) kupljeni su od *Acros Organics* i korišteni bez daljnog pročišćavanja. Sve ostale kemikalije kupljene su od *Scharlau* i, također, korištene bez daljnog pročišćavanja. 4-piridilaldoksim (4-oxpy, **1**) te piridin-4-metilketonoksim (4-Meoxpy, **2**) pripremljeni su standardnim otopinskim i mehanokemijskim postupcima pripreve oksima poznatim iz literature.⁴⁴⁻⁴⁶

3.2. Opis korištenih metoda

Intenziteti difrakcijskih maksimuma za kompleksne spojeve priređene u ovom radu prikupljeni su pomoću difraktometra *Oxford Diffraction Xcalibur* pri temperaturi od 296 K uz korištenje molibdenskog zračenja MoK_α ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$). Za prikupljanje podataka korišten je programski paket *CrysAlisPro Software system*.³⁹⁶ Metodom difrakcije rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu određene su molekulske i kristalne strukture spojeva 4-piridilaldoksimbis(3-klorpentan-2,4-dionato)bakra(II) (**4**), piridin metil-4-piridilketoksimbis(3-klorpentan-2,4-dionato)bakar(II) (**6**) i metil-4-piridilketonbis(3-klorpentan-2,4-dionato)bakar(II) (**7**). Prilikom rješavanja kristalne strukture i utočnjavanja njenog osnovnog strukturnog modela korišten je programski paket *SHELX*³⁹⁷ u sklopu *WinGX* programa.³⁹⁸

ATR spektri snimljeni su FT-IR spektrometrom *Spectrum Two*, proizvođača *PerkinElmer*. Valni brojevi su izraženi u cm^{-1} , a područje snimanja obuhvaća interval od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} .

Difraktogrami svih praškastih uzoraka snimljeni su na rentgenskom difraktometru *PHILIPS PW 1840*. Za upravljanje difraktometrom i samo prikupljanje podataka korišten je programski paket *Philips X'Pert Data Collector 1.3e*.³⁹⁹ Prije pokusa uzorak je smrvljen u sitan prah te je kao takav nanesen na nosač uzorka (silicijevu pločicu).

Termička istraživanja obavljena su termogravimetrijskim analizatorom Mettler-Toledo TGA/SDTA 850e u dinamičkoj struji dušika u rasponu od 25 do 600 °C, brzinom zagrijavanja 10°C min⁻¹ uz protok plina od 20 cm³ min⁻¹. Uzorci su uneseni u standardni aluminijski nosač s poklopcem. Za prikupljanje i obradu podataka korišten je program STARe *Software* 9.01.⁴⁰⁰

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

3.3. Priprava 4-Hoxy (1)

Spoj 1 pripremljen je otopinskom i mehanokemijskom sintezom iz 4-piridilaldehida, natrijeva acetat ili natrijeva karbonata i hidroksilamil hidroklorida, a postupak pripreme detaljno je opisan u ranijem radu⁴⁰¹ i nalazi se u Dodatku.

3.4. Priprava 4-Meoxy (2)

3.4.1. Priprava spoja 2 otopinskom sintezom

Hidroksilamin hidroklorid (1,81 g; 26,61 mmol) i natrijev acetat trihidrat (35,3 g; 25,97 mmol) otope se u vodi (50 mL) te se u tako priređenu otopinu doda metil-4-piridilketon (2,20 mL; 19,89 mmol) miješajući na magnetskoj mješalici pri sobnoj temperaturi. Reakcijska smjesa se nastavi mješati na 70 °C uz refluks pola sata. Hlađenjem kristalizira oksim koji se profiltrira preko Büchnerova lijevka uz vakuum.

Dobiveni talog se suši neko vrijeme na vakuumu. Dobiju se bijeli kristali (1,84 g; 68%).

3.4.2. Priprava spoja 2 mehanokemijskom sintezom u tarionik

Hidroksilamin hidroklorid (75,7 mg; 1,089 mmol) i metil-4-piridilketon (100 µL; 0,904 mmol) se melju jednu minutu u tarioniku. Špatulom se sastruže produkt i doda natrijev acetat trihidrat (148,3 mg; 1,089 mmol) te melje uz dvije kapi metanola u vremenu od dvije minute.

Nakon toga se špatulom sastruže produkt i postupak mljevenja ponovi još jednom. Talog se ispere s malim obrocima hladne vode i i suši u eksikatoru iznad natrijeva hidroksida.

Dobije se bijeli produkt **2** (90,5 mg; 81%).

3.4.3. Priprava spoja **2** mehanokemijskom sintezom u mlinu

Hidroksilamin hidroklorid (37,8 mg; 0,544 mmol), metil-4-piridilketon (50 μ L; 0,452 mmol) i natrijev acetat trihidrat (74,15 mg; 0,544 mmol) dodaju se u čeličnu reakcijsku posudicu. Reakcija mljevenja provodi se s dvije čelične kuglice promjera 7 mm u vremenu od 20 minuta uz 25 Hz. Talog se sastruže i ispere s malim obrocima hladne vode i suši u eksikatoru iznad natrijeva hidroksida.

Dobije se bijeli produkt **2** (48,6 mg; 87%).

3.5. Priprava kompleksa bis(3-klorpentan-2,4-dionato)bakra(II), [Cu(3-Clacac)₂] (3)

Spoj **3** pripravljen je otopinskom i mehanokemijskom sintezom iz 3-klorpentan-2,4-diona i bakrova(II) klorida dihidrata uz prethodnu deprotonaciju 3-klorpentan-2,4-diona pomoću natrijeva hidroksida. Priprava spoja detaljno je opisana u ranijem radu⁴⁰¹ i nalazi se u Dodatku.

3.6. Metoda sinteze 4-piridilaldoksimbis(3-klorpentan-2,4-dionato)bakar(II), [Cu(3-Clacac)₂(4-Hoxpy)] (4)

Spoj **4** pripravljen je otopinskom i mehanokemijskom sintezom iz bis(3-klorpentan-2,4-dionato)bakra(II) i 4-piridilaldehid otopinskom i mehanokemijskom sintezom. Priprava spoja detaljno je opisana u ranijem radu⁴⁰¹ i nalazi se u Dodatku.

3.7. Metoda sinteze 4-piridilaldehidbis(pentan-2,4-dionato)bakar(II), [Cu(3-Clacac)₂(4-pyal)] (5)

Spoj **5** pripremljen je otopinskom sintezom iz bis(3-kloropentan-2,4-dionato)bakra(II) i 4-piridilaldehida. Priprava spoja detaljno je opisana u ranijem radu⁴⁰¹ i nalazi se u Dodatku.

3.8. Metoda sinteze metil-4-piridilketoksimbis(3-kloropentan-2,4-dionato)bakar(II), [Cu(3-Clacac)₂(4-Meoxpy)] (6)

U otopina spoja **3** (29,7 mg; 0,090 mmol) u kloroformu (5 mL) dodaje se otopina metil-4-piridilketoksima (**2**) (24,5 mg; 0,180 mmol) u etanolu (5 mL) uz konstatno miješanje. Tako priređena otopina ostavi stajati na sobnoj temperaturi uz omogućenu usporenu evaporaciju.

Nakon 3 dana iz matičnice se izolira kristaliničan produkt zelene boje (7,2 mg; 32%) Izolirani kristali bili su zadovoljavajuće kvalitete za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja. Rendgenskom strukturnom analizom određena je molekulska i kristalna struktura spoja **6**.

3.9. Metoda sinteze metil-4-piridilketonbis(3-kloropentan-2,4-dionato)bakar(II), [Cu(3-Clacac)₂(4-pyon)] (7)

U smjesi otapala kloroforma (2,5 mL) i etanola (30 kapi) otopi se metil-4-piridilketon (50,0 µL; 54,75 mg; 0,511 mmol). Tako priređena otopina postupno se dodaje u otopinu spoja **3** (33,1 mg; 0,100 mmol) u kloroformu (2,5 mL) uz konstatno miješanje. Nakon dodatka cjelokupne količine spoja **3** miješanje se nastavlja još pet minuta. Tako priređena otopina ostavi se stajati na sobnoj temperaturi uz omogućenu usporenu evaporaciju.

Nakon 3 dana iz matičnice se izolira kristaliničan produkt zelene boje (6,3 mg; 14%) Izolirani kristali bili su zadovoljavajuće kvalitete za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja. Rendgenskom strukturnom analizom određena je molekulska i kristalna struktura spoja **7**.

3.10. Pretraživanje kristalografske baze podataka

U svrhu boljeg razumijevanja strukturne kemije bakra(II) i bakrovid(II) β -diketonatnih kompleksa, pretražena je kristalografska baza podataka CSD (*Cambridge Structural Database, verzija 5.38, update: studeni 2016*)⁴⁰² prema uvjetima danima u Rezultatima i raspravi.

3.11. Računalno modeliranje struktura i računanje elektrostatskog potencijala

U svrhu izračuna elektrostatskog potencijala, početne geometrije molekula uzete su iz kristalne strukture, ukoliko je bila određena. Ukoliko nisu bile određene kristalne strukture, optimizirane geometrije sličnih spojeva su izmijenjene zamjenom skupina. Za optimizaciju geometrija korišten je B3LYP funkcional uz Grimmeovu korekciju za disperzne interakcije uz def2-TZVP osnovni skup. Elektrostatski potencijal izražen kao potencijalna energija, kJ/mol mapiran je na plohu elektronske gustoće na konturnoj razini 0,002 a.u. (e/Bohr^3). Crvena boja odgovara najvećim negativnim, a plava najvećim pozitivnim vrijednostima elektrostatskog potencijala. Računi su napravljeni pomoću Gaussian09 programa⁴⁰³, a molekule vizualizirane u GaussView programu.⁴⁰⁴

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Pretraživanje baze podataka

Pretražena je baza strukturnih podataka, *Cambridge Structural Database* (CSD), za koordinacijske spojeve bakra(II), a detalji pretrage nalaze se u dodatku ovog rada.

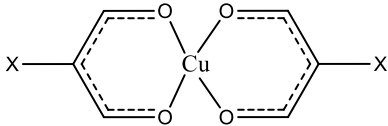
U prvom koraku pretražena je CSD baza za koordinacijske spojeve bakra(II) koordinacijskog broja pet i koordinacijskog broja šest, bez ograničavanja pretrage na određenu vrstu liganada. Ustanovljeno je da postoji veći broj strukturno okarakteriziranih oktaedarskih koordinacijskih spojeva bakra(II) (3590), nego bakrovih(II) kompleksa koordinacijskog broja pet (2697). Ograničavanjem veze donorni atom–bakrov(II) kation na jednostruku dobiva se očekivano manji broj rezultata pretrage što ukazuje da je kod znatnog broja ove skupine spojeva veza donorni atom–bakrov(II) kation je nešto kraća od jednostruke.

Sužavajući dalje pretragu baze na same β -diketonatne spojeve bakra(II) dobivaju se slični rezultati. Najmanji broj je strukturno okarakteriziranih β -diketonatnih spojeva bakra(II) koordinacijskog broja četiri, tj. spojeva s vezana dva β -diketonatna liganda (154). Nešto veći broj je spojeva s koordinacijskim brojem pet (302 spoja koja uz vezana dva β -diketonatna liganda u petom koordinacijskom mjestu imaju vezan dodatan ligand) dok je najveći broj strukturno okarakteriziranih oktaedarskih β -diketonatnih spojeva bakra(II), njih 760. Od svih pentakoordiniranih β -diketonatnih spojeva bakra(II) 57 ih kao dodatan ligand ima piridin ili derivate piridina. Kod oktaedarskih β -diketonatnih spojeva bakra(II) njih čak 80 ima dva piridinska derivata kao dodatne ligande. Zanimljivo je da niti jedan od tih 80 spojeva kao β -diketonatne ligande nema acetilacetat, već 1,1,1,6,6,6-heksafluoroacetilacetat.

Nadalje, pretražena je CSD baza za α -substituirane acetilacetatne koordinacijske spojeve bakra(II). Ustanovljeno je da ne postoji niti jedan spoj koji u α -položaju ima atom broma ili joda. Od svih potencijalnih α -halosubstituiranih acetilacetatnih spojeva bakra(II) okarakteriziranih je opisan samo jedan α -kloroacetilacetatni kompleks (Tablica 1). Ukoliko se pretraga proširi na način da se dozvole i supstituenti na krajnjim ugljikovim atomima acetilacetatnih liganada dobivaju se četiri pogotka od čega su tri s trifluoro skupinama, tj.

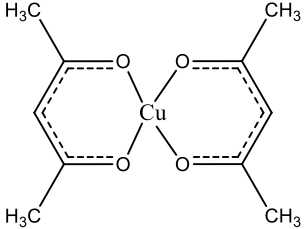
tri *bis*(1,1,1,6,6,6-heksafluoroacetilacetonato)bakrova(II) spoja, a jedan s *tert*-butilnim skupinama, tj. jedan *bis*(2,2,4,6,6-pentametil-3,5-heptadionato)bakrov(II) spoj.

Tablica 1. Rezultati pretrage CSD baze za α -supstituirane β -diketonatne koordinacijske spojeve bakra(II) s atomima halogena kao supstituentima u α -položaju acetilacetonatnog liganda

Struktura	Atom X	Broj atoma oko bakrovog(II) kationa	Broj pogodaka
	X *	Cu ^{unsp} **	5
	Cl	Cu ^{unsp} **	1
	F	Cu ^{unsp} **	4
	Br	Cu ^{unsp} **	0
	I	Cu ^{unsp} **	0

* pretraga dopušta bilo koji atom halogena; ** nije definirana koordinacija bakra (II).

Tablica 2. Rezultati pretrage CSD baze za β -diketonatne koordinacijske spojeve bakra(II) u ovisnosti o koordinacijskom broju bakrovog(II) kationa

Struktura	Broj atoma oko bakrovog(II) kationa	Broj pogodaka
	Cu ^{unsp} *	83
	Cu ^{T4} **	31
	Cu ^{T5} **	41
	Cu ^{T6} **	11

* nije definirana koordinacija bakra(II); ** broj označava broj koordinacijskih mjesta oko metalnog centra.

U sljedećem koraku pretražena je CSD baza i općenito za koordinacijske spojeve koji na nekom od svojih liganda sadrže oksimsku skupinu. Ova pretraga nije bila ograničena na β -diketonatne koordinacijske spojeve. Dobiveno je 2868 pogodaka, od čega na koordinacijske spojeva metalnih kationa prve prijelazne serije 2251. Analognih spojeva bakra(II) je 415. Međutim, ukoliko se pretraga definira na način da niti jedan atom oksimske skupine ne smije biti vezan na metalni centar već da je oksimska skupina prisutna isključivo kao supstituent na ligandu, ali ne i kao mjesto vezivanja liganda na metal, takvih spojeva je znatno manje. Kod

kompleksnih spojeva metala prve prijelazne serije broj pogodaka iznosi 141, a kod bakra(II) svega 19.

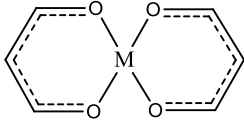
Tablica 3. Rezultati pretraživanja CSD baze za koordinacijske spojeve s oksimskom skupinom

Metal	Oksim	Broj pogodaka
M*	Oksimska skupina***	2868
1R**	Oksimska skupina***	2251
	Oksimska skupina nije vezana na metalni centar	141
	Oksimska skupina sudjeluje u izgradnji supramolekulskog oksimskog dimera	17
Bakar	Oksimska skupina***	415
	Oksimska skupina nije vezana na metalni centar	141
	Oksimska skupina sudjeluje u izgradnji supramolekulskog oksimskog dimera	4

* pretraga dozvoljava bilo koji metal; ** uključeni su samo metali prve prijelazne serije; *** nema ograničenja za oksimsku skupinu tako da ona može biti i koordinirana na metalni centar.

Ukoliko se prethodna pretraga ograniči na acetilacetonatne koordinacijske spojeve koji sadrže i oksimsku funkcionalnu skupinu, takvih strukturno okarakteriziranih spojeva svih prijelaznih metala je 18; spojeva prve prijelazne serije je 15, a bakra(II) svega 3. Od navedenog broja strukturno okarakteriziranih spojeva samo ih pet u svojoj kristalnoj strukturi sadrži supramolekulski dimer u čijoj izgradnji sudjeluju isključivo dvije oksimske skupine, no niti jedan od njih kao metalni centar ne sadrži bakrov(II) kation.

Tablica 4. Rezultati pretraživanja CSD baze za β -diketonatne koordinacijske spojeve koji sadrže i oksimsku skupinu

Struktura	Metalni centar	Oksimska skupina	Broj pogodaka
	TR*	Oksimska skupina***	18
		Oksimska skupina sudjeluje u izgradnji supramolekulskog oksimskog dimera	5
		Oksimska skupina nije vezana na metalni centar	15
	1R**	Oksimska skupina***	15
		Oksimska skupina sudjeluje u izgradnji supramolekulskog oksimskog dimera	5
		Oksimska skupina vezana na metalni centar	15
	Bakar	Oksimska skupina***	3
		Oksimska skupina sudjeluje u izgradnji supramolekulskog oksimskog dimera	0
		Oksimska skupina nije vezana na metalni centar	3

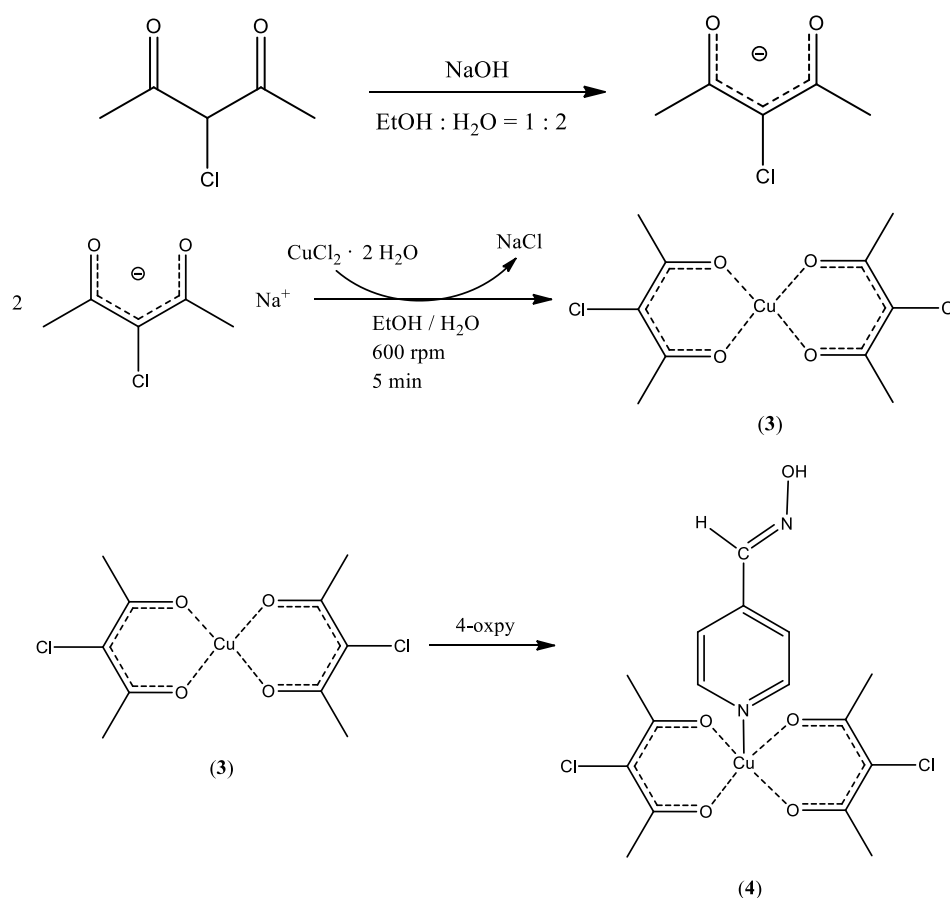
* uključeni su samo kationi prijelaznih metala; ** uključeni su samo kationi metala prve prijelazne serije; *** nema ograničenja za oksimsku skupinu tako da ona može biti i koordinirana na metalni centar.

4.2. Sintetski putevi

4.2.1. Priprava $[Cu(3-Clacac)_2]$ (**3**) i $[Cu(3-Clacac)_2(4-oxpy)]$ (**4**)

Sinteze spojeva **3** i **4** su već detaljno pojašnjenje u ranijem radu.⁴⁰¹ Značajno je da se sinteza vrši na razne načine kao što je mehanokemijska i otopinska sinteza. Prilikom pripreve spoja **3** potrebno je sušiti produkt, osobito za otopinsku sintezu, dok je kod mehanokemijske sinteze spoj **3** odmah spreman za daljnju sintezu i to u jednom koraku. Kod pripreve spoja **3** istraživalo se na koje je sve načine s istim početnim tvarima moguće dobiti spoj **4**, osobito u tarioniku i čeličnim reakcijskim posudicama. Zaključak je bio da je moguće izolirati spoj **4** *one-pot* mehanokemijskom sintezom u čeličnim reakcijskim posudicama.

U svim procesima kao nusprodukt se pojavljuje natrijev klorid koji ne sudjeluje dalje u reakciji pa ga nije potrebno uklanjati iz sljedećih reakcijskih koraka.



Slika 24. Shema sintetskih postupaka pripreve spoja **4**

4.2.2. Priprava oksimskih liganda 4-Hoxpy (1) i 4-Meoxpy (2)

Oksim **1** topiv je u vodi što smanjuje iskoristivost prilikom sinteze s obzirom da se klasična otopinska sinteza radi u vodenom mediju. Prilikom uparavanja dolazi do taloženja, a pri manjem volumenu talože se i nusprodukti. Kod oksima **2** oksima takvih problema nema jer je on značajnije manje topiv u vodi. Kako bi se izbjegli takvi problemi, pristupilo se mehanokemijskoj sintezi koja je pokazala veća iskorištenja. Mehanokemijska sinteza se radi u dva koraka gdje se u prvom koraku izolira hidrat, a u drugom čisti oksim.

Međutim, ako se želi izolirati čisti produkt, potrebno ga je isprati vodom jer je nusprodukt natrijev klorid. Prilikom ispiranja se gubi određena količina oksima. U slučajevima kada se oksim koristi kao ligand, vrlo je pogodno ako se može koristiti pripremljen *in situ* jer natrijev klorid ne sudjeluje u stvaranju metalnih kompleksa ove klase spojeva koji se obrađuju u ovome radu.

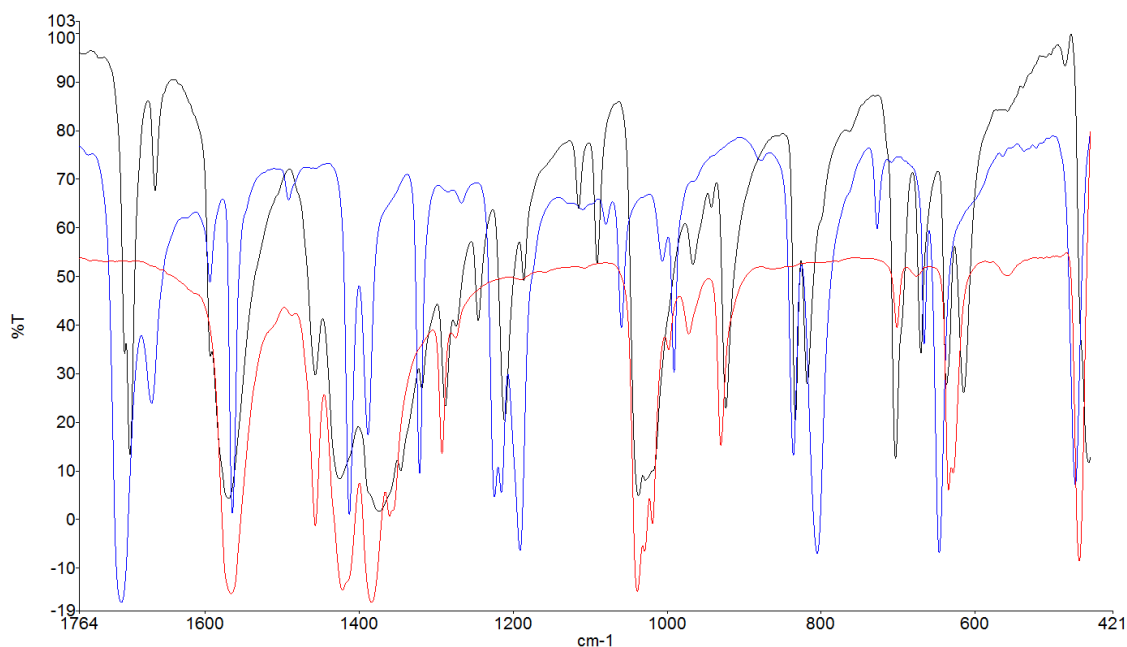
4.2.3. Priprava $[Cu(3-Clacac)_2(4-pyon)]$ (5)

Pokušana je sinteza spoja **5** koji bi bio jedan od prvih kompleksa bakra s aldehidom, iako je do sada poznat samo jedan takav kompleks dobiven izrazito kompleksnim putem.⁴⁰⁵ Mehanokemijskom sintezom potpomognutom metanolom spoja **3** i 4-pyon u stehiometrijskom omjeru 1:2 dobiva se zeleni praškasti produkt za koji se pretpostavlja da je spoj **5**. Klasična otopinska sinteza ni pri sobnoj niti pri povišenoj temperaturi kao ni solvotermalni postupci pripreve u autoklavu nisu dali željeni produkt.

Mehanokemijska sinteza potpomognuta metanolom u reakcijskoj posudici dala je zeleni praškasti produkt čiji se difraktogram praha podudara s difraktogramom praha spoja dobivenim u tarioniku. Uzimajući u obzir CHN analizu, usporedbu ATR spektrâ te literaturno dostupne podatke,^{406–409} može se zaključiti da je reakcijom spoja **3** i 4-pyon moguće mehanokemijskom sintezom prirediti spoj **5**.

Pokušaji prekrystalizacije spoja **5** gotovo uvijek završavaju bezuspješno, međutim sintezom se dobiva tvar nova tvar kao što se može vidjeti na ATR spektru na slici 25. Kristali nisu dobiveni prekrystalizacijom iz etanola, metanola, etil-acetata, n-heksana, acetona, smjese etanola i metanola (1:3), diklormetana, kloroforma, smjese diklormetana i kloroforma (1:1),

smjese etanola i diklormetana (1:3), cikloheksana, toluena, DMSO-a, DMF-a, acetonitrila i benzena. Prekristalizacijom spoja **5** iz propan-2-ola daje kristaliničan produkt, no kristali nisu bili zadovoljavajuće kvalitete za difrakcijski eksperiment na jediničnom kristalu.



Slika 25. Usporedba otiska prsta ATR spektara spoja **4** dobivenog mehanokemijskom sintezom u tarioniku nakon sušenja u eksikatoru iznad natrijeva hidroksida (crno), spoja **1** (crveno) i piridin-4-karbaldehid **a** (crno)

4.2.4. Sinteza $[Cu(3-Clacac)_2(4-Meoxpy)]$ (**6**) i $[Cu(3-Clacac)_2(4-pyon)]$ (**7**)

Po sintezi spoja **4** pretpostavilo se da je moguće pripremiti ketonski analog spoja **4**, odnosno spoj **6** što je učinjeno na analogan način kao za spoj **4**. Spoj **5** se otopi u diklormetanu kao i spoj **3** te se otopina spoja **5** postepeno dodaje u otopinu spoja **3** konstantno miješajući. Nakon evaporacije dobivene smjese dobivaju se zeleni kristali.

Sintezom se dobivaju zadovoljavajući kristali za određivanje molekulske i kristalne strukture. Više kristala, iako nezadovoljavajući za difrakcijski eksperiment, dobiva se koristeći slaba aprotična otapala kao što su diklormetan i kloroform. Suprotno tome, koristeći metanol i etanol dobiva se smjesa kristala liganda oksima i spoja **3** te spoja **6** kojeg je vrlo teško izolirati. Koristeći jača aprotonska otapala kao aceton i acetonitril, spoj **3** se raspada i dobiva se žuta otopina nepoznatog sadržaja. Prilikom evaporacije nastaje žuto-zeleni talog. Pokušala se i mehanokemijska sinteza u tarioniku i reakcijskim posudicama, međutim,

iskorištenja su niska te treba prilagoditi sintezu kako bi se postiglo maksimalno iskorištenje, iako se pokazuju obećavajući rezultati. Način sinteze uočen kod spoja **4** se može primjeniti i na spoj **6**.

Sintezom spoja **7** htjelo se pokazati je li moguće sintetizirati i spoj **5** te dobiti dovoljno velike i kvalitetne kristale za određivanje molekulske i kristalne strukture. Za spoj **7** se pokazalo isto pravilo kao za spoj **5** pri čemu je dovoljno velike i kvalitetne kristale moguće dobiti iz slabih aprotičnih otapala, a što se više povećava polarnost otapala, to se produkt raspada i nije moguće dobiti kristale. Pokušana je i mehanokemijska sinteza spoja **7**, međutim nije optimizirana, odnosno reakcijski parametri nisu podešeni na taj način da se postigne što veće iskorištenje.

U oba slučaja spoj **3** i ligand se koriste u omjeru 1:2 što se pokazalo idealnim kao i u ranijim slučajevima.

4.2.1. Sinteza meta-supstituiranih analoga spojeva **4**, **5**, **6** i **7**

Među meta-supstituirane spojeve već ranije opisanih spojeva spadaju 3-piridilaldehidbis(pentan-2,4-dionato)bakar(II), $[\text{Cu}(\text{3-Clacac})_2(\text{3-pyal})]$, metil-3-piridilketonbis(3-klorpentan-2,4-dionato)bakar(II), $[\text{Cu}(\text{3-Clacac})_2(\text{3-pyon})]$, metil-3-piridilketoksimbis(3-klorpentan-2,4-dionato)bakar(II), $[\text{Cu}(\text{3-Clacac})_2(\text{3-Meoxpy})]$, i 3-piridilaldoksimbis(3-klorpentan-2,4-dionato)bakar(II), $[\text{Cu}(\text{3-Clacac})_2(\text{3-oxpy})]$.

Sinteze spojeva provedene su na gotovo isti način kao i spojeva **4**, **5**, **6** i **7**. Osim same pripreme nevedenih spojeva, cilj je bio dobiti kristale zadovoljavajuće kvalitete za difrakcijski eksperiment.

U otopinskoj sintezi spoj **3** se uvijek prvo otopio u diklormetanu, a ligandi u različitim otapalima prilikom optimizacije. Prilikom dodatka otopinu liganda u otopinu spoja **3**, uvijek bi se boja otopine postupno mijenjala u zelenu. Ostavljanjem dobivene otopine počinje se taložiti talog, a boja otopine se postupo mijenja u maslinasto zelenu kao što je otopina spoja **3** što bi značilo da se u korištenim otapalima kompleks raspada.

Otapala korištena za sintezu navedenih spojeva mogu se podijeliti u četiri kategorije i to: nepolarna, slabo polarna aprotična otapala, slabo polarna protična otapala i polarna otapala. Uočeno je da se kod nepolarnih otapala (benzen, cikloheksan, n-heksan, n-heptan i

sl.) ligand vrlo slabo otapa i potrebno ga je dodati u značajnom suvišku. Miješanjem dvaju otopina gotovo odmah se istaloži talog koji je po PXRD analizi istovjetan spoju **1**.

Kod slabo polarnih aprotičnih otapala (aceton, acetonitril, diklormetan, kloroform i sl.) kao što je aceton te acetonitril, početni spoj **1** se raspada i otopina poprima žutu boju što je uočeno otapanjem spoja **1** u acetonu. Kod diklormetana i kloroforma se vide obećavajući rezultati kristalizacije, iako se većinom iskristalizira početni ligand te nekoliko zelenih kristala koji nisu zadovoljavajuće kvalitete za difrakcijski eksperiment.

Kod slabo polarnih protičnih otapala kao što je izopropanol, uočava se stvaranje kristaliničnih tvorevina karakteristične zelene boje koje se gotovo uvijek ponovno otope u otapalu koje je vrlo slabo hlapljivo te evaporacija traje od nekoliko dana do više od tjedan dana. Kod slabo polarnih protičnih otapala uočava se da ne dolazi do taloženja zbog čega nije potrebno filtrirati.

Kod polarnih otapala (metanol, etanol, razni polarni alkoholi, voda i razne smjese) se uočava da često kristalizira početni ligand i spoj **1**, ali i nekoliko kristala nezadovoljavajuće kvalitete koji bi mogli biti željeni produkt. Voda se povremeno dodavala jer se ligandi ne otapaju u vodi. Uočeno je da povećanjem količine otapala se ne pospješuje kristalizacija.

Na temelju ovih eksperimenata s otapalima, potrebni su daljnji eksperimenti koji će koristiti slabo polarna otapala pri različitim temperaturama.

Pristupilo se i metodi nadslojavanja gdje se za otapanje spoja **1** koristio diklormetan, kloroform ili metanol, a za ligande sva otapala korištena ranije. Prilikom nadslojavanja, na granici otapala uz stijenkku često budu praškasti uzorci i kristali nedovoljne kvalitete za difrakcijski eksperiment. Pokusi pri povišenim temperaturama i solvotermalna sinteza u autoklavu dali su jednake rezultate kao i otopinske sinteze.

Mehanokemijskom sintezom u tarioniku često su se dobivali ljepljivi produkti koje je bilo vrlo teško izolirati kao što je bio slučaj i u čeličnim reakcijskim posudama.

4.3. Rendgenska strukturna analiza spojeva 3, 5 i 7

Jedinični kristali spoja **4** odgovarajuće kvalitete za rentgenski difrakcijski eksperiment dobiveni i izolirani su direktno iz reakcije kompleksa **3** i 4-Hoxpy provedene u kloroformu. Analogno je provedena sinteza za spoj **6** i **7**.

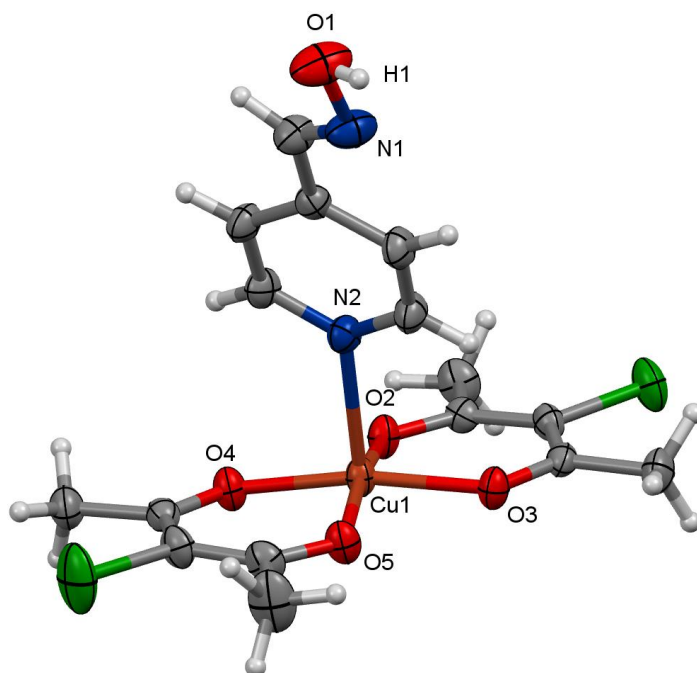
Sva tri spoja kristaliziraju u $P-1$ prostornoj grupi triklinskog sustava. Spojevi **4** i **6** sadrže po jednu simetrijski neovisnu molekulu u jediničnoj ćeliji, dok spoj **7** sadrži dvije simetrijski neovisne molekule ($Z' = 2$). Osnovni kristalografski podaci dani su u Tablici 5.

Tablica 5. Osnovni kristalografski podaci za spojeve 4, 6 i 7

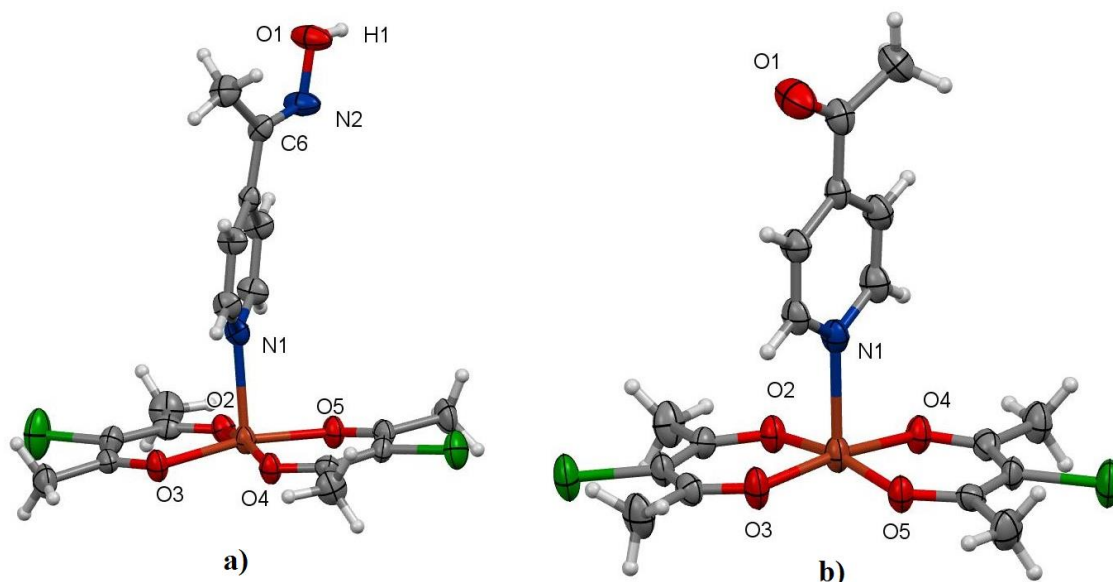
Spoj	4	6	7
Kemijska formula	$C_{16}H_{18}Cl_2CuN_2O_5$	$C_{17}H_{20}Cl_2CuN_2O_5$	$C_{17}H_{19}Cl_2CuNO_5$
Molekulska masa	456,76	480,80	514,84
Kristalni sustav	triklinski	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	$P-1$	$P-1$	$P-1$
$a / \text{Å}$	9,3736(4)	9,6463(5)	11,7431(8)
$b / \text{Å}$	9,9798(5)	10,3094(6)	12,2668(9)
$c / \text{Å}$	11,5250(5)	20,8642(10)	14,2771(8)
$\alpha / ^\circ$	90,482(4)	82,708(4)	82,201(5)
$\beta / ^\circ$	104,013(4)	88,837(4)	72,924(5)
$\gamma / ^\circ$	111,167(4)	79,518(4)	89,592(5)
$V / \text{Å}^3$	969,978	2023,76(19)	1946,6(2)
Z	2	4	4
Z'	1	2	2
$R / \%$	4,31	5,11	5,95

Sva tri kompleksa su kvadratno piramidalne građe s piridinskim ligandom smještenim u aksijalnom položaju i dva acetilacetonatna liganada smještena ekvatorijalno. Metalni centar leži nešto iznad ravnine koju stvaraju kisikovi atomi acetilacetonatnih liganada. Kod spoja **4** oksimski ligand je nešto ukošen u odnosu na tu ravninu i s njom zatvara kut od $65,6^\circ$ dok kod

spojeva **6** i **7** taj kut iznosi $78,5^\circ$. Struktura spoja **4** dana je na slici 26, a strukture spojeva **6** i **7** na slici 27.



Slika 26. ORTEP prikaz strukture spoja **4** s označenim odabranim atomima



Slika 27. ORTEP prikazi strukture spojeva **6** (a) i **7** (b)

Odabrane vezne udaljenosti i kutevi za sva tri spoja dani su u Tablicama 9 i 10. Udaljenosti bakrovog atoma s kisikovim atomima smještenim u ekvatorijalnoj ravnini, Cu–O, znatno su

kraće od udaljenosti bakrovog atom s dušikovim atomom smještenim u aksijalnom položaju, Cu–N. Ukošenost oksimskog liganda u odnosu na ekvatorijalnu ravninu kod spoja **4** nešto je veća od iste kod kod spojeva **6** i **7** što je vidljivo iz vrijednosti veznih kuteva N2–Cu1–O2 i N2–Cu1–O5.)

Tablica 6. Vezne udaljenosti u kristalnoj strukturi spojeva 4, 6 i 7

Kemijska veza	$d / \text{Å}$	$d / \text{Å}$	$d / \text{Å}$
	Spoj 4	Spoj 6	Spoj7
Cu1–O2	1,9250(16)	1,938(2)	1,923(4)
Cu1–O3	1,9228(16)	1,933(2)	1,925(4)
Cu1–O4	1,9174(16)	1,928(2)	1,933(4)
Cu1–O5	1,9320(16)	1,926(2)	1,922(4)
Cu1–N2	2,328(2)	2,286(3)	2,316(5)
N1–O1	1,391(3)	1,393(5)	
O1–H1	0,792(19)	0,804(10)	

Tablica 7. Vrijednosti kuteva u kristalnoj strukturi spojeva 4, 6 i 7

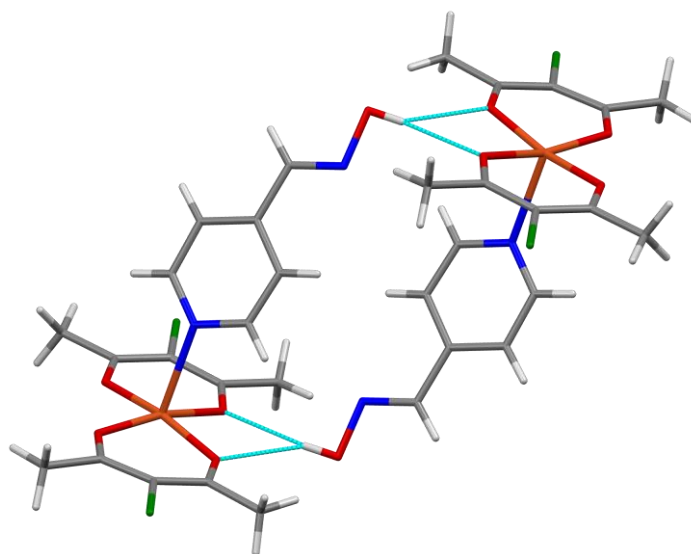
Kut	Iznos kuta (3) / °	Iznos kuta (6) / °	Iznos kuta (7) / °
N2–Cu1–O2	103,05(8)	95,03(11)	96,02(16)
N2–Cu1–O3	94,55(7)	99,24(12)	94,24(19)
N2–Cu1–O4	95,55(7)	96,87(11)	94,23(17)
N2–Cu1–O5	88,62(8)	92,82(11)	95,54(16)
O2–Cu1–O3	91,76(7)	91,01(10)	91,51(16)
O2–Cu1–O5	168,26(8)	85,61(11)	168,42(17)
O2–Cu1–O4	88,30(7)	167,92(12)	87,78(16)
O4–Cu1–O5	91,96(7)	91,76(10)	92,08(16)

Tablica 8 navodi geometrijske parametre vodikovih veza u kristalnim strukturama spojeva **4**, **6** i **7**. Susjedne molekule u kristalnim strukturama oksimskih kompleksa, **4** i **6**, ne povezuju se oksimskim skupinama da način da tvore oksimske supramolekulske motive. Kod spoja **4** susjedne molekule povezuju se u dimere ostvarivanjem vodikovih veza između

vodikovih atoma oksimskih skupinajedne molekule i kisikovih atoma 3-Clacac aniona druge molekule takvog dimera (Slika 28).

