

Halogenska interakcija u supramolekulske arhitekturama halogenidnih kadmijevih(II) kompleksa s derivatima pirazina ; Kemijska svojstva alkohola- primjer dobre nastavne prakse

Nakani, Tea

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/um:nbn:hr:217:946175>

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

Download date / Datum preuzimanja: 2024-05-18



Repository / Repozitorij:

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



TEA NAKANI

**Halogenska interakcija u
supramolekulskim arhitekturama
halogenidnih kadmijevih(II) kompleksa s
derivatima pirazina**

Diplomski rad

Zagreb

2016.

TEA NAKANI

**Halogenska interakcija u
supramolekulskim arhitekturama
halogenidnih kadmijevih(II) kompleksa s
derivatima pirazina**

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu radi stjecanja akademskog stupnja magistra edukacijske
kemije i biologije

Zagreb

2016

Ovaj je diplomski rad izrađen na Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, pod vodstvom doc. dr. sc. Marijane Đaković te neposrednim vodstvom mag.chem. Mladena Borovine. Metodički dio rada izrađen je pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Draginje Mrvoš-Sermek. Istraživački dio ovog rada u potpunosti je financiran od Hrvatske zaklade za znanost sa projekta UIP-11-213-1809.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se cijenjenim mentoricama doc. dr. sc. Marijani Đaković i izv. prof. dr. sc. Draginji Mrvoš-Sermek te asistentu mag. chem. Mladenu Borovini na pomoći, savjetima i razumijevanju.

Veliko hvala svim zaposlenicima fakulteta koji su pomogli u izradi ovog diplomskog rada.

Veliko hvala mojoj obitelji bez koje sve ovo ne bi bilo moguće.

Sadržaj

SAŽETAK VII

ABSTRACT

VIII

1. UVOD	1
2. LITERATURNI PREGLED	3
2.1. Kristalno inženjerstvo	5
2.2. Van der Waalsove interakcije.....	5
2.3. Princip gustog pakiranja.....	6
2.4. Vodikova veza.....	6
2.5.1. Hiperarhija vodikovih veza	8
2.6. Halogenske interakcije	8
2.7. Baza kristalografskih podataka (Cambridge Structural Database)	10
2.7.1. Spojevi kadmijevih(II) halogenida s pirazinom.....	11
2.7.2. Spojevi kadmijevih(II) halogenida s piridinom	12
2.7.3. Spojevi cinkovih(II) halogenida s halopirazinom	15
3. MATERIJALI I METODE.....	18
3.1. Priprava kompleksnih spojeva.....	20
3.1.1. Priprava spoja $[CdCl_2(2-Clpz)_2]_n$ (1)	20
3.1.2. Priprava spoja $[CdBr_2(2-Clpz)_2]_n$ (2).....	20
3.1.3. Priprava spoja $[CdI_2(2-Clpz)_2]_n$ (3)	20
3.1.4. Priprava spoja $[CdCl_2(2-Brzp)_2]_n$ (4).....	20
3.1.5. Priprava spoja $[CdBr_2(2-Brzp)_2]_n$ (5)	21
3.1.6. Priprava spoja $[CdI_2(2-Brzp)_2]_n$ (6).....	21
3.1.7. Priprava spoja $[CdCl_2(2-Ipz)_2]_n$ (7)	21
3.1.8. Priprava spoja $[CdBr_2(2-Ipz)_2]_n$ (8).....	21
3.1.9. Priprava spoja $[CdI_2(2-Ipz)_2]_n$ (9)	22
3.2. PRIPRAVA MONOKRISTALA.....	23
3.2.1. Priprava jediničnih kristala spoja $[CdCl_2(2-Clpz)_2]_n$ (1)	23
3.2.2. Priprava jediničnih kristala spoja $[CdBr_2(2-Clpz)_2]_n$ (2).....	24
3.2.3. Priprava jediničnih kristala spoja $[CdI_2(2-Clpz)_2]_n$ (3)	25
3.2.4. Priprava jediničnih kristala spoja $[CdCl_2(2-Brzp)_2]_n$ (4).....	25
3.2.5. Priprava jediničnih kristala spoja $[CdBr_2(2-Brzp)_2]_n$ (5)	26
3.2.6. Priprava jediničnih kristala spoja $[CdI_2(2-Brzp)_2]_n$ (6).....	27
3.2.7. Priprava monokristala spoja $[CdCl_2(2-Ipz)_2]_n$ (7)	28
3.2.8. Priprava jediničnih kristala spoja $[CdBr_2(2-Ipz)_2]_n$ (8).....	29
3.2.9. Priprava jediničnih kristala spoja $[CdI_2(2-Ipz)_2]_n$ (9)	29