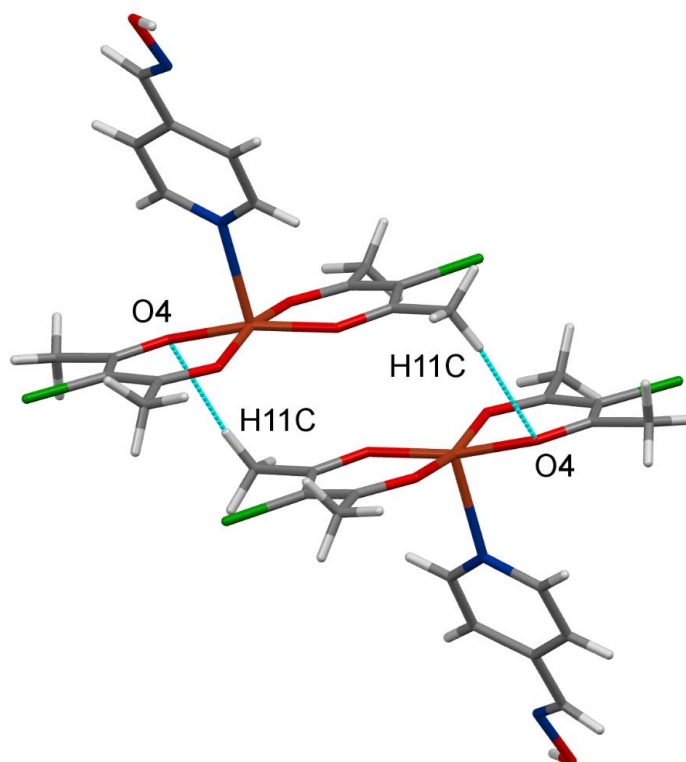
Tablica 8. Parametri vodikovih veza za spojeve 3, 6 i 7

Spoj	Vodikova veza	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\angle(\text{D}-\text{H}\cdots\text{A})$	Simetrijski operator primjenjen na akceptor
3	O1-H1 \cdots O3	2,34(3)	2,984(3)	139(4)	$2-x, 1-y, 2-z$
	O1-H1 \cdots O5	2,37(3)	3,093(3)	151(5)	$2-x, 1-y, 2-z$
	C11-H11C \cdots O4	2,68	3,595(4)	160	$1-x, -y, 1-z$
	C4-H4 \cdots O2	2,70	3,495(3)	144	$1-x, 1-y, 1-z$
	C4-H4 \cdots O4	2,81	3,366(3)	120	$1-x, 1-y, 1-z$
6	C21-H21 \cdots Cl3	2,93	3,638(4)	133,9	$x-1, y, z$
	C7-H7C \cdots Cl4	2,85	3,505(4)	126,3	$-x, 1-y, 1-z$
	O6-H6 \cdots O10	2,266(17)	3,044(5)	162(4)	$-x, 1-y, 2-z$
	O6-H6 \cdots O7	2,47(4)	3,028(4)	127(4)	$-x, 1-y, 2-z$
	O1-H1 \cdots O5	2,53(5)	2,992(4)	118(5)	$1+x, -y, 1-z$
	O1-H1 \cdots O2	2,141(13)	2,941(5)	173(6)	$1-x, -y, 1-z$
7	C29-H29A \cdots Cl1	2,95	3,875(7)	162,3	$1-x, 1-y, -z$
	C24-H24A \cdots O1	2,37	3,332(8)	175,0	$1-x, -y, -z$
	C7-H7A \cdots O4	2,60	3,557(8)	171,8	$1-x, -y, -z$



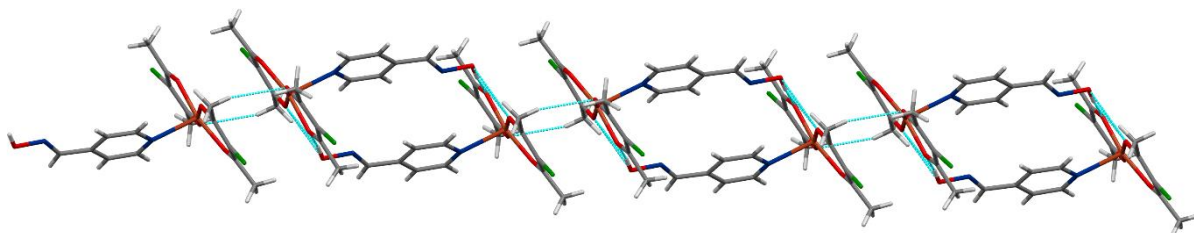
Slika 28. Struktura dimera spoja 4

Susjedni dimeri nadalje se povezuju u jednodimenzijske lance međumolekulskim interakcijama između vodika (H11C) metilne skupine jednog dimera i kisikovog atoma acetilacetonatnog lignada (O4) susjednog dimera (slika 29).



Slika 29. Prikaz vodikove veze kojom se molekule spoja 4 povezuju u lance

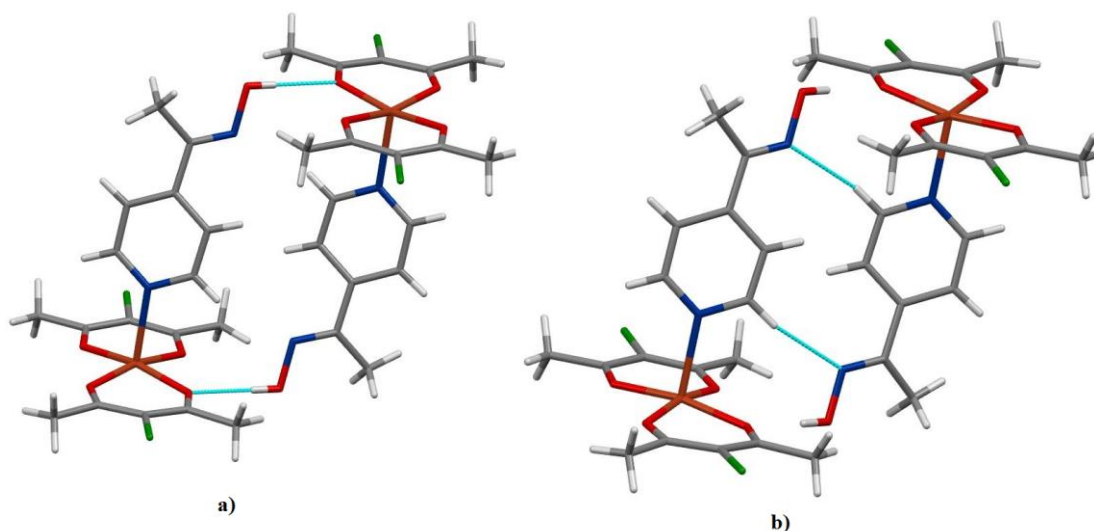
Jednodimenzijski se lanci nadalje povezuju u slojevite supramolekulske strukture vodikovim vezama C–H···O i C–H···Cl tipa.



Slika 30. Prikaz jednodimenzijskog lanca nastalog povezivanjem dimerâ spoja 3

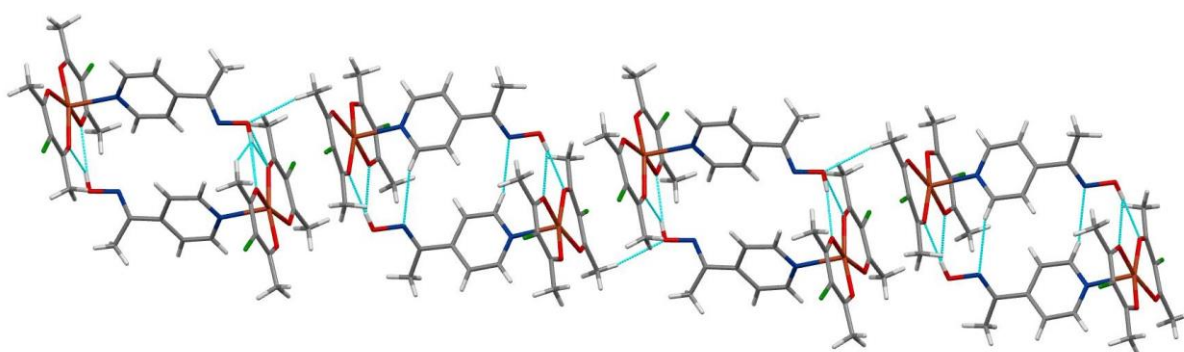
Kod spoja 6 susjedne molekule također se međusobno povezuju vodikovim vezama između atoma vodika oksimske skupine i atoma kisika diketonatnog prstena druge molekule

te tako ostvaruju supramolekulske dimerne vrste (Slika 31a). Osim s dvije O–H...O vodikove veze, dimeri su stabilizirani i s dvije slabe C–H...N vodikove veze između atoma dušika oksimske skupine i najbližeg atoma vodika piridinskog prstena druge molekule dimera (Slika 31b).



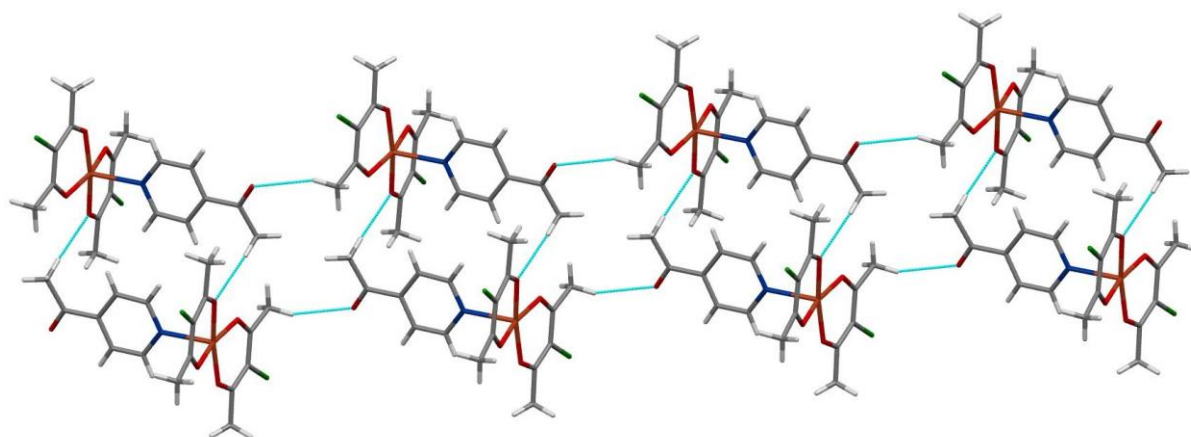
Slika 31. Prikaz vodikovih veza u strukturi spoja 6. Vodikove ceze nastaju između atoma vodika oksimske skupine i atoma kisika diketonatnog aniona druge molekule (a) te atoma dušika i najbližeg atoma vodika piridinskog prstena druge molekule (b)

Susjedni dimeri međusobno se i kod spoja **6** dalje povezuju C–H...O interakcijama ostvarenim između metilne skupine i kisikovog atoma acetilacetonatnih liganada susjednih dimera (Slika 32).



Slika 32. Supramolekulski jednodimenzijnski lanac molekula spoja 6 nastao na temelju povezivanja dimera C–H...O vodikovim vezama

Kod spoja **7** uočeno je povezivanje susjednih molekula na vrlo sličan način kao i kod oksimskih kompleksa **4** i **6**. Molekule se povezuju u dimere preko dvije C–H...O vodikove veze nastale između metilne skupine 4-pyon i kisikovog atoma acetilacetonatnog liganda susjedne molekule. Tako nastali dimeri dalje se povezuju u jednodimenzijske lance preko dvije C–H...O vodikove veze između aromatskog vodikovog atoma iz jednog dimera i kisikovog atoma keto skupine susjednog dimera (Slika 33).

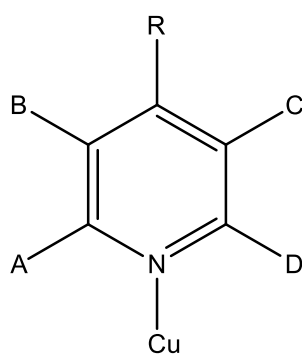


Slika 33. Povezivanje susjednih molekula u kristalnoj strukturi spoja **7**. Molekule se međusobno povezuju C–H...O vodikovim vezama u dimere.

4.4. Mape elektrostatskog potencijala

U svrhu predviđanja te objašnjenja postojećih međumolekulskih interakcija izračunate su vrijednosti elektrostatskog potencijala i mapirane na plohu ukupne elektronske gustoće, te su dobivene vrijednosti interpretirane.

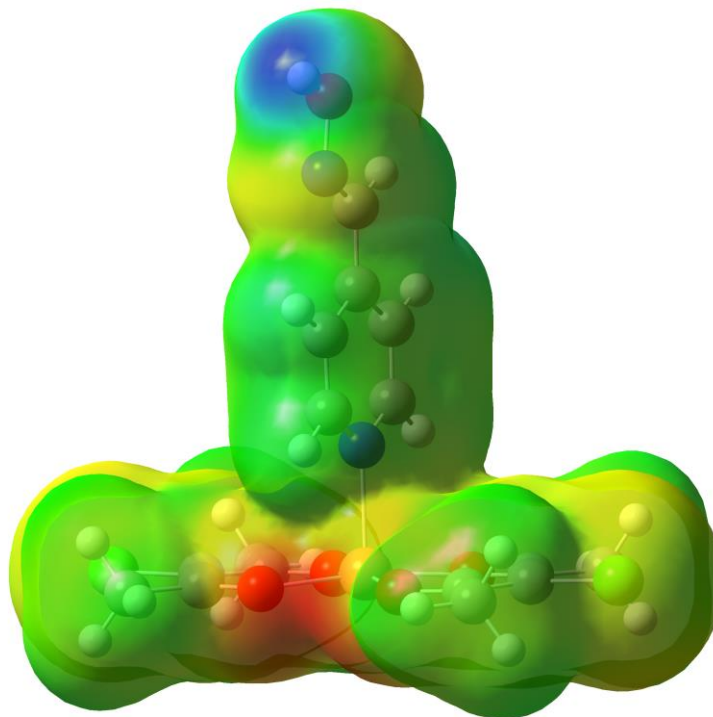
U slučaju spoja **4** potencijalni akceptori vodikove veze su atomi kisika diketonata, odnosno prostor između atoma kisika dviju koordiniranih skupina s energijom od -182 kJ mol^{-1} , nakon kojih slijedi atom kisika iz oksimske skupine (-73 kJ mol^{-1}). Vodikov atom oksimske skupine s najvećom energijom od $+293 \text{ kJ mol}^{-1}$ trebao bi sudjelovati u stvaranju vodikove veze. Atomi vodika piridinskog prstena pokazuju različitu vrijednost elektrostatskog potencijala. Atom vodika A, koji je u bližem *ortho* položaju relativno prema oksimskoj skupini ujedno ima i najveću energiju od svih vodikovih atom piridinskog prstena ($+147 \text{ kJ mol}^{-1}$). Atom vodika B koji je uz atome kisika diketonata ima energiju od $+105 \text{ kJ mol}^{-1}$, a atom vodika sa suprotne strane, atom vodika D, ima još manju energiju koja iznosi $+91 \text{ kJ mol}^{-1}$. U slučaju atoma vodika C uz oksimsku skupinu, njegova energija je gotovo jednaka energiji atoma vodika B ($+109 \text{ kJ mol}^{-1}$). Podaci su dani u Tablici 12.



Slika 34. Prikaz atoma vodika na piridinskom prstenu u odnosu na supstituent

Ako se promatraju interakcije i slijede Etterina pravila, uočava se da se vodikova veza stvara između najboljeg akceptora vodikove veze (kisik u diketonatu) i najboljeg donora koji na sebe ima vezan kisik s najvećom vrijednosti elektrostatskog potencijala, onaj iz oksimske skupine. Ta interakcija je bifurkirana vodikova veza. Vidljivo je da se zadovoljava uvjet da se najbolji akceptor spaja s najboljim donorom, ali nije dobiven oksimski sinton.

Ovdje se može zamijetiti da samo prva interakcija slijedi Etterina pravila, a ostale su uvjetovane prvom interakcijom i njenim steričkim posljedicama. Vidljiva je interakcija klora i vodika metilnih skupina što je odnos trećeg najboljeg akceptora vodikove veze i posljednjeg vodika prema vrijednosti elektrostatskog potencijala.



Slika 35. Mapa elektrostatskog potencijala za spoj 3 (konturna razina je 0,002a.u.)

Kod spoja **6**, najbolji akceptor vodikove veze je atom kisika diketonata (-187 kJ mol^{-1}), a slijede ga atom klora diketonata (-70 kJ mol^{-1}) i atom kisika oksimske skupine (-62 kJ mol^{-1}) te atom dušika oksima (-56 kJ mol^{-1}). Najpozitivniji su vodik oksimske skupine ($+288 \text{ kJ mol}^{-1}$), a slijede atomi vodika na piridinskom prstenu od kojih je najbolji akceptor atom vodika A ($+142 \text{ kJ mol}^{-1}$). Vodik metilne skupine oksima ima energiju $+85 \text{ kJ mol}^{-1}$. Podaci su dani u Tablici 9.

Interakcije su gotovo jednake kao i kod spoja **3** gdje se stvara vodikova veza između atoma vodika oksimske skupine i atoma kisika diketonata kao najboljih donora i akceptora vodikove veze, slijedeći Etterina pravila. Veza je također bifurkirana. U ovom slučaju nastaje dimer koji je stabiliziran vodikovom vezom između atoma dušika oksimske skupine (-56 kJ mol^{-1}) i atoma vodika piridinskog prstena (-85 kJ mol^{-1}).

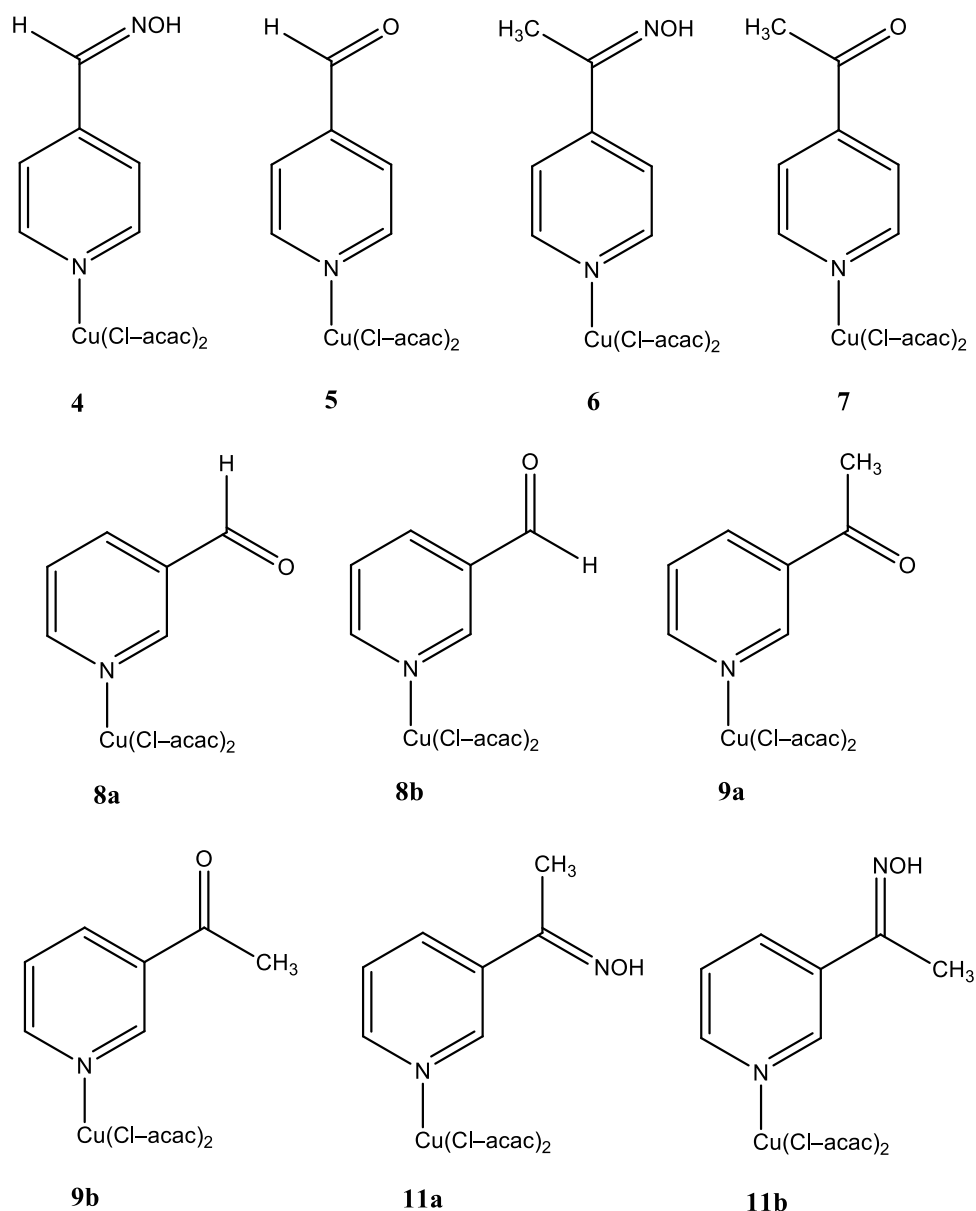
U Tablici 9. se može vidjeti kako je metilna skupina utjecala na slabljenje donorskih svojstava atoma kisika oksima zbog čega je razlika s kompeticijskim atomom kisika diketonata još više porasla pa se smanjila mogućnost za stvaranje oksimskih sintona.

Tablica 9. Usporedba vrijednosti energije akceptora i donora za spojeve 4 i 6

Atom / Spoj	E(4) / kJ mol ⁻¹	E(6) / kJ mol ⁻¹	E(4) – E(6) / kJ mol ⁻¹
Kisik A	-182	-187	5
Klor, obod	-66	-68	2
σ-šupljina klora	20	18	2
Vodik A	147	142	5
Vodik B	105	85	20
Vodik C	109	100	9
Vodik D	91	85	6
Vodik E	63	52	11
Kisik oksima	-73	-62	-9
Dušik oksima	-59	-56	-3
Vodik oksima	293	288	5

Osim na primjerima spojeva **4** i **6** kojima je određena kristalna struktura, metodama računalne kemije razmotrene su i optimizirane geometrije spojeva kojim nije određena kristalna struktura, nego je bila pokušana njihova sinteza. Spojevi su dani na slici 36. S obzirom na drugačiju simetriju molekule spojeva u kojima je oksimska skupina bila vezana u položaju 3 relativno prema koordiniranom atomu dušika, moguće su najmanje dvije konformacije koje se razlikuju po rotaciji oko veze kojom je oksimska skupina vezana na piridinski prsten. U tim slučajevima razmatrana su oba konformera.

Uočeno je analizom mape elektrostatskog potencijala svih spojeva da je najbolji donor vodikove veze atom kisika diketonatnog liganda, a slijedi ga atom kisika u karbonilnoj skupini, bilo aldehid ili keton. Kod oksima je drugačija situacija i atom kisika oksimske skupine je značajnije slabiji akceptor vodikove veze te se može uspoređivati s negativnim obodom atoma klora diketonatnog liganda ili atomom dušika oksimske skupine. Podaci su prikazani u Tablici 10.



Slika 36. Strukture spojeva kojima su računate mape elektrostatskog potencijala

Atomi vodika na supstituentima piridinskog prstena su najjači donori vodikove veze, osim u slučaju oksima kada tu ulogu preuzima atom vodika oksimske skupine. Po energiji se još mogu uspoređivati atomi vodika koji se pojavljuju na piridinskom prstenu, iako oni zbog steričkih smetnji bi vrlo teško stvarali vodikovu vezu, ali mogu pojačavati interakcije unutar dimera kao što je uočeno kod ranije opisanih spojeva. Kao slab akceptor se pojavljuje i σ -šupljina atoma klora u diketonatnom prstenu. Podaci su dani u Tablici 11.

Tablica 10. Usporedba vrijednosti energija donora vodikovih veza za navedene spojeve

Spoj	E(O _{diketonatni}) / / kJ mol ⁻¹	E(O _{supstituent})* / kJ mol ⁻¹	E(Cl _{lobod}) / kJ mol ⁻¹	E(N _{oksim}) / kJ mol ⁻¹
4	-182	-73	-66	-59
5	-169	-122	-56	
6	-187	-62	-69	-56
7	-175	-129	-58	
8a	-171	-132	-60	
8b	-165	-131	-55	
9a	-178	-142	-61	
9b	-172	-140	-55	
11a	-189	-69	-67	-59
11b	-184	-71	-64	-61

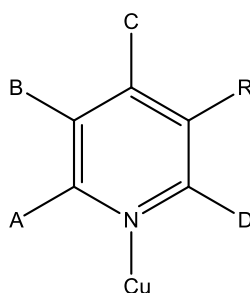
*Atom kisika koji se nalazi u supstituentnoj grupi na prstenu piridina može biti karbonilni (aldehid ili keton) te oksimski.

Tablica 11. Usporedba vrijednosti energija akceptora vodikovih veza.

Spoj	E(H _{oksim}) / kJ mol ⁻¹	E(H _{supstituent}) /kJ mol ⁻¹	E(H _{diketonat}) /kJ mol ⁻¹	E(Cl _{σ-rupa}) /kJ mol ⁻¹
4	293	147	56	20
5		142	75	28
6	288	100 (119)*	62	18
7		138 (106)*	72	17
8a		139	53	24
8b		140	75	29
9a		100 (136)*	60	21
9b		119 (92)*	78	28
11a	268	116 (83)*	72	18
11b	278	95 (73)*	64	20

*Atomi vodika koji se nalaze na supstituentu piridina mogu biti aldehidni pa je dan jedan podatak ili mogu biti metili pa su dana dva podatka od kojih je prvi za atom vodika koji je bliže atomu kisika na istom supstituentu, a drugi podatak za dva atoma vodika koji su dalje od atoma kisika na istom supstituentu.

Uspoređujući vrijednosti uočava se da je najbolji donor vodikove veze kisik diketonatnog aniona, a najbolji akceptor atom vodika oksimske skupine kada je ona prisutna, odnosno atomi vodika na piridinskom supstituentu ukoliko se radi o aldehydima i ketonima. Zbog toga je za očekivati stvaranje dimera kao u slučaju prethodno opisanih spojeva u kojima se atom vodika supstituenta ili oksima veže s atomom kisika diketonatnog aniona. Budući da se radi o *meta*-supstituiranim piridinskim prstenima, za očekivati je da će biti značajnije sterički ometani i neće postojati mogućnost za dodatnim povezivanjem unutar dimera. Dimeri bi se tako mogli povezivati vodikovim vezama između atoma kisika diketonatnog aniona i metila diketonatnog aniona druge molekule u seriji *para*-supstituiranih spojeva, odnosno sa sterički manje ometenim atomima vodika piridinskog prstena kao što je bio slučaj kod spoja **7**. Na temelju vrijednosti elektrostatskog potencijala, takvi vodici su bolji akceptori nego atomi vodika metila diketonatnog aniona. Podaci za *meta*-supstituirane piridine su dani u Tablici 12.



Slika 37. Prikaz atoma vodika na piridinskom prstenu u odnosu na supstituent

Tablica 12. Usporedba vrijednosti energija akceptora vodikovih veza za navedene spojeve za atome vodika piridinskog prstena

Spoj	E(H _A) / kJ mol ⁻¹	E(H _B) / kJ mol ⁻¹	E(H _C) / kJ mol ⁻¹	E(H _D) / kJ mol ⁻¹
8a	159	113	173	62
8b	151	117	127	131
9a		150	165	45
9b	115	143	112	101
11a	96	105	129	80
11b		135	148	

Uspoređujući te rezultate vidljivo je da postoji druga mogućnost prema kojoj dimeri mogu nastati povezivanjem atoma vodika C na piridinskom prstenu i atoma kisika diketonata što je malo vjerojatno zbog steričkih smjetnji.

Preporučuju se daljnja istraživanja i pokušaji kristalizacije navedenih spojeva koji bi potvrdili ili opovrgnuli navedene pretpostavke.

§ 5. ZAKLJUČAK

U ovome radu sintetizirani su i karakterizirani difrakcijskim eksperimentom na monokristalu tri nova kompleksna spoja bakra(II) s 3-klorpentan-2,4-dionom i odabranim ligandima: 4-piridilaldoksimbis(3-klorpentan-2,4-dionato)bakar(II), metil-4-piridilketoksimbis(3-klorpentan-2,4-dionato)bakar(II), metil-4-piridilketonbis(3-klorpentan-2,4-dionato)bakar(II) koristeći razne metode sinteze kao što je otopinska, solvotermalna i mehanokemijska uz primjenu različitih otapala kao što su diklormetan, kloroform, etanol i metanol.

Ustanovljeno je da se u kristalnoj strukturi koordinacijeke gradbene jedinice međusobno povezuju O–H...O vodikovim vezama između oksimske skupine i kisikovog atoma 3-klorpentan-2,4-dionatnog liganda te da nije ostvaren supramolekulski oksimski motiv. Računajući mape elektrostatskog potencijala uočeno je da su vodikov atom oksimske skupine ima najvišu vrijednost molekuskog elektrostatskog potencijala, a kisikov atom 3-klorpentan-2,4-dionatnog liganda najnižu vrijednost. Iz toga proizlazi da ostvarivanje vodikove veze slijedi Etterina pravila po kojima se najjači donor i najjači akceptor u strukturi povezuju vodikovom vezom.

Računalnim metodama modelirane su molekule spojeva iz iste klase spojeva (4-piridilaldehidbis(pentan-2,4-dionato)bakar(II), 3-piridilaldehidbis(pentan-2,4-dionato)bakar(II), 3-piridilaldoksimbis(3-klorpentan-2,4-dionato)bakar(II), metil-3-piridilketoksimbis(3-klorpentan-2,4-dionato)bakar(II), metil-3-piridilketonbis(3-klorpentan-2,4-dionato)bakar(II)) čije kristalne strukture još nisu određene te su na temelju izračunatih mape elektrostatskih potencijala predložene međumolekulske interakcije u njihovim strukturama gdje se očekuje stvaranje vodikove veze između atoma vodika oksimske, odnosno keto skupine i atoma kisika diketonatnog aniona.

§ 6. LITERATURNI IZVORI

1. Cjelokupni opus J.–M. Lehna
2. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1982
3. E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D.J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.*, **2011** 83, 1637
4. R. Taylor, O. Kennard, *Acc. Chem. Res.*, **1984**, 17, 320
5. P. Dauber, A. T. Hagler, *Acc. Chem. Res.*, **1980**, 13, 105
6. M. C. Etter, G. M. Frankenbach, *Chem. Mater.*, **1989**, 1, 10
7. M. C. Etter, *Isr. J. Chem.*, **1985**, 25, 312
8. M. C. Etter, Z. Urbanczyk–Lipkowska, D. A. Jahn, J. S. Frye, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 5871
9. M. C. Etter, T. W. Panunto, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 5896
10. M. C. Etter, P. W. Baures, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 639
11. M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23, 120
12. C. Tamura, S. Sato, T. Hata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1973**, 46, 2388
13. J. Donohue, *J. Phys. Chem.*, **1952**, 56, 502
14. M. C. Etter, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 4601
15. V. Barbarić, *Supramolekulski motivi u kristalnim strukturama kadmijevih(II) kompleksa s odabranim oksimima – od strukture do elastičnih svojstava*, Diplomski rad, Zagreb, 2017.
16. J.–M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1988**, 27, 89

17. J.–M. Lehn, *Pure Appl. Chem.*, **1978**, 50, 871
18. K. L. Wolf, R. Wolff, *Angew. Chem.*, **1949**, 61, 191
19. K. L. Wolf, H. Frahm, H. Harms, *Z. Phys. Chem. Abt.*, **1937**, B36, 17
20. J.–M. Lehn, J. Simon, J. Wagner, *Angew. Chem.*, **1973**, 85, 621
21. J.–M. Lehn, J. Simon, J. Wagner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1973**, 12, 578
22. J.–M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1990**, 29, 1304
23. G. R. Desiraju, J. J. Vittal, A. Raman, *Crystal engineering, a textbook*, 3rd ed. Cambridge University Press Pvt. Ltd., 2011.
24. A. Chakravorty, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, 13, 1
25. J. Donohue, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 4172
26. A. H. Blatt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 91
27. W. C. Hamilton, *Acta Cryst.*, **1961**, 14, 95
28. D. Hall, *Acta Cryst.*, **1965**, 18, 955
29. F. Bachachi, L. Zambonelli, *Acta Cryst.*, **1972**, 28, 2489
30. P. Groth, *Acta Chem. Scand.* **1968**, 22, 128
31. C. B. Aakeröy, A. S. Sinha, K. N. Epa, P. D. Chopade, M. M. Smith, J. Desper, *Cryst Growth Des.*, **2013**, 13, 2687
32. C. B. Aakeröy, D. J. Salmon, M. M. Smith, J. Desper, *Cryst. Growth Des.*, **2006**, 6, 1033
33. J. Goubeau, I. Fromme, *Z. Anorg. Chem.*, **1949**, 258, 18
34. H. A. J. Oonk, J. Kron, *Acta Cryst.*, **1976**, B32, 500
35. T. K. Bierlein, E. C. Lingafelter, *Acta Cryst.*, **1951**, 4, 450

36. P. R. Olivato, D. S. Ribeiro, J. Zukerman–Schpector, G. Bombieri, *Acta Cryst.*, **2001**, B57, 705
37. M. Lutz, A. L. Spek, R. Dabirian, C. A. van Walree, L. W. Jenneskens, *Acta Cryst.*, **2004**, C60, 127
38. B. Jerslev, *Acta Cryst.*, **1983**, C39, 1447
39. B. Viossat, N. Rodier, J. Andrieux, M. Plat, *Acta Cryst.*, **1986**, C42, 824
40. A. W. Marsman, E. D. Leusink, J. W. Zwikker, L. W. Jenneskens, W. J. Smeets, N. Veldman, A. L. Spek, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 1484
41. A. Scarso, L. Pellizzaro, O. De Lucci, A. Linden, F. Fabris, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, 46, 4972
42. M. Mazik, D. Bläser, R. Boese, *Tetrahedron*, **1999**, 55, 7835
43. B. A. Mendelsohn, S. Lee, S. Kim, F. Tayssier, V. S. Aulakh, M. A. Ciufolini, *Org. Lett.* **2009**, 11, 1539
44. C. B. Aakeröy, A. S. Sinha, K. N. Epa, C. L. Spartz, J. Desper, *Chem Commun.* **2012**, 48, 11289
45. J. Mokhtari, M. R. Naimi–Jamal, H. Hamzeali, M. G. Dekamin, G. Kaupp, *ChemSusChem*, **2009**, 2, 248
46. C. B. Aakeröy, A. S. Sinha, *RSC Advances*, **2013**, 3, 8168
47. A. M. Belenguer, T. Frišćić, G. M. Day, J. K. M. Sanders, *Chem. Sci.*, **2011**, 2, 696
48. S. Sasatani, T. Miyazak, K. Maruoka, H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 24, 4711
49. S. Negi, M. Matsukura, M. Mizuno, K. Miyake, *Synthesis*, **1996**, 991
50. S. E. Forman, *J. Org. Chem.*, **1964**, 29, 3323
51. S. Ginsburg, I. B. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 481

52. B. E. Hackley, *J. Org. Chem.*, **1967**, 32, 2624
53. F. A. Daniher, B. E. Hackley, A. B. Ash, *J. Org. Chem.*, **1966**, 31, 2709
54. A. Markovac, C. L. Stevens, A. B. Ash, B. E. Hackley, *J. Org. Chem.*, **1970**, 35, 841
55. A. Markovac, A. B. Ash, C. L. Stevens, B. E. Hackley, G. M. Steinberg, *J. Heterocyclic Chem.*, **1977**, 14, 19
56. C. W. Porter, H. B. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.*, **1934**, 56, 2688
57. C. B. Aakeröy, A. S. Sinha, K. N. Epa, P. D. Chopade, M. M. Smith, J. Desper, *Crystal Growth Des.*, **2013**, 13, 2687
58. M. Jukić, A. Hergold–Brundić, M. Cetina, A. Nagl, J. Vorkapić–Furač, *Struct. Chem.*, **2003**, 14, 597
59. S. Ginsburg, I. B. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 481
60. Y. Yang, D. Zhang, L.–Z. Wu, B. Chen, L.–P. Zhang, C. H. Tung, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 4788
61. Y. H. Kim, J. C. Jung, K. S. Kim, *Chem. Ind.*, **1992**, 31
62. B. R. Kim, H.–G. Lee, E. J. Kim, S.–G. Lee, Y.–J. Yoon, *J. Org. Chem.*, **2010**, 75, 484
63. H. J. P. de Lijser, F. H. Fardoun, J. R. Sawyer, M. Quant, *Org. Lett.*, **2002**, 4, 2325
64. B. Karami, M. Montazerzohori, *Molecules* **2006**, 11, 720
65. Y. Yang, L.–Z. Wu Zhang, B. Chen, L. P. Zhang, J. H. Tung, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 4788
66. A. R. Pourali, A. Goli, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, 27, 587
67. A. K. Mitra, P. De, N. De Karchaudhuri, *J. Chem. Res.* **1999**, 320
68. R. S. Varma, H. M. Meshram, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 5427

69. H. Celik, G. Ekmekci, J. Ludvík, J. Pícha, Petr Zuman, *J. Phys. Chem.*, **2006**, *110*, 6785
70. D. R. Smith, M. Maienthal, J. Tipton, *J. Org. Chem.*, **1951**, *17*, 294
71. K. Kotera, K. Kitahonoki, *Org. Prep. Proced.*, **1969**, *1*, 305
72. G. Alvernhe, A. Laurent, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1970**, 3304
73. A. Hassner, F. W. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *90*, 2869
74. T. Taguchi, K. Miyano, Y. Shimizu, Y. Kawagoe, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 4105
75. B. A. Mendelsohn, S. Lee, S. Kim, F. Teyssier, V. S. Aulakh, M. A. Ciufolini, *Org. Lett.* **2003**, *11*, 1539
76. L. De Luca, G. Giacomelli, A. Porcheddu, *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, 6272
77. L. Claisen, O. Manasse, *Ber.*, **1889**, *22*, 530
78. D. T. Manning, H. A. Stansbury, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, 4885
79. J. P. Freeman, *Chem. Rev.*, **1973**, *73*, 283
80. R. E. Erickson, P. J. Andrulis, J. C. Collins, M. L. Lungle, G. D. Mercer, *J. Org. Chem.*, **1969**, *34*, 2961
81. J. W. Bird, D. G. M. Diaper, *Can. J. Chem.*, **1969**, *47*, 145
82. Y. Yukawa, M. Sakai, S. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1966**, *39*, 2266
83. H. Kropf, R. Lambeck, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1966**, *700*, 1
84. M. M. Frojmovic, G. Just, *Can. J. Chem.*, **1968**, *46*, 3719
85. H. Diekmann, W. Lütke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1968**, *7*, 387
86. D. C. Iffland, G. X. Criner, *Chem. Ind.*, **1956**, 176
87. G. Just, K. Dahl, *Tetrahedron*, **1968**, *24*, 5251

-
88. H. Kropf, R. Lambeck, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1966**, 700, 18
89. E. Marcus, J. K. Chan, J. L. Hughes, *J. Chem. Eng. Data*, **1967**, 12, 151
90. M. O. Förster, *J. Chem. Soc.*, **1915**, 107, 260
91. P. Wieland, H. Kaufmann, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta*, **1967**, 50, 2108
92. J. Meinwald, P. G. Gassman, E. G. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 4751
93. M. P. Cava, R. L. Litle, D. B. Napler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 80, 2257
94. J. B. Wright, *J. Org. Chem.*, **1964**, 29, 1620
95. F. J. Allan, G. G. Allan, *Chem. Ind.*, **1964**, 1837
96. E. E. Schwiezer, C. M. Kopay, *J. Org. Chem.*, **1972**, 37, 1561
97. K. Pilgrim, *J. Org. Chem.*, **1970**, 35, 1165
98. M. Ochiai, M. Obayashi, K. Morita, *Tetrahedron*, **1967**, 23, 2641
99. E. Winterfeldt, W. Krohn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1967**, 6, 709
100. W. Hieber, F. Leutert, *Chem. Ber.*, **1929**, 62, 1839
101. W. Hieber, F. Leutert, *Chem. Ber.*, **1927**, 60, 2296
102. M. E. Stone, B. E. Robertson, E. Stanley, *J. Chem. Soc.*, **1971**, 3632
103. A. A. Grinberg, A. I. Stetsenko, S. G. Strelin, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1968**, 13, 569
104. A. I. Stetsenko, S. G. Strelin, M. I. Gel'fman, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1970**, 15, 68
105. V. D. Panasyuk, N. F. Falendysh, N. A. D'yachenko, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1971**, 1452
106. A. Mawby, G. E. Pringle, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1971**, 33, 1989
107. D. E. Williams, G. Wohlaer, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 755
108. L. E. Godycki, R. E. Rundle, *Acta. Cryst.*, **1953**, 6, 487

109. M. Calieri, G. Ferraris, D. Viterbo, *Acta Cryst.*, **1967**, 22, 468
110. E. Frasson, C. Panattoni, *Acta Cryst.*, **1960**, 13, 893
111. E. Frasson, R. Bardi, S. Bezzi, *Acta Cryst.*, **1959**, 12, 201
112. P. G. Lenhert, *Chem. Commun.*, **1967**, 980
113. T. W. Thomas, A. E. Underhill, *Chem. Soc. Rev.*, **1972**, 1, 99
114. A. Okáč, M. Šimek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1950**, 15, 977
115. O. S. Ksenzhek, L. S. Burachenko, J. O. Volodina, F. E. Dinkevich, G. S. Motyagina, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1971**, 16, 566
116. A. S. Foust, R. H. Soderberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 5507
117. H. J. Keller, K. Seibold, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 1309
118. G. N. Schrauzer, *Chem. Ber.*, **1962**, 95, 1438
119. D. R. Boston, N. J. Rose, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 6859
120. K. Sone, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1952**, 25, 1
121. P. W. W. Hunter, G. A. Webb, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**, 32, 1386
122. P. Pfeiffer, *Chem. Ber.*, **1930**, 63, 1811
123. W. U. Malik, D. R. Gupta, C. L. Taploo, *Indian J. Chem.*, **1969**, 7, 730
124. E. Uhlig, E. Dinjus, M. Helbig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1970**, 373, 279
125. F. Lions, K. V. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 2733
126. E. Uhlig, D. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1966**, 346, 173
127. E. Uhlig, M. Friedrich, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1966**, 343, 299
128. G. Costa, A. Puxeddu, E. Reisenhoffer, *Dalton Trans.*, **1972**, 1433

129. S. Satpathy, B. Sahoo, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**, 9, 2588
130. A. V. Ablov, N. I. Belichuck, V. N. Kaftanat, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1972**, 17, 392
131. L. Malatesta, R. Pizzoti, *Gazz. Chim. Ital.*, **1946**, 79, 141
132. S. Gupta, A. Chakravorty, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1973**, 9, 109
133. L. Malatesta, *Gazz. Chim. Ital.*, **1938**, 68, 319
134. R. C. Srivastava, E. C. Lingafalter, P. C. Jain, *Acta Cryst.*, **1967**, 22, 922
135. R. K. Murman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 1349
136. S. Gupta, K. C. Kalia, A. A. Chakravorty, *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 1534
137. R. K. Murmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 521
138. H. A. Suter, P. W. West, *Anal. Chim. Acta*, **1955**, 13, 501
139. L. F. Lindoy, S. E. Livingstone, *Coord. Chem. Rev.*, **1967**, 2, 173
140. C. H. Liu, C. F. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 4167
141. C. H. Liu, C. F. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 4169
142. F. Holmes, G. Lees, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc.*, **1971**, 999
143. R. W. Green, M. C. K. Svasti, *Austr. J. Chem.*, **1963**, 16, 356
144. B. F. Hoskins, D. G. Vince, *Austr. J. Chem.*, **1972**, 25, 2039
145. R. S. Drago, E. I. Baucom, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 2064
146. E. I. Baucom, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 6469
147. G. I. H. Hanania, D. H. Irving, F. Shuraya, *J. Chem. Soc., London*, **1965**, 1149
148. J.-M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 1304
149. G. R. Desiraju, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2311

150. C. B. Aakeröy, *Acta Cryst.*, **1997**, B53, 569
151. M. J. Zaworotko, *Nature*, **1997**, 386, 220
152. C. B. Aakeröy, M. Nieuwenhuyzen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 10983
153. A. Marsh, M. Silvestri, J.–M. Lehn, *Chem. Commun.*, **1996**, 1527
154. R. E. Melendez, C. V. Krishnamohan, M. J. Zaworotko, C. Bauer, R. D. Rogers, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1996**, 35, 2213
155. F. J. Hoogesteger, L. W. Jenneskens, H. Kooijman, N. Veldman, A. L. Spek, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 1773
156. A. W. Marsman, E. D. Leusink, J. W. Zwikker, L. W. Jenneskens, W. J. J. Smeets, N. Veldman, A. L. Spek, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 1484
157. K. Padmanabhan, I. C. Paul, D. Y. Curtin, *Acta Cryst.*, **1989**, B45, 411
158. J. K. Maurin, I. C. Paul, D. Y. Curtin, *Acta Cryst.*, **1994**, C50, 78
159. J. K. Maurin, M. Winnicka–Maurin, I. C. Paul, D. Y. Curtin, *Acta Cryst.*, **1993**, B49, 90
160. C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, D. S. Leinen, *CrystEngComm*, **2000**, 2, 145
161. C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, D. S. Leinen, *Cryst. Growth Des.*, **2001**, 1, 47
162. C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, D. S. Leinen, *CrystEngComm.*, **2002**, 4, 310
163. D. Braga, L. Maini, M. Polito, L. Scaccianoce, G. Gojazzi, F. Grepioni, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 216–217, 225
164. B. R. Bhogala, P. Vishweshwar, A. Nangia, *Cryst. Growth Des.*, **2002**, 2, 325
165. C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, *Chem. Commun.*, **1998**, 1067
166. C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, B. A. Helfrich, *Dalton Trans.*, **1998**, 1943
167. M. Tremayne, C. Glidewell, *Chem. Commun.*, **2000**, 2425

168. V. Bertolasi, G. Gilli, A. Veronese, *Acta Cryst.*, **1982**, B38, 2598
169. F. Bachecci, L. Zambonelli, *Acta Cryst.*, **1951**, B29, 2598
170. J. K. Maurin, *Acta Cryst.*, **1994**, C50, 1357
171. M. Martinez–Ripoli, H. P. Lorenz, *Acta Cryst.*, **1976**, B32, 2322
172. E. A. Burton, L. Brammer, F. C. Pigge, C. B. Aakeröy, D. S. Leinen, *New. J. Chem.*, **2003**, 27, 1084
173. L. Chertanova, C. Pascard, A. Sheremetev, *Acta Cryst.*, **1994**, B50, 708
174. J. E. O'Connor, G. A. Janousonis, E. R. Corey, *Chem. Commun.*, **1968**, 445
175. R. B. King, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1994.
176. N. W. Isaacs, C. H. L. Kennard, D. A. Wheeler, *J. Chem. Soc.*, **1969**, 386
177. M. Kato, H. B. Jonassen, J. C. Fanning, *Chem. Rev.*, **1964**, 64, 99
178. W. Lin, O. R. Evans, R.–G. Xiong, Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 13272
179. J. Y. Lu, E. E. Kohler, *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, 5, 600
180. C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, J. Desper, M. O'Shea, J. Valdés–Martínez, *Dalton Trans.*, **2003**, 3956
181. M. Thompson, C. R. Williams, G. E. P. Elliot, *Anal. Chim. Acta*, **1976**, 85, 375
182. N. Petrovčič, B. Kozlevčar, Lj. Golič, I. Leban, P. Šegedin, *Acta Cryst.*, **1999**, C55, 176
183. N. V. Kozhemyak, N. V. Podberezskaya, V. V. Bakakin, *Zh. Strukt. Khim.*, **1980**, 21, 124
184. M. Biagini Cingi, M. M. Lanfredi, A. Tiripicchio, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Acta Cryst.*, **1989**, C45, 601

185. I. Castro, J. Sletten, L. K. Glaerum, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, *Dalton Trans.*, **1994**, 2777
186. S. Schindler, D. J. Szalda, *Inorg. Chim. Acta.*, **1995**, 228, 93
187. T. Hökelek, K. Budak, K. Şendil, H. Necefoğlu, *Acta Cryst.*, **1998**, C54, 347
188. C.-W. Yeh, M.-C. Suen, H.-L. Hu, J.-D. Chen, J.-C. Wang, *Polyhedron*, **2004**, 23, 1947
189. B. Kozlečarev, I. Leban, J. Sieler, P. Šegedin, *Acta Cryst.*, **1998**, C54, 39
190. G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Cano, A. Caneschi, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 2048
191. P. C. Healy, C. H. L. Kennard, G. Smith, A. H. White, *Cryst. Struct. Commun.*, **1978**, 7, 565
192. P. C. Healy, J. M. Patrick, A. H. White, *Aust. J. Chem.*, **1984**, 37, 1111
193. K. Waizumi, M. Takuno, N. Fukushima, H. Masuda, *J. Coord. Chem.*, **1998**, 44, 269
194. C.-X. Zhang, Y.-Y. Zhang, J. Sheng, *J. Coord. Chem.*, **2005**, 58, 189
195. P. R. Faure, H. Loiseleur, G. Thomas-David, *Acta Cryst.*, **1973**, B29, 1890
196. J. H. Luo, M. C. Hong, Q. Shi, Y. C. Liang, Y. J. Zhao, R. H. Wang, R. Cao, J. B. Weng, *Trans. Metal Chem.*, **2002**, 27, 311
197. D. E. Billing, A. E. Underhill, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1968**, 30, 2147
198. V. M. Ellis, R. S. Vagg, E. C. Watton, *Aust. J. Chem.*, **1974**, 27, 1191
199. M. Palicová, P. Segl'a, D. Mikloš, M. Kopcová, M. Melník, B. Dudová, D. Hudecová, T. Glowiak, *Polyhedron*, **2000**, 19, 2689
200. P. Segl'a, M. Jamnický, M. Koman, J. Šima, T. Glowiak, *Polyhedron*, **1998**, 17, 4525
201. C.-Y. Sun, J. Zhou, W.-J. Li, L.-P. Jin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, 634, 549

202. J. Miklovič, P. Segl'a, D. Mikloš, J. Titiš, R. Herchel, M. Melník, *Chem. Papers*, **2008**, 62, 464
203. P. Segl'a, J. Miklovič, D. Mikloš, M. Melnik, *Adv. Coord. Bioinorg. Inorg. Chem.*, **2007**, 191
204. C. Sun, X. Zheng, L. Jin, *J. Mol. Struct.*, **2003**, 646, 201
205. P. I. Girginova, F. A. Almeida Paz, H. I. S. Nogueira, N. J. O. Silva, V.S. Amaral, J. Klinowski, T. Trindade, *J. Mol. Struct.*, **2005**, 737, 221
206. B.–M. Kukovec, Z. Popović, Gordana Pavlović, *Acta Chim Slov.*, **2008**, 55, 1
207. A. Şengül, O. Büyükgüngör, *Acta Cryst.*, **2005**, C61, 119
208. F.–L. Hu, Z. Yue, M. Yan, W.–Q. Luo, X.–H. Yin, *Acta Cryst.*, **2009**, E65, 45
209. S. C. Chang, J. K. H. Ma, J. T. Wang, N. C. Li, *J. Coord. Chem.*, **1972**, 2, 31
210. M. Bhar, M. Chaudhury, E. R. T. Tiekink, *Acta Cryst.*, **2001**, E57, 305
211. N. Yasumatsu, Y. Yoshikawa, Y. Adachi, H. Sakurai, *Bioorg. Med. Chem.*, **2007**, 15, 4917
212. B.–M. Kukovec, Z. Popović, G. Pavlović, *J. Coord. Chem.*, **2008**, 61, 3092
213. B. Antonioli, D. J. Bray, J. K. Clegg, K. A. Jolliffe, K. Gloe, K. Gloe, L. F. Lindoy, *Polyhedron*, **2007**, 26, 673
214. F. A. Chavez, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1410
215. J. Mancol, P. Segl'a, D. Mikloš, M. Mazur, M. Melnik, T. Glowiak, M. Valko, M. Koman, *Polyhedron*, **2006**, 25, 1561
216. M. Du, X.–H. Bu, M. Shionoya, M. Shiro, *J. Mol. Struct.*, **2002**, 607, 155
217. M. Mikuriya, H. Azuma, R. Nukada, Y. Sayama, K. Tanaka, J.–W. Lim, M. Handa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2000**, 73, 2493

218. M. Jurić, B. Perić, N. Brničević, P. Planinić, D. Pajić, K. Zadro, G. Geister, B. Kaitner, *Dalton Trans.*, **2008**, 742
219. C. Biswas, S. Chattopadhyay, M. g. B. Drew, A. ghosh, *Polyhedron*, **2007**, 26, 4411
220. C. E. Elwell, N. L. Gagnon, B. D. Neisen, D. Dhar, A. D. Spaeth, G. M. Yee, W. B. Tolman, *Chem. Rev.*, **2017**, 75, 14857
221. T. Aratoni, *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57, 1839
222. M. Shatz, V. Raab, S. P. Foxon, G. Brehm, S. Schneider, M. Reiher, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 4360
223. C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermayer, S. Schindler, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45, 3867
224. R. L. Peterson, R. A. Himes, H. Kotani, T. Suenobu, L. Tian, M. A. Siegler, E. I. Solomon, S. Fukuzumi, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 1702
225. S. Kim, J. Y. Lee, r. E. Cowley, J. W: Ginsbach, M. A. Siegled, E. I. Solomon, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 2796
226. C. J. Cramer, J. R. Gour, A. Kinal, M. Wloch, P. Piecuch, A. R. M. Shahi, L. Gagliardi, *J. Phys. Chem.*, 2008, 112, 3754
227. K. Fujisawa, M. Tanaka, Y. Moro–oka, N. Kitajama, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 12079
228. M. P. Lanci, V. V. Smirnov, C. J. Cramer, E. V. Gauchenova, J. Sundermeyer, J. P. Roth, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 14697
229. D. J. E. Spencer, N. W. Aboeella, A. M. Reynolds, P. L. Holland, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 2108
230. L. M. R. Hill, B. F. Gherman, N. W. Aboeella, C. J. Cramer, W. B. Tolman, *Dalton Trans.*, **2006**, 4944

231. N. W. Aboeella, B. F. Gherman, L. M. R. Hill, J. T. York, N. Holm, V. G. Young, C. J. Cramer, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 3445
232. C. J. Cramer, W. B. Tolman, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, *40*, 601
233. R. Sarangi, N. Aboeella, K. Fujisawa, W. B. Tolman, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 8286
234. D. A. Pantazis, J. E. McGrady, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 7734
235. B. F. Gherman, C. J. Cramer, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 7281
236. L. L. Diaddario, W. R. Robinson, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 1021
237. D. Maiti, D.-H. Lee, K. Gaoutchenova, C. Würtele, M. C. Holthausen, A. A. Narducci arjeant, J. Sundermeyer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, *47*, 82
238. T. Osako, S. Nagatomo, T. Kitagawa, C. Cramer, S. Itoh, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2005**, *10*, 581
239. T. Kamachi, Y.-M. Lee, T. Nishimi, J. Cho, K. Yoshizawa, W. Nam, *J. Phys. Chem.*, **2008**, *112*, 13102
240. Y. J. Choi, K.-B. Cho, M. Kubo, T. Ogura, K. D. Karlin, J. Cho, W. Nam, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 2234
241. P. Chomba, S. Knoppe, B. Martin, G. Rajaraman, C. Rolli, B. Shapiro, T. Stork, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 344
242. A. Fiedler, D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 10734
243. P. J. Donoghue, J. Tehranchi, C. J. Cramer, R. Sarangi, E. I. Solomon, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 17602
244. L. M. Mirica, X. Ottenwaelder, T. D. P. Stack, *Chem. Rev.*, **2013**, *257*, 2607
245. E. A. Lewis, W. B. Tolman, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 1047
246. M. Rolf, J. Schottenheim, H. Decker, F. Tuczek, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 4077

247. E. I. Solomon, D. E. Heppner, E. M. Johnston, J. W. Ginsbach, J. Cirera, M. Qayyum, M. T. Kieber–Emmons, C. H. Kjaergaard, R. G. Hadt, L. Tian, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 3659
248. E. I. Solomon, R. Sarangi, J. S. Woertink, A. J. Augustine, J. Yoon, S. Ghosh, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, *40*, 581
249. E. I. Solomon, *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 6364
250. D. J. Bray, J. K. Clegg, L. F. Lindoy, D. Schilter, *Adv. Inorg. Chem.*, **2007**, *59*, 1
251. D. V. Soldatov, G. D. Enright, C. I. Ratcliff, A. T. Henegouwen, J. A. Ripmeester, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 4322
252. E. Meštrović, B. Kaitner, *J. Chem. Crystallogr.*, **2006**, *36*, 599
253. F. Perdih, *J. Coord. Chem.*, **2012**, *65*, 1580
254. S. J. Garibay, J. R. Stork, S. M. Cohen, *Prog. Inorg. Chem.*, **2009**, *56*, 335
255. L. F. Lindoy, J. C. McMurtrie, D. Schilter, *Acta Cryst.*, **2006**, *E62*, 1142
256. S. Shu, X. Yuanzhi, *Chin. J. Struct. Chem.*, **1985**, *4*, 38
257. Q.–Y. Zhu, Y. Liu, W. Lu, Y. Zhang, G.–Q. Bian, G.–Y. Niu, J. Dai, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 10065
258. J. M. Germán–Acacio, S. Hernández–Ortega, C. B. Aakeröy, J. Valdés–Martínez, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, *362*, 4087
259. B.–W. Lee, B. Twamley, J. M. Shreeve, *J. Fluorine Chem.*, **2001**, *108*, 111
260. S. Delgado, M. E. Medina, C. J. Pastor, R. Jiménez–Aparicio, J. L. Priego, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, *633*, 1860
261. J. Atienza, A. Gutierrez, M. F. Perpinan, A. E. Sanchez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 5524
262. A. W. Maverick, F. R. Fronczek, E. F. Maverick, D. R. Billodeaux, Z. T. Cygan. R. A. Isovitsch, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 6488

263. M. J. DelaRosa, K. K. Banger, S. Higashiya, S. C. Ngo, D. H. Hunt, K. S. Bousman, P. J. Toscano, J. T. Welch, *J. Fluor. Chem.*, **2003**, *123*, 109
264. B.–W. Lee, B. Twamley, J. M. Shreeve, *J. Fluor. Chem.*, **2001**, *108*, 111
265. K. Woo, H. Paek, W. I. Lee, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 6484
266. R. C. E. Belford, D. E. Fenton, M. R. Truter, *Dalton Trans.*, **1972**, 2208
267. A. López–Periago, O. Vallcorba, C. Domingo, J. A. Ayllón, *Cryst Growth Des.*, **2016**, *16*, 1725
268. P.–K. Hon, C. E. Pfluger, R. L. Belford, *Inorg. Chem.*, **1966**, *5*, 516
269. C. L. Modenbach, F. R. Fronczek, E. W. Berg, T. C. Taylor, *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 4083
270. A. A. Aruffo, L. D. Anderson, E. C. Lingafelter, V. Schomaker, *Acta Cryst.*, **1983**, *C39*, 201
271. B. Chen, F. R. Fronczek, A. W. Maverick, *Acta Cryst.*, **2004**, *C60*, 147
272. P. Karkanias, G. Stratouli, *BSA*, **2008**, *103*, 24
273. K. Tanaka, F. Toda, E. Mochizuki, N. Yasui, Y. Kai, I. Miyahara, K. Hirotsu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 3523
274. L. R. MacGillivray, G. S. Papaefstathiou, T. Friščić, T. D. Hamilton, D.–K. Bučar, Q. Chu, D.–B. Varshney, I. G. Georgieac, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, *41*, 280
275. G. Pellizzari, *Gazz. Chim. Ital.*, **1884**, *14*, 362
276. M. Albrecht, M. Lutz, A. L. Spek, G. Van Koten, *Nature*, **2000**, *406*, 970
277. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on–line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006–) created by M. Nic, J. Jirat,

B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8.
<https://doi.org/10.1351/goldbook>.

278. I. Brekalo, *Mehanokemijska sinteza metaloorganskih spojeva bakra(II) s aromatskim aminima i njihova reaktivnost u čvrstom stanju*, Diplomski rad, Zagreb, 2012.

279. L. Takacs, *J. Mineral. Met. Mater. Soc.*, **2000**, 52(1), 12

280. M. Faraday, *Q. J. Sci. Lit., Arts*, **1820**, 8, 374

281. J. Johnston, L. H. Adams, *Am. J. Sci.*, **1913**, 35(4), 205

282. R. A. Sheldon, *Chem. Ind.*, **1997**, 12

283. G. W. V. Cave, C. L. Raston, J. L. Scott. *Chem. Commun.*, **2001**, 2159

284. R. A. Sheldon, *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72, 1233

285. O. J. Metzger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 2975

286. A. Mahapatro, A. Kumar, B. Kalra, R. A. Gross, *Macromolecules*, **2004**, 37, 35

287. O. J. Metzger, R. Mahler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, 34, 902

288. J. Peng, Y. Deng, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 5917

289. Z. Duan, Y. Gu, Y. Deng, *Synth. Commun.*, **2005**, 25, 1939

290. R. Kuroda, Y. Imai, T. Sato, *Chirality*, **2001**, 13, 588

291. V. Vogt, R. Florescu, E. Gock, *Erzmetall*, **1996**, 49, 443

292. X. Guo, D. Xiang, G. Duan, P. Mou, *Waste Management*, **2010**, 30, 4

293. P. Baláž, E. Dutková, *Minerals Eng.*, **2009**, 22, 681

294. K. C. Nicolaou, E. J. Sorensen, *Classics in Total Synthesis*; VHC. Weinheim, Njemačka, 1996.

295. P. Baláž, *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Springer–Verlag, Berlin Heidelberg, 2008
296. S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collies, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. Guy Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 413
297. N. Anderson, *Org. Process Res. Dev.*, **2001**, *5*, 613
298. G. A. Bowmaker, N. Chaichit, C. Pakawatchai, B. W. Skelton, A. H. White, *Dalton Trans.*, **2008**, 2926
299. L. D. B. Arceo, J. J. Cruz–Rivera, J. G. Cabanas–Moreno, K. Tsuchiya, M. Umemoto, H. Calderson, *Mater. Sci. Forum*, **2000**, *343–346*, 641
300. T. Mushove, H. Chikwanda, C. Machio, S. Ndlovu, *Mater. Sci. Formu*, **2009**, *618–619*, 517
301. I. Farahbakhsh, S. H. Tabaian, J. Vahdati, *Adv. Mater. Res.*, **2010**, *83–86*, 36
302. I. Szafraniak–Wiza, B. Hilczer, A. Pietraszko, E. Talik, *J. Electroceram.*, **2008**, *20*, 21
303. J. Keskinen, P. Ruuskanen, M. Karttunen, S. P. Hannula, *Appl. Organomet. Chem.*, **2001**, *15*, 393
304. M. Salari, S. M. Mousavi Khoie, P. Marashi, M. Rezaee, *J. Alloys Compd.*, **2009**, *469*, 386
305. P. Billik, G. Plesch, *Scr. Mater.*, **2007**, *56*, 979
306. P. Billik, G. Plesch, V. Brezova, L. Kuchta, M. Valko, M. Mazur, *J. Phys. Chem. Solids*, **2007**, *68*, 1112
307. R. Thorwirth, F. Bernhardt, A. Stolle, B. Ondruschka, J. Asghari, *Chem.–Eur. J.*, **2010**, *16*, 13236
308. D. P. McNamara, S. L. Childs, J. Giordano, A. Iarriccio, J. Cassidy, M. S. Shet, R. Mannion, E. O'Donnell, A. Park, *Pharm. Res.*, **2006**, *23*, 1888

309. M. R. Caira, L. R. Nassimbeni, A. F. Wildervanck, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans.*, **1995**, 2, 2213
310. S. Karki, T. Friščić, W. Jones, W. D. S. Motherwell, *Mol. Pharmaceutics*, **2007**, 4, 347
311. S. L. Childs, N. Rodriguez–Hornedo, L. S. Reddy, A. Jayasankar, C. Mehashwari, L. McCausland, R. Shipplett, B. C. Stahly, *CrystEngComm*, **2008**, 10, 856
312. S. Karki, T. Friščić, W. Jones, *CrystEngComm*, **2009**, 11, 470
313. A. V. Trask, J. V. D. Streek, W. D. S. Motherwell, W. Jones, *Cryst. Growth Des.*, **2005**, 5, 2233
314. V. André, D. Braga, F. Grepioni, M. T. Duarte, *Cryst. Growth Des.*, **2009**, 9, 5108
315. D. Braga, F. Grepioni, L. Maini, R. Brescello, L. Cotarca, *CrystEngComm*, **2008**, 10, 469–471.
316. T. Friščić, W. Jones, *Cryst. Growth Des.*, **2009**, 9, 1621
317. A. B. Smith III., B. S. Freeze, M. Xian, T. Hirose, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 1825
318. R. P. Rastogi, N. B. Singh, *J. Phys. Chem.*, **1968**, 72, 4446
319. T. Friščić, W. Jones, *Cryst. Growth. Des.*, **2009**, 9, 1621
320. V. P. Balema, J. W. Weinch, M. Pruski, V. K. Pecharsky, *Chem. Commun.*, **2002**, 1606
321. A. V. Trask, W. D. S. Motherwell, W. Jones, *Chem. Commun.*, **2004**, 890
322. P. Baláž, *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Springer–Verlag, Berlin Heidelberg, 2008
323. G. A. Bowmaker, J. V. Hanna, B. W. Skelton, A. H. White, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 5409
324. J. Fernandez–Bertran, E. Reguera, *Solid State Ionics*, **1997**, 93, 139
325. S. Nakamatsu, S. Toyota, W. Jones, F. Toda, *Chem Commun.*, **2005**, 3808

326. A. Pichon, A. Lauzen–Garay, S. L. James, *CrystEngComm*, **2006**, 8, 211
327. K. Chadwick, R. J. Davey, *CrystEngComm*, **2007**, 9, 732
328. G. Rothenberg, A. Downie, C. Raston, J. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 8701
329. G. Kaupp, M. R. Naimi–Jamal, J. Schmeyers, *Tetrahedron*, **2003**, 59, 3753
330. A. M. Belenguer, T. Frišćić, G. M. Day, J. K. M. Sanders, *Chem. Sci.*, **2011**, 2, 696
331. S. Nakamatsu, S. Toyota, W. Jones, F. Toda, *Chem Commun.*, **2005**, 3808
332. A. Pichon, S. L. James, *CrystEngComm*, **2008**, 10, 1839
333. P. G. Fox, *J. Mater. Sci.*, **1975**, 10, 340
334. K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, *Classics in Total Synthesis II: More Targets, Strategies, Methods*; Wiley–VHC: Weinheim, Njemačka, 2003.
335. K. Tanaka, F. Toda, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1025
336. F. Toda, K. Tanaka, S. Iwata, *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 3007
337. K. Komatsu, G.–W. Wang, Y. Murata, T. Tanaka, K. Fujiwara, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 9358
338. S. J. Mickel, D. Niederer, R. Daeffler, A. Osmani, E. Kuesters, E. Schmid, K. Schaer, R. Gamboni, W. Chen, E. Loeser, F. R. Kinder, K. Konigsberger, K. Prasad, T. M. Ramsey, O. Repic, R. M. Wang, G. Florence, I. Paterson, *Org. Process Res. Dev.*, **2004**, 8, 122
339. G.–W. Wang, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 7668
340. Z. Zhang, G.–W. Wang, C.–B. Miao, Y.–W. Dong, Y.–B. Shen, *Chem. Comm.*, **2004**, 1832
341. G.–W. Wang, Y.–W. Dong, P. Wu, T.–T. Yuan, Y.–B. Shen, *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 7088

342. G.–W. Wang, H.–T. Yang, C.–B. Miao, Y. Xu, F. Liu, *Org. Biomol. Chem.*, **2006**, *4*, 2595
343. M. Urano, S. Wada, H. Suzuki, *Chem. Comm.*, **2003**, 1202
344. J. M. DeSimone, *Science*, **2002**, *297*, 799
345. S. F. Nielsen, D. Peters, O. Axelsson, *Synth. Commun.*, **2000**, *30*, 3501
346. E. Tullberg, F. Schacher, D. Peters, T. Frejd, *Synthesis*, **2006**, 1183
347. D. A. Fulmer, W. C. Shearouse, S. T. Medonza, J. Mack, *Green Chem.*, **2009**, *11*, 1821
348. A. Stolle, B. Ondruschka, *Pure Appl. Chem.*, **2011**, *83*, 1343
349. R. Thorwirth, A. Stolle, B. Ondruschka, A. Wild, U. S. Schunert, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 4370
350. G. Kaupp, J. Schmeyers, J. Boy, *J. Prakt. Chem.*, **2000**, *342*, 269
351. E. Colacino, P. Nun, F. M. Colacino, J. Martinez, F. Lamaty, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 5569
352. G. Kaupp, J. Schmeyers, J. Boy, *Chemosphere*, **2001**, *43*, 55
353. D. Cinčić, I. Brekalo, B. Kaitner, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 11683
354. V. Vogt, R. Florescu, E. Gock, *Erzmetall*, **1996**, *49*, 443
355. C. L. Raston, J. L. Scott, *Green Chem.*, **2000**, *2*, 49
356. D. C. Waddell, T. D. Clark, J. Mack, *Tetrahedron Lett.*, **2012**, *53*, 4510
357. M. Nüchter, B. Ondruschka, R. Trotzki, *J. Prakt. Chem.*, **2000**, *342*, 720
358. R. Thorwirth, F. Bernhardt, A. Stolle, B. Ondruschka, J. Asghari, *Chem.–Eur. J.*, **2010**, *16*, 13236
359. T. Szuppa, A. Stolle, B. Ondruschka, W. Hopfe, *Green Chem.*, **2010**, *12*, 1288

360. J. Mack, D. Fulmer, S. Stofel, N. Santos, *Green Chem.*, **2007**, 9, 1041
361. J. M. DeSimone, *Science*, **2002**, 297, 799
362. K. Nakajima, M. Kojima, S. Azuma, R. Kasahara, M. Tsuchimoto, Y. Kubozono, H. Maeda, S. Kashino, S. Olba, Y. Yoshikawa, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1996**, 69, 3207
363. P. J. Nichols, C. L. Raston, J. W. Steed, *Chem. Commun.*, **2001**, 1062
364. V. P. Balema, J. W. Weinch, M. Pruski, V. K. Pecharsky, *Chem. Commun.*, **2002**, 1606
365. A. Orita, L. Jiang, T. Nakano, N. Ma, J. Otera, *Chem. Commun.*, **2002**, 1602
366. A. L. Garay, A. Pichon, S. L. James, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 846
367. V. Chandrasekhar, V. Baskar, R. Boomishankar, K. Gopal, S. Zacchini, J. F. Bickaley, A. Steiner, *Organometallics*, **2003**, 22, 3710
368. D. Cinčić, I. Brekalo, B. Kaitner, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 11683
369. B. Chen, F. R. Fronczek, A. W. Maverick, *Acta Cryst.*, **2004**, C60, m147
370. A. A. Aruffo, L. D. Anderson, E. C. Lingafelter, V. Schomaker, *Acta Cryst.*, **1983**, C39, 201
371. Y. Zhang, A. W. Maverick, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 10512
372. F. C. Strobridge, N. Judaš, T. Friščić, *CrystEngComm*, **2010**, 12, 2409
373. X. Yao, L. Zheng, X. Xin, *J. Solid State Chem.*, **1995**, 117, 333
374. X.-Q. Xin, L.-M. Zheng, *J. Solid Chem. Chem.*, **1993**, 106, 451
375. A. C. Tella, U. B. Eka, S. O. Owalude, *J. Saudi Chem. Soc.*, **2016**, 20, S376–S381.
376. G. A. Bowmaker, C. Di Nicola, C. Pettinari, B. W. Skelton, N. Somers, A. H. White, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 5102

377. K. Tanaka, F. Toda, E. Mochizuki, N. Yasui, Y. Kai, I. Miyahara, K. Hirotsu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 3523
378. R. B. Hammond, K. Pencheva, K. J. Roberts, T. Auffret, *J. Pharm. Sci.*, **2007**, 96, 1967
379. G. A. Bowmaker, J. V. Hanna, *Z. Naturforschung*, **2009**, 64b, 1478
380. G. Rothenberg, A. Downie, C. Raston, J. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 8701
381. X. Yao, L. Zheng, X. Xin, *J. Solid State Chem.*, **1995**, 117, 333
382. P. G. Fox, *J. Mater. Sci.*, **1975**, 10, 340
383. T. Schlick, *Molecular Modeling and Simulation*, Springer, 2002
384. F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 2007
385. C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 2002
386. A. R. Leach, *Molecular Modeling, Principles and Applications*, Longman, 2001
387. C. Mealli, *Encyclopedia of Life Support Systems – Inorganic and Bio-Inorganic Chemistry (Computational Inorganic Chemistry)*, EOLSS, 2014
388. T. Clark, *A Handbook of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1985
389. C. B. Aakeröy, T. K. Wijethunga, J. Desper, *New. J. Chem.*, **2015**, 39, 757
390. C. B. Aakeröy, J. Desper, D. J. Salmon, M. M. Smith, *CrystEngComm*, **2009**, 11, 439
391. C. B. Aakeröy, M. Fasulo, J. Desper, *CrystEngComm*, **2006**, 8, 586
392. C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, B. A. Helfrich, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 3240
393. C. B. Aakeröy, C. L. Spartz, S. Dembowski, S. Dwyre, J. Desper, *IUCrJ*, **2015**, 2, 498

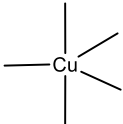
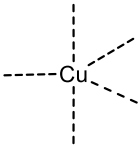
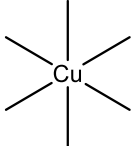
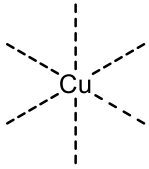
394. C. B. Aakeröy, P. D. Chopade, J. Desper, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 4688
395. C. B. Aakeröy, N. Schultheiss, A. Rajbanshi, J. Desper, C. Moore, *Cryst. Growth Des.*, **2009**, 9, 432
396. Oxford Diffraction, Xcalibur CCD System, CrysAlis, Version 171.31, Oxford Diffraction Ltd., 2004.
397. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **2008**, A64, 112
398. L. J. Farrugia, WinGX, *J. Appl. Cryst.*, **1999**, 32, 837
399. Philips X9Pert Data Collector 1.3e, Philips Analytical B. V. Netherlands, 2001.
400. STARe Software v.9.01., MettlerToledoGmbH, 2006.
401. I. P. Čališ, *Razvoj i optimizacija one-pot mehanokemijske sinteze*, Rad za Rektorovu nagradu, Zagreb, 2017.
402. H. F. Allen, W. D. S. Motherwell, *Acta Cryst.*, **2002**, B58, 380
403. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Jr. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision D.01; Gaussian: Wallingford CT, 2009.
404. R. Dennington, T. Keith, J. Millam, Semichem Inc., Shaw-nee Mission, KS, **2009**.

-
405. X.-J. Meng, S.-H. Zhang, G.-G. Yang, X.-R. Huang, Y.-M. Jiang, *Acta Cryst.*, **2009**, *E65*, 1380
406. Y.-Y. Choi, W.-T. Yong, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *573*, 189
407. G. G. Briad, A. D. Smith, G. Schatte, A. J. Rossini, R. W. Schurko, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 8625
408. W.-S. Sie, G.-H. Lee, K. Y.-D. Tsai, I.-J. Chang, K. B. Shiu, *J. Mol. Struct.*, **2008**, *198*
409. A. V. Rivera, G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **1977**, *B33*, 154

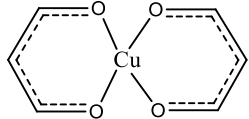
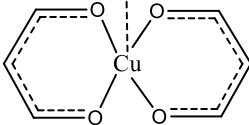
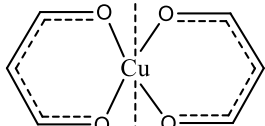
§ 7. DODATAK

7.1. Pretraživanje baze podataka

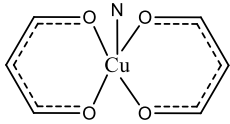
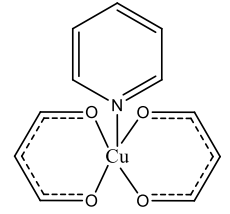
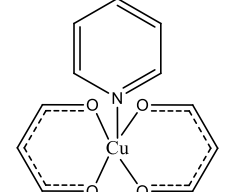
Tablica D1. Rezultati pretrage CSD baze strukturnih podataka za koordinacijske spojeve bakar(II)

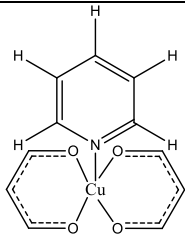
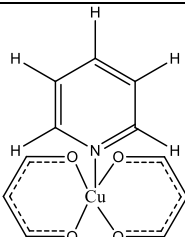
Struktura i opis	Raspon kuteva	Broj pogodaka
Bakar(II) kao metalni centar; trigonsko bipiramidalno okruženje bakrovog(II) kationa; ligandi vezani jednostrukim vezama na metalni centar 	$85^\circ < \theta < 95^\circ$	2382
Bakar(II) kao metalni centar; trigonsko bipiramidalno okruženje bakrovog(II) kationa; ligandi vezani bilo kojom vezom (<i>any bond</i>) na metalni centar 	$85^\circ < \theta < 95^\circ$	2697
Bakar(II) kao metalni centar; oktaedarsko okruženje bakrovog(II) kationa; ligandi vezani jednostrukim vezama na metalni centar 	$85^\circ < \theta < 95^\circ$	2047
Bakar(II) kao metalni centar; oktaedarsko okruženje bakrovog(II) kationa; ligandi vezani bilo kojom vezom (<i>any bond</i>) na metalni centar 	$85^\circ < \theta < 95^\circ$	3590

Tablica D2. Rezultati pretrage CSD baze strukturnih podataka za β -diketonatne koordinacijske spojeve bakra(II) u ovisnosti o geometriji oko metalnog centra

Struktura	Broj atoma oko metalnog centra kao uvjet pretrage	Broj pogodaka
	4	154
	5	302
	6	760

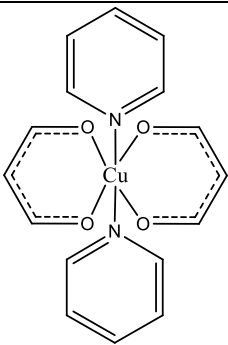
Tablica D3. Rezultati pretrage CSD baze strukturnih podataka za β -diketonatne koordinacijske spojeve bakra(II) koordinacijskog broja pet. Ligand u petom koordinacijskom mjestu vezan je preko dušikovog atoma

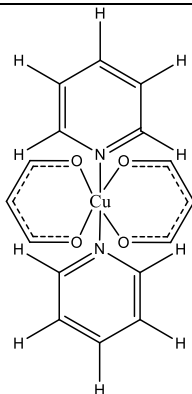
Struktura	Broj atoma oko metalnog centra	Broj pogodaka
	5	178
	5*	57
	Cu ^{unsp} **	240

	5	10
	Cu ^{unsp} ***	16

* pretragom je omogućen ispis spojeva s derivatima piridina kao ligandima vezanim u petom koordinacijskom mjestu. ** pretragom je omogućen ispis spojeva s derivatima piridina kao ligandima vezanim u petom koordinacijskom mjestu, a nije definiran broj koordinacijskih mjesta. *** pretragom je omogućen ispis spojeva s piridinom kao ligandom vezanim u petom koordinacijskom mjestu, a nije definiran broj koordinacijskih mjesta.

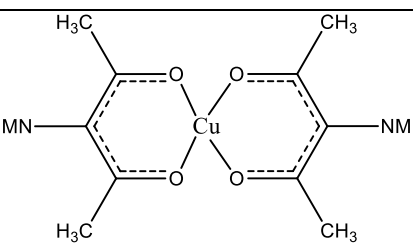
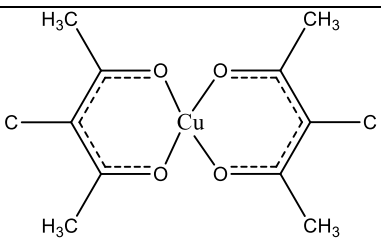
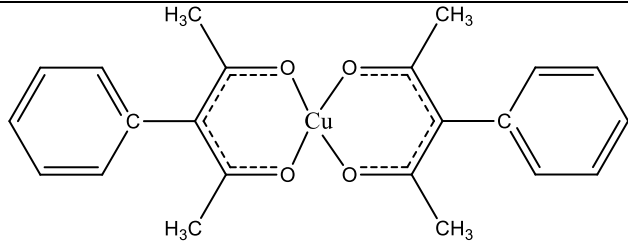
Tablica D4. Rezultati pretrage CSD baze strukturnih podataka za β -diketonatne koordinacijske spojeve bakra(II) u ovisnosti o piridinskim ligandima koji se nalaze na petom i šestom koordinacijskom mjestu

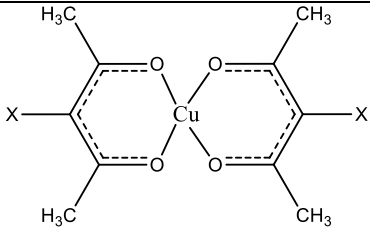
Struktura	Broj atoma oko metalnog centra	Broj pogodaka
	6*	80

	6	4
---	---	---

* pretragom je omogućen ispis spojeva s derivatima piridina kao ligandima vezanim u petom i šestom koordinacijskom mjestu

Tablica D5. Rezultati pretrage CSD baze strukturnih podataka za β -diketonatne koordinacijske spojeve bakra(II) u ovisnosti o skupini koja se nalazi na ugljikovom atomu u α -položaju β -diketonatnog liganda

Struktura	Skupina na ugljikovom atomu u α -položaju	Broj pogodaka
	bilo koji atom*	80
	atom ugljika**	48
	fenilni prsten***	25

	atom halogena	1
---	---------------	---

* pretragom je isključeno potencijalno vezanje atoma metala na ugljikov atom u α -položaju; ** na atom ugljika moguće je daljnje vezanje bilo kojeg atoma bilo kojom vezom; *** na ugljikovim atomima aromatskog prstena u položajima *o*-, *m*- i *p*-dozvoljeno je vezanje vodikovog ili bilo kojeg drugog atoma.

7.2. Metode sinteze spojeva 4-oxpy (1), [Cu(3-Clacac)₂] (3), [Cu(3-Clacac)₂(4-oxpy)] (3) i [Cu(3-Clacac)₂(4-pyal)] (4)

7.2.1. Metode priprave 4-oxpy (1)

Spoj 1 može se prirediti otopinskom sintezom i mehanokemijskom sintezom u tarioniku i mlinu.

Otopinska sinteza: Hidroksilamin hidroklorid (0,90 g; 12,97 mmol) i natrijev acetat trihidrat (1,78 g; 12,91 mmol) se otape u vodi (50 mL) te se doda piridin-4-karbaldehid (0,95 mL; 1,08 g; 10,08 mmol) miješajući na magnetskoj mješalici. Reakcijska smjesa se mješa i zagrijava na 70 °C uz refluks pola sata. Hlađenjem kristalizira oksim koji se profiltrira preko Büchnerova lijevka uz vakuum.

Dobiveni talog se suši neko vrijeme na vakuumu. Dobiju se bijeli kristali (0,64 g; 52%). U slučaju da oksim ne istaloži, voda se upari do polovice volumena.

Mehanokemijska sinteza u tarioniku: Hidroksilamin hidroklorid (88,2 mg; 1,269 mmol) i piridin-4-karbaldehid (100 µL; 113,7 mg; 1,062 mmol) se melju jednu minutu u tarioniku. Špatulom se sastruže produkt i doda natrijev karbonat (136,1 mg; 1,284 mmol) te melje uz dvije kapi metanola u vremenu od dvije minute. Nakon toga se špatulom sastruže produkt i postupak mljevenja ponovi još jednom. Talog se ispere s malim obrocima hladne vode i i suši u eksikatoru iznad natrijeva hidroksida.

Dobije se bijeli produkt 2 (119,0 mg; 92%).

Mehanokemijska sinteza u mlinu: Hidroksilamin hidroklorid (29,7 mg; 0,427 mmol), piridin-4-karbaldehid (40 µL; 45,48 mg; 0,425 mmol) i natrijev acetat trihidrat (57,6 mg; 0,423 mmol) se dodaju u čeličnu reakcijsku posudicu. Reakcija mljevenja se provodi s dvije čelične kuglice promjera 7 mm u vremenu od 20 minuta uz 25 Hz. Talog se sastruže i ispere s malim obrocima hladne vode i suši u eksikatoru iznad natrijeva hidroksida.

Dobije se bijeli produkt 2 (41,5 mg; 80%).

7.2.2. Metode sinteze [Cu(3-Clacac)₂](3)

Spoj 3 može se prirediti otopinskom sintezom i mehanokemijskom sintezom u tarioniku i mlinu.

Otopinska sinteza: Natrijev hidroksid (0,57 g; 14,2 mmol) se otopi u vodi (50 mL). Doda se etanol (25 mL) te se u obrocima po 200 μ L postupno dodaje 3-klorpentan-2,4-dion (1,60 mL; 1,91 mg; 14,2 mmol) miješajući na magnetskoj mješalici sve dok se sav 3-klorpentan-2,4-dion ne otopi i otopina ne poprimi blijedo žutu boju.

Bakrov(II) klorid dihidrat (0,80 g; 7,10 mmol) se otopi u vodi (25 mL) i doda u otopinu 3-klorpentan-2,4-diona miješajući na magnetskoj mješalici. Nastaje maslinasta želatinozna smjesa koju se po potrebi može razrijediti destiliranom vodom kako bi se olakšalo njezino miješanje. Miješa se pet minuta magnetskom mješalicom te profiltrira preko Büchnerovog lijevka uz vakuum.

Nakon sušenja na zraku, talog se dalje suši u sušioniku (1 h) na 120 °C nakon čega se hladi i čuva u eksikatoru iznad natrijeva hidroksida. Dobiven je maslinastozeleni produkt **3** (1,45 g; 62%).

Mehanokemijska sinteza u tarioniku: Bakrov(II) klorid dihidrat (38,7 mg; 0,341 mmol), natrijev karbonat (70,6 mg; 0,665 mmol) i 3-klorpentan-2,4-dion (75 μ L; 89,4 mg; 0,665 mmol) se melju u tarioniku uz dvije kapi metanola u vremenu od dvije minute. Nakon toga se špatulom postruže produkt te se ispere s vrlo malo vode. Talog se suši u sušioniku (1 h) na 120 °C nakon čega se hladi i čuva u eksikator iznad natrijeva hidroksida na hlađenje.

Dobiven je maslinastozelenkasti produkt **3** (74,3 mg; 66%).

Mehanokemijska sinteza u mlinu: Bakrov(II) klorid dihidrat (25,6 mg; 0,226 mmol), natrijev karbonat (47,1 mg; 0,444 mmol) i 3-klorpentan-2,4-dion (50,0 μ L; 59,6 mg; 0,443 mmol) se stave u čeličnu reakcijsku posudu uz dodatak methanola (75,0 μ L). Reakcija mljevenja se provodi s dvije čelične kuglice promjera 7 mm u vremenu od 5 min uz 25 Hz. Priređeni produkt se sastruže i ispere s vrlo malo destilirane vode.

Dobiveni zeleni produkt **3** (25,5 mg; 35%) se čuva u eksikatoru iznad natrijeva hidroksida.

7.2.3. Metode sinteze spoja [*Cu(3-Clacac)₂(4-oxpy)*] (**4**)

Spoj **4** može se prirediti iz spojeva **1** i **3** otopinskom sintezom i mehanokemijskom sintezom u tarioniku i mlinu.

Otopinska sinteza: U otopinu piridin-4-aldoksima (**1**) (27,1 mg; 0,218 mmol) u kloroformu (5 mL) uz nekoliko kapi etanola dodaje se preko lijevka za dokapavanje otopina spoja **3** (30,8

mg; 0,093 mmol) u kloroformu (10 mL) uz konstatno miješanje. Nakon dodatka cjelokupne količine spoja **3** miješanje se nastavlja još pet minuta. Tako priređena otopina ostavi stajati na sobnoj temperaturi uz omogućenu usporenu evaporaciju.

Kroz 3 dana iz matičnice se izoliraju kristali zeleni kristali zadovoljavajuće kvalitete za eksperiment difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu. Rendgenskom strukturnom analizom određena je molekulska i kristalna struktura spoja **4**.

Mehanokemijska sinteza u tarioniku: Spoj **3** (55,5 mg; 0,168 mmol) i spoj **1** (41,3 mg; 0,3382 mmol) se melju u tarioniku uz dvije kapi etanola u vremenu od dvije minute. Nakon toga se špatulom sastruže produkt i postupak mljevenja i struganja ponovi još dva puta. Talog se ispere s malim obrocima hladne vode i suši u eksikatoru iznad natrijeva hidroksida.

Dobiven je zeleni praškasti produkt, spoj **4** (62,4 mg; 82%).

Mehanokemijska sinteza u mlinu: Spoj **3** (59,3 mg; 0,179 mmol), spoj **1** (43,8 mg; 0,358 mmol) i metanol (75 µL) se dodaju u čeličnu reakcijsku posudicu. Reakcija mljevenja se provodi s dvije čelične kuglice promjera 7 mm u vremenu od 20 minuta uz 25 Hz. Talog se sastruže i ispere s malim obrocima hladne vode i suši u eksikatoru iznad natrijeva hidroksida.

Dobije se zeleni produkt **4** (75,3 mg; 93%).

Spoj **4** može se prirediti iz spoja **1** i reaktanata spoja **3** (bakrov(II) klorid dihidrat, 3-Clacac i natrijev karbonat) mehanokemijskom sintezom u tarioniku i mlinu.

Mehanokemijska sinteza u tarioniku: Bakrov(II) klorid (41,0 mg; 0,361 mmol), 3-klorpentan-2,4-dion (80 µL; 95,4 mg; 0,709 mmol), spoj **2** (66,8 mg; 0,547 mmol) i natrijev karbonat (75,2 mg; 0,710 mmol) se melju u tarioniku uz dvije kapi metanola u vremenu od dvije minute. Nakon toga se špatulom sastruže produkt i postupak mljevenja ponovi još jednom. Talog se ispere s malim obrocima hladne vode i suši u eksikatoru iznad natrijeva hidroksida.

Dobije se zeleni produkt **4** (124,3 mg; 77%).