4. REZULTATI I RASPRAVA	30
4.1. Infracrvena spektroskopija (IR)	32
4.2. Termogravimetrijska analiza (TGA).....	36
4.3. Razlikovna pretražna kalorimetrija.....	39
4.4. Strukturna karakterizacija	40
4.4.1. Kristalna struktura spoja $[CdBr_2(2-Clpz)_2]_n$ (2).....	40
4.4.2. Kristalna struktura spoja $[CdBr_2(2-Brpz)_2]_n$ (5).....	42
4.4.3. Kristalna struktura spoja $[CdI_2(2-Brpz)_2]_n$ (6)	44
4.4.4. Kristalna struktura spoja $[CdI_2(2-IPz)_2]_n$ (9).....	46
4.4.5. Sumacija rezultata strukturne analize	48
6. LITERATURNA VRELA.....	52
7. DODATAK.....	VIII
7.1. IR spektri	IX
7.2. Termogravimetrijske krivulje kompleksa kadmija(II)	XVII
7.3. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija	XXII
7.4. Difraktogrami praha kadmijevih(II) kompleksa	XXVII
8. METODIČKI DIO.....	54
8.1. Uvod	55
8.2. Kemija kao nastavni predmet – ciljevi i zadaci nastave kemije	55
8.3. Obrazovne strategije, metode i postupci.....	56
8.4. "Zelena kemija"	57
8.5. Priprema za nastavnika	58
8.5.1. Pregled nastavnih tema i predznanja vezanih uz nastavnu jedinicu Kemijska svojstva alkohola	58
8.5.2. Kemijske reakcije karakteristične za alkohole.....	61
8.5.3. Pokusi na mikroskali – priprema uz predloženi učenički Radni listić.....	63
8.6. Prijedlog radnog listića za nastavnu jedinicu Kemijska svojstva alkohola'	65
8.7. Zaključak.....	70
10. ŽIVOTOPIS	73

SAŽETAK

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Diplomski rad
Kemijski odsjek

Halogenska interakcija u supramolekulskim arhitekturama halogenidnih kadmijevih(II) kompleksa s derivatima pirazina

Tea Nakani

Zavod za opću i anorgansku kemiju
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Ovaj diplomski rad sastoji se od dvije cjeline: istraživačkog i metodičkog dijela. U istraživačkom dijelu sintetiziran je niz kadmijevih(II) koordinacijskih polimera s 2-kloropirazinom (2-Clpz), 2-bromopirazinom (2-Brpz) i 2-jodopirazinom(2-Ipz) s raznim halogenidnim anionima kao protuionima.

Kristalne strukture kompleksa $[CdBr_2(2-Clpz)_2]_n$, $[CdBr_2(2-Brpz)_2]_n$, $[CdI_2(2-Brpz)_2]_n$, $[CdI_2(2-Ipz)_2]_n$ određene su rentgenskom strukturnom analizom. Kompleksi su okarakterizirani IR spektroskopijom, metodom rentgenske difrakcije u polikristalnom uzorku, termogravimetrijskom analizom i diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom. Ustanovljeno je da se najbliži polimerni lanci međusobno povezuju halogenskim interakcijama između halogenog atoma halopirazinskog liganda i halogenidnog iona vezanog na kadmijev(II) kation neoivsno o halogenom atomu te halogenidnom ionu.

U metodičkom dijelu rada pod naslovom „*Kemijska svojstva alkohola – primjer dobre nastavne prakse*“, metodički je preoblikovan pokus pomoću kojeg se principi „zelene kemije“ integriraju u nastavni proces. Predložen je nastavni dvosat učenja otkrivanjem u kojem su ciljana obrazovna postignuća za uzrast učenika četvrtog razreda gimnazije povezana s opažanjima iz pokusa.

(108 stranica, 70 slika, 17 tablica, 38 literarnih navoda, izvornik na hrvatskom jeziku)

Rad je pohranjen u Središnjoj Kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Ključne riječi: kloropirazin, bromopirazin, jodopirazin, kompleksni spojevi kadmija(II), kristalna struktura, poučavanje kemije, svojstva alkohola, “zelena kemija”

Mentori: doc. dr. sc. Marijana Đaković
izv. prof. dr. sc. Draginja Mrvoš-Sermek

Ocenitelji: doc. dr. sc. Marijana Đaković
izv. prof. dr. sc. Draginja Mrvoš-Sermek
izv. prof. dr. sc. Ines Radanović

Zamjena: izv. prof. dr. sc. Renata Matoničkin Kepčija

Rad prihvaćen: 13. srpnja 2016.

ABSTRACT

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

**Halogen interaction in supramolecular architectures of halide complexes
of cadmium(II) with pyrazine derivatives**

Tea Nakani

Laboratory of General and Inorganic Chemistry Faculty of Science,
University of Zagreb
Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Croatia

This Diploma thesis consists of two parts: the research part and the methodological part. In the research part a series of cadmium(II) coordination polymers was prepared with 2-chloropyrazine (2-Clpz), 2-bromopyrazine (2-Brpz) and 2-iodopyrazine (2-Ipz) and halide anions as counter ions.

The crystal structures of the complexes $[CdBr_2(2-Clpz)_2]_n$, $[CdBr_2(2-Brpz)_2]_n$, $[CdI_2(2-Brpz)_2]_n$, $[CdI_2(2-Ipz)_2]_n$ were determined by single crystal Xray structural analysis. The complexes were studied by infrared spectroscopy, PXRD methods, thermal analysis and differential scanning calorimetry. Crystal structure analysis revealed that the closest polymeric chains are interconnected via halogen interactions between halogen atoms and halide ions coordinated on metal centers regardless of the halogen atom and halide ions. In the methodological part of the *Thesis* entitled „*Chemical properties of alcohols – an example of good teaching practice*“ one experiment was methodically transformed with integrated principles of „green chemistry“. Two hour discovery lesson was suggested, in which the targeted educational achievement for students of the fourth year of high school are associated with the observations from the experiment.