Mehanokemijska sinteza u mlinu: Bakrov(II) klorid (20,4 mg; 0,180 mmol), 3-klorpentan-2,4-dion (40 µL; 47,68 mg; 0,354 mmol), spoj **2** (43,3 mg; 0,355 mmol) i natrijev karbonat (17,3 mg; 0,178 mmol) se dodaju u čeličnu reakcijsku posudicu. Reakcija mljevenja se provodi s dvije čelične kuglice promjera 7 mm u vremenu od 20 minuta uz 25 Hz. Talog se sastruže i ispere s malim obrocima hladne vode i suši u eksikatoru iznad natrijeva hidroksida.

Dobije se zeleni produkt **3** (62,3 mg; 76%).

Spoj **4** može se prirediti iz reaktanata spoja **1** (piridin-4-karbaldehida, hidroksilamin hidroklorida i natrijeva acetata trihidrata) i spoja **3** mehanokemijskom sintezom u mlinu.

Spoj **3** (60,9 mg; 0,184 mmol), piridin-4-karbaldehid (35 μ L; 39,79 mg; 0,371 mmol), hidroksilamin hidroklorid (26,8 mg; 0,386 mmol) i natrijev acetat trihidrat (51,6 mg; 0,379 mmol) se dodaju u čeličnu reakcijsku posudicu. Reakcija mljevenja se provodi s dvije čelične kuglice promjera 7 mm u vremenu od 20 minuta uz 25 Hz. Talog se sastruže i ispere s vrlo malim obrocima hladne vode i suši u eksikatoru iznad natrijeva hidroksida.

Dobije se zeleni produkt **4** (67,3 mg; 81%).

7.2.4. Metoda sinteze spoja [*Cu(3-Clacac)₂(4-pyal)*] (**5**)

Spoj **3** (87,3 mg; 0,264 mmol) i piridin-4-karbaldehid (50 μ L; 56,85 mg; 0,531 mmol) se melju u tarioniku uz dvije kapi metanola u vremenu od dvije minute. Nakon toga se špatulom postruže produkt i postupak mljevenja i struganja ponovi još jednom. Produkt se ispere s vrlo malo vode i suši u eksikatoru iznad natrijeva hidroksida

Dobiven je zelenkasti produkt **5** (99,4 mg; 86%).

Elementna analiza računata za $C_{16}H_{17}CuNO_5Cl_2$ (**5**): C, 43,9; H, 3,9; N, 3,2, a nađeno je: C, 43,21; H, 3,65; N, 3,01.

7.3. SCXRD analiza

Tablica D6. Opći kristalografski podaci za spojeve 4, 6 i 7

Spoj	4	6	7
Kemijska formula	C ₁₆ H ₁₈ Cl ₂ CuN ₂ O ₅	C ₁₇ H ₂₀ Cl ₂ CuN ₂ O ₅	C ₁₇ H ₁₉ Cl ₂ CuNO ₅
Molekulska masa	456,76	480,80	514,84
Kristalni sustav	triklinski	triklinski	triklinski
Prostorna grupa	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	9,3736(4)	9,6463(5)	11,7431(8)
<i>b</i> / Å	9,9798(5)	10,3094(6)	12,2668(9)
<i>c</i> / Å	11,5250(5)	20,8642(10)	14,2771(8)
<i>α</i> / °	90,482(4)	82,708(4)	82,201(5)
<i>β</i> / °	104,013(4)	88,837(4)	72,924(5)
<i>γ</i> / °	111,167(4)	79,518(4)	89,592(5)
<i>V</i> / Å ³	969,978	2023,76(19)	1946,6(2)
Broj formulskih jedinki u jediničnoj ćeliji, Z	2	4	4
Broj formulskih jedinki u asimetričnoj ćeliji Z'	1	2	2

Tablica D7. Vezne udaljenosti u kristalnoj strukturi spoja 4

Kemijska veza	<i>d</i> / Å
Cu1–O2	1,9250(16)
Cu1–O4	1,9174(16)
Cu1–O5	1,9320(16)
Cu1–O3	1,9228(16)
Cu1–N2	2,328(2)

Tablica D8. Veličine kuteva u kristalnoj strukturi spoja 4

Kut	Iznos kuta / °
O2–Cu1–O5	168,26(8)
O2–Cu1–N2	103,05(8)
O4–Cu1–O2	88,30(7)
O4–Cu1–O5	91,96(7)
O4–Cu1–O3	169,62(8)
O4–Cu1–N2	95,55(7)
O5–Cu1–N2	88,62(8)
O3–Cu1–O2	91,76(7)
O3–Cu1–O5	85,88(7)
O3–Cu1–N2	94,55(7)

Tablica D9. Vezne udaljenosti u kristalnoj strukturi spoja 6

Kemijska veza	$d / \text{Å}$
Cu1B–O4	1,928(2)
Cu1B–O5	1,926(2)
Cu1B–O2	1,938(2)
Cu1B–O3	1,933(2)
Cu1B–N1	2,286(3)
Cu1A–O10	1,933(2)
Cu1A–O7	1,922(2)
Cu1A–O8	1,928(2)
Cu1A–O9	1,924(2)
Cu1A–N3	2,288(3)

Tablica D10. Veličine kuteva u kristalnoj strukturi spoja 6

Kut	Iznos kuta / °	Kut	Iznos kuta / °
O7–Cu1A–N3	94,07(11)	O2–Cu1B–N1	95,03(11)
O7–Cu1A–O8	92,12(10)	O3–Cu1B–O2	91,01(10)
O7–Cu1A–O9	170,76(12)	O3–Cu1B–N1	99,24(12)
O8–Cu1A–N3	97,79(12)	O4–Cu1B–O2	167,92(12)
O9–Cu1A–O8	88,86(10)	O4–Cu1B–N1	96,87(11)
O9–Cu1A–N3	94,90(11)	O5–Cu1B–O2	85,61(11)
O9–Cu1A–N3	94,90(11)	O5–Cu1B–N1	92,82(11)
O10–Cu1A–N3	94,66(11)	O4–Cu1B–O3	89,10(10)
O5–Cu1B–O4	91,76(10)	O5–Cu1B–O3	167,72(12)

Tablica D11. Vezne udaljenosti u kristalnoj strukturi spoja 7

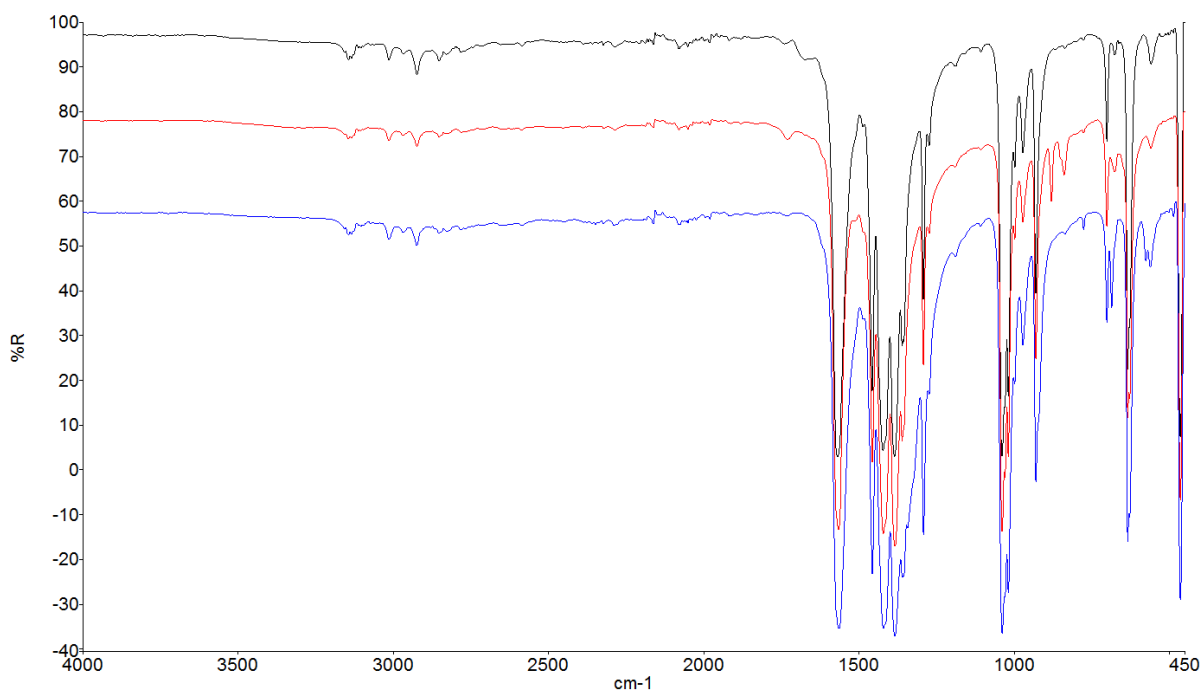
Kemijska veza	$d / \text{Å}$	Kemijska veza	$d / \text{Å}$
Cu1–O2	1,923(4)	Cu1–O4	1,933(4)
Cu1–O3	1,925(4)	Cu1–O5	1,922(4)
Cu1–N1	2,316(5)	Cu2–O8	1,921(4)
Cu2–O10	1,934(4)	Cu2–O9	1,905(4)
Cu2–O7	1,947(4)	Cu2–N2	2,334(6)

Tablica D12. Veličine kuteva u kristalnoj strukturi spoja 7

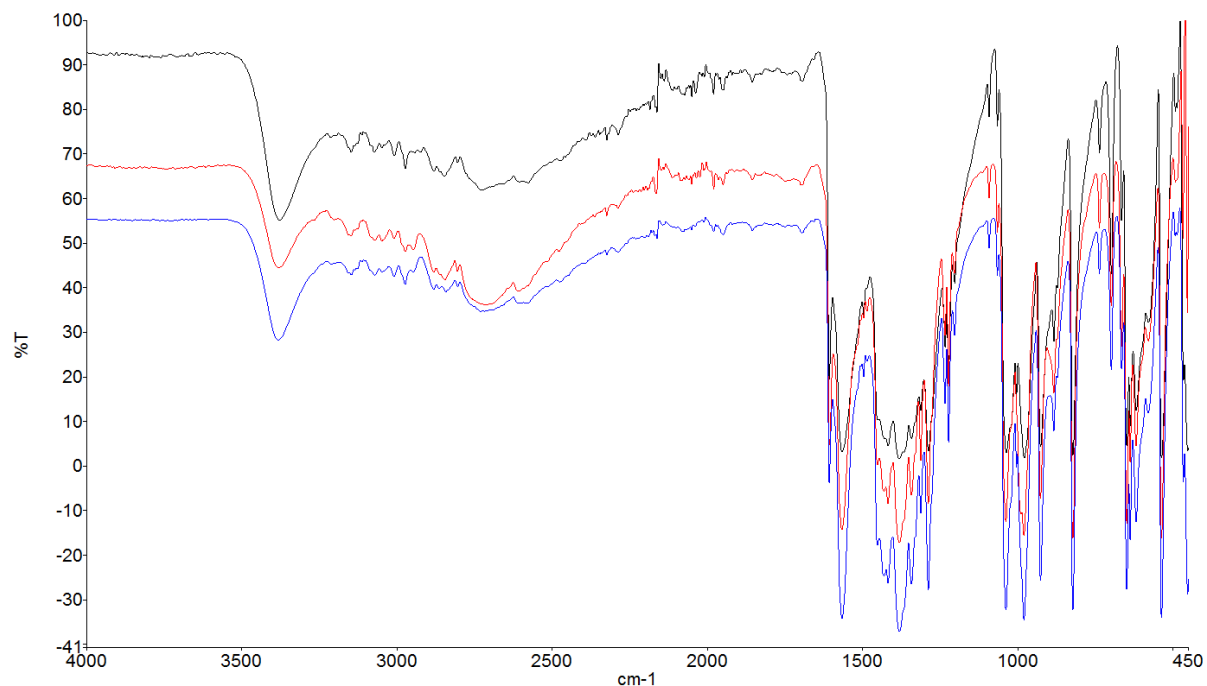
Kut	Iznos kuta / °	Kut	Iznos kuta / °
O2–Cu1–O4	87,78(2)	O2–Cu1–O3	91,51(16)
O2–Cu1–N1	96,02(2)	O4–Cu1–N1	94,23(17)
O3–Cu1–O4	171,53(2)	O3–Cu1–N1	94,24(19)
O5–Cu1–O2	168,42(17)	O5–Cu1–O4	92,08(16)

O5-Cu1-O3	86,93(16)	O5-Cu1-N1	95,54(16)
O8-Cu2-O10	87,72(17)	O8-Cu2-O7	91,19(16)
O8-Cu2-N2	95,00(19)	O10-Cu2-O7	169,53(18)
O10-Cu2-N2	95,15(17)	O9-Cu2-O8	171,98(19)
O9-Cu2-O10	91,82(16)	O9-Cu2-O7	87,81(16)
O9-Cu2-N2	93,0(2)	O7-Cu2-N2	95,32(17)

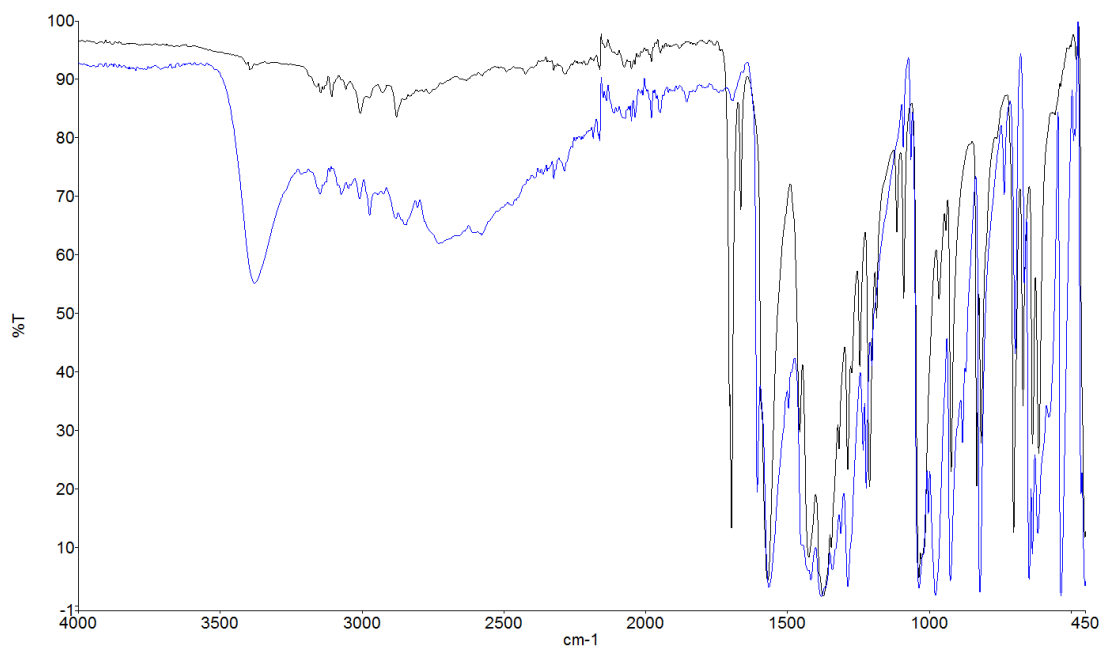
7.4. ATR spektroskopska analiza spojeva



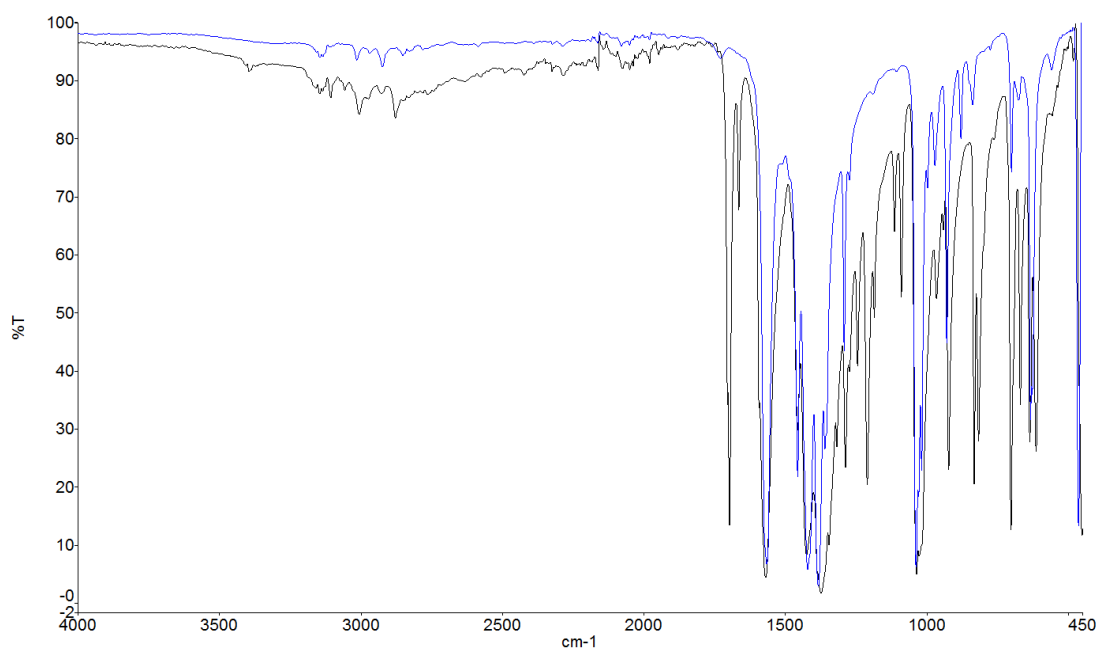
Slika D1. ATR spektri spoja **3** dobivenog **otopinskom sintezom** nakon sušenja u sušioniku i hlađenja u eksikatoru iznad natrijeva hidroksida (crno), mehanokemijskom sintezom mljevenjem u **mlinu** nakon ispiranja i sušenja u eksikatoru iznad natrijeva hidroksida (plavo) i mehanokemijskom sintezom mljevenjem u **tarioniku** nakon ispiranja i sušenja u eksikatoru iznad natrijeva hidroksida (crveno). Spoj **3** dobiven je reakcijom bakrova(II) klorida dihidrata, 3-klorpentan-2,4-diona i natrijeva karbonata.



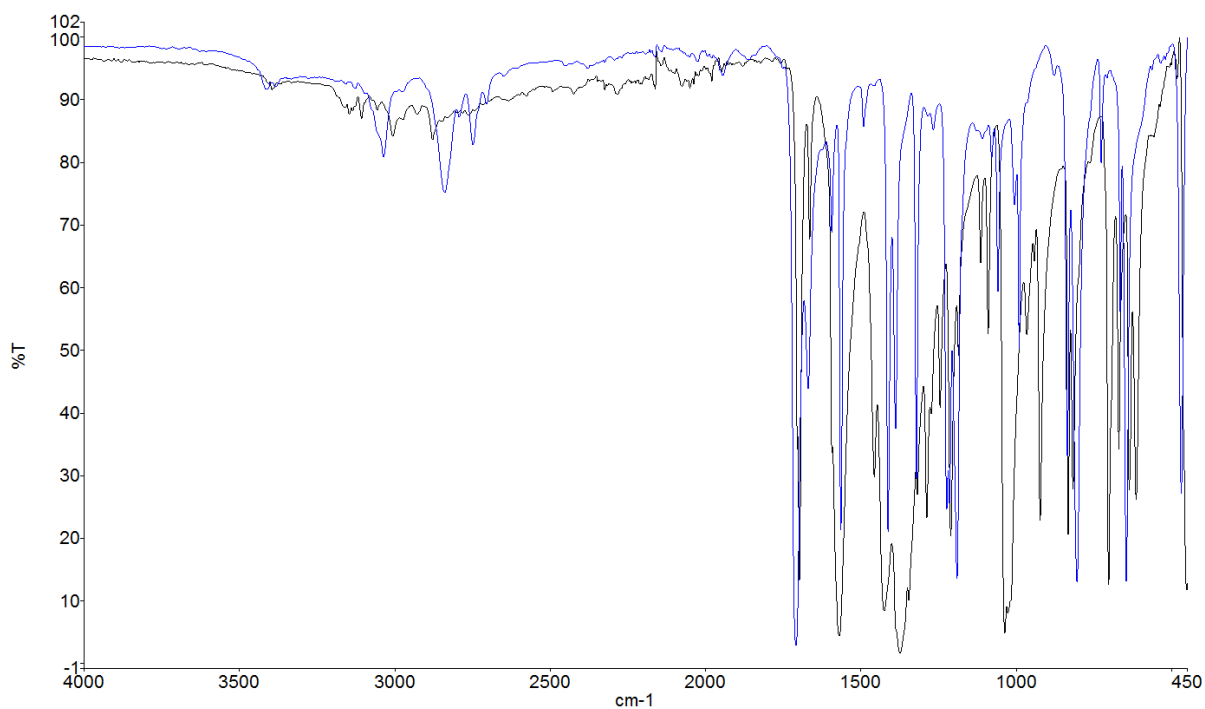
Slika D2. ATR spektri spoja **4** dobivenog **otopinskom sintezom** nakon sušenja u eksikatoru iznad natrijeva hidroksida (crno), mehanokemijskom sintezom mljevenjem u **mlinu** nakon ispiranja i sušenja u eksikatoru iznad natrijeva hidroksida (plavo) i mehanokemijskom sintezom mljevenjem u **tarioniku** nakon ispiranja i sušenja u eksikatoru iznad natrijeva hidroksida (crveno). Spoj **4** dobiven je reakcijom spoja **1** i spoja **2**.



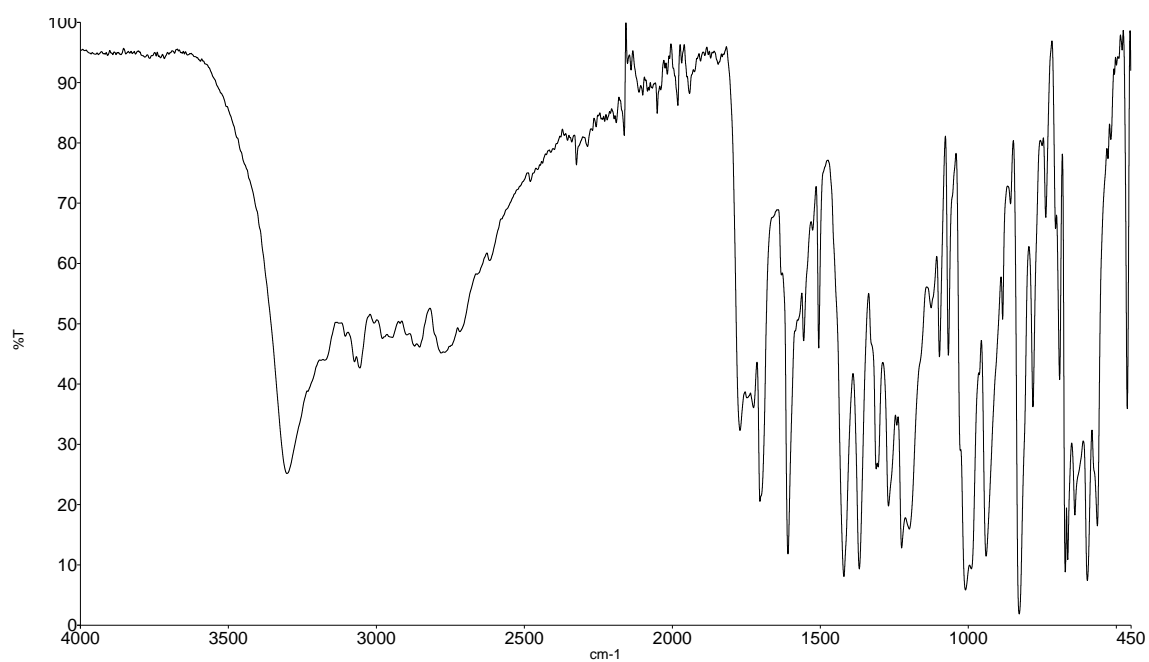
Slika D3. ATR spektar spoja **5** (crno) dobivenog mehanokemijskom sintezom u **tarioniku** iz piridin-4-karbaldehida i spoja **3** u usporedbi s ATR spektrom spoja **4** (plavo)



Slika D4. ATR spektar spoja **5** (crno) dobivenog mehanokemijskom sintezom u **tarioniku** iz piridin-4-karbaldehida i spoja **3** u usporedbi s ATR spektrom spoja **4** (plavo)

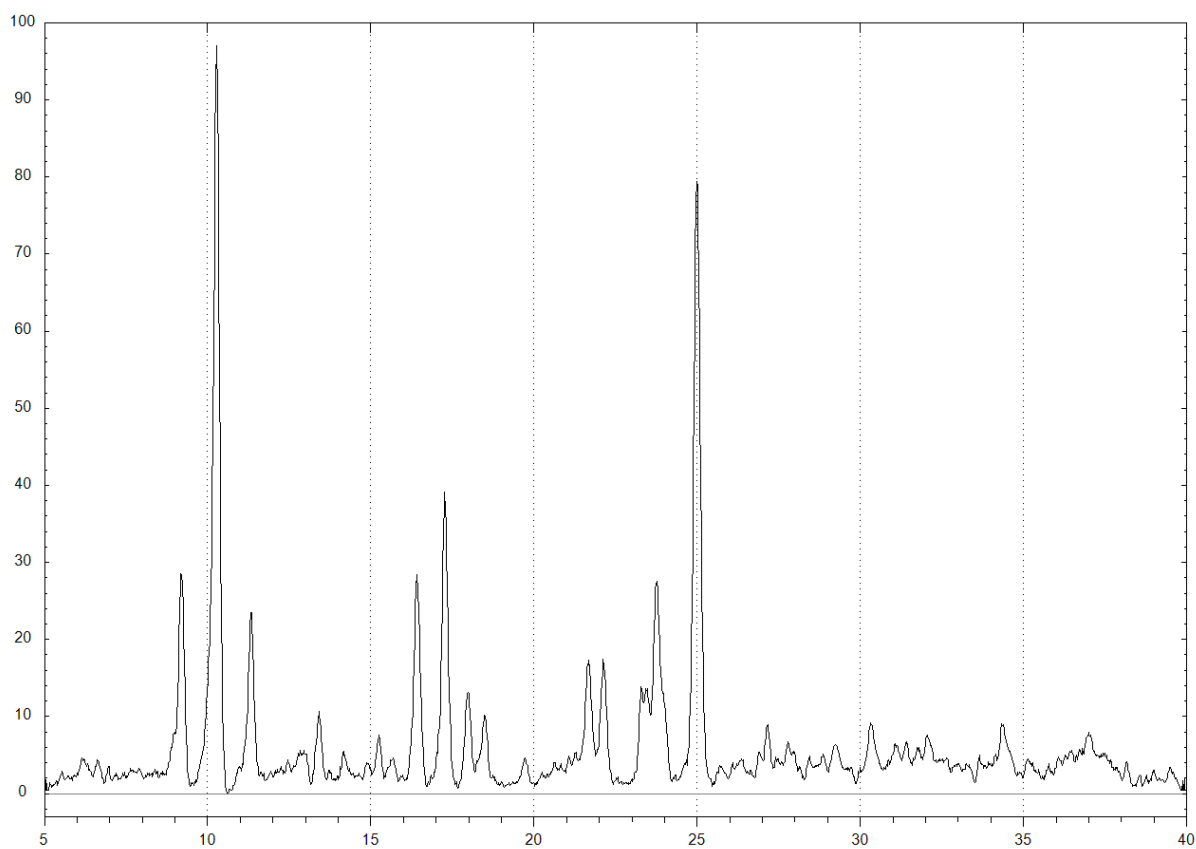


Slika D5. ATR spektar spoja **5** (crno) dobivenog mehanokemijskom sintezom u **tarioniku** iz piridin-4-karbaldehida i spoja **3** s ATR spektrom piridin-4-karbaldehida

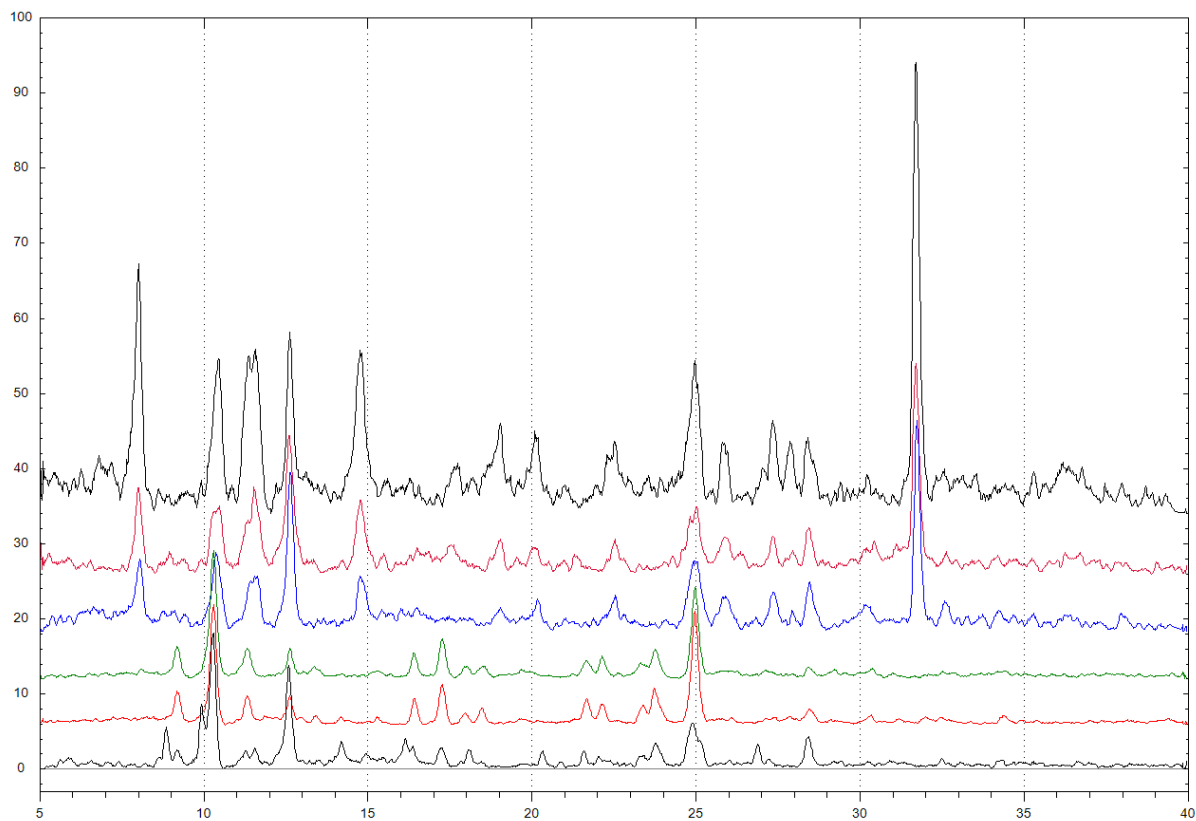


Slika D6. ATR spektar spoja **6** (crno) dobivenog otopinskom sintezom iz piridin-4-metilketoksima i spoja **3** prije sušenja u eksikatoru

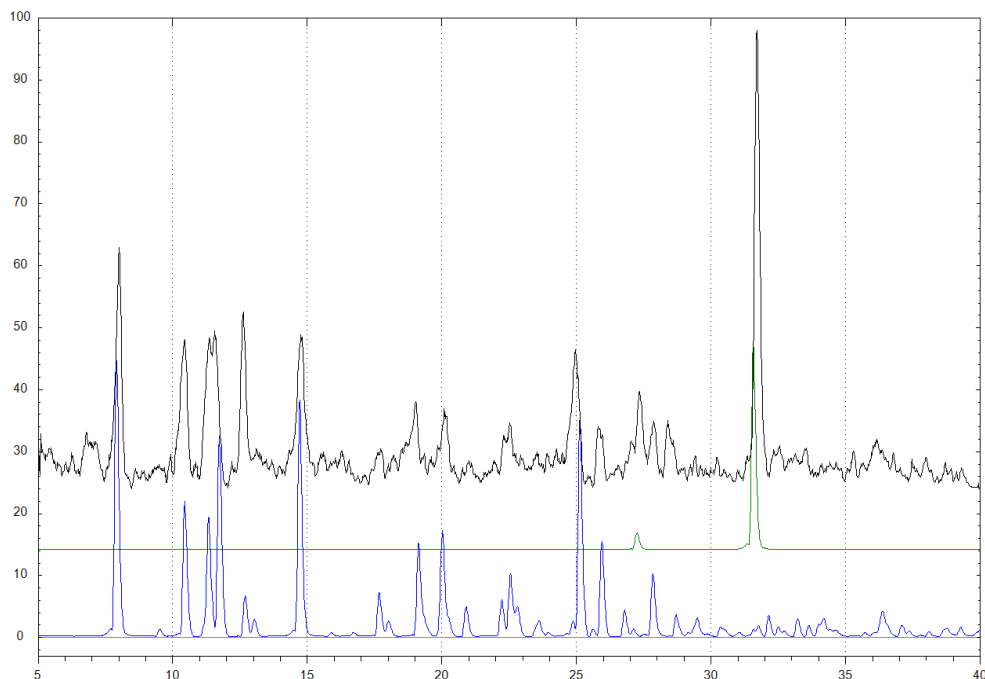
7.5. PXRD analiza spojeva



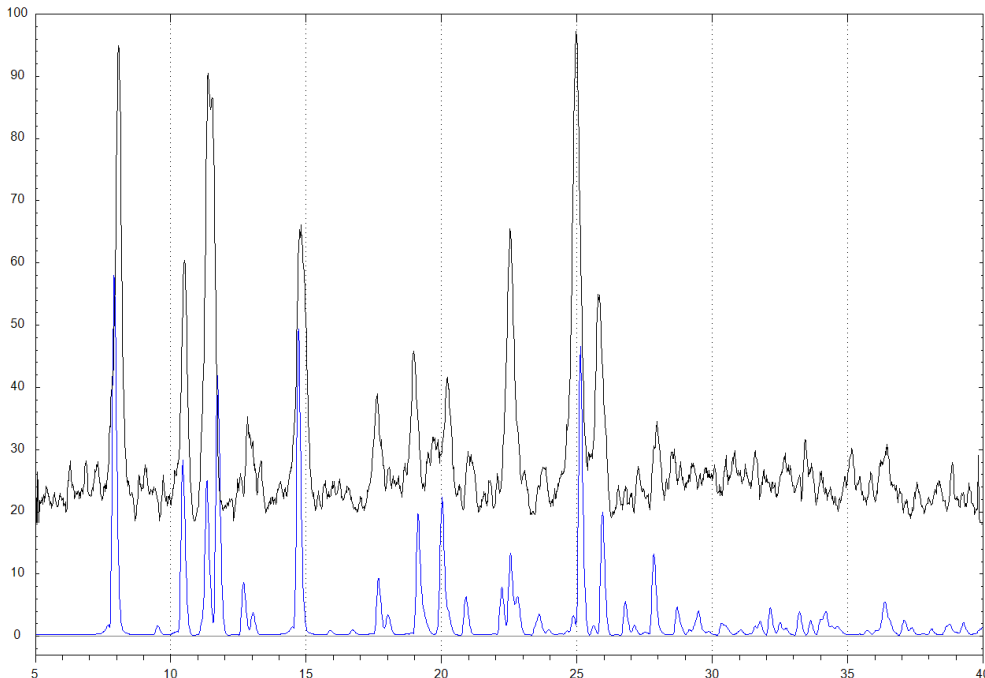
Slika D7. PXRD spoja **5** dobivenog mehanokemijski u tarioniku mljevenjam stehiometrijskog omjera 1:2 spoja **3** i piridin-4-karbaldehida



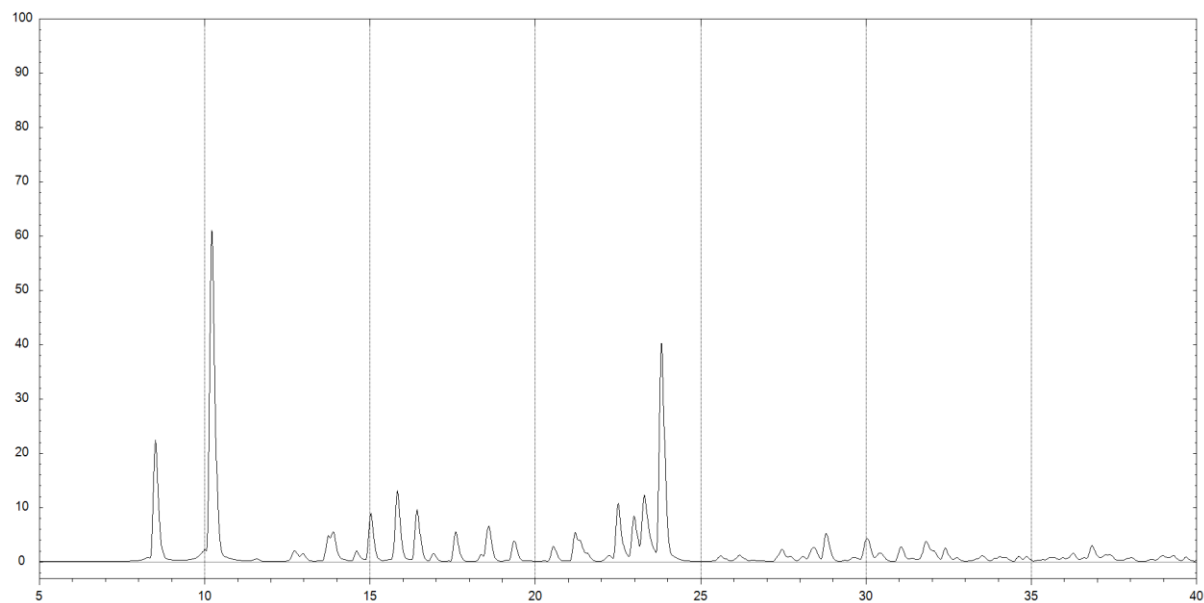
Slika D8. Usporedba PXRD tijekom sinteze spoja **4** iz spoja **5** mljevenjem u **tarioniku**. Prvo se sintetizira spoj **5** nakon čega se dodaju reaktanti za konverziju aldehidne skupine u oksimsku te melje uz dodatak od dvije kapi metanola dvije minute u desetak koraka. Prikazana su prva tri koraka (prvi crno, drugi crveno i treći zeleno) te zadnja tri koraka (osmi plavo, deveti ljubičasto i deseti crno).



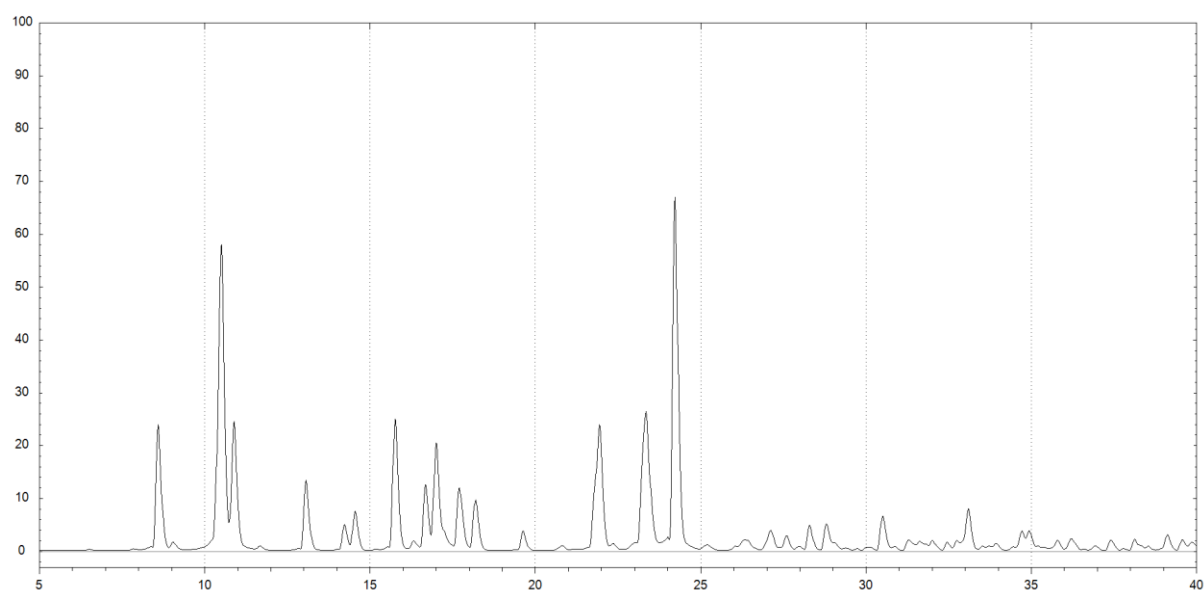
Slika D9. Usporedba izračunatog PXRĐ spoja **4** (plavo), PXRĐ natrijeva klorida (zeleno) i eksperimentalno PXRĐ spoja (crno) dobivenog reakcijom spoja **5** s reaktantima za konverziju aldehidne skupine u oksimsku mehanokemijskom sintezom u **tarioniku**



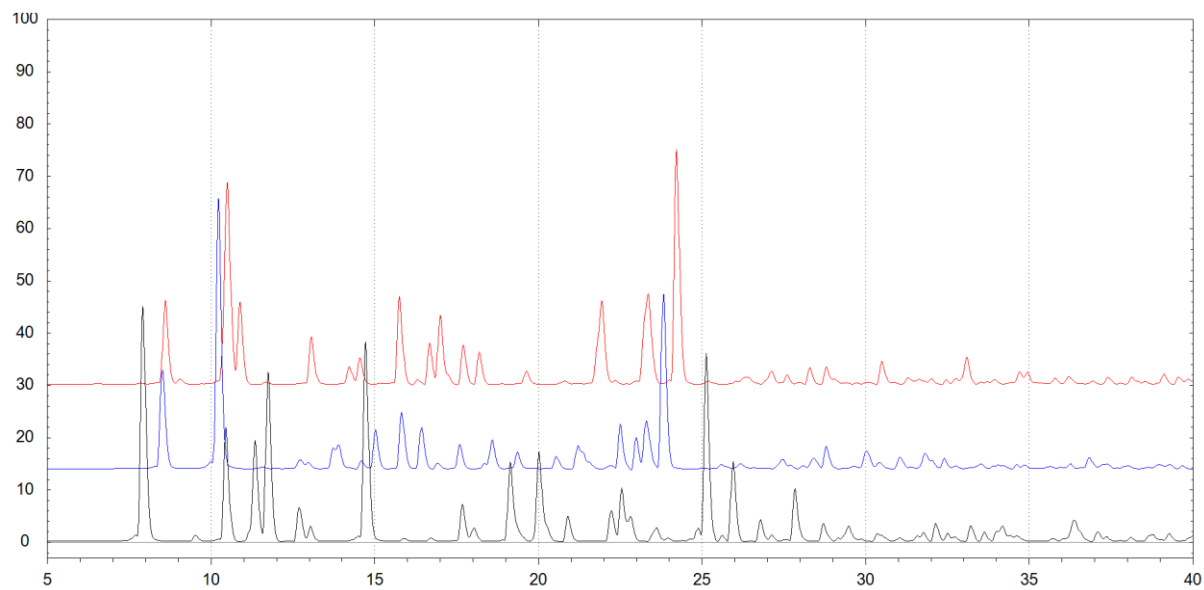
Slika D10. Usporedba izračunatog PXRĐ spoja **4** (plavo) i eksperimentalno PXRĐ (crno) spoja **5** dobivenog mehanokemijskom sintezom u **tarioniku** reakcijom reaktanata spoja **3** i reaktanata spoja **1**



Slika D11. Izračunati PXRD spoja **6** (crno)



Slika D12. Izračunati PXRD spoja **7** (crno)



Slika D13. Usporedba izračunatog PXRĐ spoja **3** (crno), izračunatog PXRĐ spoja **6** (plavo) i izračunatog PXRĐ spoja **7** (crveno)



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO–MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Ivica Petar Čališ

KEMIJSKI KOMPLET – ODABRANI POKUSI

Metodički dio diplomskog rada

predložen Kemijском odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog zvanja
magistra edukacije kemije

Zagreb, 2017.

§ 8. UVOD

Često se postavlja pitanje gdje je granica nastavničke inovativnosti i u kojoj mjeri nastavnik može/smije mijenjati nastavni plan i program kako bi ga prilagodio učenicima i svojem poimanju nastavnog predmeta kroz željena obrazovna postignuća.

Davno je filozofski postavljena teza da je nastavnik u odnosu prema učeniku kao što je liječnik u odnosu prema pacijentu.¹

nastavnik : učenik

liječnik : pacijent

Nije dobro da liječnik drži lijek u ruci, ali ga ne dâ pacijentu. Isto tako, nije dobro da pacijent ima lijek u ruci, a da ga ne zna koristiti. Prema tome, nastavnik može imati veliko znanje, ali ga mora znati prenijeti, a učenik primiti i primijeniti.

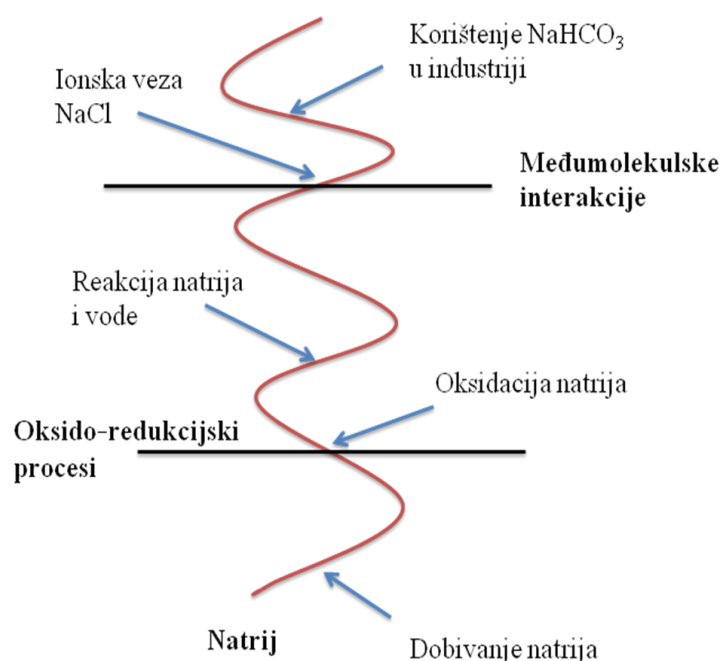
Svaki učenik ima i potrebu i mogućnost usvajanja znanja, baš kao što pacijent ima mogućnost biti izliječen lijekom. Međutim, nije moguće dovesti pacijente u ljekarnu i dati im da se dogovore koji će lijek uzeti kako bi se izliječili. Za pacijente mora postojati savjetnik, liječnik. Isto tako, nije moguće postići sve obrazovne ishode dopustivši učenicima da međusobno diskutiraju jer postoji limit koliko mogu doprinijeti diskusiji. Učenicima je potreban voditelj, uzor u diskusiji – nastavnik, koji će ih usmjeriti u rezultatima ili dati novo znanje i razviti novi koncept koji do sada nisu imali razvijeni. Pri razvijanju novoga koncepta nije moguće uključiti učenike u diskusiju, nego im se on mora, na neki način, približiti i dočarati. Ako diskusiju u okviru učenja otkrivanjem shvatimo kao postupak zaključivanja i usvajanja novog znanja, onda se uočava da mora postojati standardizirani put ili plan u kojem smjeru se treba voditi diskusija. Takav standardiziran plan je nastavni plan i program. Ako postoji odnos aktivnosti nastavnika u odnosu na učenikovu mogućnost i želju za primanjem znanja, tada će postojati isti odnos kao liječnik i pacijent.²

Nastavni planovi i programi su okvirni slijed pojmova koje bi učenici trebali naučiti i savladati tijekom određenog razdoblja. U skladu s tim, nastavnik se poziva prilagoditi svoj rad učenicima tako da, na bilo koji način, učenici shvate i razumiju gradivo što je, u kemijskom smislu, najbolje potkrijepiti pokusom.³

Nastavnik u sklopu nastavnog plana i programa, može znanje prenijeti *načelom supstitucije*. Naime, učeniku se objašnjava jedan pojam koji se kasnije zamjenjuje točnijim ili

potpunijim bez mijenjanja temeljnih načela ili razloga uvođenja znanja. Tako je s automobilima. Čovjek može zamjeniti automobil boljim, ali ne mijenja razlog posjedovanja automobila ili njegovu svrhu. Isto tako, u kemiji se u osnovnoj školi uvodi pojam valencija koji se kasnije zamjenjuje drugim pojmovima i proširuje smisao. Ovakvog načina poučavanja u kemiji ima vrlo malo.

Drugi način je *produblјivanje znanja* (tzv. konstruktivistički pristup ili spiralno usvajanje znanja). Prema navedenom pristupu učenik usvaja temeljne pojmove koncepta koje vremenom produblјuje na razne načine. Ti načini mogu biti takvi da se na osnovno znanje nadograđuje sadržajno i kognitivno složeniji dio koncepta. Primjer navedenog u nastavi kemije je da učenik najprije makroskopski upozna reakciju jednog alkalijskog metala s vodom, potom ih nauči opisati na čestičnoj i simboličkoj razini, a onda usporediti s reakcijama vode i drugih metala iste skupine te na kraju s reaktivnošću metala drugih skupina periodnog sustava.⁴



Slika M1. Primjer sustava prenošenja znanja. Spirani sustav (Natrij) te dva linearna sustava po načelu supstitucije (međumolekulske interakcije i oksido-redukcijski procesi)

Ova dva načina poučavanja mogu se ispreplitati. Ako se, tijekom određenog vremenskog razdoblja, proučava natrij i produblјuje znanje o njemu (*spiralno prenošenje znanja*), ono se često može ispreplitati s različitim gradivom koje se uči *načelom supstitucije*.

Klasičan primjer je oksidacija natrija gdje se koristi znanje o natriju (*spiralni koncept*) i o oksido–redukcijskim procesima (*načelo supstitucije*) kao što je prikazano na slici M1.

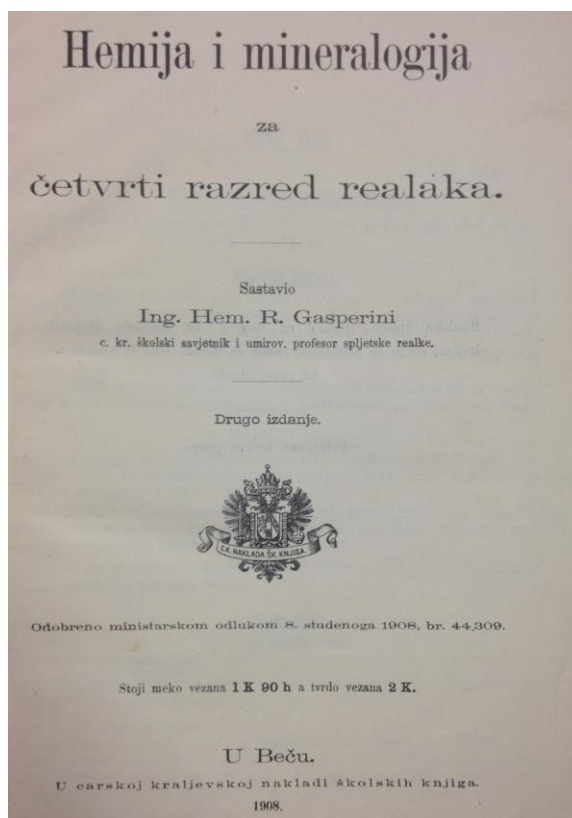
Stoga, inovativnost je temelj rada svakog nastavnika. U nastavi kemiji se ona osobito očituje u korištenju pokusa pri usvajanju znanja.

Cilj ovog dijela diplomskog rada je predložiti dva kompleta kemijskih pokusa koji omogućavaju prenošenje znanja na oba navedena načina, načelom supstitucije i konstruktivističkim pristupom.

§ 9. LITERATURNI PREGLED

9.1. Povijest pokusa u nastavi kemije u hrvatskim povijesnim područjima i Republici Hrvatskoj

Jedan od prvih udžbenika kemije do kojih se moglo doći je udžbenik za četvrtu godinu realne škole *Hemija i mineralogija* koju je napisao umirovljeni profesor, inženjer kemije R. Gasperini. Zanimljivo je da je knjigu odobrilo carsko vijeće te je i izdana u carskoj kraljevskoj nakladi školskih knjiga u Beču. Knjiga je iz 1908. godine (Slika M2.) i drugo je izdanje. Sastoji se od nekoliko poglavlja koje isključivo na temelju pokusa objašnjavaju i pojašnjavaju gradivo. Učenje otkrivanjem u ono vrijeme je na temelju ovoga udžbenika bilo vrlo aktualno.



Slika M2. Naslovna stranica udžbenika *Hemija i mineralogija za četvrti razred realaka* iz 1908.⁵

Jedno od prvih poglavlja je *Topivost kapljevinâ (Miješanje)*. Na temelju sadržaja knjige, može se vidjeti da se raspored gradiva u usporedbi s današnjim planom i programom za isti uzrast još uvijek nije promijenio te da se često uče isti sadržaji na temelju istih pokusa i

istog rasporeda, što ne mora nužno biti loše. U *Topivosti kapljevinâ* spominje se primjer vode i alkohola (etanola). Kaže se:

„Kada je athezija (prionjivost) između dvije kapljevine veća od kohezije (spojnosti), onda će se one pomiješati i nastat će jednolična tekućina, pa se veli, da se kapljevine dadu miješati, t. j. da se jedna topi u drugoj.“

Zatim slijedi niz pokusa o mješanju tekućina. Miješaju se voda i alkohol, voda i eter te voda i ulje ili voda i ugljični disulfid. Objašnjavaju se rezultati pokusa stupnjevito od tekućina koje se miješaju do tekućina koje se ne miješaju. Zanimljivi su podaci koji se navode, pa se tako voda i eter miješaju tek u omjeru 1:14, a autor tvrdi da se ugljični disulfid bolje razdvaja od vode jer mu je gustoća veća od ulja (1,3:0,9).

Autor uvodi pojam emulzije, odnosno *kapljevine* koja je vrlo slična mlijeku i to ako se voda i ulje dosta dugo mućkaju. Odatle slijede zaključci koje autor izvodi.

Iduće poglavlje je *Topivost plinova (Apsorpcija)* koja kreće s pokusom te na temelju njega izvodi zaključke. U cijeloj knjizi se obrađuju početni osnovni kemijski pojmovi što bi dalo zaključiti da se kemija učila samo u četvrtom razredu *realaka*. Prvo se uče fizikalne promjene, zatim kemijske te anorganska i organska kemija. Ne uče se međumolekulske interakcije, a koristi se tada aktualno označavanje.

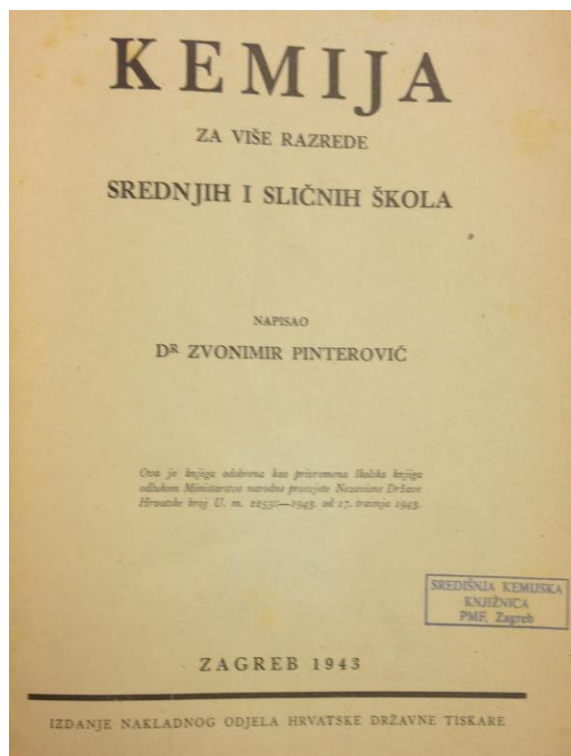
Kada se obrađuje anorganska kemija, detaljnije se obrađuje *hlor* i na temelju njegovih reakcija uvodi se brom i jod. Za brom i jod se kaže da se mogu dobiti iz pepela nekih morskih biljaka te iz *ocjedina* raznih slanih izvora. Slijede opće informacije za brom i jod kao što su njihova fizikalna svojstva, vrelište, talište, gustoća, a opisuje se i miris te topljivost. Za jod se kaže da se *pretvara u krasne ljubičaste pare koje se na hladnom kraju posude zgusnu kao sivi kristali (sublimat)*. Ponovno slijede pokusi i to reakcija broma i kalija koja je eksplozivna pa se navode mjere opreza, reakcija broma i antimona, cinka i broma, kalija i joda te cinka i joda. Zanimljivo je uočiti da su ovo sve dosta kompleksne reakcije, a na početku knjige navedeno je da se svi pokusi moraju izvesti. Iz toga se zaključuje da su tadašnji kabineti realne škole bili vrlo dobro opremljeni.

Brom i jod se uspoređuju s klorom, ali se uočava da su *pojave, koji se javljaju pri spajanju tih elemenata, nešto slabiji*. Ako se promatra gradivo, anorganska kemija uči se kroz postupke analize i sinteze jer nakon halogenih elemenata ide *hemijska pretvorba (analiza)*.

Treba zamjetiti da bi se mnogo današnjih udžbenika značajno posramilo ovoga udžbenika te pokusa koji su bili pripremljeni za lakše razumijevanje gradiva i građenja

konceptata na temelju istih.⁵ Nažalost, više knjiga tog vremena se ne može naći ni u Središnjoj kemijskoj knjižnici.⁶

Dugo godina su se koristile carske knjige sve do vremena prve Jugoslavije i Nezavisne Države Hrvatske koja je izdala set privremenih školskih knjiga odlukom Ministarstva narodne prosvjete NDH. Ta je knjiga *Kemija za više razrede srednjih i sličnih škola* (Slika M3.) autora dr. Zvonimira Pinterovića izdana 1943. u izdanju Nakladnog odjela Hrvatske državne tiskare.



Slika M3. Naslovna stranica udžbenika *Kemija za više razrede srednjih i sličnih škola* iz 1943.⁷

Knjiga je nastavak na carske knjige, međutim, uključuje više sadržaja pa je podjeljena na nekoliko poglavlja: opća, fizikalna, anorganska i organska kemija. Primjer gradiva koje se obrađuje je natrij gdje se objašnjava njegovo nalaženje, dobivanje i svojstva. Svako svojstvo objašnjeno je pokusom pa se tako izvodi reakcija natrija i sumpora te natrija i vode. Zanimljivo je napomena da ako se na vodu stavi komadić filter-papira i uzorak natrija na njega, da će se natrij zapaliti i gorjeti žutim plamenom. Napominje se da se vodik zapali i kada je voda topla (60 °C). Koristi se i crveni lakmus papir koji *pomodri*. Zatim se spominju spojevi natrija kao što je natrijev klorid čije je dobivanje i uporaba detaljno objašnjeno. Kaže se da se *ledi* (kristalizira) u *teseralnom* sustavu i to u kockama. Slično je i s ostalim spojevima kao što je natrijev karbonat, *natrijev kiseli karbonat (primarni)* ili NaHCO_3 , natrijev hidroksid, natrijev nitrat, natrijev sulfat i natrijev tiosulfat. Po završetku se daju vježbe i to

stehiometrijski zadaci koji su usporedivi s trećom kognitivnom razinom prema Bloomu na današnjim ispitima državne mature iz kemije:

„Vježba: 1. Izračunaj, što se bolje izplati u kućanstvu upotrebljavati: ledčanu sodu ili kalciniranu (bezvodnu)? 2. Koliko se kg natrija može dobiti elektrolizom 100 kg NaOH? 3. Kolik je mol Na_2CO_3 i NaHCO_3 ?“

Nešto ranije se obrađuje elektrokemija unutar koje je teorija o ionima, putovanju iona te kiselinama, bazama i solima, a time i stupanj disocijacije.⁷ Upravo se to razlikuje od današnjih knjiga jer se ova knjiga iz 1943. može promatrati kao prijelazni oblik iz konceptne knjige u informacijsku knjigu kakve su često danas one iz anorganske kemije. Na temelju obrade sadržaja iz elektrokemije vidimo slučaj konceptne knjige, a na temelju iznošenja sadržaja o natriju informacijsku knjigu.

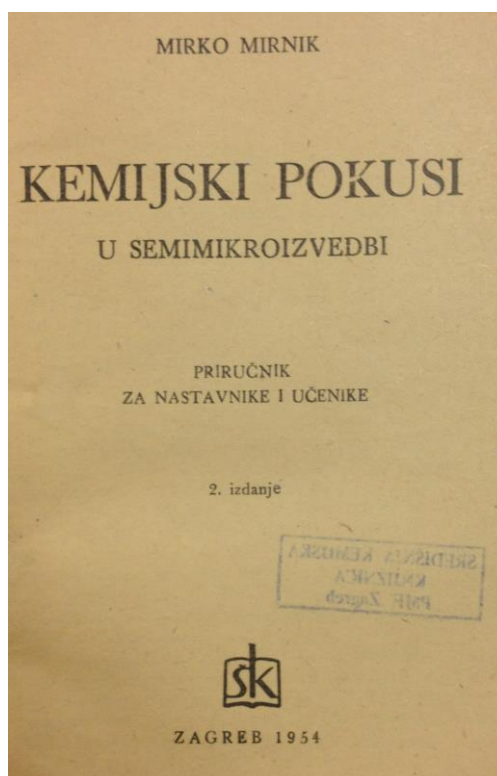
Kao i u carskim knjigama, svi pokusi se trebaju napraviti što znači da su i u vrijeme Drugog svjetskog rata škole bile dobro opremljene.

Za vrijeme druge Jugoslavije, nakon 1945. počele su izlaziti razne popularizacijske knjige kao što su *Priče o elementima* od I. Nečajeva. koja je izdana 1947., a služila je za upoznavanje naroda o raznim napretcima znanosti.⁸

Značajan je napredak u srednjoškolskoj kemiji napravila knjiga Mirka Mirnika *Kemijski pokusi u semimikroizvedbi* što je priručnik za nastavnike i učenike izdan 1954. u nakladi Školske knjige kao drugo izdanje (Slika M4).

U knjizi se u predgovoru govori da se broj nastavnika koji koriste semimikro tehniku u nastavi povećao od jednog na vjerojatno stotinu. Iz ovoga se može zaključiti da je ili model učenja otkrivanjem bio napušten ili je učenje otkrivanjem bilo isključivo na temelju demonstracijskog pokusa. Zanimljivo je da se napominje da je poduzeće Učila stavilo na raspolaganje veliku količinu pribora i kemikalija za eksperimentalnu nastavu što omogućuje u 800 razreda i sa 30 000 učenika (to bi značilo 37,5 učenika po razredu!) raditi bilo koji od navedenih pokusa u knjizi u bilo kojem trenutku. Kaže se da:

„Ti pokusi ilustriraju one temeljne principe kemije koje treba da jednim dijelom upozna svaki učenik osmogodišnje škole, a drugi dio u nastavku školovanja svaki učenik gimnazije ili stručne škole, u kojoj se kemija predaje.“



Slika M4. Naslovna stranica knjige Mirka Mirnika *Kemijski pokusi u semimikroizvedbi*⁹

Poznata izreka kaže da se povijest ponavlja, odnosno da se iste stvari događaju različitim ljudima pa se ovdje donosi dio predgovora drugog izdanja koji se vrlo jednostavno može primjeniti na današnje vrijeme:

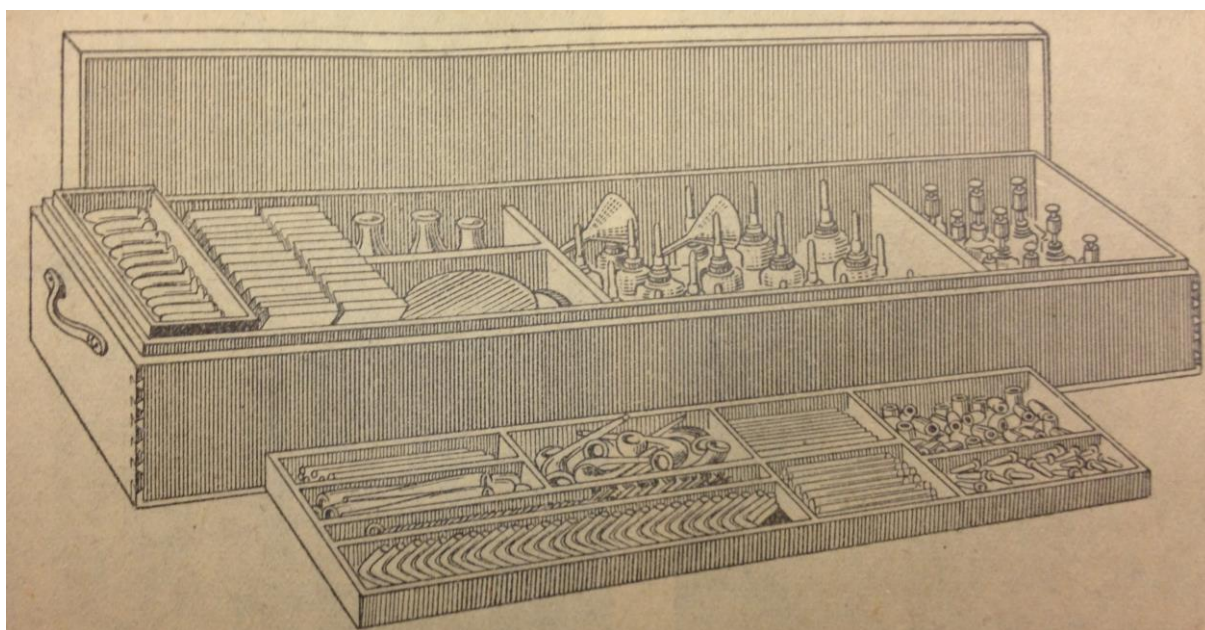
„Naročito zahvaljujem onim nastavnicima, koji su mimo svih predrasuda i objektivnih poteškoća uspjeli tu tehniku primijeniti na svojim školama, kao i nastavnicima koji se tom tehnikom i nadalje služe u nastavi. Neki od njih suprostavljaju se često suvišnom otporu nekolicine profesora kemije, koji nisu uspjeli predvidjeti neizbježan razvoj. Taj se razvoj eksperimentalne nastave temelji na modernim pedagoškim principima u sredini, sposobnoj i spremnoj da ga prihvati.“

Temelj semimikrotehnike je da se sav pribor načini u dimenzijama kakve su potrebne za promatranje kemijske reakcije prostim okom. Takav pribor je opet dovoljno velik da se svi mogu njime koristiti. Autor navodi sljedeće prednosti:

- pokusi se mogu izvoditi u običnim prostorijama bez posebnih uređaja za plin, vodu i ventilaciju,
- radi se s malim količinama tvari,

- može se koristiti mali alkoholni plamenik (špiritni) zbog male količine tvari,
- vodovod nije potreban jer je utrošak vode malen,
- mjere opreza su značajno smanjene,
- uklonjena je mogućnost mehaničkih ozljeda,
- radno mjesto i spremište kemikalija i pribora je vrlo malo,
- vrijeme potrebno za pokuse je značajno skraćeno,
- utrošak kemikalije je 5 do 10 puta manji od utroška u makrotehnici,
- radno mjesto ostaje čisto zbog male količine kemikalija,
- tekst koji je dan može služiti za samouka te za učeničke vježbe.

Na slici M5. daje se izgled razredne kutije za semimikroizvedbu, a na slici M6. izgled jedne kutije za učeničko radno mjesto. Na slici se može vidjeti kako je predviđeno radno mjesto. Prostor ima nekoliko mjesta za boce kapaljke, epruvete te plamenik kao i za gumene dijelove te staklene dijelove.



Slika M5. Primjer izgleda razredne kutije za semimikroizvedbu⁹

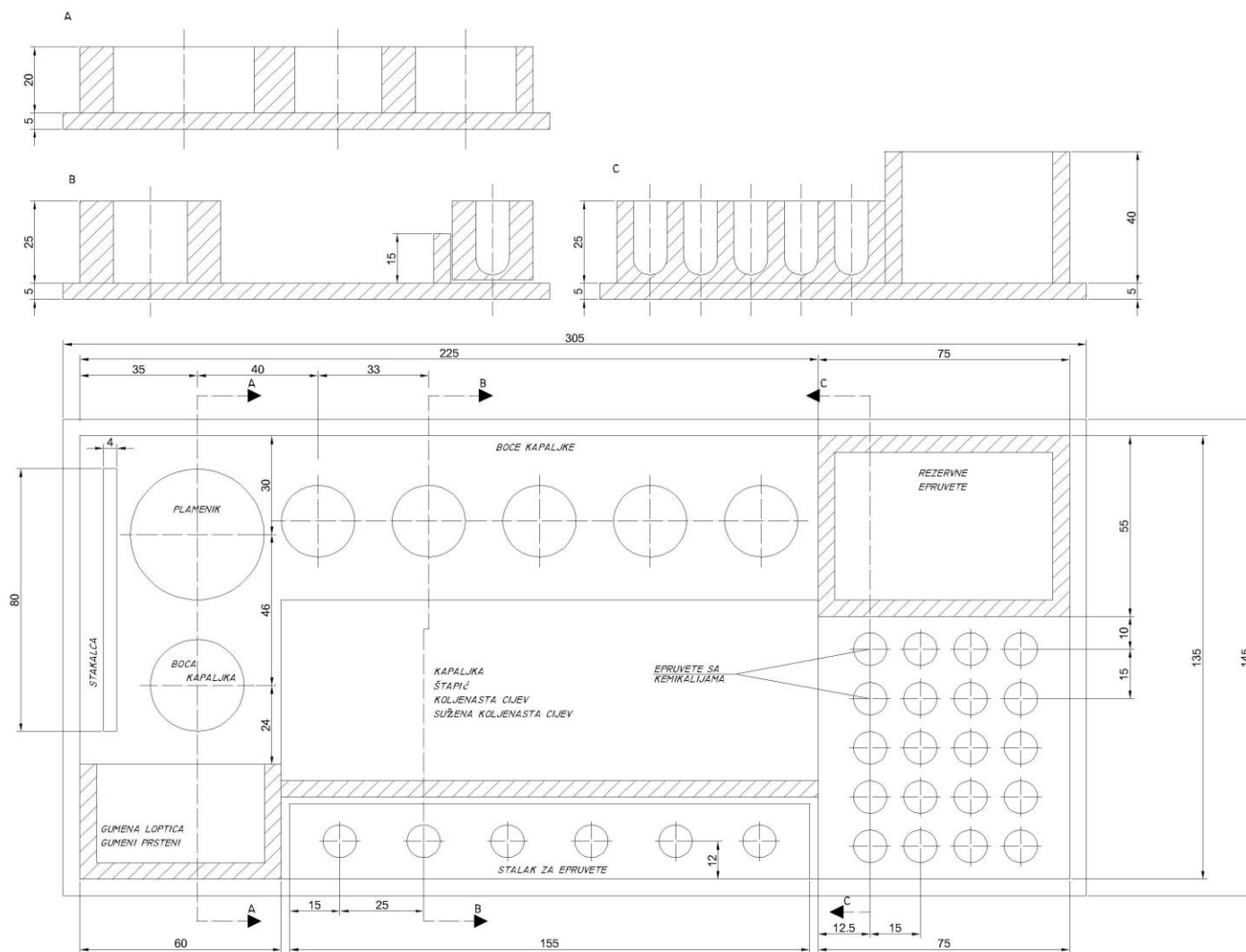
Autor navodi što je potrebno za svaki pokus, odnosno prilaže upute. Ovo je prvi puta da se ovako rano u udžbenicima daje struktura pokusa koja je poznata danas. Prvo se daju Materijali kako bi učenici mogli prirediti sve potrebno, zatim Pribor. Ovdje se Materijali i Pribor razlikuju gdje Materijali broje i kemikalije, a Pribor isključivo onaj iz zajedničkih i osobnih kutija. Slijedi Pokus u kojem je opisan ukratko pokus te sama izvedba te Opažanja za što je ostavljen prazan prostor da učenik može upisati svoja opažanja.

Nakon Opažanja slijede Pitanja koja su postavljena s namjerom da se učenika upozori na najvažnije činjenice te Tumačenje koje treba olakšati teoriju koja je dana u nekom od udžbenika. Iz ovoga se može vidjeti da je ovo isključivo priručnik koji se koristi uz udžbenike. Nakon Tumačenja slijede *Reakcione jednadžbe* koje su izdvojene iz teksta radi preglednosti.

Autor navodi da bi idealan način rada bio *paralelno s predavanjem pokazati svu tvar, o kojoj se govori i izvesti za svaku prirodnu zakonitost bar po jedan pokus, koji je osvjetljuje*. Knjiga se dijeli na dva dijela gdje prvi dio obrađuje sadržaje opće i fizikalne kemije, a drugi dio anorganske i organske kemije.

Primjer je drugi pokus u knjizi: Sublimacija joda. Prvo se navodi Materijal što su zapravo kemikalije, a zatim Pribor i Pokus te se ostavlja mjesta za Opažanja. Slijede pitanja: što je razlog zašto se prostor iznad uzorka joda obojio ljubičasto, jesu li kristali jednaki te vraćaju li se svojstva joda nakon kristalizacije? Potom slijedi tumačenje koje se izvodi na temelju postavljenih pitanja.⁹

Svakako je potrebno spomenuti profesora Janka Heraka 60-ih godina 20. stoljeća s mnogobrojnim udžbenicima kemije koji su značajno doprinijeli razvoju kemijske misli u osnovnoj i srednjoj školi.¹⁰ U današnje vrijeme ponovno se želi u nastavnu praksu vratiti obrazovne strategije (učenje otkrivanjem i poučavanje) koje su poznate od početaka učenja kemije u Hrvatskoj i na njenim povijesnim prostorima, a izvor im je u davnim radovima Jana Komenskog gdje se priroda proučava kroz prirodu. U novije vrijeme očituje se rad profesora emeritusa Milana Sikirice koji je značajnije unaprijedio metodiku nastave kemije i predložio na temelju ranije opisane udžbeničke literature, vlastitog iskustva i brojne edukacijske periodike veliki broj prilagođenih pokusa za rad u nastavi kemije.¹¹ Kako bi se ovaj oblik nastave mogao primjeniti, nastavnik mora imati široko stručno i metodičko znanje o temi.



Slika M6. Prijedlog izgleda osobne kutije za rad u semimikrotehnici⁹

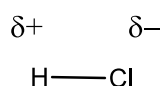
9.2. Međumolekulske interakcije

9.2.1. Kemijski pogled

Kemija kao znanost stvara sama svoj objekt proučavanja povezujući atome u molekule te tako stvarajući molekulsku kemiju. Takva vrsta kemije se bavi kovalentnom vezom. Međutim, postoji i kemija van molekule koja se temelji na stvaranju međumolekulskih interakcija i naziva se supramolekulska kemija za koju je dobiveno i nekoliko Nobelovih nagrada.¹²

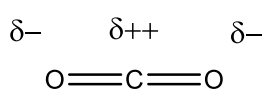
Molekulska kemija se bavi unutarmolekulskim interakcijama ili intramolekulskim interakcijama, dok se supramolekulska kemija bavi međumolekulskim interakcijama ili intermolekulskim interakcijama.

Takve interakcije su većinom elektrostatske prirode. Kako bi došlo do elektrostatske interakcije, nužno je postojanje dva različita dipola koja se mogu dobiti na različite načine. Permanentni ili stalni dipoli nastaju uslijed toga što centar naboja nije u centru mase. Stoga je molekula klorovodika stalni dipol jer atom klora, zbog svoje elektronegativnosti, privlači elektrone kovalentne kemijske veze između atoma klora i vodika prema sebi.¹³ Posljedica toga je da je atom klora u kemijskoj vezi blago negativan jer su elektroni kemijske veze njemu bliže, a atom vodika blago pozitivan jer je ogoljen od elektrona (Slika M7.). Oznaka za blagi ili parcijalni naboj je δ^- .¹⁴



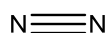
Slika M7. Shematski prikaz molekule klorovodika kao permanentnog dipola

U slučaju da je centar naboja u centru mase, govorimo o nepolarnoj molekuli. Ako atomi imaju različitu elektronegativnost, može doći do razdvajanja naboja, ali takva molekula ne mora biti polarna. Zbog toga svaka dipolna molekula ne mora biti polarna, ali svaka polarna molekula mora biti dipolna.



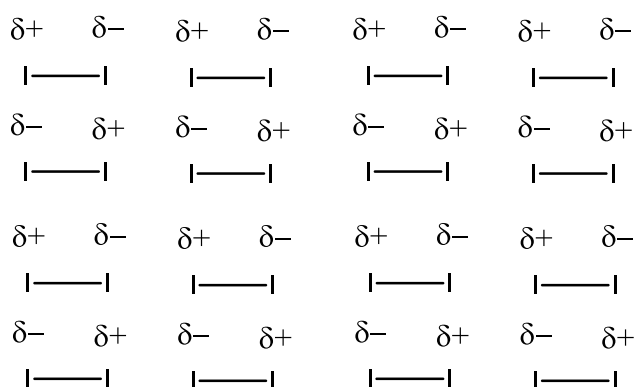
Slika M8. Shematski prikaz molekule ugljikova dioksida kao monopola uz razdiobu parcijalnih naboja

Ako u kemijskoj vezi ne postoji razlika u elektronegativnosti, tada govorimo o nepolarnim monopolnim molekulama kao što je molekula joda ili dušika (Slika M9).¹⁵



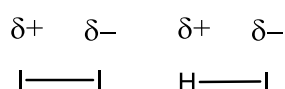
Slika M9. Strukturna formula molekule dušika

Budući da se elektroni gibaju vrlo brzo i nije moguće sa sigurnošću predvidjeti gdje se nalaze u kojem trenutku, ponekad se dogodi da nepolarna monopolna molekula postane dipolna. Međutim, takvo stanje traje vrlo kratko. Ono postaje značajnije dulje ako je veći broj takvih molekula te one brzo mijenjaju parcijalni naboj kao što je slučaj u molekulskom kristalu joda (Slika M10.).



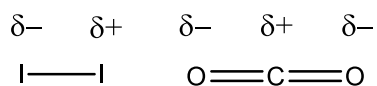
Slika M10. Inducirani dipoli molekule joda

Takav inducirani dipol nije stalan. Međutim ako se monopolna nepolarna molekula nađe u prisutnosti dipolne polarne molekule, tada ona postaje inducirani dipol koji se ponovno vraća u monopolno stanje u slučaju da se ukloni dipolna polarne molekula (Slika M11.).



Slika M11. Shematski prikaz nastajanja inducirani dipola u prisustvu permanentnog dipola

Zanimljivo je da inducirani dipol ne mora nužno nastajati uz polarne molekule (Slika M12.).¹⁶



Slika M12. Shematski prikaz nastajanja induciranog dipola u prisustvu nepolarne molekule s razdvojenim nabojem

Međumolekulske interakcije, kao što je rečeno, vladaju se pomoću elektrostaskih načela i na temelju jačine možemo ih podijeliti na nekoliko razina kao što su interakcije dvaju iona što se naziva ionska veza, dipol–dipol interakcije među kojima se ističu vodikove veze, te interakcije induciranih dipola. Interakcije se razlikuju na temelju energija, a time i na udaljenosti čestica koje su u interakciji.

Čestice se povezuju u veće konglomerate pomoću tih interakcija te stvaraju međumolekulske sintone, odnosno funkcionalne skupine dvaju ili više molekula koje sudjeluju u stvaranju međumolekulske interakcije.¹⁷ Više o samim interakcijama i teorijskom uvodu može se naći u prvom dijelu ovog diplomskog rada.

Međumolekulske interakcije se mogu predočiti intuitivno na temelju njihovih posljedica. Taj pristup najčešće koristi razlike u vrijednosti tališta i vrelišta između binarnih spojeva vodika (voda, sumporovodik i selenovodik), a direktna su posljedica vodikovih veza među molekulama.¹⁸ Na sličan način pristupa se i studentima kemije na prvoj godini studije kemije gdje se može preko strukturne građe doći do zaključka o makroskopskim svojstvima tvari pomoću znanja o međumolekulskim interakcijama.¹⁹

Mnogo je metodičkih primjera za objašnjavanje međumolekulskih interakcija i korištenje istih kao temelj za fizikalne postupke kao što je kromatografija,²⁰ izoljavanje,²¹ napetost površine²² i razne kemijske postupke.^{23,24} Opisani su slučajevi kada se na temelju međumolekulskih interakcija detektiraju i uspoređuju razne tvari.²⁵⁻²⁷

9.2.2. Metodički pogled na međumolekulske interakcije u nastavi kemije u Republici Hrvatskoj

Međumolekulske interakcije su kao koncept izrazito zastupljene u kemijskim sadržajima i značajno se koriste u srednjoškolskoj kemiji iako ne izrijeckom.²⁸ Međumolekulske interakcije se obrađuju u jednom ili dva nastavna sata u prvom razredu četverogodišnjih škola s četverogodišnjim programom kemije u nastavnoj cjelini *Kemijske veze*, odnosno nastavnoj temi *Međumolekulske interakcije*. Tada se obrađuju pojmovi kao dipolna molekula, odnosno dipol, inducirani dipol, električni dipolni moment, polarnost te međumolekulske interakcije. Obraduju se tako da se kreće od najjače interakcije što je interakcija dvaju iona koja je značajna elektrostatska interakcija. Slijede dipolne interakcije te interakcije induciranih dipola. U udžbenicima se često susreću nazivi za takve interakcije kao što su Londonove sile ili interakcije, van der Waalove sile ili interakcije te vodikove veze. Međutim, često se nailazi na problem da učenici ne povezuju dobro ove nazive s interakcijama koje mogu naći u prirodi ili dok rješavaju zadatke. U udžbenicima nije objašnjena razlika zašto se vodikova veza naziva vezom, iako je međumolekulske interakcija. Nailazi se u udžbenicima i pripremanja poveznica između stvaranja interakcija te bolje topljivosti pojedinih tvari u različitim otapalima, ali se na toj poveznici ne inzistira.

Nakon obrađivanja ove nastavne teme u prvom razredu, međumolekulske interakcije se dijelom spominju u nastavnoj cjelini *Kristali* gdje se obrađuju molekulski i ionski kristali čija se struktura objašnjava međumolekulskim/međučestičnim interakcijama. Kasnije se međumolekulske interakcije više ne spominju, osim ponekad vodikova veza, osobito u organskoj kemiji. Često se vodikova veza spominje kod objašnjavanja vrelišta pojedinih tvari, osobito vode i kod stvaranja dimera octene kiseline.

Međumolekulske interakcije se vrlo slabo mogu naći u Ishodima učenja (Tablica DM1. u Dodatku) u Katalogu za državnu maturu 2016./2017.²⁹ Pri tome od pokusa koji su dani u Katalogu, za objašnjavanje međumolekulskih interakcija mogu se koristiti:

- Pokus 1. Razdvajanje sastojaka iz smjese,
- Pokus 2. Ekstrakcija klorofila iz listova špinata i kromatografija ekstrakta,
- Pokus 3. Topljivost soli u vodi,
- Pokus 8. Svojstva ugljikova(IV) oksida.

9.3. Reakcije natrija i vode

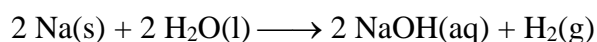
9.3.1. Kemijski pogled

Natrij je alkalijski element, odnosno element prve skupine elemenata čija niska energija ionizacije daje jednovalentne katione male polarizabilnosti.

Povijesno gledano, natrij se spominje tako da je dobiven elektrolizom natrijeva hidroksida zajedno s kalijem. Elektrolizu je proveo Davy.³⁰

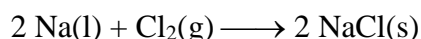
Kemija natrija je većinom ionska, ali se pojavljuju i kovalentni spojevi kao što je dimerna molekula natrija. Natrij reagira s kisikom gorenjem dajući perokside koji dalje reagiraju dajući okside. Zanimljivo je da se natrij oksidira u tekućem amonijaku dajući plavu otopinu koja je tako obojana zbog solvatiziranih elektrona. Ako se doda metal *p*-bloka elemenata u tim uvjetima, dobivaju se Zintllove faze, spojevi alkalijskih metala s metalima *p*-bloka.³¹

Hidroksidi alkalijskih metala su bijele kristalne krutine topljive u vodi i alkoholima te daju dimere u plinovitom stanju.³² Natrijev hidroksid se najčešće dobiva reakcijom elementarnog natrija i vode.



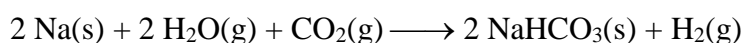
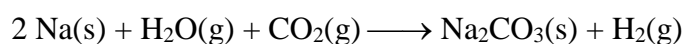
Ta reakcija je značajno egzotermna i zbog velike topline se vodik nekada može zapaliti. Isto tako, primjećeno je u čestim slučajevima kada se koriste čaše s kutevima da iste pucaju jer se tijekom burne reakcije natrij zaustavi u jednom od kuteva i proizvodnjom velike količine energije, čaša se raspukne.³³

Soli dobivene reakcijom anorganskih kiselina i natrijeva hidroksida su najčešće bezbojne ionske krutine. Zanimljivo je da nekada krutine mogu biti obojane kao što je natrijev klorid koji to dužuje prisustvu šupljina u strukturi i slobodnih elektrona. Često su hidratizirane, osobito ako su anioni mali kao što je slučaj kod halida.³⁴ Natrijev klorid se može dobiti na više načina. Najbolji način je reakcijom rastaljenog elementarnog natrija i molekula klora. Natrij se rastali u rupičastoj epruveti od teško taljivog stakla i stavi u bocu napunjenu klorom.³⁵

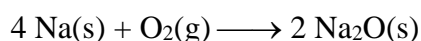


Drugi način dobivanja, kako industrijski, tako i školski, je reakcijom natrijeva hidroksida i klorovodične kiseline te uparavanjem otopine.

Natrij se zbog svoje reaktivnosti najčešće čuva u petroleju. Naime, natrij reagira s kisikom, vodom i ugljikovim dioksidom iz zraka stvarajući pasivizirani sloj na natriju. Time natrij naočigled gubi svoju metalno sjajnu boju te poprima mješavinu zelene, smeđe i sive boje zbog različitih spojeva koji su prisutni. Natrij može reagirati s vodom iz zraka dajući natrijev hidroksid ili s vodom i ugljikovim dioksidom dajući natrijev hidrogenkarbonat i natrijev karbonat.³⁶

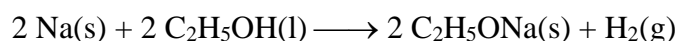


Isto tako, može reagirati s kisikom i bez gorenja dajući natrijev peroksid koji je dalje vrlo reaktivan.



Natrij je prilikom rezanja dosta mekan i ima svjetlo metalno sivu boju. Često se u petroleju može uhvatiti pasivizirani sloj zbog toga što se posuda u kojoj se čuva natrij često otvara te petrolej može otopiti malu količinu vode i ugljikova dioksida.