(108 pages, 70 figures, 17 tables, 38 references, original in Croatian)

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

Keywords: chloropyrazne, bromopyrazine, iodopyrazine, cadmium(II) complexes,
crystal structure, teaching chemistry, properties of alcohols, “green chemistry”

Mentors: asst. prof. dr. sc. Marijana Đaković
assoc. prof. dr. sc. Draginja Mrvoš-Sermek

Reviewers: asst. prof. dr. sc. Marijana Đaković
assoc. prof. dr. sc. Draginja Mrvoš-Sermek
assoc. prof. dr. sc. Ines Radanović,

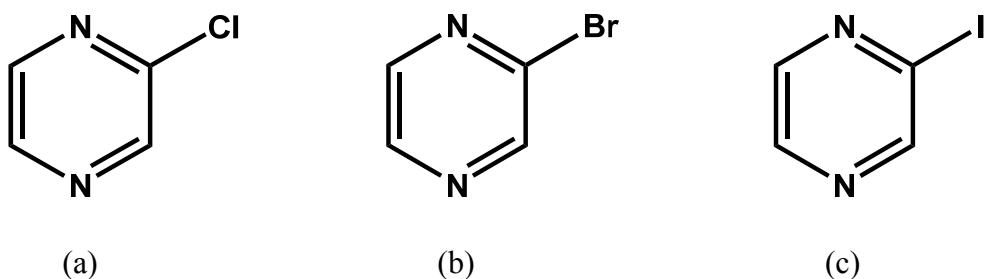
Substitute: assoc. prof. dr. sc. Renata Matoničkin Kepčija

Thesis accepted: June 13th, 2016

I. UVOD

Kristalno inženjerstvo relativno je novo znanstveno područje koje se bavi izučavanjem međumolekulske interakcije te njihovom uporabom u sintezi novih spojeva ciljanih topologija te željenih fizičkih i kemijskim svojstava.

Cilj ovog rada je priprava i karakterizacija niza novih halogenidnih kompleksa kadmija(II) s 2-klorpirazinom, 2-brompirazinom i 2-jodpirazinom kao ligandima u svrhu proučavanja međumolekulske interakcije, poglavito halogenskih interakcija, i njihovog utjecaja na kristalnu strukturu priređenih spojeva. Prepostavlja se da će halogenidni spojevi kadmijeva(II) graditi jednodimenzione polimerne lance kod kojih su kadmijevi(II) kationi premošteni halogenidnim anionima. Također, prepostavlja se da će molekule priređenih kompleksa biti povezane halogenskim interakcijama koje će ostvarivati različite supramolekulske motive.



Slika 1. Ligandi korišteni za pripravu koordinacijskih polimera kadmija(II): (a) 2-klorpirazin (2-Clpz), (b) 2-brompirazin (2-Brpz), (c) 2-iodopirazin (2-Ipz).

Sinteza spojeva provedena je u otopini, a jedinični kristali uzorka priređeni su metodom tekućinske difuzije. Priređeni spojevi okarakterizirani su IR spektroskopijom, termogravimetrijskom analizom, razlikovnom pretražnom kalorimetrijom te difrakcijom rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku. Kristalna struktura spojeva određena je difrakcijom rentgenskog zračenja u monokristalnom uzorku. Analizirane su međumolekulske interakcije, poglavito halogenske interakcije, koje doprinose nastanku i stabilizaciji kristalnih struktura. Usporedbom eksperimentalnih i računatih difraktograma praha utvrđena je uspješnost sinteze te čistoća konačnog produkta. Isto tako, donesen je i zaključak o izostrukturnosti unutar pojedinih skupina priređenih spojeva.

2. LITERATURNI PREGLED

Supramolekulska kemija je vrlo interdisciplinarna područje znanosti koja pokriva kemijsko, fizičko i biološko područje. Ona obuhvaća proučavanje organskih, anorganskih i bioanorganskih spojeva u sklopu kemije čvrstog stanja, kristalnog inženjeristva, katalize i znanosti materijala, kao i izučavanje kemije na sučeljima, transportnim pojavama, polimerima, molekularnim senzorima te molekularnim prekidačima. Većina pristupa u nanotehnologiji temelji se na supramolekularnoj kemiji. Molekularno samoudruživanje također omogućava izgradnju nekristaliničnih struktura kao što su čestice, membrane, vezikule, tekući kristali. Takve velike strukture sastoje se od malih molekula povezanih supramolekulskim interakcijama čime se značajno pojednostavljuje njihova sinteza. Sama supramolekulska istraživanja često su inspirirana biološkim sustavima. Izučavanje i razumijevanje nekovalentnih interakcija ključno je za razumijevanje mnogih bioloških procesa. Primjer tome su istraživanja sekundarnih interakcija koja doprinose razvoju novih farmaceutskih terapija. Kovalentne, ionske i metalne interakcije nazivaju se primarnim interakcijama. One rezultiraju jakim kemijskim vezama. Među atomima postoji i niz sekundarnih interakcija, koje su slabije od primarnih interakcija, posebno sveprisutna i važna među njima je vodikova veza te halogenska interakcija čija je važnost i potencijal tek nedavno prepoznata.^{1,2}