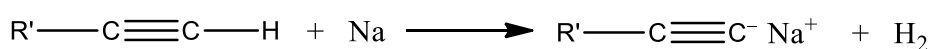
Elementarni natrij može reagirati s alkoholima dajući alkoksidge koji su često ekološki vrlo prihvatljivi. Stoga se otpadni natrij, kada se želi zbrinuti, *otapa* u etanolu jer se dobiveni produkt natrijev etoksid može izliti u odvod.³⁷



Kompleksni spojevi natrija su najčešće β -diketonatni, nitrofenolni i naftolni.³⁸ Isto tako, često se pronalaze kompleksi s fluoriranim ligandima kao što je heksafluoroacetoacetat.³⁹ Veza je većinom elektrostatke prirode jer su diketonati najčešće netopljivi u

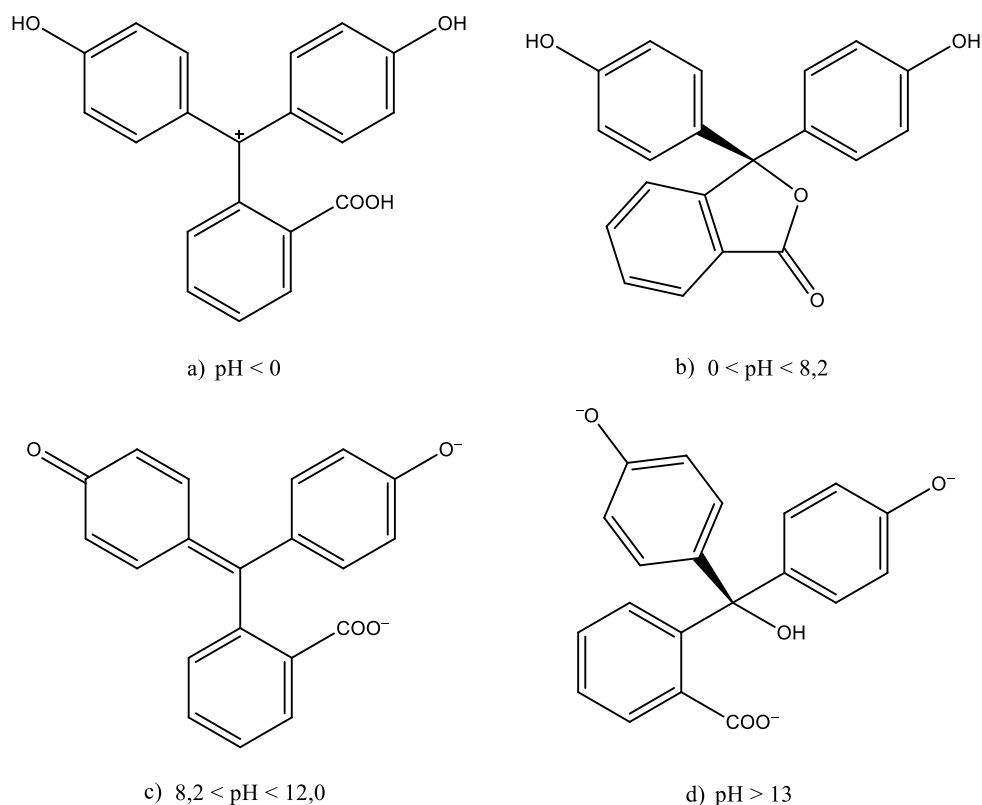
organskim otapalima. Međutim, prisustvo kompleksirajućih liganda kao tekućina omogućuje daljnju kompleksaciju.⁴⁰

Vrlo je bitna organometalna kemija natrija čiji su spojevi gotovo uvijek ionski. Osjetljivi su na vlagu i reagiraju burno pa čak i eksplozivno. Alkili natrija (Slika M13.) mogu se koristiti za metilacije te kompleksacije i polimerizacije.⁴¹ Značajniji su još spojevi koji sadrže nezasićene ugljikovodike kao acetilene, a dobivaju se reakcijom u tekućem amonijaku. Poznati su isto i kompleksi s ketonima i trifenilderivatima koji daju obojane otopine tako zvanih radikalskih aniona.⁴²



Slika M13. Shema reakcije primarnog alkina i natrija

Za takve komplekse potrebno je da negativni naboj bude delokaliziran preko aromatskog prstena kao što je natrijev naftalat koji se često koristi kao reducirajuće sredstvo.⁴³

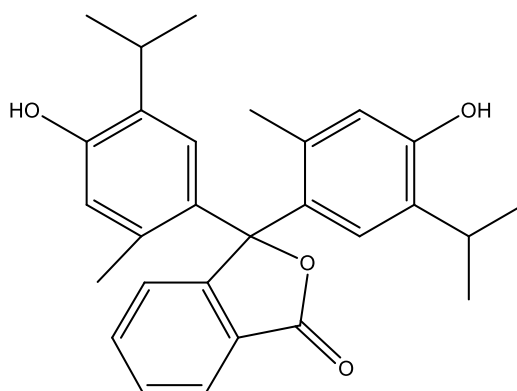


Slika M14. Strukturne formule molekule fenolftaleina pri različitim pH–vrijednostima. U a) je takva otopina narančasta, a u c) ljubičasta, dok u b) i d) bezbojna.⁴⁴

Natrij s vodom daje lužinu. Različiti su načini dokazivanja lužnatosti otopine. Fenolftalein koji se često koristi za školsko dokazivanje hidroksidnih iona u otopini je trofenilni derivat koji pokazuje ljubičastu boju u lužnatoj otopini. Inače, fenolftalein je indikator i za jake kiseline pri čemu je $\text{pH} < 0$ te tada pokazuje narančastu boju. Bez boje su u područjima pH -vrijednosti od 0 do 8,2 i iznad 13,0 (Slika M14.).

Fenolftalein se otapa vrlo dobro u etanolu te se takav koristi kao indikator. Prilikom dodavanja otopine fenolftaleina, često se u otopini vide bijeli tragovi što je trag od fenolftaleina koji se djelomično istaložio prilikom miješanja etanolne otopine s vodom.

Timolftalein je bijeli prah koji se dobro otapa u etanolu i kao takav se koristi kao indikator za lužnate otopine (Slika M15.).



Slika M15. Strukturna formula molekule timolftaleina

Naime, pri pH -vrijednosti iznad 10,5 oboji otopinu tamnoplavo, a ispod 9,3 oboji otopinu bijelo. Često se koristi kao laksativ u farmaciji, ali i kao tinta koja nestaje s vremenom ranije u povijesti, a danas u filmovima.⁴⁴

Univerzalni indikatori su smjesa nekoliko indikatora koji mijenjaju boju ovisno o pojedinom pH području. Najčešće se prave po Yamadinoj formuli koja je patentirana 1933. godine.⁴⁵⁻⁴⁷ Smjesa se sastoji od vode, propan-1-ola, natrijevog fenolftaleinata, natrijevog hidroksida, metil crvenog, natrijevog bromtimolat plavog i natrijevog timalat plavog. Ovisno o pH -vrijednosti pokazuje različite boje koje ovise o smjesi indikatora koja se koristi (Tablica M1.).

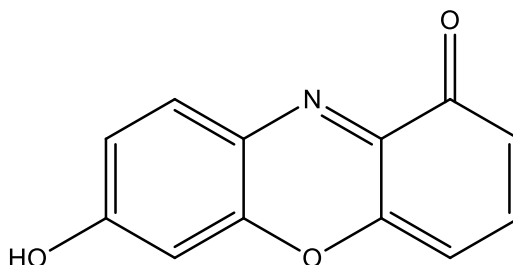
Univerzalni indikator može biti kao papir koji mijenja boju ovisno o okruženju kada se kap otopine čija se pH -vrijednost ispituje, stavi na komad papira. Isto tako, može se koristiti otopina što je dobro za bezbojne otopine.

Još jedan od važnijih indikatora je lakmus papir koji se koristi od davnina. Dobiva se iz različitih lišaja i pri neutralnoj pH-vrijednosti je ljubičast. Ispod pH-vrijednosti od 4,5, lakmus papir pokazuje crvenu boju, a iznad 8,3 plavu boju.

Tablica M1. Boje univerzalnog indikatora u pojedinim pH-područjima

pH-vrijednost	Boja univerzalnog indikatora
< 3	crvena
3–6	narančasta ili žuta
7	zelena
8–11	plava
> 11	ljubičasta ili indigo

Lakmus papir je zanimljiv jer se mokri lakmus papir može koristiti kao indikator kiselosti ili lužnatosti zraka, a između ostalog, za dokazivanje plinovitog amonijaka u raznim reakcijama. Molekula kromofora u lakmus papiru je ta koja mijenja boju (Slika M16.).



Slika M16. Strukturna formula molekule kromofora u lakmus papiru

9.3.2. Metodički pogled na reakciju natrija i vode u nastavi kemije u Republici Hrvatskoj

Reakcija natrija i vode se u udžbenicima pojavljuje tek u trećem razredu gimnazije prilikom obrađivanja nastavne cjeline *Elementi s-bloka*, odnosno nastavne teme *Natrij*.²⁸ Natrij se prilikom obrađivanja nastavne cjeline zasebno obrađuje i pripada mu jedan nastavni sat. U novijim udžbenicima kemije za gimnazije i četverogodišnje strukovne škole s četverogodišnjom kemijom, poglavlje o natriju je značajnije reducirano.²⁸ Gradivo je suženo u smislu da se značajnije smanjio broj kemijskih reakcija koje se obrađuju te broj kemijskih

spojeva što u konačnici ne dovodi nužno do lakšeg usvajanja koncepta kako su vjerojatno autori željeli. Manje je više, ali za usvajanje i generaliziranje svojstava kemijskih elementa jedne skupine izabranog predstavnika treba obraditi temeljitije.

Reakcija natrija i vode u kojoj se dobiva natrijev hidroksid se koristi često kao demonstracijski pokus gdje nastavnik priprema natrij te dodaje fenolftalein u konačnu otopinu kako bi se dokazalo prisustvo hidroksidnih iona. Dalje od te reakcije se ne ide. Na općoj razini se obrađuje reakcija natrija i natrijeva hidroksida s ugljikovim dioksidom i kisikom iz zraka, a često se ni ne spominje.

Što se tiče čuvanja natrija, pri obradi alkalijskih elemenata spominje se u udžbenicima način čuvanja natrija i ostalih elemenata skupine te učenici mogu povezati reaktivnost pojedinih elemenata s načinom čuvanja. Međutim, u mnogim udžbenicima se ne komentira zašto se natrij čuva u petroleju i zašto dolazi do pasivizacije površine natrija.

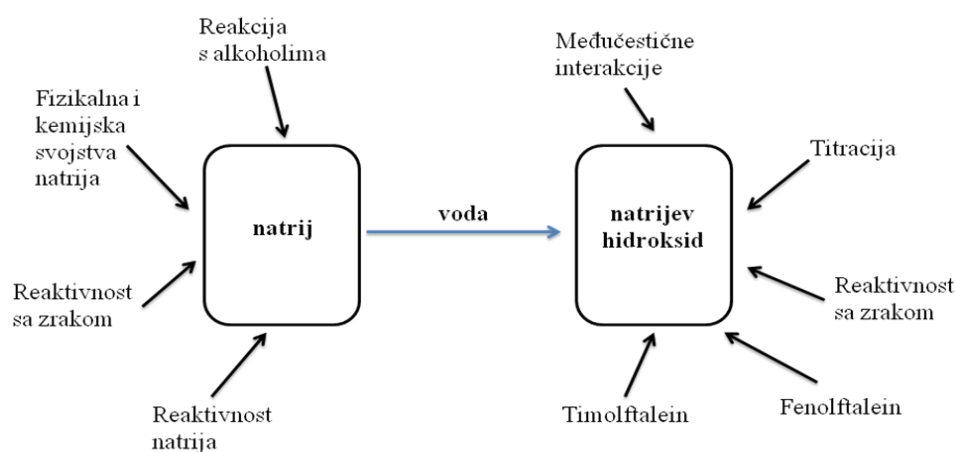
Natrij se tijekom kemijskog obrazovanja spominje i u prvom razredu srednje škole kod obrađivanja ionske veze gdje se najčešće koristi natrijev klorid kao jednostavan primjer te ponovno u četvrtom razredu gdje se na vrlo šturi način obrađuju reakcije metala i alkohola pri dobivanju alkoksida. Kod natrijeva klorida predlaže se demonstracijski pokus koji je s obzirom na potrebne kemikalije i uvjete provedbe unaprijed osuđen na neizvođenje u nastavi. Potrebno je naime razviti plinoviti klor i uvesti ga u veliku bocu te istaliti natrij u rupičastoj epruveti. Međutim, ne očekuje se uvijek pozitivan ishod pokusa, a i mjere opreza su značajne. Što se tiče natrijevih alkoksida, oni se spominju u četvrtom razredu srednje škole kada se obrađuju alkoholi u nastavnoj cjelini *Ugljikovi spojevi s kisikom*, odnosno nastavnoj temi *Alkoholi*. Nigdje u trenutno odobrenoj užbeničkoj literaturi nije predložen demonstracijski pokus i učenici ne povezuju reaktivnost natrija prema alkoholima s reaktivnosti natrija prema vodi.

Natrij i njegova svojstva se ne nabrajaju nigdje eksplicitno u Ishodima učenja Kataloga za državnu maturu akademske godine 2016./2017., međutim, implicitno se mogu naći mnogobrojni Ishodi učenja koji se mogu povezati s natrijem i njegovom reakcijom s vodom (Tablica DM2. u Dodatku):²⁹ Međutim, u navedenom Katalogu nema predloženih pokusa koji se povezuju s natrijem.

§ 10. PRIJEDLOZI I RASPRAVA

10.1. Natrij

U ovom dijelu diplomskog rada predložen je kemijski komplet koji se sastoji od nekoliko vrlo jednostavnih kemikalija i laboratorijskog pribora. Vidljivo je da se koristi vrlo malo kemikalija i značajno malo pribora kojeg ima gotovo svaka škola, bilo osnovna, bilo srednja (Tablica DM3. u Dodatku). Materijalni odabir u ovom kemijskom kompletu temeljen je sadržajno na reakciji natrija i vode u kojoj uz vodik nastaje i otopina natrijeva hidroksida. Na temelju svojstava otopine natrijeva hidroksida i reakcije dobivanja natrijeva hidroksida predloženo je nekoliko pokusa u sljedećim poglavljima koji služe za produbljivanje znanja o samoj reakciji i natriju kao kemijskom elementu, kroz razna programska poglavlja tijekom srednjoškolskog obrazovanja. Istaknuto je nekoliko obrazovnih ciljeva prilikom provedbe i metodičko–didaktičke obrade pokusa vezanih uz natrij i reakcije natrija koje će se potanko objasniti u svakome od pokusa.



Slika M17. Shematski prikaz prvog kemijskog kompleta – Natrij

Nekoliko je općenitih naputaka, kao što je preporuka da nastavnik prije sata priredi komadiće natrija u petroleju koje će podijeliti učenicima te da ih uvijek treba upozoravati na mjere opreza rukovanja s natrijem.

Natrij i natrijeva lužina mogu se koristiti za veliki broj pokusa u srednjoškolskoj kemiji. Mogu se promatrati fizikalna i kemijska svojstva natrija kao i njegova reaktivnost prema zraku i općenito. Isto tako, natrijeva lužina koja se dobije, može se koristiti za pokuse titracije gdje se određuje nepoznata koncentracija natrijeve lužine, ali i istraživanje kemijskih i fizikalnih svojstava dobivene lužine (Slika M17.).

10.1.1. Reakcija natrija i vode – oksidacija natrija

Ovaj pokus može biti uklopljen u sadržaj prvog razreda gimnazije u nastavnu cjelinu *Kemijske veze* pri obrađivanju nastavne teme *Ionska veza*. Naime, ranije na satu već je obrađen pojam ionske veze, nastajanje ionske veze te pojmovi oksidacije i redukcije. Ovaj pokus dolazi pred kraj te nastavne jedinice.

Temelj pokusa je reakcija natrija i vode u kojoj nastaje otopina natrijeva hidroksida koja se dokazuje fenolftaleinom. Na temelju toga se zaključuje da je natrij oksidirao i dao natrijeve katione. Na kraju pokusa se postavlja pitanje koja vrsta kemijske veze bi nastala u slučaju da sva voda upari. Budući da je učenicima ovo prvi susret s natrijem u gimnaziji, ako pratimo predloženi program, potrebno je učenike upoznati s natrijem i s time da se čuva u petroleju. Nastavnik mora upozoriti učenike na opasnosti rada s natrijem.

Priprema za pokus u nastavnom satu

Razred: 1. razred gimnazijskog programa

Nastavna cjelina: Kemijske veze

Nastavna tema: Ionska veza

Cilj:

- prirediti otopinu natrijeva hidroksida u vodi reakcijom natrija i vode.

Obrazovni ishodi:

- povezati rezultate pokusa s vrstom kemijske veze,
- prikazati proces oksidacije Lewisovom simbolikom,
- opisati promjenu jednadžbom kemijske reakcije

Prethodna znanja:

- rukovanje osnovnim laboratorijskim priborom i primjena mjera opreza,
- poznavanje Lewisove simbolike i njeno korištenje,
- poznavanje boje otopine fenolftaleina u lužini,
- poznavanje pojma ionska veza,
- određivanje vrste kemijske veze na temelju kemijske formule.

Etapa sata	Aktivnosti nastavnika	Aktivnosti učenika	Pomagala i način rada
Središnji dio (15 minuta)	<p>Pripremljene uzorke natrija podijeli svakoj skupini uz potrebna upozorenja i uputu o provođenju mjera opreza.</p> <p>Komentira s učenicima rezultate pokusa propitujući pojedine pojmove koji se koriste u radnom listiću. Najbolje pitanja vezati uz oksidaciju i učenicima poznate promjene u kojima nastaju ioni.</p>	<p>Uzimaju tacne s priborom i kemikalijama, čitanju upute i rade Korak 1.</p> <p>Rade Korak 2. i Korak 3.</p> <p>Odgovaraju na Pitanja 1., 2., 3. i 4.</p> <p>Odgovaraju na pitanja i sudjeluju u diskusiji.</p>	<p>Frontalni rad</p> <p>Rad u skupini</p> <p>Individualni rad</p> <p>Razgovor</p>
Završni dio (10 minuta)	<p>Upućuje učenike na rješavanje Pitanja 5.</p> <p>Ispituje učenike o svojstvima ionske veze i na koji način mogu empirijski zaključiti koji kemijski spoj je ionski. Daje nekoliko primjera. Treba obratiti pozornost na topljivost ionskih spojeva.</p>	<p>Rješavaju Pitanje 5.</p> <p>Odgovaraju na pitanja i sudjeluju u diskusiji.</p>	<p>Frontalni rad</p> <p>Razgovor</p> <p>Individualni rad</p>

REAKCIJA NATRIJA I VODE– radni listić

Kemikalije: elementarni natrij, voda, otopina fenoltaleina

Pribor: čaša od 100 mL bez oštih rubova, pinceta, komadić papira

Mjere opreza: Elementarni natrij je opasan i štetan po zdravlje, potrebno je odnositi se vrlo oprezno. Učenik koji rukuje natrijem mora nositi rukavice. Svi učenici moraju nositi zaštitne naočale.

Korak 1. Čašu od 100 mL koja nema oštih rubova napunite vodom (približno 25 mL) i dodajte nekoliko kapi otopine fenolftaleina.

Korak 2. Nastavnik priredi uzorak natrija za svaku skupinu i ostavi na papiru. Kada dobijete uzorak natrija, promotrite ga vrlo brzo i zabilježite opažanja.

Natrij je krutina metalno sive boje.

Komadić natrija pincetom ubacite u čašu i zabilježite promjene.

Reakcija je burna i reakcijska smjesa se zapjeni. Oko uzorka natrija se pojavljuje ljubičasto obojenje koje se širi po cijeloj otopini. Nakon nekog vremena cijela otopina je ljubičasto obojena. Komadić natrija prilikom reakcije se *kreće* po vodi i u jednom času se zapali.

Korak 3. Dodirnite vanjsku stijenku čaše. Zabilježite opažanja.

Vanjska stjenka je topla.

Pitanje 1. Je li došlo do kemijske reakcije i na koji način ste to zaključili?

Došlo je do kemijske reakcije što se može zaključiti po promjeni boje otopine u ljubičastu i povećanju temperature otopine.

Pitanje 2. Postojanje koje kemijske vrste ste dokazali u otopini promjenom boje otopine fenolftaleina? Napišite naziv plinovitog produkta u reakciji i obrazložite odgovor.

hidroksidnih iona; vodik, nastali plinoviti produkt gori (zapali se uz prasak)

Pitanje 3. Što se uslijed kemijske reakcije dogodilo s atomima natrija? Opišite promjenu Lewisovim prikazom.

Atomi natrija su oksidirali.



Pitanje 4. Otopina koje tvari je nastala reakcijom natrija i vode? Napišite jednadžbu kemijske reakcije.

Nastala je otopina natrijevog hidroksida. $2 \text{Na(s)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow 2 \text{NaOH(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$

Pitanje 5. Napišite kemijske formule značajnih vrsta u nastaloj otopini.

Što bi se dogodilo kada bi se sva voda uparila? Koja vrsta kemijske veze nastaje između vrsta koje grade produkt?

Na^+ , OH^- , H_2O ; nastao bi talog; ionska veza između natrijevih kationa i hidroksidnih aniona

10.1.2. Reakcija natrija i vode

Ovaj pokus može biti uklopljen u sadržaj drugog razreda gimnazijskog programa u nastavnu cjelinu *Termokemija*, vrsta sata ponavljanje i sistematizacija gradiva. Cilj je rješavati postavljeni problem na temelju pokusa. Učenici na temelju eksperimentalnog mjerenja promjene temperature trebaju doći do mase uzorka natrija koju su dodali. Ovdje se težište treba prebaciti s jednadžbe kemijske reakcije na termodinamička svojstva kemijske reakcije kao što je toplina i entalpija. Predloženi postupak je vježba u metodi i zbog mjera opreza ne rabi se zatvoreni/izolirani sustav. Nakon zaključivanja u koju skupinu kemijskih reakcija po promjeni energije pripada ova reakcija, s učenicima je moguće potaknuti raspravu na koji način bi izračunali približnu masu uzorka natrija koji je dodan u čašu.

Priprema za pokus u nastavnom satu

Razred: 2. razred gimnazijskog programa

Nastavna cjelina: Termokemija

Nastavna tema: Ponavljanje

Cilj:

- ponoviti osnovne termokemijske pojmove,
- primjeniti termokemijske pojmove na stvarne kemijske promjene i rješavanje problema.

Obrazovni ishodi:

- koristiti termokemijske pojmove računa pojedine veličine,
- na temelju opažanja zaključiti o postojanju različitih spojeva,
- rješavati postavljeni problem na temelju eksperimentalnih podataka.

Prethodna znanja:

- rukovanje osnovnim laboratorijskim priborom i poštivanje mjera opreza,
- poznavanje termometra i njegovo korištenje,
- poznavanje pojma entalpija i reakcijska entalpija te računanje istih,
- korištenje pojma toplina i njeno računanje,
- razlikovanje endotermnih i egzotermnih reakcija,
- izvođenje zaključaka na temelju veće količine podataka,
- korištenje veličinskog računa za računanje topline preko toplinskih kapaciteta,
- poznavanje pojma specifičnog toplinskog kapaciteta.

Etapa sata	Aktivnosti nastavnika	Aktivnosti učenika	Pomagala i način rada
Uvodni dio (5 minuta)	Objašnjava učenicima cilj sata i mjere opreza prilikom rada. Priprema uzorke natrija i dijeli učenicima.	Uzimaju tacne s priborom i kemikalijama.	Frontalni rad Rad u skupini
Srednji dio (30 minuta)	Obilazi skupine i pomaže kada je od njega zatraženo. Ne prekida svoj rad ni kada je potrebno komentiranje rezultata od drugih skupina, nego ih potiče da međusobno odlaze do drugih skupina i razgovaraju.	Izvode pokus i rješavaju radni listić	Rad u skupini Individualni rad
Završni dio (10 minuta)	Komentira i razgovara s učenicima o onome što im je bilo najteže tijekom pokusa i razjašnjava još detaljnije problematične pojmove. Potrebno je obratiti pozornost na razlikovanje egzotermne i endotermne reakcije te odnos energija reaktanata i produkata i na razliku topline, reakcijske entalpije i relativne reakcijske entalpije.	Odgovaraju na pitanja i sudjeluju u diskusiji.	Individualni rad Frontalni rad

REAKCIJA NATRIJA I VODE – radni listić

Kemikalije: elementarni natrij, voda, otopina fenoltaleina

Pribor: čaša od 100 mL bez oštih rubova, pinceta, komadić papira, termometar

Mjere opreza: Elementarni natrij je opasan i štetan po zdravlje, potrebno je odnositi se vrlo oprezno. Učenik koji rukuje natrijem mora nositi rukavice. Svi učenici moraju nositi zaštitne naočale.

Korak 1. Čašu od 100 mL koja nema oštih rubova napunite vodom (25 mL) i dodajte nekoliko kapi otopine fenoltaleina. Očitajte temperaturu vode i zapišite ju. Termometar ostavite u čaši.

$$t(\text{voda}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$t(\text{voda}) = 22 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Korak 2. Nastavnik priredi uzorak natrija za svaku skupinu i ostavi na papiru. Zabilježite opažanja i vizualno usporedite elementarni natrij u nastavnikovoj posudi s uzorkom natrija koji ste dobili na papiru.

Elementarni natrij koji je dobiven na papiru je metalno sive boje i krutina je. Natrij koji se čuva u petroleju na površini ima raznih boja, od smeđe i zeleno do sivkaste.

Komadić natrija pincetom ubacite u čašu i zabilježite promjene.

Reakcija je burna i reakcijska smjesa se zapjeni. Oko uzorka natrija se pojavljuje ljubičasto obojenje koje se širi po cijeloj otopini. Nakon nekog vremena cijela otopina je ljubičasto obojena. Komadić natrija prilikom reakcije se *kreće* po vodi i u jednom času se zapali.

Korak 3. Po završetku reakcije ponovno izmjerite temperaturu.

$$t(\text{otopina}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$t(\text{otopina}) = 29 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Pitanje 1. Otopina koje tvari je nastala reakcijom natrija i vode? Napišite jednadžbu kemijske reakcije.

Nastala je otopina natrijevog hidroksida. $2 \text{Na(s)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow 2 \text{NaOH(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$

Pitanje 2. Kojoj vrsti kemijskih reakcija po promjeni energije pripada ova reakcija?

Reakcija je egzotermna.

Pitanje 3. Koliko iznosi toplina kemijske reakcije, ako je gustoća vode $1,0 \text{ g cm}^{-3}$, a toplinski kapacitet vode iznosi $4180 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

$$Q = -m c \Delta T$$

$$Q = -731,5 \text{ J}$$

Pitanje 4. Usporedite određenu toplinu kemijske reakcije s rezultatima ostalih grupa? Prodiskutirajte u grupi zbog čega se razlikuju i zapišite zaključke?

Toplina se u svakoj grupi razlikuje. Do razlika može doći zbog različitog očitavanja na termometru, zbog različitog volumena vode, a u najvećoj mjeri zbog različite mase natrija. Isto tako, jedan od razloga je i neizoliranost sustava te način izvedbe.

Pitanje 5. Koliko iznosi reakcijska entalpija kemijske reakcije natrija i vode na temelju podataka danih u udžbeniku?

$$\Delta_r H^\circ = -367,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Pitanje 6. Koliko iznosi entalpija reakcije natrija i vode? Izračunajte množinu i masu izreagirane natrija u pokusu na temelju dostupnih podataka iz ranijih pitanja i odgovora?

$$\Delta H = Q = -731,5 \text{ J}$$

$$n = (v \times \Delta H) / \Delta_r H^\circ = 3,98 \text{ mmol}$$

$$m = 91,5 \text{ mg}$$

10.1.3. Indikatori

Ovaj pokus može biti uklopljen u sadržaj drugog razreda gimnazijskog programa nastavne cjeline *Kiseline, baze i soli*, odnosno nastavne teme *Indikatori*. Cilj je na temelju pH-vrijednosti koju pokazuje univerzalni indikator papir zaključiti o kiselosti/lužnatosti otopine. Ovdje nije moguće zaključiti da su plavi lakmus papir i metiloranž indikatori za kiseline, ali se to pita na iskustvenoj razini. Može se od učenika tražiti da predlože sličan pokus koji bi utvrdio koji su indikatori za kiseline. Ako su pokusi jednostavni, moguće ih je i učiniti.

Zanimljivo je da učenici moraju znati samo rukovati osnovnim laboratorijskim priborom i razlikovati kisele i lužnate otopine na temelju pH-vrijednosti.

Priprema za pokus u nastavnom satu

Razred: 2. razred gimnazijskog programa

Nastavna cjelina: Kiseline, baze i soli

Nastavna tema: Indikatori

Vrijeme: 30 minuta

Cilj:

- usvojiti pojam indikatora i nazive različitih indikatora,
- upoznati indikatore za pojedina pH-područja,
- na temelju pokusa deduktivno razlikovati pojedine indikatore.

Obrazovni ishodi:

- koristiti imena različitih indikatora i iste koristi u svrhu dokazivanja kiselosti ili lužnatosti otopine,
- razlikovati različite boje indikatora u kiselom ili lužnatom mediju,
- koristiti pH skalu za objašnjavanje kiselosti otopine.

Prethodna znanja:

- rukovanje osnovnim laboratorijskim priborom i poštovanje mjera opreza,
- razlikovanje kiselih i lužnatih otopina na temelju pH-vrijednosti,
- poznavanje kemijske ravnoteže i na temelju iste objašnjavati pojave u reakcijskoj smjesi,
- pomoću kemijske ravnoteže objasniti ravnotežu indikatora u različitom pH-području.

Etapa sata	Aktivnosti nastavnika	Aktivnosti učenika	Pomagala i način rada
Uvodni dio (5 minuta)	Postavlja pitanje na koji način je sve moguće pokazati da je neka otopina kisela, a neka lužnata. Tijekom razgovora upućuje ih na vizualno prepoznavanje i indikatore te se prisjećaju indikatora iz osnovne škole. Upućuje učenike u pokus, postojanje indikatora i mjerama opreza. Priprema uzorak natrija za pojedine skupine i dijeli ih.	Odgovaraju na pitanja i sudjeluju u diskusiji. Uzimaju tacne s kemikalijama i priborom te proučavaju radni listić.	Frontalni rad Rad u skupini
Središnji dio I (15 minuta)	Nastavnik asistira prilikom pokusa. Nastavnik komentira rezultate pokusa.	Rješavaju radni listić sve do Pitanja 4. Odgovaraju na pitanja i sudjeluju u diskusiji.	Frontalni rad Rad u skupini Individualni rad Razgovor
Središnji dio II (10 minuta)	Potrebno je s učenicima komentirati način na koji su zaključili koji se indikator koristi za lužnati medij, a koji za kiseli.	Odgovaraju na pitanja i sudjeluju u diskusiji.	Frontalni rad Individualni rad Razgovor

INDIKATORI – radni listić

Kemikalije: elementarni natrij, voda, otopina fenoltaleina, otopina metiloranža, otopina timolftaleina, crveni i plavi lakmus papir, univerzalni indikator papir

Pribor: čaša od 100 mL bez oštih rubova, pinceta, komadić papira, stalak za epruvete, tri epruvete, kapaljka s gumicom, stakleni štapić, satno staklo

Mjere opreza: Elementarni natrij je opasan i štetan po zdravlje, potrebno je odnositi se vrlo oprezno. Učenik koji rukuje natrijem mora nositi rukavice. Svi učenici moraju nositi zaštitne naočale.

Korak 1. Čašu od 100 mL koja nema oštih rubova napunite vodom (približno 25 mL).

Nastavnik priredi uzorak natrija za svaku skupinu i ostavi na papiru.

Komadić natrija pincetom ubacite u čašu i zabilježite promjene.

Reakcija je burna i reakcijska smjesa se zapjeni. Komadić natrija prilikom reakcije se kreće po vodi i u jednom času se zapali.

Korak 2. U svaku od tri epruvetu dodajte dvije kapaljke sadržaja iz čaše. U prvu epruvetu dodajte tri kapi fenolftaleina, u drugu epruvetu tri kapi metiloranža, a u treću tri kapi timolftaleina. Zabilježite opažanja.

Otopina fenolftaleina je bezbojna, a dodatkom u sadržaj epruvete jedan, otopina poprima svjetlojubičastu boju. Otopina timolftaleina je bezbojna, a dodatkom u sadržaj epruvete dva, otopina postaje tamnoplava. Otopina metiloranža je narančasta, a dodatkom u sadržaj epruvete tri, ne mijenja se boja, odnosno otopina je narančasta.

Korak 3. Ispitajte dobivenu otopinu iz Koraka 1 crvenim i plavim lakmus papirom tako da uronite stakleni štapić u otopinu i zatim stavite na komadić lakmus papira na satnom staklu. Zabilježite opažanja.

Crveni lakmus papir je promijenio boju u plavu, a plavi lakmus papir ne mijenja boju.

Korak 4. Ispitajte dobivenu otopinu univerzalnim indikator papirom na jednak način kao s lakmus papirom. Koja boja je vidljiva na univerzalnom indikator papiru? Koliko približno iznosi pH–vrijednost otopine?

pH = _____

Vidljiva je zelenkasta boja. pH = 12

Pitanje 1. Je li dobivena otopina kisela, lužnata ili neutralna na temelju pH-vrijednosti određene univerzalnim indikator papirom?

Otopina je lužnata.

Pitanje 2. Koja vrsta lakmus papira je indikator za lužnatu otopinu?

Indikator za lužnate otopine je plavi lakmus papir.

Pitanje 3. Koja od navedenih otopina indikatora se može koristiti za dokazivanje lužnatih otopina? Koje boje će pokazivati pojedini indikator?

Za dokazivanje lužina se koristi fenolftalein i timolftalein. Fenolftalein u lužnatoj sredini mijenja boju u ljubičastu, a timolftalein u plavu.

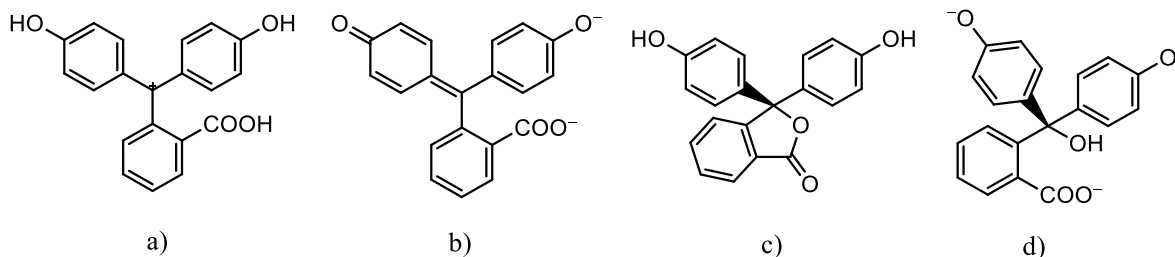
Pitanje 4. Koja vrsta kemijskih spojeva nastaje reakcijom natrija i vode? Napiši jednadžbu kemijske reakcije.

Nastala je lužina. $2 \text{Na(s)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow 2 \text{NaOH(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$

Pitanje 5. Koja je kemijska vrsta uzrokovala opažene promjene boja indikatora.

Hidroksidni ioni, OH^-

Pitanje 6. Na slici su prikazane strukturne formule molekule fenolftaleina u različitim pH područjima. Koja od navedenih jedinki je najzastupljenija u jako lužnatom mediju ($\text{pH} > 13$)? Koja od navedenih jedinki je najzastupljenija pri $8 < \text{pH} < 13$?



d); b)

10.1.4. Titracija

Ovaj pokus može biti uklopljen u sadržaj drugog razreda gimnazijskog programa u nastavnu cjelinu *Kiseline, baze i soli*, odnosno nastavnu temu *Neutralizacija*. Pokus zauzima cijeli sat.

Nastavnik odmah na početku uvodi pojam neutralizacije i vrlo ga kratko objašnjava. Dobro je da se učenici rasporede tako da svi u skupini rade dio pokusa radi boljeg korištenja nastavnog vremena. Postavlja se problem opravdanosti mjerenja i računanja 'pomoću' kapi i je li svaka dodana kap jednaka volumena. S učenicima se može prokomentirati znanstvena ispravnost postupka i navesti potrebne aproksimacije

Priprema za pokus i nastavni sat

Razred: 2. razred gimnazijskog programa

Nastavna cjelina: Kiseline, baze i soli

Nastavna tema: Neutralizacija

Cilj:

– odrediti pH–vrijednost otopine dobivene reakcijom natrija i vode titracijom s otopinom klorovodične kiseline poznate koncentracije.

Obrazovni ishodi:

- definirati pojam neutralizacije i napisati jednadžbu kemijske reakcije,
- objasniti pojam titracije,
- odrediti koncentraciju otopine kiseline/baze titracijom uz indikator.

Prethodna znanja:

- rukovanje osnovnim laboratorijskim priborom i poštovanje mjera opreza,
- razlikovanje kiselih i lužnatih otopina na temelju pH–vrijednosti,
- poznavanje boje indikatora u lužnatim otopinama,
- računanje mase tvari na temelju množine,
- računanje pH–vrijednosti na temelju koncentracije hidroksidnih iona u otopini,
- računanje srednje vrijednosti.

Etapa sata	Aktivnosti nastavnika	Aktivnosti učenika	Pomagala i način rada
Uvodni dio (5 minuta)	Postavlja pitanje na koji način se određuju udio tvati u namirnicama koje jedemo. Tijekom diskusije, nastavnik nabraja neke od analitičkih metoda i uvodi pojam titracije kao jedne od osnovnih analitičkih metoda. Uvodi pojam neutralizacije kao temelj kiselinsko–bazne titracije i ukratko objašnjava princip titracije. U ovom nastavnom satu bi se trebala primjenjivati drugačija metoda rada gdje bi se učenike ispitivalo zašto se nešto napravilo kada se napravi (kao što je dodatak fenolftaleina), a ne prije nego se napravi kako bi učenici razvijali smisao uzročno–posljedične veze na već viđeni i napravljeni događaj.	Odgovaraju na pitanja i sudjeluju u diskusiji	Razgovor Frontalni rad
Središnji dio (20 minuta)	Priprema uzorke natrija i dijeli ih skupinama. Upućuje učenike da rješavaju sve do Koraka 3. Daje dodatne upute za Korak 3.	Uzimaju tacne i čitaju pripreme za pokus. Rade Korak 1. i Korak 2. te pišu zapažanja. Rade Korak 3. i Korak 4. te odgovaraju na Pitanje 1. i Pitanje 2.	Rad u skupini Frontalni rad Individualni rad Razgovor
Središnji dio II (10 minuta)	U Pitanju 3. stavlja u omjer množine reaktanata i produkata te zajedno s učenicima izvodi formulu za računanje nepoznate koncentracije. Postavlja se pitanje kako bi ona izgledala da se titrira sumpornom kiselinom. Postavlja pitanje je li moguće volumen računati s kapima i postoji li nesigurnost u računu. Upućuje učenike na Pitanje 3. i Pitanje 4.	Odgovaraju na pitanja i sudjeluju u diskusiji Odgovaraju na pitanja i sudjeluju u diskusiji. Predlažu razne načine računanja volumena. Rješavaju Pitanje 3. i Pitanje 4.	Frontalni rad Individualni rad Razgovor
Završni dio (5 minuta)	S učenicima komentira rezultate pojedinih grupa i predlaže razne primjene titracijskih metoda i druge vrste titracija.	Odgovaraju na pitanja i sudjeluju u diskusiji	Frontalni rad Razgovor

TITRACIJA – radni listić

Kemikalije: elementarni natrij, voda, otopina fenoltaleina, otopina klorovodične kiseline poznate koncentracije ($c = \underline{\hspace{2cm}}$ mol dm⁻³)
($c = 0,10$ mol dm⁻³)

Pribor: čaša od 100 mL bez oštih rubova, pinceta, komadić papira, kapaljka s gumicom, stalak za epruvete, tri epruvete

Mjere opreza: Elementarni natrij je opasan i štetan po zdravlje, potrebno je odnositi se vrlo oprezno. Učenik koji rukuje natrijem i klorovodičnom kiselinom mora nositi rukavice. Svi učenici moraju nositi zaštitne naočale.

Korak 1. Čašu od 100 mL koja nema oštih rubova napunite vodom (25 mL).

Nastavnik priredi uzorak natrija za svaku skupinu i ostavi na papiru.

Komadić natrija pincetom ubacite u čašu i zabilježite promjene.

Reakcija je burna i reakcijska smjesa se zapjeni. Komadić natrija prilikom reakcije se *kreće* po vodi i u jednom času se zapali.

Korak 2. U prvu epruvetu dodajte 25 kapi sadržaja iz čaše i tri kapi otopine fenolftaleina. Zabilježite promjene.

Otopina se obojila ljubičasto (purpurno).

Korak 3. U prvu epruvetu dokapavajte serije po pet kapi klorovodične kiseline poznate koncentracije sve do promjene boje. Nakon svake serije dodavanja kiseline, dobro protresite epruvetu. Kada počnete uočavati promjenu boje, nastavite dokapavanje kap po kap.

Zabilježite broj kapi.

$N_1(\text{kapi}) = \underline{\hspace{2cm}}$

$N_1(\text{kapi}) = 8$

Korak 4. Ponovite postupak još dva puta. Zabilježite broj kapi.

$N_2(\text{kapi}) = \underline{\hspace{2cm}}$

$N_2(\text{kapi}) = 8$

$N_3(\text{kapi}) = \underline{\hspace{2cm}}$

$N_3(\text{kapi}) = 9$

Pitanje 1. Kolika iznosi prosječan broj kapi dodane klorovodične kiseline?

$N = 8,3$

Pitanje 2. Napišite jednadžbu kemijske reakcije natrija i vode i reakciju neutralizacije dobivenog produkta.



Pitanje 3. Izračunajte množinsku koncentraciju otopine koja je dobivena reakcijom natrija i vode? Prilikom računanja uzmite prosječan broj kapi otopine klorovodične kiseline poznate koncentracije. Koliko iznosi pOH-vrijednost, a koliko pH-vrijednost otopine natrijeve lužine?

$$c(\text{NaOH}) = 0,033 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pOH} = 1,48$$

$$\text{pH} = 12,52$$

Pitanje 4. Izračunaj masu uzorka natrija dobivenog na početku pokusa.

$$m(\text{Na}) = 19 \text{ mg}$$

10.1.5. Natrij

Ovaj pokus uklapa se u sadržaj trećeg razreda gimnazije u nastavnu cjelinu *Elementi s–bloka*, odnosno nastavnu temu *Natrij*. Motivacija sata može biti vrlo raznolika. U predloženoj pripremi se ona bazira na kuhinjskim materijalima za čišćenje i pečenje kao što je soda bikarbona i natrijev klorid. Po prvi puta učenici će sami rukovati natrijem. Nakon dijeljenja radnih listića i tacni s priborom, nastavnik da učeniku iz skupine da izvadi natrij iz posude te ga očisti. Prije toga, potrebno je dati detaljne upute i tražiti od učenika da svaki detalj zapišu.

Zatim se od učenika traži da pogladaju manji komadić natrija koji je ostavljen na zraku. Na temelju zapažanja, učenici moraju zaključiti zašto se natrij čuva u petroleju i zapisati jednadžbu kemijske reakcije. Ono što je ovdje bitno je da se razvije koncept reaktivnosti zraka. Budući da je otopina natrija u vodi reagirala s ugljikovim dioksidom iz zraka, dolazi do smanjenja pH–vrijednosti otopine što se vidi po slabljenju boje fenolftaleina. Na temelju toga učenici moraju zaključiti produkte reakcije na isti već predloženi način razmišljanja. S učenicima je moguće prokomentirati zašto se, još od prvog razreda, koristila čaša bez oštih rubova. Naime, razlog je da se ne razvije prevelika toplina u jednom dijelu čaše, ako se natrij tamo zaustavi, što bi dovelo do zapaljenja natrija.

Ovaj pokus je pripremljen za dva školska sata koji idu jedan iza drugoga. U slučaju da to nije moguće, moguće je izostaviti zadnji dio kada se promatra otopina nakon dužeg vremena stajanja i taj dio pokusa nastaviti idući sat kada bi se rezultati još bolje vidjeli.

Priprema za pokus i nastavni sat

Razred: 3. razred gimnazijskog programa

Nastavna cjelina: Elementi s–bloka

Nastavna tema: Natrij

Cilj:

- upoznati se pokusom s fizikalnim i kemijskim svojstvima natrija

Obrazovni ishodi:

- objasniti reaktivnost alkalijskih metala i način zaštite,
- napisati jednadžbe kemijskih reakcije alkalijskih metala s vodom,
- percipirati reaktivnost zraka i metala na zraku,
- objasniti razliku u brzini kemijske reakcije pasiviziranog i nepasiviziranog metala,

Prethodna znanja:

- rukovanje osnovnim laboratorijskim priborom i poštovanje mjera opreza,
- koristiti periodni sustav elemenata,
- napisati elektronsku konfiguraciju atoma natrija i povezati je s jednovalentnosti atoma natrija.

Etapa sata	Aktivnosti nastavnika	Aktivnosti učenika	Pomagala i način rada
Uvodni dio (10 minuta)	<p>Propituje učenike što znaju o sodi bikarboni i njenoj uporabi u domaćinstvu.</p> <p>Tijekom priče postavlja pitanje o kuhinjskoj soli i što povezuje kuhinjsku sol i sodu bikarbonu.</p> <p>Započinje se tema o natriju.</p>	Odgovaraju na pitanja i sudjeluju u diskusiji.	<p>Frontalni rad</p> <p>Razgovor</p> <p>Individualni rad</p>
Središnji dio (50 minuta)	<p>Postavlja pitanja o osnovnim karakteristikama kemijskog elementa natrij kao što je mjesto u periodnom sustavu elemenata i elektronska konfiguracija atoma, te zašto su atomi natrija u spojevima najčešće jednovalentni.</p> <p>Pokazuje posudu s elementarnim natrijem i kako se čuva u petroleju. Upozorava učenike na rukovanje natrijem i pojasni kako se čisti natrij.</p> <p>Obilazi razred i promatra kako učenici rukuju s natrijem i upozorava ih.</p> <p>Navodi učenike na Pitanje 1. i Pitanje 2. te nakon Pitanja 2. zajedno s učenicima provjerava zaključke.</p> <p>Uključuje se u raspravu u slučaju da vidi da učenici teško odgovaraju na Pitanje 3. i Pitanje 4. Tada postavlja niz pitanja kojim dočarava kemijsku reaktivnost i kemijsku reakciju natrija sa zrakom i ugljikovim dioksidom.</p> <p>Ako je nastavnik morao intervenirati, onda im pomaže riješiti Pitanje 5. i Pitanje 6.</p> <p>Upućuje učenike na rješavanja Pitanja 7. te komentiraju alkalijske i zemnoalkalijske metale.</p> <p>S učenicima komentira odgovor na Pitanje 9. Potiče diskusiju o tome s čim sve iz zraka može natrij reagirati. Isto tako, može se potaknuti rasprava o tome zašto neće reagirati s dušikom i koji su uzroci razlika u stabilnosti</p>	<p>Odgovaraju na pitanja i sudjeluju u diskusiji.</p> <p>Uzimaju tacne i pripremaju se za pokus.</p> <p>Rade Korak 1. i Korak 2.</p> <p>Rade Korak 3.</p> <p>Rješavaju Pitanje 1. i Pitanje 2. te s nastavnikom sudjeluju u diskusiji i izvode zaključke.</p> <p>Rade Korak 4. te Pitanje 3. i Pitanje 4.</p> <p>Rješavaju Pitanje 5. i Pitanje 6.</p> <p>Rješavaju Pitanje 7. te sudjeluju u diskusiji s nastavnikom.</p> <p>Rade Korak 5. i rješavaju Pitanje 8. i Pitanje 9.</p> <p>Odgovaraju na pitanja i sudjeluju u diskusiji.</p>	<p>Frontalni rad</p> <p>Razgovor</p> <p>Individualni rad</p> <p>Rad u skupini</p>

	pojedinih molekula iz zraka. Nakon odgovaranja na Pitanje 10. potiče diskusiju o mogućim rješenjima problema. Daje upute za Korak 6. i komentira rezultate.	Odgovaraju na Pitanje 10. i komentiraju zaključke s nastavnikom. Rade Korak 6. i sudjeluju u diskusiji.	
--	---	--	--

NATRIJ – radni listić

Kemikalije: elementarni natrij, voda, otopina fenoltaleina

Pribor: čaša od 100 mL bez oštih rubova, pinceta, nož, pločica, papir, filter papir

Mjere opreza: Elementarni natrij je opasan i štetan po zdravlje, potrebno je odnositi se vrlo oprezno. Učenik koji rukuje natrijem mora nositi rukavice. Svi učenici moraju nositi zaštitne naočale.

Korak 1. Čašu od 100 mL koja nema oštih rubova napunite vodom (približno 25 mL).

Nastavnik svakoj skupini izvadi uzorak natrija na pločicu na kojoj je filter papir. Natrij očistite tako da nožem skinete gornji sloj do metalnog sjaja. Ostatke natrija nastavnik pokupi pincetom u posudu.

Zabilježite opažanja. Obratite pozornost na mekoću natrija prilikom rezanja nožem.

Natrij iz petroleja je dosta neravnih površina i raznih boja. Pojavljuje se sivkasta, smeđa i zelenkasta boja. Lako se reže i mekan je. Na presjeku je svjetle metalno sive boje.

Korak 2. Odrežite manji komadić natrija i ostavite pincetom na papiru. Veći komadić natrija stavite u čašu s vodom. Zabilježite opažanja.

Reakcija je burna i reakcijska smjesa se zapjeni. Komadić natrija prilikom reakcije se *kreće* po vodi i u jednom času se zapali.

Korak 3. U otopinu dodajte nekoliko kapi fenoltaleina. Na temelju opaženih promjena pretpostavite jedan od produkata kemijske reakcije.

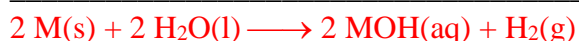
Produkt je natrijeva lužina.

Nakon toga napunite čašu do polovice volumena vodom.

Pitanje 1. Napišite jednadžbu kemijske reakcije.



Pitanje 2. Napišite opću jednadžbu kemijske reakcije za reakciju alkalijskih metala i vode na temelju prethodne jednadžbe kemijske reakcije.



Korak 4. Pogledajte ponovno komadić natrija koji je ostavljen na papiru. Zabilježite opažanja.

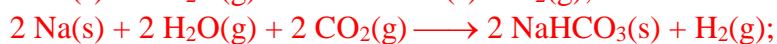
Svjetla metalno siva boja se izgubila i komadić natrija polako tamni.

Pitanje 3. Je li došlo do kemijske reakcije na komadu natrija koji je na zraku? Objasnite odgovor.

Došlo je do kemijske reakcije što se vidi po promjeni boje.

Pitanje 4. S kojim tvarima iz zraka bi uzorak elementarnog natrija mogao reagirati? Pretpostavite produkte i napišite jednadžbe kemijskih reakcija.

Natrij bi mogao reagirati s vodom i ugljikovim dioksidom iz zraka.



Pitanje 5. Zašto se natrij čuva u pretroleju?

Natrij se čuva u petroleju kako ne bi reagirao s vodom i ugljikovim dioksidom iz zraka.

Pitanje 6. Zašto natrij u petroleju nije metalno sive boje?

Zato što u petroleju može biti otopljene vode i ugljikova dioksida s kojima natrij može reagirati uslijed čestog otvaranja.

Pitanje 7. Reaktivnost alkalijskih metala raste kroz skupinu. Pretpostavite kako bi se čuvali rubidij i cezij.

Rubidij i cezij su puno reaktivniji pa bi se trebali čuvati u inertnijim uvjetima kao što je u vakuumu.

Korak 5. Pogledajte ponovno otopinu u čaši. Zabilježite opažanja i usporedite s prethodnim zapažanjima o otopini u čaši.

Otopina u čaši je izgubila ljubičastu boju i postala je bezbojnija.

Pitanje 8. Je li otopina u čaši lužnatija ili kiseliya nego prilikom dodatka otopine fenolftaleina? Na temelju čega to zaključujete?

Otopina je manje lužnata jer je intenzitet obojenja smanjen.

Pitanje 9. Kako objašnjavate vidljive promjene u čaši? Potkrijepite svoj odgovor odgovarajućim jednadžbama kemijskih reakcija?

Povećala se pH-vrijednost otopine zbog čega je nestala ljubičasta boja fenolftaleina. Otopina natrijevog hidroksida je reagirala s ugljikovim dioksidom iz zraka i nastao je natrijev karbonat. $2 \text{NaOH}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Pitanje 10. Pretpostavite što će se dogoditi s otopinom u čaši ako se doda komadić natrija koji je na papiru. Hoće li reakcija ići jednakom brzinom kao i na početku? Što će se dogoditi s bojom otopine? Obrazložite odgovor.

Preostali elementarni natrij će reagirati s vodom i dati natrijevu lužinu koja boji fenolftalein ljubičasto zbog čega će otopina biti ljubičaste boje. Reakcija će ići sporije jer je elementarni natrij na površini reagirao sa zrakom i stvorio se pasivizirani sloj.

Korak 6. Provjerite svoje pretpostavke dodavši komadić natrija na papiru u čašu s vodom. Zabilježite opažanja.

Reakcija je burna i reakcijska smjesa se zapjeni. Oko uzorka natrija se pojavljuje ljubičasto obojenje koje se širi po cijeloj otopini. Nakon nekog vremena cijela otopina je ljubičasto obojena. Komadić natrija prilikom reakcije se *kreće* po vodi i u jednom času se zapali.

10.1.6. Reakcija natrija i etanola

Ovaj pokus može biti uklopljen u sadržaj za četvrti razred gimnazijskog obrazovanja za nastavnu cjelinu *Organski spojevi s kisikom*, odnosno nastavnu temu *Alkoholi*. Jedan od bitnijih obrazovnih ishoda je zbrinjavanje otpada. Naime, na primjeru ovoga pokusa može se naučiti kako zbrinjavati otpadni elementarni natrij i na tom primjeru pojasniti još nekoliko načina zbrinjavanja otpada kemijskim putem kao što je neutralizacija. Učenik dokazujući jedan od produkata pretpostavlja drugi deduktivnom metodom i zaključivanjem.

Kod imenovanja spoja bitno je učenicima objasniti na čemu se temelji nomenklatura alkoksida. Prvo se piše ugljikovodični lanac, odnosno korijen broja ugljika u lancu (et-), a zatim koja skupina je dodana na ugljikovodični lanac (-oksid). Na temelju toga se dobije naziv aniona – etoksid. Poželjno je dati još nekoliko primjera koje učenici trebaju sami riješiti.

Priprema za pokus u nastavnom satu

Razred: 4. razred gimnazijskog programa

Nastavna cjelina: Organski spojevi s kisikom

Nastavna tema: Alkoholi

Cilj:

- pripremiti natrijev etoksid reakcijom elementarnog natrija i etanola.

Obrazovni ishodi:

- objasniti reaktivnost alkalijskih metala i mjere opreza,
- napisati i objasniti jednadžbu kemijske reakcije alkalijskih metala i alkohola,
- crtati Lewisov prikaz alkoksidnog aniona.

Prethodna znanja:

- rukovanje osnovnim laboratorijskim priborom i poštovanje mjera opreza,
- rukovati natrijem,
- koristiti Lewisov simbolički prikaz,
- pokusom detektirati vodik i plin praskavac,
- za temelju pokusa zaključiti produkte kemijske reakcije,
- imenovati osnovne organske spojeve prema IUPAC nomenklaturi,
- povezati brzinu kemijske reakcije s uvjetima u sustavu,
- poznavati proces hidrolize..

Etapa sata	Aktivnosti nastavnika	Aktivnosti učenika	Pomagala i način rada
<p>Središnji dio II (25 minuta)</p>	<p>Nakon razgovora o reaktivnosti alkohola, potiče učenike da izraze svoje mišljenje o mogućim spojevima alkohola.</p> <p>S učenicima ponavlja način na koji se rukuje s natrijem i način na koji se testira plin praskavac. Jako je značajno napomenuti mjere opreza.</p> <p>Dijeli komadiće natrija i nakon što učenici odrežu potrebni dio, vraća ostatak u posudu.</p> <p>Potiče diskusiju kako bi se zvaio glavni produkt kemijske reakcije. Potrebno je pratiti pravila nomenklature s naznakom na et- i dodatak ugljikovodičnom lancu – oksid.</p> <p>Potiče diskusiju o tome za što se ova reakcija može koristiti u industriji.</p> <p>S učenicima komentira odgovore na Pitanje 7. i Pitanje 8.</p>	<p>Odgovaraju na pitanja i sudjeluju u diskusiji.</p> <p>Uzimaju tacne i radne listiće te čitaju mjere opreza.</p> <p>Odgovaraju na pitanja.</p> <p>Rade Korak 1.</p> <p>Rade Korak 2. i Korak 3. te odgovaraju na Pitanje 1.</p> <p>Rade Korak 4. i odgovaraju na Pitanje 2., Pitanje 3. i Pitanje 4. Odgovaraju na pitanja i sudjeluju u diskusiji.</p> <p>Odgovaraju na prvi dio Pitanja 5.</p> <p>Sudjeluju u diskusiji i odgovaraju na drugi dio Pitanja 5.</p> <p>Odgovaraju na Pitanje 6., Pitanje 7. i Pitanje 8.</p>	<p>Razgovor</p> <p>Rad u skupini</p> <p>Individualni rad</p>

REAKCIJA METALA I ALKOHOLA – radni listić

Kemikalije: elementarni natrij, etanol, otopina fenolftaleina

Pribor: epruveta s gumenim čepom kroz koji je provučena cjevčica sužena pri vrhu, pinceta, nož, pločica, šibice, stalak za epruvete

Mjere opreza: Elementarni natrij je opasan i štetan po zdravlje, potrebno je odnositi se vrlo oprezno. Učenik koji rukuje natrijem mora nositi rukavice. Svi učenici moraju nositi zaštitne naočale. Plin praskavac je eksplozivan. Potrebno je zaštititi aparaturu od otvorenog plamena.

Korak 1. U epruvetu dodajte oko 5 mL etanola.

Nastavnik svakoj skupini izvadi komadić natrija na pločicu. Natrij očistite tako da se nožem skine gornji sloj do metalnog sjaja. Ostatke natrija nastavnik pokupi pincetom nazad u posudu. Potrebno je odrezati natrija veličine zrna graška.

Zabilježite opažanja.

Natrij iz petroleja je dosta neravnih površina i raznih boja. Pojavljuje se sivkasta, smeđa i zelenkasta boja. Lako se reže i mekan je. Na presjeku je svjetle metalno sive boje.

Korak 2. Dodajte komadić natrija u epruvetu s etanolom i odmah zatvorite čepom kroz koji je provučena cjevčica koja je sužena pri vrhu. Zabilježite opažanja.

Reakcija nije pretjerano burna i razvija se plin. Nastala otopina je bezbojna.

Korak 3. Ispitajte gori li nastali plin tako da prinesete zapaljenu šibicu otvoru cjevčice. Budite oprezni. Zabilježite opažanja.

Prilikom ispitivanja čuje se blagi prasak.

Pitanje 1. Na temelju zapažanja imenujte nastali plinoviti produkt.

Vodik

Korak 4. Dodajte tri kapi otopine fenolftaleina u dobivenu otopinu i zabilježite zapažanja.

Dodatkom otopine fenolftaleina otopina poprimi ljubičastu boju.

Pitanje 2. Prisustvo kojih iona ste dokazali otopinom fenolftaleina. Napišite jednadžbu kemijske reakcije natrija i etanola.



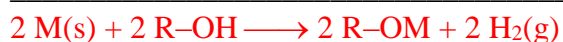
Pitanje 3. Imenujte dobiveni produkt.

Natrijev etoksid

Pitanje 4. Je li došlo do kemijske reakcije prilikom provjere termičkih svojstava plina? Ako je, napišite jednadžbu kemijske reakcije.



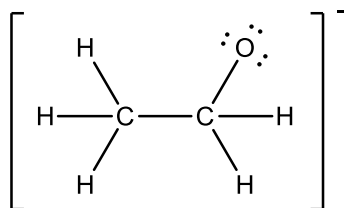
Pitanje 5. Napišite opći oblik jednadžbe kemijske reakcije alkohola i alkalijskih metala.



Dobiveni produkt nije opasan za zdravlje i okoliš. Možete li na temelju ovih spoznaja predložiti način zbrinjavanja ostataka natrija? Objasnite.

Otpadni natrij reagira s etanolom i dobiveni natrijev etoksid primjereno baci.

Pitanje 6. Nacrtajte Lewisovom simbolikom etoksidni anion.



Pitanje 7. Zašto je otopina natrijeva etoksida lužnata?

Zbog procesa hidrolize etoksidnog aniona.

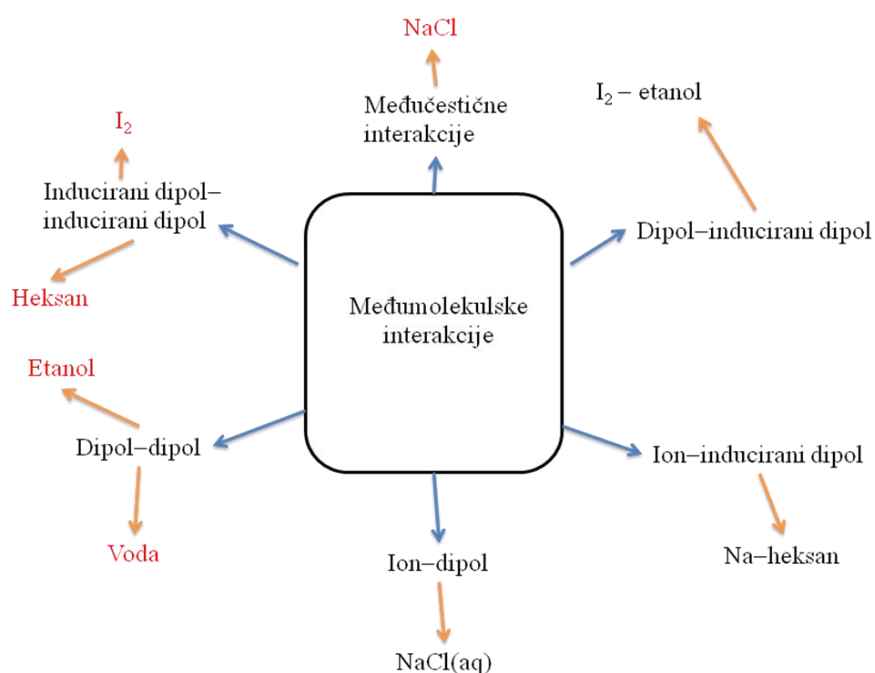
Pitanje 8. Hoće li produkti brže nastajati koristeći pasivizirani uzorak natrija ili čisti? Zašto?

Produkti će nastajati brže ako se koristi čisti natrij jer etanol mora prvo reagirati s pasiviziranim slojem.

10.2. Međumolekulske interakcije

Ovaj skup pokusa ima u središtu koncept *međumolekulske interakcije*. Znanje o međumolekulskim interakcijama se tijekom godine nadopunjava i zamjenjuje sve kompleksnijim znanjem. Međumolekulske interakcije se implicitno koriste tijekom sve četiri godine poučavanja kemije kroz srednjoškolsko gimnazijsko obrazovanje, ali eksplicitno samo u prvom razredu gimnazije i to u okviru nastavne cjeline *Kemijske veze*. U ovom kompletu pokusa dane su razne metode kojima se može 'ući' u svijet međumolekulskih interakcija.

Ako se žele proučavati međumolekulske interakcije, potrebno je u kompletu naći tvari čija su svojstva posljedica osobitih međumolekulskih interakcija (Slika M18.). U kompletu se može naći natrijev klorid, jod, heksan, kloroform, etanol i voda.



Slika M18. Shematski prikaz kemijskog komplekta – međumolekulske interakcije gdje su crveno označene kemikalije koje se koriste u kemijskom kompletu

Komplet kemijske opreme se sastoji od vrlo jednostavnih kemikalija i laboratorijskog pribora (Tablica DM4.). Izuzetak je heksan umjesto kojeg se može koristiti neki drugi nepolarni ugljikovodik koji je jeftiniji ili ga škola posjeduje.

10.2.1. Razdvajanje sublimacijom

Ovaj pokus je pripremljen za prvi razred gimnazijskog programa za nastavnu cjelinu *Tvari i njihova svojstva*, odnosno nastavnu temu *Metode razdvajanja smjese*. Nastavna tema je vrlo zanimljiva jer je potrebno učenike prirediti na mnogobrojne metode koje su vrlo jednostavno pokazive pokusima kao što je dekantiranje i filtriranje, ali i sublimacija koja će posebno biti obrađena u ovome pokusu.

Pokus se može ubrzati zagrijavanjem, ali zbog prirode skupa pokusa, ono je izostavljeno. To se komentira u Pitanju 2. gdje se od učenika traži da predlože način kako ubrzati postupak razdvajanja. Isto tako, zbog prirode pokusa, izostavljena je kristalizacija joda na vrhu epruvete, zbog čega se i to razjašnjava u Pitanju 3. Inače, jednostavna kristalizacija se može izvesti tako da se vrh epruvete omota mokrom trakom od platna. Najbolje bi bilo da nastavnik ima pripremljen plamenik i štipaljku kako bi pokazao da se zagrijavanjem ubrzava sublimacija te mokru krpicu.

Priprema za pokus u nastavnom satu

Razred: 1. razred gimnazijskog programa

Nastavna cjelina: Tvari i njihova svojstva

Nastavna tema: Metode razdvajanja smjese

Cilj:

- razdvojiti jod iz smjese joda i natrijeva klorida sublimacijom.

Obrazovni ishodi:

- razdvojiti smjese na temelju sublimacije,
- predvidjeti rezultate misaonog pokusa,
- pretpostaviti načine kristalizacije.

Prethodna znanja:

- rukovanje osnovnim laboratorijskim priborom i poštovanje mjera opreza,
- poznavanje pojma sublimacije,
- poznavanje pojma kristalizacija.

Etapa sata	Aktivnosti nastavnika	Aktivnosti učenika	Pomagala i način rada
Središnji dio (15 minuta)	<p>Postavlja problem kako razdvojiti smjesu joda i natrijeva klorida.</p> <p>U slučaju da neki od učenika predloži rješenje, može se iskoristiti rješenje i preokrenuti priču na to da se provjeri prijedlog.</p> <p>Iznosi mjere opreza prilikom rada.</p> <p>Upućuje učenike na Korak 1., ali napominje da se dio zapažanja piše nakon što se odgovore pitanja.</p> <p>Započinje diskusiju oko Pitanja 2. i Pitanja 3.</p> <p>Koristi učeničke pretpostavke kako bi formulirao točan odgovor. Ne očekuje se da svi učenici instiktivno predlože rješenje, ali do njega se mora doći. Ako neki učenik odgovori točno, treba se od njega tražiti pojašnjenje i to pojašnjenje nadopuniti.</p> <p>Učenički prijedlozi mogu se provjeriti demonstracijskim pokusom.</p>	<p>Predlažu rješenja problema.</p> <p>Uzimaju tacne i radne listiće.</p> <p>Rješavaju radni listić i na kraju se vraćaju ponovno na Korak 1.</p> <p>Sudjeluju u diskusiji i odgovaraju na pitanja.</p>	<p>Frontalni rad</p> <p>Rad u skupini</p> <p>Individualni rad</p> <p>Razgovor</p>

RAZDVAJANJE SUBLIMACIJOM – radni listić

Kemikalije: jod, natrijev klorid

Pribor: stalak za epruvete, 2 žličice, epruveta

Mjere opreza: Pare joda su otrovne. Potrebno je raditi u provjetrenom prostoru.

Korak 1. U epruvetu dodajte nekoliko kristalića joda i žličicu natrijeva klorida. Začepite epruvetu i pričekajte neko vrijeme. Zabilježite opažanja.

Kristalići joda su sivocrne boje, a kristalići natrijeva klorida bijele boje. Epruveta se ispunila ljubičastom parom.

Pitanje 1. Što je sublimacija?

Sublimacija je fizikalni proces prelaska iz krutog u plinovito agregacijsko stanje.

Pitanje 2. Kako bi ubrzali sublimaciju joda, odnosno razdvajanje? Pojasnite.

Sublimacija joda se može ubrzati zagrijavanjem jer se povećava temperatura. Pri višoj temperaturi jod brže isparava.

Pitanje 3. Kako bi ste skupljali jod nakon što sublimira? Pojasnite.

Jod se može skupljati tako da se plin provodi u neko hladnije područje aparature. Može se vrh epruvete hladiti mokrom trakom od platna i na tom mjesu će kristalizirati jod.

10.2.2. Fazne promjene

Ovaj pokus može biti uklopljen u sadržaj prvog razreda gimnazijskog programa za nastavnu cjelinu *Tvari i njihova svojstva*, odnosno nastavnu temu *Fazne promjene*. Ciljevi pokusa su prikazati i usporediti pojedine fazne promjene. Tek nakon pokusa se definiraju fazne promjene pojedinačno i obrađuju fazni dijagrami. Promatra se hlapljenje i sublimacija. Naime, heksan će lakše hlapiti zbog nižeg vrelišta i stvorit će se tlak u epruveti. Izjednačavanje tlaka će se čuti kao slabi piskutavi zvuk kada se epruveta odčepi. Isto tako, na stjenkama epruvete u kojoj se nalazi heksan će se vidjeti kapljice od kondenziranog heksana. Na temelju toga učenici po pitanjima razlikuju pojedine fazne promjene, odnosno promjene agregacijskog stanja.

U ovom pokusu se vrlo jednostavno mogu uvesti međumolekulske interakcije na intuitivnoj razini. Naime, učenicima se može reći da niže vrelište pri istom tlaku imaju tvari čije se molekule slabije *privlače*. Na temelju toga ionski spojevi imaju značajnije više vrelište. To se može napraviti kao slijed pitanja koje učenici vrlo jednostavno slijede. Isto tako, može se povezati jačina određene elektrostatske interakcije s vrijednosti tališta, odnosno vrelišta.

Priprema za pokus i nastavni sat

Razred: 1. razred gimnazijskog programa

Nastavna cjelina: Tvari i njihova svojstva

Nastavna tema: Fazne promjene

Cilj:

- pokusom prikazati fazne promjene,
- usporediti pojedine fazne promjene.

Obrazovni ishodi:

- razlikovati vrenje od hlapljenja,
- razlikovati sublimaciju od isparavanja.

Prethodna znanja:

- rukovanje osnovnim laboratorijskim priborom i poštovanje mjera opreza,
- definirati talište i vrelište te temperaturu sublimacije,
- razlikovanje agregacijskih stanja.

Etapa sata	Aktivnosti nastavnika	Aktivnosti učenika	Pomagala i način rada
Uvodni dio (5 minuta)	<p>Motivacija: Učenicima se postavi iskustveno pitanje o snijegu koji se 'topi' bez mokrog traga i uvede pojam faznih promjena te sublimacije. Potiče razgovor o faznim promjenama i nazivima za pojedinu. Na primjeru ugljikova dioksida i joda obrazlaže promjene.</p>	Sudjeluju u diskusiji i odgovaraju na pitanja.	Razgovor
Središnji dio I (15 minuta)	<p>Razrada: Učenicima podijeli tačne s kemikalijama i priborom i radne listiće te navodi mjere opreza.</p> <p>S učenicima se komentiraju razlike u korištenim kemikalijama te na temelju toga ih nastavnik uvodi u Pitanje 1.</p> <p>Nadopunjuje odgovore učenika, ako je potrebno. Zajedno s učenicima rješava Pitanje 2. i Pitanje 3. Može se na temelju informacije dati poveznica jačine međumolekulske interakcije i vrijednosti vrelišta.</p> <p>Upućuje učenike na rješavanje Pitanja 4.</p>	<p>Rade Korak 1. Sudjeluju u diskusiji i odgovaraju na pitanja.</p> <p>Odgovaraju na Pitanje 1. Čitaju svoje odgovore. Sudjeluju u diskusiji i odgovaraju na Pitanje 2. i Pitanje 3.</p> <p>Rade Korak 2. Odgovaraju na Pitanje 4. i provjeravaju rezultate. Sudjeluju na satu i spremno surađuju s nastavnikom.</p>	Frontalni rad Razgovor Rad u skupini Individualni rad

FAZNE PROMJENE – radni listić

Kemikalije: jod, heksan, voda

Pribor: stalak za epruvete, tri epruvete, tri čepa

Mjere opreza: Pare joda su otrovne. Hlapljiva organska otapala su otrovna. Potrebno je raditi u provjetrenom prostoru.

Korak 1. U prvoj epruveti nalazi se nekoliko kristalića joda, u drugoj epruveti nekoliko mililitara heksana, a u treću epruvetu isto toliko vode. Promotrite dobivene kemikalije. Zabilježite opažanja.

Uzorak joda je u čvrstom agregacijskom stanju i kristalići joda su sivocrne boje. Voda se nalazi u tekućem agregacijskom stanju, bezbojna je i prozirna. Heksan se nalazi u tekućem agregatnom stanju te je proziran i bezbojan.

Pitanje 1. Koja je razlika u agregacijskim stanjima između pojedinih kemikalija? Koje su osobine pojedinih agregacijskih stanja?

Jod je u čvrstom agregacijskom stanju, a voda i heksan u tekućem. Osobina čvrstog agregacijskog stanja je nepromjenjivost oblika i volumena, a osobina tekućeg agregacijskog stanja je promjenjivost oblika, a stalnost volumena. Čvrsto agregacijsko stanje je nestlačivo, a tekućina se može vrlo malo stlačiti.

Pitanje 2. Što se događa s udaljenošću među molekulama prilikom taljenja i vrenja, a što s temperaturom?

Prilikom taljenja i vrenja temperatura se ne mijenja, a molekule se udaljavaju jedna od druge,

Pitanje 3. Pretpostavite što u submikroskopskim razmjerima utječe na talište i vrelište.

Na talište i vrelište utječe kemijska veza i međumolekulske interakcije.

Korak 2. Obratite pozornost na epruvete u stalku. Otvorite ih i zabilježite opažanja. Obratite pozornost na čepove i pojave kada se epruvete otvaraju.

Epruveta s jodom se ispunila ljubičastim parama, a na čepu se vide crni tragovi. Količina joda na dnu se smanjila. Epruveta s heksanom na stjenkama ima kapljice, a prilikom otvaranja epruvete, čep je mokar i čuje se blagi piskutavi zvuk. Epruveta s vodom se malo orosila.

Pitanje 4. Što bi se dogodilo smanjivanjem temperature pri vrhu epruvete u epruveti s jodom?

Kristalizirali bi sivocni kristalići joda.

10.2.3. Polarnost i međumolekulske interakcije

Prije samog početka pokusâ, potrebno je objasniti pojam polarnosti i međumolekulskih interakcija. Prilikom objašnjavanja polarnosti, najbolje je davati primjere tvari koje se koriste u navedenim pokusima, odnosno sljedeći niz primjera: jod, klorovodik, voda, metan, kloroform, etanol, heksan. Budući da je prethodno obrađeno gradivo značajno bitno, u pripremi se navodi i ono obrađeno. Pojmovno je potrebno obraditi pojam dipola, induciranog dipola, električnog dipolnog momenta i shematski prikaz dipola pomoću oznaka prije nego se krene s pokusima.

Pokusi su predloženi za rad u skupinama tako da svaka skupina radi jedan od pokusa ili da svaka skupina radi sve pokuse ako je vremenski moguće. Radi se u pet skupina, a u slučaju da ih ima više, dvije skupine mogu raditi isti pokus, a prilikom prezentacije rezultata, dio rezultata može prezentirati jedna skupina, a dio druga. To je osobito dobro napraviti prilikom otapanja joda u vodi i kloroformu.

Pokusi su posloženi redosljedom tako da se tim istim redosljedom objašnjavaju rezultati. Za prvi pokus – otapanje natrijeva klorida u vodi i heksanu, prvo se obradi interakcija ion–dipol, a rezultati otapanja natrijeva klorida u heksanu se ostave za kasnije. Preporuča se simbolički prikazati interakciju. Sljedeći pokus je otapanje vode u etanolu i etanola u vodi. Na temelju pokusa zaključuje se zajedno s učenicima da se radi o dipol–dipol interakciji. Ovdje je poželjno u jednoj rečenici zaključiti da se tvar koje je količinski manje otapa u tvari koje je količinski više. Treći pokus je otapanje joda u vodi i kloroformu. Uviđa se da se u vodi na otapa sav jod, dok u kloroformu da. S učenicima se zaključuje da se radi o dipol–dipol interakciji kod joda i vode. Nakon toga se vraća na prvi pokus te zaključuje da se kod natrijeva klorida i vode radi o ion–inducirani dipol interakciji, te na treći pokus gdje se zaključuje inducirani dipol–inducirani dipol interakcija. Ovdje je potrebno naglasiti da je kloroform vrlo slabo polaran pa se smatra nepolarnim. Potrebno je učenicima ukazati da se radi o spektru polarnosti i da se on izražava u električnom dipolnom momentu. Moguće je postaviti problem na višoj kognitivnoj razini i upitati hoće li se jod bolje otapati u vodi ili etanolu (ili heksanu) s obzirom na polarnost. Ovdje je potrebno više se zadržati s obzirom na uvođenje koncepta „slično se otapa u sličnom“ koji se može objasniti otapanjem joda u vodi i kloroformu. Zadnji pokus je sublimacija joda. Vide se ljubičaste pare te su u kristalu joda prisutne inducirani dipol–inducirani dipol interakcije. Ako se pokusi rade u 45 minuta, najbolje bi bilo da se kristalići joda prirede u epruvetama neposredno prije sata i začepu čepovima.

Priprema za pokus i nastavni sat

Razred: 1. razred gimnazijskog programa

Nastavna cjelina: Kemijske veze

Nastavna tema: Polarnost i međumolekulske interakcije

Cilj:

- objasniti polarnost i klasifikaciju polarnih i nepolarnih molekula,
- objasniti pojam međumolekulske interakcije i pokusom predočiti i pomoću njega objasniti različite primjere interakcija.

Obrazovni ishodi:

- razlikovati polarne od nepolarnih molekula na temelju razlike koeficijenta elektronegativnosti i geometrije molekule,
- povezati rezultate pokusa s vrstom međumolekulske interakcije,
- na temelju geometrije molekule i razlike koeficijenta elektronegativnosti atoma u vezi predvidjeti vrstu međumolekulske interakcije među molekulama,
- povezati svojstva tvari s vrstom međumolekulskih interakcija,

Prethodna znanja:

- osnovno znanje rukovanja laboratorijskim priborom,
- osnovno znanje rukovanja kemikalijama,
- poznavanje geometrije jednostavnih molekula,
- razlikovanje molekule od formulske jedinice,
- poznavanje pojma elektronegativnost te procjenjivanje iznosa koeficijenta elektronegativnosti na temelju položaja atoma u periodnom sustavu elemenata.

Etapa sata	Aktivnosti nastavnika	Aktivnosti učenika	Pomagala i način rada
Uvodni dio (5 minuta)	Motivacija: Potiče diskusiju pitanjem što bi se dogodilo u prirodi da led ima veću gustoću od vode.	Sudjeluju u diskusiji odgovarajući na pitanja.	Frontalni rad Razgovor
Središnji dio I (20 minuta)	Razrada: Piše naslov Međumolekulske interakcije na ploču. Pita sljedeća pitanja i na temelju njih oblikuje nastavu: 1) Što su međumolekulske interakcije? 2) Koja je razlika između intermolekulskih i intramolekulskih interakcija? U definiranju vrsta interakcija i definicije istih, nastavnik pomaže učenicima ako sami iz naziva interakcije ne mogu uočiti definiciju. Crta Lewisovu simboliku molekule klorovodika i pita sljedeća pitanja i na temelju njih oblikuje nastavu: 3) Koja je vrsta kemijske veze prisutna u molekuli klorovodika? 4) Koji atom u molekuli klorovodika ima veću elektronegativnost? 5) Utječe li to na polarnost veza u molekuli klorovodika? 6) Oko kojeg atoma će biti veća mogućnost za pronalazak elektrona kovalentne veze? 7) Što to znači za naboj unutar molekule, odnosno za naboj atoma klora? Uvodi pojam polarne molekule kao molekule u kojoj se težišta naboja ne nalaze u istoj točki. Takva molekula ima djelomično ionski karakter	Sudjeluju u diskusiji i odgovaraju na pitanja. 1) Interakcije koje se pojavljuju među molekulama. 2) Intermolekulske interakcije su među molekulama, a intramolekulske interakcije su u molekuli. Sudjeluju u diskusiji i odgovaraju na pitanja. 3) Kovalentna veza 4) Klor 5) Da, atom klora će privlačiti elektrone iz kemijske veze 6) Oko klora 7) Klor će biti negativniji	Ploča Razgovor Frontalni rad Ploča Razgovor Frontalni rad Frontalni rad Ploča Frontalni rad

	<p>veze. Može se uvesti pojam električnog dipolnog momenta kao mjere polarnosti. Piše na ploču Lewisovu strukturu molekule ugljikova dioksida i zajedno s učenicima dolazi do zaključka o polarnosti. Zaključuje se da je takva molekula nepolarna. Može se koristiti ista metoda razgovora kao i za klorovodik. Daje se primjer vode i kratko spominje anomalija vode.</p> <p>Dodatni sadržaj: Daju se primjeri molekule vodika i amonijaka.</p>	<p>Sudjeluju u diskusiji.</p> <p>Sudjeluju u diskusiji.</p>	Razgovor
Središnji dio II (55 minuta)	<p>Razrada: Ovisno o polarnosti postoje različite međumolekulske interakcije. Upućuje učenike na sve korake i pitanja objašnjavajući nakon svakog koraka i seta pitanja određenu interakciju.</p> <p>Pokus 1. Otapanje natrijeva klorida Zaključuje se o odnosu ion–dipol kao međumolekulske interakcije.</p> <p>Pokus 2. Otapanje etanola u vodi i vode u etanolu Zaključuje se o odnosu dipol–dipol kao međumolekulske interakcije. Uvodi se pojam van der Waalsove sile, odnosno interakcije</p> <p>Pokus 3. Otapanje joda u vodi i kloroformu Zaključuje se o odnosu dipol–inducirani dipol kao međumolekulske interakcije. Prilikom uvođenja pojma inducirani dipola, može se učenicima postaviti problem što se događa kada se polarna i nepolarna molekula nađu u neposrednoj blizini. Na taj način se uvede</p>	<p>Pišu zapažanja, sudjeluju u diskusiji i rade pokuse.</p>	<p>Ploča Frontalni rad Razgovor Rad u grupi</p>

	<p>inducirani dipol. Pokus 5. Sublimacija joda Priprema se pokus sublimacije joda. Pokus 4. Ekstrakcija joda iz vode u kloroform Zaključuje se o odnosu dipol–inducirani dipol i inducirani dipol–inducirani dipol. Pokus 5. Sublimacija joda Zaključuje se o odnosu inducirani dipol–inducirani dipol. Uvodi se pojam Londonove sile, odnosno interakcije.</p>		
Zaključni dio (5 minuta)	Navodi se vodikova veza kao zasebna vrsta međumolekulskih interakcije te se preko vodikove veze rješava problem u motivaciji s početka sata.	Sudjeluju u diskusiji.	Ploča Razgovor Frontalni rad

POLARNOST I MEĐUMOLEKULSKE INTERAKCIJE – radni listić

Kemikalije: kloroform, heksan, etanol, voda, jod, natrijev klorid

Pribor: stalak za epruvete, dvije žličice, šest epruveta, šest čepova

Mjere opreza: Pare joda su otrovne. Hlapljiva organska otapala su otrovna. Potrebno je raditi u provjetrenom prostoru.

Korak 1. Epruvete označite brojevima od 1 do 6, a tako i čepove. U prve dvije epruvete dodajte na vrhu žličice natrijeva klorida i u prvu oko 2 mL vode, a u drugu oko 2 mL heksana. Začepite epruvete i promućkajte. Zabilježite opažanja. Obratite pozornost na kapljice po stjenkama epruvete, na mirise i način kako se otčepljuje epruveta.

Natrijev klorid je u čvrstom agregacijskom stanju i bijele boje. Voda i heksan su u tekućem agregacijskom stanju te bezbojni i prozirni. Natrijev klorid se otapa u vodi, a ne otapa u heksanu. Prilikom otvaranja epruveta, čep druge epruvete je mokar. Heksan hlapi.

Pitanje 1. Na koji način iskustveno znate da se natrijev klorid otapa u vodi? Što nam to omogućuje?

Iskustveno se zna po tome što se hrana soli, a kuhinjska sol je većinom natrijev klorid. To nam omogućuje soljenje hrane te korištenje soli za konzerviranje.

Korak 2. U treću epruvetu dodajte oko 4 mL vode i oko 2 mL etanola polako dodavajući. Protresite epruvetu i zabilježite opažanja.

Voda i etanol su u tekućem agregacijskom stanju te prozirni i bezbojni. Polaganim dodavanjem etanola u vodu, smjesa se gotovo neprimjetno zamuti. Dobivena smjesa je bezbojna i prozirna. Etanol se otapa u vodi.

Korak 3. U četvrtu epruvetu dodajte oko 2 mL vode i oko 4 mL etanola. Protresite epruvetu i zabilježite opažanja.

Voda i etanol su u tekućem agregacijskom stanju te prozirni i bezbojni. Polaganim dodavanjem vode u etanol, smjesa se gotovo neprimjetno zamuti. Dobivena smjesa je bezbojna i prozirna. Voda se otapa u etanolu.

Pitanje 2. Na koji način iskustveno znate da se etanol otapa u vodi? Što nam omogućuje ovakvo iskustveno znanje? Koje su opasnosti?

Postojanje alkoholnih pića upućuje na iskustveno znanje otapanja etanola u vodi. Takvo znanje omogućuje pravljenje alkoholnih pića. Opasnosti su u zlouporabi alkoholnih pića i stvaranju ovisnosti.

Korak 4. U šestu epruvetu stavite dva do tri kristalića joda i zatvorite.

Korak 5. U petu epruvetu stavite dva do tri kristalića joda i oko 2 mL vode. Začepite epruvetu i dobro protresite. Zabilježite opažanja.

Jod je sivocrna krutina, a voda prozirna i bezbojna tekućina. Jod se slabo otapa u vodi i daje žuto obojenu otopinu.

Korak 6. U istu – petu epruvetu dodajte još oko 2 mL kloroforma. Polagano dodavajte kloroform u epruvetu. Začepite epruvetu i dobro protresite. Zabilježite opažanja. Obratite pozornost na boje i slojeve u epruveti.

Kloroform je tekućina koja je prozirna i bezbojna te brzo hlapi. U epruveti se uočavaju dva sloja, donji obojen ljubičasto i gornji sloj blijedožutog obojenja

Pitanje 3. Mješaju li se voda i kloroform? U kojem otapalu se jod bolje otapa?

Voda i kloroform se ne miješaju. Jod se bolje otapa u kloroformu nego u vodi.

Korak 7. Zabilježite opažanja za epruvetu 6.

Jod je sivocrna krutina. Epruveta se ispunila ljubičastom parom.

Pitanje 5. Na temelju dosadašnjeg iskustva, na koji se način sublimirani jod može ekološki odložiti s obzirom na mjere opreza. Razmislite o ekonomičnosti vašeg postupka.

Jod se može otopiti u etanolu.

Korak 8. Provjerite svoju ideju iz Pitanja 5. u šestoj epruveti. Zabilježite opažanja.

Jod se dobro otapa u etanolu. Dobiva se smeđežuta otopina.

10.2.4. Sublimacija joda – kristali

Ovaj pokus može biti uklopljen u sadržaj prvog razreda gimnazije u nastavnoj cjelini *Kristali*, odnosno nastavnoj temi *Vrste kristala*. U toj nastavnoj temi obrađuju se razne vrste kristala s obzirom na vrste čestica pa i ionski te molekularni kristali. Cilj je uočiti i objasniti poveznicu između sublimacije joda i njegove kristalne strukture gdje je bitno da se paralelno objasne svojstva molekularnih kristala kojih je jod glavni predstavnik uz ugljikov dioksid.

Priprema za pokus i nastavni sat

Razred: 1. razred gimnazijskog programa

Nastavna cjelina: Kristali

Nastavna tema: Vrste kristala

Cilj:

- uočiti i objasniti poveznicu između sublimacije joda i njegove kristalne strukture.

Obrazovni ishodi:

- povezati sublimaciju joda s njenom kristalnom strukturom,
- povezati svojstva tvari sa kristalnom strukturom.

Prethodna znanja:

- rukovanje osnovnim laboratorijskim priborom i poštovanje mjera opreza,
- poznavanje vrsta međumolekulskih interakcija,
- poredati međumolekulske interakcije po njihovoj jačini i povezati jakost međumolekulske interakcije sa svojstvima.

Etapa sata	Aktivnosti nastavnika	Aktivnosti učenika	Pomagala i način rada
Središnji dio (10 minuta)	<p>Po objašnjavanju pojma molekulskih kristala dijeli učenicima tacne s priborom i radne listiće.</p> <p>Upućuje učenike da rješavaju Korak 1., Pitanje 1. i Pitanje 2.</p> <p>Komentira s učenicima zaključke Pitanja 2. Ne bi trebalo ići dalje u pokusu ako učenici ne uoče poveznicu između međumolekulske interakcije i vrste kristala.</p> <p>Upućuje učenike na Korak 2. i Pitanje 3.</p> <p>Nakon rješavanja Pitanja 3., komentiraju se zaključci i povezuju se sa zaštitom okoliša.</p>	<p>Rade Korak 1. i odgovaraju na Pitanje 1. i Pitanje 2.</p> <p>Sudjeluju u diskusiji i odgovaraju na pitanja.</p> <p>Rade Korak 2. i odgovaraju na Pitanje 3.</p> <p>Sudjeluju u diskusiji i odgovaraju na pitanja.</p>	<p>Razgovor</p> <p>Frontalni rad</p> <p>Rad u skupini</p>

SUBLIMACIJA JODA – radni listić

Kemikalije: jod, etanol

Pribor: stalak za epruvete, žličica, epruveta, čep

Mjere opreza: Pare joda su otrovne. Hlapljiva organska otapala su otrovna. Potrebno je raditi u provjetrenom prostoru.

Korak 1. U epruvetu dodajte nekoliko kristalića joda i začepite epruvetu. Pričekajte nekoliko minuta i zabilježite opažanja.

Jod je u čvrstom agregacijskom stanju i sivocrne boje. S vremenom se epruveta ispuni ljubičastom parom.

Pitanje 1. Kojoj vrsti kristala pripadaju kristali joda?

Molekulski kristal

Pitanje 2. Objasnite zašto jod sublimira na temelju znanja o međumolekulskim interakcijama i vrstama kristala.

Jod pripada molekulskim kristalima gdje među molekulama vladaju slabe međumolekulske interakcije zbog čega joda vrlo lako sublimira.

Korak 2. Dodajte u epruvetu otprilike 2 mL etanola i promućkajte epruvetu. Zabilježite opažanja.

Jod se otapa u etanolu te se dobiva žuta otopina joda u etanolu.

Pitanje 3. Zašto ste dodali etanol u epruvetu prilikom odlaganja joda? Obrazložite.

Etanol se dodao u epruvetu kako bi se jod otopio te mogao propisno odložiti.

10.2.5. Ekstrakcija i koeficijent razdjeljenja

Ovaj pokus može biti uklopljen u sadržaj drugog razreda gimnazije za nastavnu cjelinu *Otopine*, odnosno nastavnu temu *Iskazivanje sastava smjese*. Ovaj pokus se smatra više kao vježbom u primjeni računanja množinske koncentracije. Cilj samog pokusa je ekstrahirati jod iz etanola u kloroform.