Međumolekulske interakcije trebaju biti razumljive u kontekstu kristalnog pakiranja. Sama kristalizacija je impresivan primjer molekulskog prepoznavanja, pri čemu širok raspon privlačnih i odbojnih sila usmjerava nastajanje nekovalentnih interakcija. Razumijevanje molekulskog prepoznavanja i samoudruživanja također može biti korisno za kontrolu reaktivnih vrsta, kako u otopini tako i u čvrstom stanju. U tom kontekstu, molekulsko prepoznavanje može se smatrati (supra)molekulskom katalizom, naime stvaranjem nekovalentnih interakcija između reaktanata moguće je dovesti u neposrednu blizinu reaktivna mjesta na molekulama kako bi se olakšalo sintezu željenog produkta. Supramolekulska organizacija ovog tipa osobito je korisna kada je željena reakcija termodinamički ili kinetički nepovoljna. Korištenjem ovog principa moguće je minimizirati nastajanje nusprodukata reakcije, sniziti energiju aktivacije same reakcije kao i postići stereokemijsku kontrolu.

2.1. Kristalno inženjerstvo

Kristalno inženjerstvo je područje koje se bavi razumijevanjem međumolekulske interakcije u kontekstu kristalnog pakiranja te njihovom uporabom u dizajnu novih kristaliničnih tvari kako bi se ciljano mogli priređivati spojevi željenih fizikalnih i kemijskih svojstva. Tijekom posljednjih dvadesetak godina veliki broj vrlo zanimljivih metalo-organskih spojeva koji pripradaju u skupinu koordinacijskih polimera u fokusu su istraživanja kristalnog inženjerstva.^{3,4}

Razvoj modernog kristalnog inženjerstva započeo je u kasnim 1980. zahvaljujući nizu tehnoloških napredaka u instrumentaciji te računalnoj tehnologiji. Razvojem novih površinskih detektora ubrzan je i olakšan proces prikupljanja podataka, što je, uz razvoj računalnih metoda za rješavanje i utočnjavanje kristalnih struktura, značajno ubrzalo određivanje kristalnih struktura malih molekula. Osnivanje kristalografke baze podataka, *Cambridge Structural Database* (CSD), bila je druga velika prekretnica u razvoju kristalnog inženjerstva koja je omogućila pronalaženje informacija o kristalnim strukturama te analizu i identifikaciju geometrijskih parametara struktura kao i ponavljajućih obrazaca interakcija između molekula u kristalnim strukturama.

Mnoga su kemijska i fizikalna svojstva direktno vezana uz kristalnu strukturu. Kemijska svojstva vode promjeni kemijskog sastava kristala koja može biti reverzibilna i ireverzibilna. Molekulski kristali s određenim kemijskim svojstvom (reaktivnost, tautomerizacija, promjena boje) nalaze svoju primjenu kao senzori, materijali osjetljivi na svjetlo te u katalizi.

2.2. Van der Waalsove interakcije

Van der Waalsove sile ili van der Waalsove interakcije skup su svih privlačnih i odbojnih interakcija između molekula. Van der Waalsove interakcije uključuju Londonove sile (između dva inducirana dipola), dipol-inducirani dipol kao i dipol-dipol interakcije (među koje spadaju i vodikove te halogenske veze).

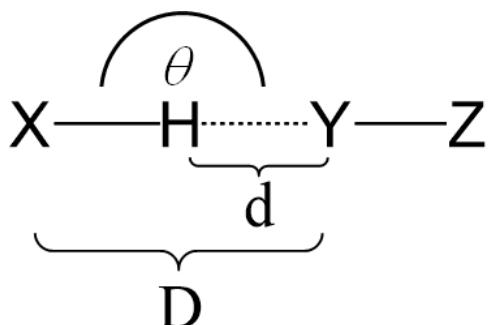
Van der Waalsove interakcije su slabe ali mnogobrojne interakcije koje upravo iz tog razloga imaju veliki energetski doprinos u stabilizaciji kristala. Posljedično, one su odgovorne za mnoga svojstva spojeva u čvrstom stanju, kao što su npr. topljivost, gustoća i talište.³

2.3. Princip gustog pakiranja

Kristalna struktura nastaje kao rezultat fine međuigre između skupina stabilizirajućih i destabilizirajućih interakcija. Još je A. I. Kitaigorodskii predložio da se molekule u kristalu slažu na način da se minimalizira potencijalna energija sustava te da je za dato pakiranje moguće izabrati univerzalni set međumolekulskeih radijusa koji definiraju oblik molekule u kristalu.⁶ Ovaj model objašnjava sve kristale kao da su izvedeni najučinkovitijom upotrebotom prostora, drugim riječima najprisnijim pakiranjem na način da je svaka referentna molekula okružena najvećim mogućim brojem bliskih susjeda. Princip gustog pakiranja općenito dobro funkcionira za molekule između kojih su međumolekulske interakcije izotropne, poput ugljikovodika, te shodno tome kondenzirani aromatski ugljikovodici, C_mH_n , prikazuju dobro slaganje s ovim modelom.