Pokus se radi u drugom dijelu sata i učenici ga sami rade te odgovaraju na pitanja. Nastavnik može prekinuti pokus u bilo kojem trenutku te prokomentirati rezultate ili pojasniti pitanja, odnosno navesti na odgovore.

Slijedi objašnjavanje koeficijenta razdjeljenja. Kao motivacija preporuča se postavljanje problema koliko iznosi koncentracija joda u etanolu i kloroformu nakon ekstrakcije. Ovdje se nastavniku ostavlja na izbor koje podatke će dati te koji koeficijent razdjeljenja. Najbolje je odmah dati zadatak u kojem se mora izračunati konačna koncentracija u kloroformu iz koeficijenta razdjeljenja. Može se učenicima dati da računaju iterativno koncentraciju joda u kloroformu ili etanolu prilikom druge ekstrakcije i prilikom treće.

Priprema za pokus i nastavni sat

Razred: 2. razred gimnazijskog programa

Nastavna cjelina: Otopine

Nastavna tema: Iskazivanje sastava smjese

Cilj:

- ekstrahirati jod iz etanola u kloroform.

Obrazovni ishodi:

- objasniti ekstrakciju,
- definirati koeficijent razdjeljenja i računati ga na temelju podataka,
- shvatiti iterativne postupke i na takav način objašnjavati frakcijsku destilaciju.

Prethodna znanja:

- rukovanje osnovnim laboratorijskim priborom i poštovanje mjera opreza,
- poznavanje međumolekulskih interakcija i definiranje istih na temelju strukture,
- računanje množinske koncentracije.

Etapa sata	Aktivnosti nastavnika	Aktivnosti učenika	Pomagala i način rada
Središnji dio II (20 minuta)	<p>Podijeli tacne s kemikalijama i priborom te radne listiće. Daje mjere opreza.</p> <p>Ako je potrebno, može se uključiti u rad grupa.</p> <p>Po završetku pokusa može s učenicima kratko prokomentirati rezultate i potaknuti ih da povežu pokus s prethodnim pokusima koje su radili.</p> <p>Objašnjava postupak iteracije, odnosno uzastopnog ponavljanja jedne radnje. Najbolje je postaviti pitanje koji iterativni postupak razdjeljivanja smjese znaju ili ih dovesti do tog zaključka.</p> <p>Uvodi pojam koeficijenta razdjeljenja i zadaje zadatak.</p>	<p>Učenici sami rješavaju radni listić i rade pokus. Sudjeluju u diskusiji i odgovaraju na pitanja.</p> <p>Sudjeluju u diskusiji i odgovaraju na pitanja.</p> <p>Rješavaju zadatak i sudjeluju u diskusiji.</p>	<p>Rad u skupini</p> <p>Individualni rad</p>

EKSTRAKCIJA I KOEFICIJENT RAZDJELJENJA – radni listić

Kemikalije: voda, kloroform, jod.

Pribor: stalak za epruvete, dvije epruvete, žličica, čep, kapaljka s gumicom

Mjere opreza: Pare joda su otrovne. Hlapljiva organska otapala su otrovna. Potrebno je raditi u provjetrenom prostoru.

Korak 1. U prvu epruvetu u kojoj se nalazi nekoliko kristalića joda dodajte oko 3 mL etanola. Začepite i dobro protresite. Zabilježite opažanja.

Jod je u čvrstom agregacijskom stanju i sivocrne boje. Etanol je u tekućem agregacijskom stanju te je bezbojan i proziran. Jod se dobro otapa u etanolu i dobiva se smeđežuta otopina.

Korak 2. U istu epruvetu dodajte oko 3 mL kloroforma dodavajući polagano uza stijenku. Zabilježite opažanja.

Kloroform je u tekućem agregacijskom stanju te proziran i bezbojan. Na granici dodavanja kloroforma u otopinu pojavljuje se ljubičasto obojenje.

Korak 3. Začepite epruvetu i dobro ju protresite. Zabilježite opažanja ako znate da kloroform ima veću gustoću od etanola.

Jod se otopio u kloroformu i dao ljubičastu otopinu, a boja otopine joda u etanolu je blijeda.

Pitanje 1. Miješaju li se etanol i kloroform. Što mislite, zašto je tome tako.

Etanol i kloroform se vrlo slabo miješaju (gotovo neprimjetno) ne stvaraju jake međumolekulske interakcije.

Pitanje 2. Na temelju kojeg podatka možete zaključiti otapa li se jod bolje u etanolu ili kloroformu.

Na temelju slabljenja, odnosno jačanja intenziteta boje pojedinog sloja otapala.

Pitanje 3. Je li sav jod prešao iz etanola u kloroform? Na temelju čega to zaključujete?

Nije prešao jer je etanol još uvijek obojan blijedožuto.

Pitanje 4. Kako se zove ovaj postupak razdjeljivanja? Na kojem fizikalnom svojstvu se temelji.

Postupak se zove ekstrakcija i temelji se na različitoj topljivosti tvari u različitim otapalima.

Korak 4. Kapaljkom prebacite otopinu joda u kloroformu u drugu epruvetu, bez prebacivanja etanola. Ponovite postupak ekstrakcije joda iz etanola još dva puta. Zabilježite opažanja.

Povećanjem broja postupaka ekstrakcije, jod se sve bolje odvaja iz etanola i boja je sve slabija.

10.2.6. Vodljivost iona

Ovaj pokus može biti uklopljen u sadržaj trećeg razreda gimnazije za nastavni cjelinu *Elektrokemija*, odnosno istoimenu nastavnu temu. Cilj je saznati koje vrste tvari i smjesa vode struju na temelju nekoliko primjera i to upoznavanjem s načinom testiranja vodljivosti struje te povezivanjem vodljivosti s gibanjem naboja, odnosno iona. Vrlo je dobro prilikom nastavnog sata napomenuti kako se ponašati prilikom strunog udara te kako razumno koristiti električnu struju.

Nastavnik objašnjava mjere opreza te što je električno pištalo i princip na kojem radi. Naime, električno pištalo je puno bolje trošilo od žarulje za koju je potrebno više prostora. Električno pištalo daje zvuk prilikom zatvaranja strujnog kruga i ono je puno bolje uočljivije nego svjetlost pri maloj vodljivosti. Može se koristiti i žarulja kao trošilo.

Konačno pitanje je onda hoće li otopina ionskog spoja u etanolu voditi struju čime se vide jesu li obrazovni ishodi ostvareni.

Priprema za pokus i nastavni sat

Razred: 3. razred gimnazijskog programa

Nastavna cjelina: Elektrokemija

Cilj:

- upoznati se s načinom testiranja vodljivosti struje,
- povezati vodljivost struje (gibanje naboja) s ionima.

Obrazovni ishodi:

- objasniti poveznicu između vodljivosti struje i prisutnosti iona,
- razlikovati vodiče od izolatora na temelju pokusa,
- pretpostaviti koje su tvari vodiči, a koje izolatori na temelju kemijskih svojstava,
- ispitati vodljivost tvari,
- prepoznati vodiče u vodenim otopinama na temelju kemijske formule,

Prethodna znanja:

- rukovanje osnovnim laboratorijskim priborom i poštovanje mjera opreza,
- poznavanje svojstava ionskih kristala i ionske veze,
- poznavanje međumolekulskih interakcija i razlikovanje istih.

Etapa sata	Aktivnosti nastavnika	Aktivnosti učenika	Pomagala i način rada
Uvodni dio (5 minuta)	Motivacija: Pokreće raspravu o strujnim udarima i udarima groma osobito tko može preživjeti strujni udar i kako je moguće da netko doživi strujni udar. Potrebno je definirati struju kao usmjereno gibanje naboja gdje treba inzistirati na riječi naboj, a ne elektroni.	Sudjeluju u diskusiji i odgovaraju na pitanja.	Razgovor
Središnji dio I (10 minuta)	Pokus: Objašnjava mjere opreza i uvodi učenike u pokus. Nastavnik objašnjava što je <i>buzzer</i> ili električno pištalo. Upućuje učenike u Korak 1., Korak 2. i Korak 3. Ako je potrebno objašnjenje, nastavnik ga daje prije Pitanja 1., a ako nije, učenici odmah rješavaju Pitanje 1. Nakon Pitanja 1. traži odgovor i objašnjenje na temelju Koraka 1., Koraka 2. i Koraka 3. Daje uputu za Korak 4., Korak 5. i Pitanje 2. na isti način kao ranije. Rezultati se komentiraju tek nakon Pitanja 2.	Uzimaju tacne i radne listiće. Rade Korak 1., Korak 2. i Korak 3. Odgovaraju na Pitanje 1. Sudjeluju u diskusiji i odgovaraju na pitanja. Rade Korak 4., Korak 5. i Pitanje 2. te odgovaraju na pitanja.	Rad u skupini Individualan rad Razgovor
Središnji dio II (20 minuta)	Razrada: S učenicima komentira odgovore za Pitanje 3. gdje je bitno osvrnuti se na razliku između iona i molekula. S učenicima diskutira odgovor na Pitanje 4. Može odmah dati učenicima da odgovaraju na sva ostala pitanja, a ako procjeni da to nije	Odgovaraju na Pitanje 3. Odgovaraju na Pitanje 4. Rješavaju Pitanje 5. i Pitanje 6. Rješavaju Pitanje 7., Pitanje 8. i Pitanje 9.	Razgovor Rad u skupini Individualan rad

	<p>moguće, može napraviti pauzu između Pitanja 6. i Pitanja 7. komentirajući odgovore na prethodna dva pitanja. Nakon toga pusti učenike neko vrijeme da odgovaraju na Pitanje 7., a zatim prekine i pomogne spominjući autoionizaciju vode.</p> <p>Na kraju komentira zajedno s učenicima rješenja pojedinih pitanja.</p>	<p>Sudjeluju u diskusiji i odgovaraju na pitanja.</p>	
Završni dio (5 minuta)	Rješavanje motivacije: Vraća se na početak sata i postavljena pitanja se rješavaju na temelju sadašnjega znanja.	<p>Sudjeluju u diskusiji i odgovaraju na pitanja.</p>	<p>Razgovor</p>

VODLJIVOST IONA – radni listić

Kemikalije: jod, etanol, natrijev klorid, vodovodna voda, destilirana voda

Pribor: papir, dvije čaše od 100 mL, dva vodiča, trošilo (električno zujalo – *buzzer*), dvije grafitne elektrode, dvije žličice, dvije krokodil-štipaljke, baterija od 6 V

Mjere opreza: Pare joda su otrovne. Hlapljiva organska otapala su otrovna. Potrebno je raditi u provjetrenom prostoru.

Korak 1. U prvu čašu od 100 mL dodajte destiliranu vodu (25 mL) i uronite dvije elektrode u vodu te provjerite vodi li destilirana voda struju. Zabilježite opažanja.

Čuje se vrlo slabo pitašanje. Destilirana voda slabo vodi struju.

Korak 2. Istresite iz prve čaše destiliranu vodu i dodajte vodovodnu vodu (50 mL) te provjerite vodi li vodovodna voda struju. Zabilježite opažanja.

Čuje se slabo pištanje. Vodovodna voda vodi struju.

Korak 3. U čašu s vodovodnom vodom dodajte na vrhu žličice natrijeva klorida i miješajte sve dok se sav natrijev klorid ne otopi. Uronite elektrode i provjerite vodi li otopina natrijeva klorida struju. Zabilježite opažanja.

Natrijev klorid se dobro otapa u vodi. Čuje se jako pištanje. Otopina natrijeva klorida vrlo dobro vodi struju.

Pitanje 1. Poredajte vodovodnu vodu, destiliranu vodu i vodenu otopinu natrijeva klorida po porastu vodljivosti struje.

Destilirana voda, vodovodna voda, vodena otopina natrijeva klorida

Korak 4. U drugu čašu dodajte etanol (25 mL) i ispitajte vodi li struju. Zabilježite opažanja.

Etanol ne vodi struju jer se ne čuje nikakav zvuk.

Korak 5. U etanolu otopite na vrhu žličice joda te provjerite vodi li struju. Zabilježite opažanja.

Otopanjem joda se dobiva narančasta otopina koja ne vodi struju.

Pitanje 2. Poredajte sve smjese i čiste tvari korištene u pokusima po porastu vodljivosti struje.

Otopina joda u etanolu = etanol, destilirana voda, vodovodna voda, otopina natrijeva klorida u vodi

Pitanje 3. Usporedite kristalnu strukturu natrijeva klorida i joda. Obratite pozornost na međumolekulske interakcije među molekulama joda i privlačenje između natrijevih kationa i kloridnih aniona.

Natrijev klorid je ionski spoj te stvara ionske kristale na temelju elektrostatskog privlačenja natrijeva kationa i kloridnog aniona. Jod je sivocrna krutina između čijih molekula, u kojima su atomi povezani kovalentnom vezom, vladaju slabe međumolekulske interakcije.

Pitanje 4. Zašto otopina joda u etanolu ne vodi struju, a otopina natrijeva klorida u vodi vodi?

Otopina joda u etanolu ne sadrži ione, odnosno nosioce naboja, a otopina natrijeva klorida sadrži jer je natrijev klorid ionski spoj.

Pitanje 5. Koji je sastav vodovodne vode?

Vodovodna voda sadrži molekule vode te razne katione i anione koji dolaze od otopljenih soli.

Pitanje 6. Zašto vodovodna voda vodi struju, a destilirana nešto slabije?

Vodovodna voda vodi struju bolje od destilirane vode jer ima više nosioca naboja, odnosno iona.

Pitanje 7. Koje sve čestice su prisutne u destiliranoj vodi? Zašto?

U destiliranoj vodi su prisutne molekule vode, hidroksidni i oksonijevi ioni od autoionizacije vode te nečistoće.

Pitanje 8. Zašto destilirana voda provodi struju bolje od etanola?

Destilirana voda ima veći ionski produkt, nego što to ima etanol zbog čega je prisutno više iona u vodi, nego u etanolu.

Pitanje 9. Hoće li otopina ionskog spoja u etanolu provoditi struju? Pojasnite.

Hoće, jer su prisutni nosioci naboja.

§ 11. ZAKLJUČAK

U metodičkom dijelu diplomskog rada obrađena je povijesna pozadina razvoja pokusa u nastavi kemije u Hrvatskoj i hrvatskim povijesnim prostorima od vremena carskog Beča do modernih vremena Republike Hrvatske. Uočena su dva pristupa u poučavanju kemije. Jedan je razvoj koncepata i temelji se na razvoju jednoga koncepta kroz sve grane kemije (opća, fizikalna, anorganska i organska) i srednjoškolske programske sadržaje kemije. S vremenom se ovaj pristup postupno napušta i ne razvija se ni kroz programsku ni kroz udžbeničku literaturu sve do modernih vremena kada učenje otkrivanjem ponovno dobiva na značaju. Drugi pristup je informacijsko usvajanje gradiva, odnosno učenje činjenica koji je svoje vrhunce doživio krajem 20. stoljeća. Sada se ovakav način učenja gradiva isprepliće s razvojem koncepata kako bi se stvorio program koji razvoj znanja temelji na vlastitom iskustvu.

S nastavničkom inovativnosti na umu i željom da se odnos nastavnika prema nastavi i učenicima uspostavi kao odnos inovatora prema inovaciji, predložena su dva razvojna koncepta kemijskih pokusa kroz dva kompleta kemikalija. U središtu prvog koncepta, koji se naziva *Natrij*, je reakcija natrija i vode gdje se dobiva natrijev hidroksid. Predloženi su pokusi kroz sva četiri razreda srednje škole ovisno o pojedinom gradivu. Kroz pokuse se postupno razvijaju vještine rada s laboratorijskim priborom i kemikalijama, znanje o reaktivnosti natrija i natrijeva hidroksida, razvoj termokemijskih koncepata na temelju reakcija natrija i vode te svojstva natrijeva hidroksida. Cilj ovog koncepta je kroz jednu poznatu reakciju objasniti naizgled različito gradivo kemije koje ovim pokusom dobiva daleko više poveznica.

Drugi koncept je koncept *Međumolekulskih interakcija* gdje se na temelju nekoliko pokusa, uočavaju posljedice međumolekulskih interakcija na svijet oko nas. Stoga se ovaj koncept proteže kroz sve razrede srednjih škola s ciljem povezivanja makroskopskih svojstava s međumolekulskim interakcijama jer u postojećoj udžbeničkoj literaturi nedostaje ovakav pristup. U predloženom kemijskom kompletu nalazi se nekoliko kemikalija čije se molekule ili atomi povezuju različitim vrstama međučestičnih interakcija kao što su inducirani dipol–inducirani dipol (jod), ionska veza (natrijev klorid) te dipol–dipol (etanol). Na temelju rezultata pokusa unutar ovoga koncepta mogu se objasniti sve posljedice međumolekulskih interakcija kao što su hlapljivost i različitosti u faznim promjenama, ali i uzroci postojanja

takvih oblika međumolekulskih interakcija kao što je elektronegativnost i električni dipolni moment. Cilj ovog koncepta je na temelju poznatog pojma i njegove definicije objasniti i predočiti određene uočene prirodne pojave te na temelju dobivenog znanja pretpostaviti objašnjenja drugih prirodnih pojava.

Za svaki pokus u konceptima dane su kemijske i metodičke pozadine te pripreme uz radne listiće za određeni pokus. U nekim slučajevima pokus zauzima vrijeme cijeloga sata ili više, a negdje samo određeni dio sata. Dano je 10 pokusa u dvije kategorije zajedno s objašnjenjima i rješanim radnim listićima.

Ovakav pristup značajno doprinosi razvoju koncepta učenja otkrivanjem u našim ustanovama srednjoškolskog obrazovanja te su kao takvi samo primjeri i obrasci po kojima se može raditi.

§ 12. LITERATURNI IZVORI

1. J. T. Ozolinš, *Aquinas and His Understanding of Teaching and Learning*, Springer, Melbourne, 2013.
2. M. DeWulf, *The System of Thomas Aquinas*, Dover Publishing Co., New York, 1959.
3. Ministarstvo obrazovanja, znanosti i sporta, *Nastavni plan i program kemije za četverogodišnje srednje škole–Glasnik Ministarstva prosvjete i športa*, **1995**, 11, 8.
4. F. J. Sheen, *Life is Worth Living*, New York, 1953.
5. H. Gasperini, *Hemija i mineralogija za četvrti razred realaka*, Carska kraljevska naklada školskih knjiga, Beč, 1908.
6. Središnja kemijska knjižnica, *Privatna korespondencija*
7. Z. Pinterović, *Kemija za više razrede srednjih i sličnih škola*, Nakladni odjel Hrvatske državne tiskare, Zagreb, 1943.
8. I. Nečajev, *Priče o elementima*, Novo pokoljenje, Zagreb – Beograd, 1947.
9. M. Mirnik, *Kemijski pokusi u semimikroizvedbi*, Školska knjiga, Zagreb, 1954.
10. a) J. Herak, *Kemija za VI. razred gimnazije*, Školska knjiga, Zagreb, 1954.
b) J. Herak, *Kemija – priručnik za srednje škole*, Školska knjiga, Zagreb, 1959.
c) J. Herak, *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1961.
d) J. Herak, *Fizikalna kemija 3*, Školska knjiga, Zagreb, 1963.
e) M. Herak, I. Filipović, *Struktura atoma i molekula*, Pedagoška akademija, Zagreb, 1969.
f) J. Herak, *Izvođenje nastave kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1957.

- g) J. Herak, *Uvod u kemiju*, Školska knjiga, Zagreb, 1952.
11. M. Sikirica, *Zbirka kemijskih pokusa za osnovnu i srednju školu*, Školska knjiga, Zagreb, 2011.
12. J.–M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1988**, 27, 89.
13. J. Mullay, L. J. Bartolotti, J. A. Alonso, L. C. Balbas, J. L. Gazquez, A. M. Vela, M. Galvan, K. D. Sen, M. C. Böhm, P. C. Schmidt, W. J. Mortier, D. Bergmann, J. Hinze, *Structure and Bonding – Electronegativity*, Springer, London, 1987.
14. M. S. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, McGraw–Hill, SAD, 2000.
15. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1982.
16. K. W. Whitten, R. E. Davis, M. L. Peck, G. G. Stanley, *General Chemistry*, Thomson, London, 2004.
17. J.–M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1988**, 27, 89.
18. S. Glazier, N. Morano, L. Eisen, *J. Chem. Educ.*, **2010**, 67, 1336.
19. G. D. Peckham, I. J. McNaught, *J. Chem. Educ.*, **2012**, 89, 955.
20. R. Beauvais, R. W. Holman, *J. Chem. Educ.*, **1991**, 65, 428.
21. E. C. Person, D. R. Golden, B. R. Royce, *J. Chem. Educ.*, **2010**, 87, 1332.
22. P. G. Jasien, G. J. Barnett, *J. Chem. Educ.*, **1993**, 70, 251.
23. D. W. Mundell, J. H. Maynard, *J. Chem. Educ.*, **2007**, 84, 1773.
24. J. Ahmad, *J. Chem. Educ.*, **2000**, 77, 1182.
25. W. J. Pavlik, *J. Chem. Educ.*, **1973**, 50, 137.
26. A. R. Conklin, *J. Chem. Educ.*, **1987**, 64, 1065.

27. A. J. Fiegenbaum, *J. Chem. Educ.*, **1986**, 63, 815.

28. U literaturnom pregledu korišteni su razni udžbenici i priručnici za srednjoškolsko obrazovanje, među kojima se ističu:

a) M. Sikirica, B. Korpar–Čolig, *Kemija s vježbama 1*, Školska knjiga, Zagreb, 2000.

b) A. Habuš, V. Tomašić, *Opća kemija 1*, PROFIL, Zagreb, 1997.

c) Z. Popović, Lj. Kovačević, *Kemija 1*, ALFA, Zagreb, 2014.

d) A. Petreski, B. Borovnjak–Zlatarić, M. Tkalčec, *Kemija 1 za strukovne škole s jednogodišnjim programom kemije*, Školska knjiga, 1998.

e) S. Krnić, Z. Popović, Lj. Kovačević, G. Pavlović, *Kemija 1*, ALFA, Zagreb, 2008.

f) D. Nöthig Hus, M. Herak, *Opća kemija 2*, Školska knjiga, Zagreb, 1998.

g) G. Pavlović, Lj. Kovačević, *Kemija 2*, ALFA, Zagreb, 2010.

h) M. Tkalčec, B. Borovnjak–Zlatarić, A. Petreski, *Anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1998.

i) S. Habuš, D. Stričević, V. Tomašić, *Anorganska kemija*, PROFIL, Zagreb, 2013.

j) B. Tkalčec, A. Petreski, *Kemijski elementi i njihovi spojevi*, Školska knjiga, Zagreb, 2014.

k) S. Habuš, D. Stričević, V. Tomašić, *Anorganska kemija*, PROFIL, Zagreb, 2002.

l) N. Ribarić, I. Futivić, N. Sakač, *Kemija 4*, ALFA, Zagreb, 2014.

29. Ministarstvo znanosti, obrazovanja i sporta, *Katalog za državnu maturu iz kemije 2016/2017*, MZOS, Zagreb, 2016.

30. D. Grdenić, *Povijest kemije*, Novi Liber, Zagreb, 2001.

31. I. P. Čališ, *Zintlove faze – završni rad*, KO, PMF UNIZG, Zagreb, 2015.

32. S. K. Searle, I. Džidić, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 2810.
33. J. F. Hall, *Experimental Chemistry*, Heath, New York, 1980.
34. J. Elson, *J. Chem. Educ.*, **1969**, *46*, 86.
35. D. W. Kaufmann, *Sodium Chloride*, ACS, New York, 1960.
36. M. Sittig, *Sodium*, ACS, New York, 1956.
37. D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London, 1978.
38. A. J. Layton, *J. Chem. Soc.*, **1970**, 1894.
39. R. Belcher, A. W. L. Dudeney, W. I. Stephen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1969**, *31*, 625.
40. K. Shobatake, K. Nakamoto, *J. Chem. Phys.*, **1968**, *49*, 4792.
41. H. Sinn, F. Patal, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1964**, *3*, 93.
42. E. de Boer, *Adv. Organomet. Chem.*, **1965**, *2*, 115.
43. E. E. van. Tamelen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 3526.
44. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
45. *Jap. Pat.* 99,664, Velj 21, 1933.
46. *Chem. Abstr.*, **1934**, *28*, 2258.
47. L. S. Foster, I. J. Grunfest, *J. Chem. Educ.*, **1937**, *14*, 274.

§ 13. DODATAK

Tablica DM1. Obrazovni ishodi vezani uz koncept reakcije natrija i vode²⁹

Broj obrazovnog ishoda	Obrazovni ishod
1.1.2.	Razlikovati elementarne tvari od kemijskih spojeva
1.2.4.	Prikazati elektronsku konfiguraciju električki neutralnih i nabijenih atomskih vrsta s obzirom na položaj u periodnom sustavu elemenata
1.2.5.	Identificirati tvari bojanjem plamena na temelju rezultata pokusa
1.2.7.	Povezati polumjer, energiju ionizacije, elektronski afinitet i elektronegativnost s elektronskom strukturom atomske vrste i položajem u periodnom sustavu elemenata
1.2.9.	Prikazati Lewisove simbole atomskih vrsta te strukturne formule anorganskih i organskih molekula i iona
1.2.22.	Povezati fizikalna svojstva kristala s vrstom njegove građevne jedinice
2.1.2.	Izračunati brojnost i množinu tvari na temelju zadanih podataka
2.1.3.	Izračunati množinu, masu ili volumen utrošenog reaktanta i/ili nastalog produkta na temelju zadanih podataka za promjenu opisanu jednadžbom kemijske reakcije
2.1.4.	Izračunati množinu jake kiseline potrebnu za potpunu neutralizaciju vodene otopine jake baze (i obrnuto)
2.2.3.	Predvidjeti produkte anorganskih kemijskih reakcija
2.2.4.	Prikazati jednadžbama kemijskih reakcija tipične reakcije anorganskih spojeva (s označenim agregacijskim stanjima ili bez označenih agregacijskih stanja)
2.2.7.	Odrediti oksidacijski broj atoma u zadanom primjeru
2.2.8.	Povezati pojmove oksidacije i redukcije s promjenom oksidacijskog broja atoma u anorganskim i organskim spojevima
2.2.10.	Napisati jednadžbe polureakcije za oksidaciju i redukciju te napisati ukupnu jednadžbu redoks–reakcije (s označenim agregacijskim stanjima ili bez označenih agregacijskih stanja) za zadani redoks–proces

3.1.1.	Razlikovati tri temeljne vrste kemijskih veza (ionsku, kovalentnu i metalnu vezu)
--------	---

Tablica DM2. Obrazovni ishodi vezani uz koncept Međumolekulske interakcije²⁹

Broj obrazovnog ishoda	Obrazovni ishod
1.3.4.	Povezati makroskopska svojstva tvari s vrstom kemijske veze ili međumolekulskim interakcijama
3.1.2	Predvidjeti dominantnu vrstu međumolekulskih interakcija na temelju građe molekula
3.1.3.	Prepoznati primjere molekula koje se mogu održivati vodikovim vezama
1.1.8.	Predložiti postupak izdvajanja tvari iz smjese na temelju poznavanja kemijskog sastava smjese i svojstava sastojaka smjese
1.2.2.	Razlikovati električki neutralne od električki nabijenih atomskih ili molekulskih vrsta
1.2.8.	Procijeniti vrstu kemijske veze na temelju razlike elektronegativnosti povezanih atoma
1.2.22.	Povezati fizikalna svojstva kristala s vrstom njegove građevne jedinice
1.2.25.	Razlikovati alotropiju i polimorfiju
1.3.3.	Očitati iz faznog dijagrama: a) agregacijsko stanje pri određenim uvjetima tlaka i temperature ili b) temperaturu i tlak pri kojima dolazi do faznih promjena
1.3.8.	Povezati sastav smjese s koligativnim svojstvima otopine
3.1.1.	Razlikovati tri temeljne vrste kemijskih veza (ionsku, kovalentnu i metalnu vezu)
5.2.2.	Predvidjeti utjecaj dodavanja nekog od sudionika reakcije u sustav ili uklanjanje nekoga od sudionika reakcije iz sustava na smjer kemijske reakcije i ravnotežno stanje
5.3.1.	Povezati ionski produkt vode s ravnotežnom reakcijom ionizacije vode

Tablica DM3. Kemikalije i pribor korišteni u pokusima za kemijski komplet reakcije natrija i vode. Cijena kompleta (pogledati u dodatku ponudu Ru–Ve) iznosi oko 1,800,00 kuna. Sve kemikalije i pribor količinom su dostatne za jedan razred ako se nastava provodi u 6 skupina.

Naziv	Jedinična mjera
Natrij u petroleju	25 g
Etanol (96%)	1 L
Fenolftalein	25 g
Timolftalein	10 g
Metilorange	25 g
Indikator traka	100 kom
Lakmus papir crveni	100 kom
Lakmus papir plavi	100 kom
Kloridna kiselina (37%)	1 L
Detergent	1 L
Čaša staklena niska	6 kom (100 mL)
Pinceta	6 kom (145 mm)
Pinceta	1 kom (200 mm)
Sklapel, zaobljeni	6 kom
Termometar, alkoholni	6 kom
Stalak za epruvete	6 kom
Epruveta	16x160 mm
Kapaljka	12 kom
Gumica za kapaljku	12 kom
Satno staklo	6 kom
Stakleni štapić	5x250 mm
Četka s čuperkom	6 kom
Plastična boca kapalica	20 mL

Tablica DM4. Kemikalije i pribor korišteni u pokusima za kemijski komplet reakcije međumolekulske interakcije. Cijena kompleta (pogledati u dodatku ponudu Ru–Ve) iznosi oko 1,800,00 kuna. Sve kemikalije i pribor količinom su dostatne za jedan razred ako se nastava provodi u 6 grupa.

Naziv	Jedinična mjera
Etanol (96%)	1 L
Jod	250 g
Natrijev klorid	1 kg
<i>n</i>-heksan	1 L
Kloroform	1 L
Čaša staklena niska	6 kom (100 mL)
Stalak za epruvete	6 kom
Žlica, plastična	250 kom
Epruveta	16x160 mm
Kapaljka	12 kom (15 cm)
Gumica za kapaljku	12 kom (1,8 mL)
Čep za epruvetu, gumeni	6 kom
Krokodil–štikaljka	12 kom (4 mm)
Grafitna elektroda	12 kom
Baterija, DURACEL	6 kom (6 V)
Buzzer	6 kom
Vodič	18 kom

Slika DM1. Ponuda tvrtke Ru-Ve za kemikalije i pribor potrebne za oba kemijska kompleta

Ru-Ve d.o.o.

10431 Sv.Nedjelja - Brezje, V. Nazora 10, Tel: +38513335250, Fax: +38513335259

IBAN: HR1724020061100036370 pri Erste & Steiermarkische bank d.d., OIB: 88470929840, PDV ID: HR88470929840

MBS: 080038427 Temeljni kapital 23.300,00 kn uplaćen u cijelosti. Datum osnivanja tvrtke 14.06.1990. god.



Certifikat br. 04 100 090661

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU - PRIRODOSLOVNO
MATEMATIČKI FAKULTET**
Horvatovac 102a
10000 ZAGREB

PONUĐA br: 709322/17

Brezje, 01.09.2017

OIB kupca : 28163265527

Red. broj	Naziv robe / usluge	Jed. mje	Količina	PDV %	Cijena	Popust %	Cijena s popustom	Vrijednost s popustom
1.	Natrij (u petroleju) EDUKA; a25g; TTT Ru-Ve: 733683 CAS br.: 231-132-9 EINECS br.231-132-9 GHS: GHS02,GHS05 UN: 1428 4.3 I Oznaka upozorenja: H: H260-H314 Oznaka obavijesti: P: P231+P232-P260-P303+P361+P353-P305+P351+P338-P405-P501a	Kom	1,00	25	67,50	15,00	57,38	57,38
2.	Etanol 96% p.a. (plast.amb.); a1L; Gram-mol Ru-Ve: 731341 CAS br.: 64-17-5 EINECS br.200-578-6 GHS: GHS02 UN: 1170 3 II Oznaka upozorenja: H: H225 Oznaka obavijesti: P: P210-P243-P280	Kom	1,00	25	29,00	15,00	24,65	24,65
3.	Trošarina etanol 96%; a1L Ru-Ve: 732324	Kom	1,00	25	50,88	0,00	50,88	50,88
4.	Fenoltalein 1% u etanolu, indikator; a100mL; TTT Ru-Ve: 723117 CAS br.: 77-09-8 EINECS br.201-004-7 GHS: GHS02, GHS07,GHS08 UN: 1170 3 III Oznaka upozorenja: H: H350-H341-H361F Oznaka obavijesti: P: P201-P281-P308+P313	Kom	1,00	25	43,50	15,00	36,98	36,98
5.	Fenoltalein p.a.; a25g; Gram-mol Ru-Ve: 733634 CAS br.: 77-09-8 EINECS br.201-004-7 GHS: GHS08 UN: - - - Oznaka upozorenja: H: H350-H341-H361F Oznaka obavijesti: P: P201-P281-P308+P313	Kom	1,00	25	37,50	15,00	31,88	31,88
6.	Timoltalein; a10g; Alfa Aesar Ru-Ve: 736132 CAS br.: 125-20-2 EINECS br.204-729-7	Kom	1,00	25	186,13	15,00	158,21	158,21
7.	Metil orange, ACS, indikator; a25g; Alfa Aesar Ru-Ve: 727858 CAS br.: 547-58-0 EINECS br.208-925-3 GHS: GHS06 UN: 3143 6.1 III Oznaka upozorenja: H: H301 Oznaka obavijesti: P: P264-P270-P301+P310-P321-P405-P501a	Kom	1,00	25	179,78	15,00	152,81	152,81
8.	Indikator trake pH-Fix pH 0-14:1; a100kom; MN Ru-Ve: 150015 Podjela: 0 - 1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6 - 7 - 8 - 9 - 10 - 11 - 12 - 13 - 14	Pak	1,00	25	60,50	10,00	54,45	54,45
9.	Indikator papir Lakmus crveni, blok; a100kom; MN Ru-Ve: 714866	Pak	1,00	25	40,75	15,00	34,64	34,64
10.	Indikator papir Lakmus plavi, blok; a100kom; MN Ru-Ve: 715327	Pak	1,00	25	32,00	15,00	27,20	27,20
11.	Kloridna kiselina 37% NORMAPUR Ph.Eur; a1L; BDH Prolabo Ru-Ve: 723388 Kat.: 20252.290 CAS br.: 7647-01-0 EINECS br.2315957 GHS: GHS05,GHS07 UN: 1789 8 II Oznaka upozorenja: H: H314-H335	Kom	1,00	25	34,99	10,00	31,49	31,49

Red. broj	Naziv robe / usluge	Jed. mje	Količina	PDV %	Cijena	Popust %	Cijena s popustom	Vrijednost s popustom	
Oznaka obavijesti: P: P280-P301+P330+P331-P305+P351+P338-P309+P310									
12.	Deterdžent T-rez za ručno pranje laboratorijskog suđa; a1L Ru-Ve: 735704	Kom	1,00	25	24,00	15,00	20,40	20,40	
CAS br.: 1310-73-2 EINECS br.215-185-5 GHS: GHS07 UN: 1824 8 -									
Oznaka upozorenja: H: H319-H315									
Oznaka obavijesti: P: P264-P280-P302+P352-P362-P305+P351+P338									
13.	Aceton 99,8+% NORMAPUR, ACS, Ph.Eur, a1L; BDH Prolabo Ru-Ve: 727979 Kat.: 20066.296	Kom	1,00	25	39,84	15,00	33,86	33,86	
CAS br.: 67-64-1 EINECS br.200-662-2 GHS: GHS02,GHS07 UN: 1090 3 II									
Oznaka upozorenja: H: H225-H319-H336									
Oznaka obavijesti: P: P210-P280-P305+P351+P338									
14.	Bakar (II) klorid dihidrat 99+% NORMAPUR Ph.Eur; a250g; BDH Prolabo Ru-Ve: 724344 Kat.: 23093.233	Kom	1,00	25	172,19	15,00	146,36	146,36	
CAS br.: 10125-13-0 EINECS br.231-210-2 GHS: GHS07,GHS09 UN: 2802 8 III									
Oznaka upozorenja: H: H302-H319-H315-H410									
Oznaka obavijesti: P: P280-P273-P302+P352-P305+P351+P338-P309+P3									
15.	Jod resublimirani NORMAPUR; a250g; BDH Prolabo Ru-Ve: 723848 Kat.: 24757.234	Kom	1,00	25	252,86	0,00	252,86	252,86	
CAS br.: 7553-56-2 EINECS br.231-442-4 GHS: GHS08 / GHS07 / GHS09									
Oznaka upozorenja: H: H372-H302+H312+H332-H319-H335-H315-H400									
Oznaka obavijesti: P: P280-P261-P273-P302+P352-P305+P351+P338 /									
16.	Natrij klorid p.a 99,5%; a1kg; Gram-mol Ru-Ve: 743638	Kom	1,00	25	36,25	15,00	30,81	30,81	
CAS br.: 7647-14-5 EINECS br.231-598-3									
17.	N-heksan 95+% NORMAPUR Ph.Eur, a1L; BDH Prolabo Ru-Ve: 726752	Kom	1,00	25	81,30	15,00	69,11	69,11	
CAS br.: 110-54-3 EINECS br.203-777-6 GHS: GHS02,GHS08,GHS07,GHS09 UN: 1208 3 III									
Oznaka upozorenja: H: H225-H361F-H304-H373-H315-H336-H411									
Oznaka obavijesti: P: P201-P210-P243-P281-P273-P301+P331-P30									
18.	Kloroform (triklometan) 99+% NORMAPUR Ph.Eur, ACS; a1L; BDH Prolabo Ru-Ve: 729801	Kom	1,00	25	81,43	15,00	69,22	69,22	
CAS br.: 67-66-3 EINECS br.200-663-8 GHS: GHS06,GHS08 UN: 1888 6.1 III									
Oznaka upozorenja: H: H351-H361d-H331-H302-H319-H315									
Oznaka obavijesti: P: P201-P281-P302+P352-P308+P311									
Stabilised with ethanol 0.6 %									
<u>Stopa</u>					<u>Osnovica</u>		<u>PDV</u>		
25					1.283,19		320,80		
					Iznos :		1.283,19		
					PDV:		320,80		
					Ukupno Kn:		1.603,99		

Ponuda vrijedi: 15 dana
 Rok isporuke: od 2 do 4 tjedana
 Način plaćanja: T - transakcijski račun 30 dana

Informacije o dostupnosti i rokovima isporuke su informativnog karaktera te nisu obvezujuće.

Pridržavamo pravo prodaje do primitka narudžbe.

Kod narudžbe ljubazno Vas molimo da navedete broj ponude

Po ovom dokumentu prikazani porez nije moguće koristiti kao pretporez

Za narudžbu manju od 500kn +PDV obračunavamo trošak dostave u iznosu 50kn +PDV, osim ukoliko nije drugačije ugovoreno s poslovnim subjektom.

Podaci o proizvodu i tehnički podaci informativnog su karaktera, uz moguća odstupanja od stvarnih i podložni promjeni bez najave. Tvrtka Ru-Ve d.o.o. ne snosi nikakvu odgovornost u slučaju promjene tehničkih podataka i njihovu razliku kod stvarnog proizvoda u odnosu na navedene tehničke podatke.

Napomena:

email

Trošak zbrinjavanja ambalaže i opasnog otpada nije uračunat u cijenu.

Izjava krajnjeg korisnika obavezna je prije isporuke za kemikalije koje to zahtjevaju. Sastavio:

Ru-Ve d.o.o.

10431 Sv.Nedjelja - Brezje, V. Nazora 10, Tel: +38513335250, Fax: +38513335259

IBAN: HR1724020061100036370 pri Erste & Steiermarkische bank d.d. , OIB: 88470929840, PDV ID: HR88470929840

MBS: 080038427 Temeljni kapital 23.300,00 kn uplaćen u cijelosti. Datum osnivanja tvrtke 14.06.1990. god.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU - PRIRODOSLOVNO
MATEMATIČKI FAKULTET**

g Ivica Petar Čališ

Horvatovac 102a

10000 ZAGREB

PONUĐA br: 709353/17

Brezje, 04.09.2017

OIB kupca : 28163265527

Red. broj	Naziv robe / usluge	Jed. mje	Količina	PDV %	Cijena	Popust %	Cijena s popustom	Vrijednost s popustom
1.	Čaša staklena niska 100mL; VWR Ru-Ve: 742473 Kat.: 213-1122	Kom	1,00	25	9,02	15,00	7,67	7,67
2.	Pinceta 145mm tupi vrh inox18/10 Ru-Ve: 520118	Kom	1,00	25	14,63	15,00	12,44	12,44
3.	Pinceta 200mm tupi vrh inox18/10; HH Ru-Ve: 520368	Kom	1,00	25	20,14	15,00	17,12	17,12
4.	Skalpel 150mm zaobljeni; HH Ru-Ve: 521144	Kom	1,00	25	26,25	15,00	22,31	22,31
5.	Termometar štapni alkoholni-crveni -10..+110:1°C; 300x6-7mm; Amarell Ru-Ve: 220088	Kom	1,00	25	36,26	15,00	30,82	30,82
6.	Stalak za epruvete 16mm/60 PP sklopiv crveni; OMM Ru-Ve: 719962 može se autoklavirati	Kom	1,00	25	31,07	15,00	26,41	26,41
7.	Epruveta bacto 16x160mm AR staklo; Duran Ru-Ve: 500220	Kom	1,00	25	0,71	15,00	0,60	0,60
8.	Kapaljka 15 cm Ru-Ve: 501525	Kom	1,00	25	2,00	15,00	1,70	1,70
9.	Gumica 1,8mL za kapaljku, latex; DN Ru-Ve: 410017	Kom	1,00	25	1,67	15,00	1,42	1,42
10.	Satno staklo 100mm Ru-Ve: 500080	Kom	1,00	25	5,85	15,00	4,97	4,97
11.	Štapić stakleni 5x250mm Ru-Ve: 500543	Kom	1,00	25	2,50	15,00	2,13	2,13
12.	Četka sa čuperkom 15mm Ru-Ve: 520543	Kom	1,00	25	9,87	15,00	8,39	8,39
13.	Žlica 150mm dvostruka; 30x22mm 23x17mm inox18/10; Bochem Ru-Ve: 520799	Kom	1,00	25	42,50	15,00	36,13	36,13

Red. broj	Naziv robe / usluge	Jed. mje	Količina	PDV %	Cijena	Popust %	Cijena s popustom	Vrijednost s popustom
14.	Čep gumeni 12,5/16,5/20mm Ru-Ve: 410033	Kom	1,00	25	0,97	15,00	0,82	0,82
						Iznos :	172,93	
						PDV:	43,23	
						Ukupno Kn:	216,16	
<u>Stopa</u>		<u>Osnovica</u>	<u>PDV</u>					
25		172,93	43,23					

Ponuda vrijedi: 15 dana
Rok isporuke: od 1 do 2 tjedana
Način plaćanja: T - transakcijski račun 30 dana

Pridržavamo pravo prodaje do primitka narudžbe.

Kod narudžbe ljubazno Vas molimo da navedete broj ponude

Po ovom dokumentu prikazani porez nije moguće koristiti kao pretporez

Za narudžbu manju od 500kn +PDV obračunavamo trošak dostave u iznosu 50kn +PDV, osim ukoliko nije drugačije ugovoreno s poslovnim subjektom.

Podaci o proizvodu i tehnički podaci informativnog su karaktera, uz moguća odstupanja od stvarnih i podložni promjeni bez najave. Tvrtka Ru-Ve d.o.o. ne snosi nikakvu odgovornost u slučaju promjene tehničkih podataka i njihovu razliku kod stvarnog proizvoda u odnosu na navedene tehničke podatke.

Direktor:
Hrvoje Runje, dipl.ing.

Sastavio:
Sandra Biščan, ing.

§ 14. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Ivica Petar Čališ

Datum rođenja: 28. srpnja 1993.

Mjesto rođenja: Đakovo

Obrazovanje

2000–2008 Osnovna škola Josipa Antuna Čolnića, Đakovo

2008–2012 Gimnazija Antuna Gustava Matoša, Đakovo

2012–2015 Preddiplomski studij kemije, Kemijski odsjek,
Prirodoslovno–matematički fakultet, Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb

Nagrade i priznanja

2008 Nagrada za učenika generacije Osnovne škole Josipa Antun Čolnić

2012 Nagrada za učenika generacije Gimnazije Antun Gustav Matoš

2013 Posebna Rektorova nagrada (Sudjelovanje na Otvorenom danu kemije)

2017 Rektorova nagrada (Osobni rad)

2017 Nagrada za najboljeg studenta nastavničkog smjera Kemijskog odsjeka

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2013 Otvoreni dan kemije