2.4. Vodikova veza

Tipična vodikova veza može biti prikazana kao interakcija između donora X–H i akceptorja Y–Z. U ranim danima istraživanja, pretpostavljalo se da su elementi X i Y izrazito elektronegativni nemetali kao što su fluor, kisik ili dušik. Samo u takvom slučaju je smatrano da bi se X–H veza mogla dovoljno polarizirati da bude elektrostatski privučena elektronegativnim Y atomom na način da se atomi X i Y nađu na udaljenosti manjoj od sume njihovih van der Waalsovih radijusa. Izučavanjem infracrvenih spektara, uočeno je da se frekvencija istezanja X–H veze pomiče ka nižim energijama nakon ostvarivanja vodikove veze što može ukazivati na njihov kovalentni karakter.⁷

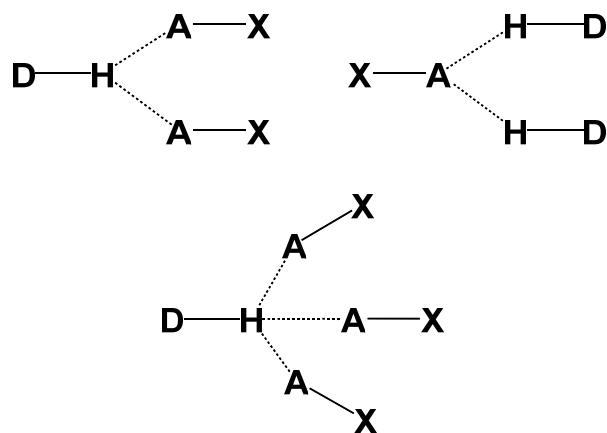


Slika 1. Shematski prikaz vodikove veze

Uobičajeno je da se udaljenost od X do Y označava kao D , dok se udaljenost od H do Y označava kao d . Kut θ u vodikovim vezama teži ka 180° jer se tada vodik nalazi točno između elektronegativnih atoma X i Y čime se maksimizira zasjenjenje parcijalno negativnih naboja na tim elementima i ujedno minimalizira njihovo međusobno odbijanje jer su u toj geometriji X i Y međusobno najudaljeniji. Ova linearna geometrija se najlakše postiže u plinovitom stanju obzirom da nema drugih, jačih interakcija koje bi mogle utjecati na nju. U tekućem, a naročito u čvrstom stanju često nije moguće postići ovu optimalnu geometriju te odstupanja uglavnom ovise o jakosti same interakcije.

Jake vodikove veze kao N–H···O i O–H···O pokazuju najmanja odstupanja od svojih optimalnih geometrija uslijed utjecaja drugih interakcija u kristalu zbog svoje jakosti. One su skoro linearne i raspon raspodjele njihovih udaljenosti je mali. Slabe vodikove interakcije, poput C–H···O ili O–H··· π interakcija, podložnije su odstupanjima od optimalne geometrije te imaju puno veći raspon mogućih udaljenosti donora i akceptora. Jako slabe vodikove interakcije kao što je na primjer C–H··· π interakcija mogu imati jako neuobičajene oblike s obzirom na duljinu i kutna svojstva.

U kristalnim strukturama moguće je da istome akceptoru pristupi više donora ili da jednom donoru pristupi nekolicina akceptora. Vodikove veze koje nastaju na taj način nazivaju se račvastim vodikovim vezama, ili specifično dvokraka (*bifurcated*), trokraka (*trifurcated*) itd. ovisno o tome koliko se skupina nalazi u okruženju oko donora/akceptora.^{2,6}



Slika 2. Dvokrake vodikove veze jednog donora s dva akceptora (gore lijevo), jednog akceptora s dva donora (gore desno) i trokraka vodikova veza jednog donora s tri akceptora.

2.5.1. Hijerarhija vodikovih veza

,The hydrogen bond is both strong and directional. In almost every crystal structure of a molecule that contains hydrogen bonding functionalities, the packing cannot be understood without taking into account the hydrogen bond patterns.“

Već je navedeno da su vodikove veze jake i usmjerenе interakcije, te prilikom razmatranja molekulskog pakiranja u sustavima koji sadrže funkcionalne skupine sa sposobnošću stvaranja vodikovih veza valja uzeti u obzir supramolekulske motive koje te interakcije ostvaruju.

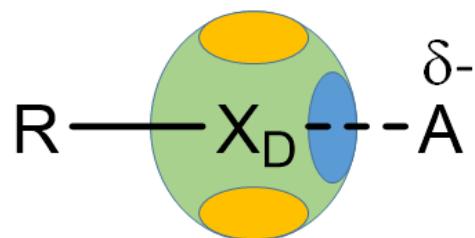
Ukoliko su prisutni u kristalnoj strukturi, donori vodikove veze poput $-\text{OH}$, $-\text{NH}$ i $-\text{NH}_2$ uvijek će formirati vodikove veze osim u slučajevima kada se vodikov atom nalazi u prostorno nepovoljnem položaju. Akceptori vodikove veze poput $-\text{OH}$, $-\text{C=O}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{N=}$ i $-\text{O}$ također će gotovo uvijek sudjelovati u vodikovim vezama ukoliko u strukturi postoje adekvatni donori. Pokazalo se da se vodikove veze u spojevima s višestrukim donorima i akceptorima formiraju na način da se donori i akceptorji spare po jakosti. Prema tome, najbolji donor formira vodikovu vezu s najboljim akceptorom, sljedeći najbolji donor sa sljedećim najboljim akceptorom i tako dalje.^{9,10} Hijerarhija vodikove veze koja se temelji na jakosti donora i akceptora karakteristika je kinetičke kristalizacije. Pod uvjetima kada nastupa termodinamička kristalizacija, ovakva hijerarhija gubi na svojoj težini.²

2.6. Halogenske interakcije

Iako je termin halogenske veze ne tako davnog datuma interakcije tipa $\text{I}\cdots\text{N}$, $\text{I}\cdots\text{O}$, $\text{Br}\cdots\text{O}$ su, međutim, jako dobro poznate. Još je 1960-ih godina Odd Hassel (koji je za taj rad dobio Nobelovu nagradu) pokazao da je molekularni kompleks 1:1 broma i dioksina nastao polarizacijom uzrokovanim $\text{Br}(\delta+)\cdots(\delta-) \text{O}$ interakcijama. U početku su izučavane veze koje uključuju teže halogene elemente (Br , I) obzirom da se navedeni halogeni lakše polariziraju. Kasnijih godina, proučavane su i halogene veze koje uključuju i klor.¹¹

Zbog svoje visoke elektronegativnosti, halogeni atomi obično se smatraju, u većini njihovih derivata, kao regije s visokom elektronskom gustoćom, a općenito je prihvaćeno da oni mogu formirati privlačne interakcije u kojima djeluju kao elektron donirajuća skupina (nukleofilna skupina). Relativno nedavno je uočeno da je elektronska gustoća na kovalentno

vezanim halogenim elementima anizotropno raspoređena. Odnosno kovalentno vezani halogeni elementi se polariziraju na način da postoje regije veće elektronske gustoće okomito na R–X vezu koje su elektrostatski negativno nabijene te regije osiromašene elektronima u produžetku R–X veze koje su elektrostatski pozitivno nabijene (izraženje kod težih halogenih elemenata). Zbog ovog svojstva, kovalentno vezani halogeni elementi mogu poslužiti i kao elektron donori i kao elektron akceptorji ovisno o geometriji interakcije. U organskim spojevima, halogeni atomi se obično nalaze na periferiji molekule, te su njihovi položaji posebno prikladni za formiranje nekovalentnih interakcija. Prema definiciji koju je predložila Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju, sve interakcije u kojima je atom halogena elektrofil zovu se halogenskim vezama (XB).¹² Poznato je da halogeni elementi stvaraju kratke nekovalentne veze u kristalima. Ovakva veza podsjeća na vodikovu vezu u smislu da pozitivno nabijeni element (halogeni umjesto vodika) pristupa negativno nabijenom elementu.

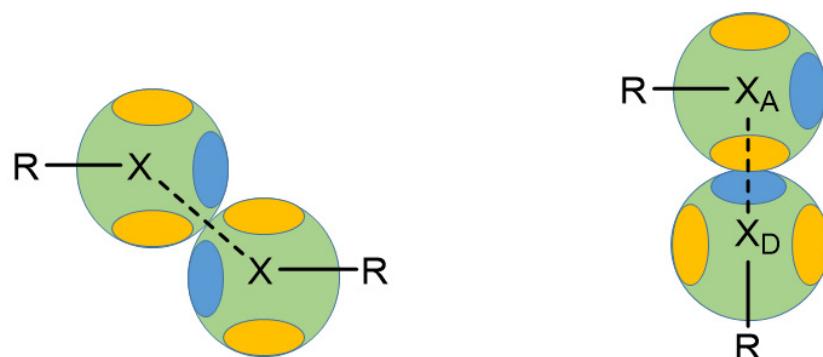


Slika 3. Shematski prikaz halogenske interakcije, narančaste regije označavaju parcijalno negativno nabijene regije, a plava parcijalno pozitivnu regiju na halogenom atomu.

Najjače halogene veze ostvarene su s halogenim atomom koji se najlakše polarizira i jakost halogene veze obično opada u nizu I > Br > Cl >> F. Halogene veze se definiraju kao elektrostatske interakcije između Lewisovih kiselina (halogeni atom) i neutralnih ili anionskih Lewisove baza i skraćeno se obično pišu kao XB, gdje X odgovara halogenom atomu, a B Lewisovoj bazi.

Halogenske veze mogu biti asimetrične ($X \cdots Y$, gdje Y može biti halogeni ili ne halogeni atom) ili simetrične ($X \cdots X$). Ukoliko u interakciji sudjeluju dva halogena elementa govorimo o halogen–halogen interakcijama koje se dalje dijele na tip–I i tip–II ovisno o motivu povezivanja i kemijskoj prirodi same interakcije. U tip–I interakcijama kutevi C–X–X su približno jednaki za oba halogena elementa te je položaj C–X veza međusobno paralelan. Ove interakcije ne bi trebalo striktno nazivati halogenskim vezama obzirom da se najčešće radi o van der Waalsovom kontaktu u kojem halogeni elementi pristupaju jedan drugome svojim

neutralnim regijama s ciljem minimaliziranja međusobnog odbijanja. Tip-I interakcije najčešće nastaju kao posljedica kristalne simetrije ili pseudosimetrije te nemaju značajan utjecaj na kristalno pakiranje. Tip-II interakcije mogu se smatrati pravim halogenskim vezama u vidu da imaju slične geometrijske parametre kao i halogenske veze.¹³ Pozitivna regija donora pristupa negativnoj regiji na akceptoru i preferencijalni kut ove interakcije je 180° ako je gledamo u odnosu na donorni atom i 90° ako je gledamo u odnosu na atom akceptora. Navedena kutna ovisnost halogenskih veza (i tip-II halogen···halogen interakcija) čini ih usmjerenim u prostoru. Umjereno i energija ovih interakcija čini ih pogodnima za korištenje u svrhe kristalnog inženjerstva te se trenutno provode brojna istraživanja kako bi se izučila mogućnost njihove uporabe pri ciljanoj supramolekulskoj sintezi.^{2,3}



Slika 4. shematski prikaz tip-I (lijevo) i tip-II (desno) halogen···halogen interakcije, narančaste regije označavaju parcijalno negativno nabijene regije, a plava parcijalno pozitivnu regiju na halogenom atomu.

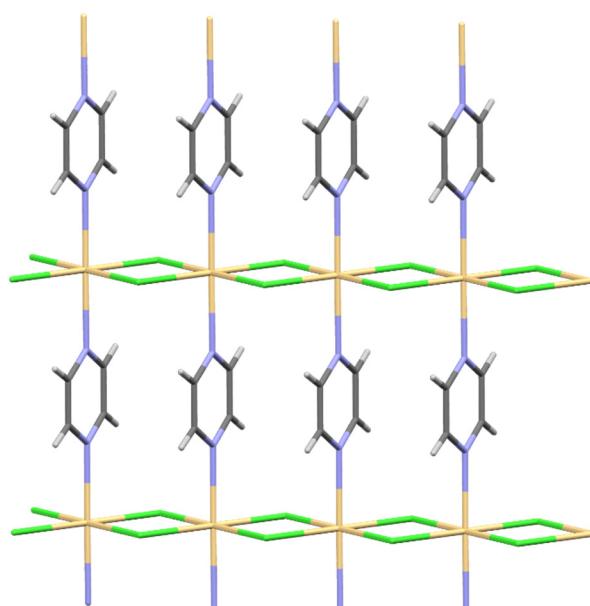
2.7. Baza kristalografskih podataka (Cambridge Structural Database)

Cambridge Structural Database (CSD) osnovana 1965. godine postala je glavni repozitorij za strukture malih organskih i metalo-organskih molekula. Sadrži više od 850000 kristalnih struktura dobivenih analizom difrakcije rentgenskog zračenja u monokristalnim ali i polikristalnim uzorcima. Svaka kristalna struktura prije pohrane u bazu, prolazi opsežnu provjeru valjanosti i unakrsno ispitivanje od strane stručnih kemičara i kristalografa kako bi se osiguralo da se CSD baza održava po najvišim mogućim standardima. Također, svaki unos podataka je obogaćen bibliografskim i kemijskim informacijama. CSD baza stalno se ažurira s novim strukturama ($> 50,000$ novih struktura svake godine), te s poboljšanjima postojećih zapisa.⁵

Pretragom baze Cambridge Structural Database (CSD) pronađeni su kompleksi kadmijeva(II) klorida, kadmijeva(II) bromida i kadmijeva(II) jodida s *meta*-supstituiranim halopiridinskim derivatima. U bazi su također pronađeni i kompleksi kadmijevih halogenida s pirazinom, no ne i s halopirazinom. Osim njih u bazi su pronađeni i kompleksi cinkovih halogenida s halopirazinom.

2.7.1. Spojevi kadmijevih(II) halogenida s pirazinom

U halogenidnim kompleksima kadmija(II) s pirazinom, $[CdCl_2(pz)_2]_n^{14}$, $[CdBr_2(pz)_2]_n$, $[CdI_2(pz)_2]_n^{15,16}$, i metalni centri su oktaedarski koordinirani s četiri halogenidna aniona u ekvatorijalnoj ravnini te s dva pirazinska liganda u aksijalnim položajima. Nadalje, halogenidni anioni premošćuju dva susjedna metalna centra u jednom smjeru dok pirazinski ligandi premošćuju kadmijeve(II) centre u smjeru okomitom na isti te tako stvaraju dvodimenzijske polimere (slika 5).



Slika 5. 2D mreže koje nastaju premošćivanjem kadmijevih(II) centara (žuta) s pirazinskim i halogenidnim (zeleno) ligandima; $[CdCl_2(pz)_2]_n$. Struktura spoja $[CdBr_2(pz)_2]_n$ je analogna s prikazanom na slici, a spoj $[CdI_2(pz)_2]_n$ tvori isti strukturni motiv kao i ostali halogenidi te nije navedena.

Spojevi $[CdBr_2(pz)_2]_n$ i $[CdI_2(pz)_2]_n$ su izostrukturni u prostornoj grupi $Cmmm$ dok se struktura $[CdCl_2(pz)_2]_n$ razlikuje od bromo i jodo derivata te, unatoč sličnoj molekulskoj strukturi i parametrima jedinične celije, kristalizira u prostornoj grupi $P2_1/m$.

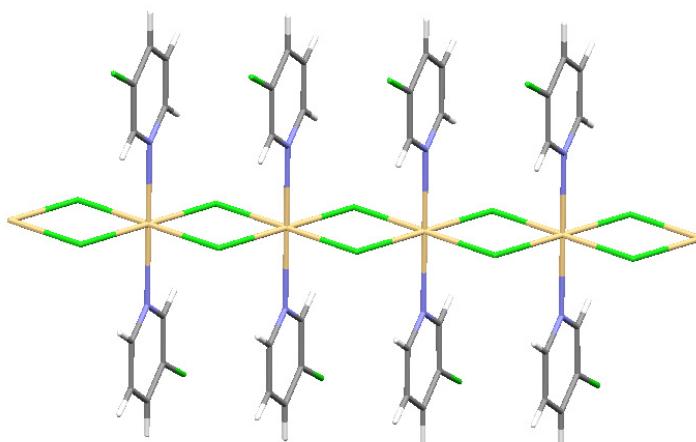
Tablica 1. Kristalografski podaci halogenidnih kompleksa kadmija(II) s pirazinom, $[CdX_2(pz)_2]_n$, gdje je X = Cl, Br, I.

Kemijska formula	$[CdCl_2(pz)_2]_n$	$[CdBr_2(pz)_2]_n$	$[CdI_2(pz)_2]_n$
Prostorna grupa	$P2_1/m$	$Cmmm$	$Cmmm$
a / Å	11,962(5)	12,571(2)	13,236(2)
b / Å	7,571(2)	7,567(2)	7,627(2)
c / Å	3,755(1)	3,889(2)	4,1537(7)
α / °	90	90	90
β / °	92,77(3)	90	90
γ / °	90	90	90
V/Å³	339,672	369,94	419,32
Z	2	2	2

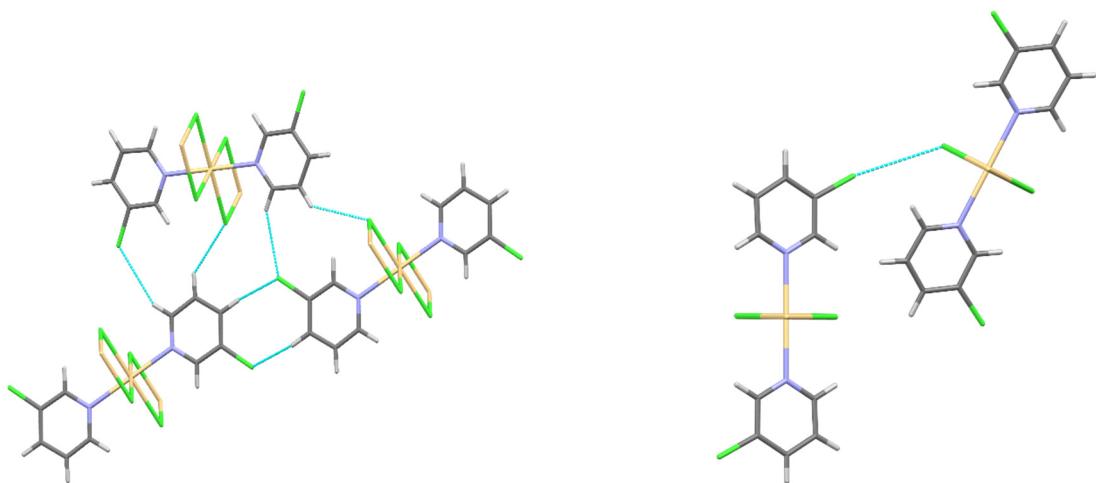
2.7.2. Spojevi kadmijevih(II) halogenida s piridinom

Pretragom baze Cambridge Structural Database (CSD) pronađeni su kompleksi kadmijeva(II) klorida, kadmijeva(II) bromida i kadmijeva(II) jodida s piridinskim ligandima supstituiranim klorom i bromom u *meta*-položaju (3-klorpiridin, 3-Clpy; 3-brompiridin, 3-Brpy), $[CdCl_2(3-Clpy)_2]_n$, $[CdBr_2(3-Clpy)_2]_n$, $[CdI_2(3-Clpy)_2]_n$, $[CdCl_2(3-Brpy)_2]_n$, $[CdBr_2(3-Brpy)_2]_n$ i $[CdI_2(3-Brpy)_2]_n$.¹⁷

Navedeni kompleksi su izostrukturni u prostornoj grupi $P2_1/c$. Metalni centri oktaedarski su koordinirani s četiri halogenidna aniona u ekvatorijalnoj ravnini i dva halopirazinska liganda u aksijalnim položajima (slika 6). Metalni centri premošteni su s po dva halogenidna aniona te tvore jednodimenzijske polimerne lance (slika 6). U strukturama je uočen tip-II halogenske interakcije između halogenog atoma vezanog na ligand i halogenidnog aniona vezanog na kadmijev(II) kation. Uz to uočene su i slabe C–H…X vodikove veze koje zajedno s tipom-II halogenskih interakcija pridonose povezivanju polimernih lanaca u 3D strukturu (slika 7).



Slika 6. Na slici su prikazani jednodimenzijski polimerni lanci u strukturi spoja $[CdCl_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ koji nastaju premošćivanjem kadmijevih(II) centara (žuto) halogenidnim anionima (zeleno). Halogenidni anioni smješteni su u ekvatorijalnoj ravnini dok se halopiridinski ligandi nalaze u aksijalnim položajima. Strukture kadmijevih(II) halogenida s 3-brompiridinom su analogne strukturi spoja $[CdCl_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ te stoga nisu prikazane.



Slika 7. Prikaz međumolekulskih interakcija u strukturi kompleksa $[CdCl_2(3\text{-Clpy})_2]_n$ kadmij (žuto), halogenidni anion (zeleno). C–H \cdots Cl vodikove veze (lijevo) i tip-II X \cdots X kontakti (desno) ostvareni između susjednih polimernih lanaca.

Tablica 2. Kristalografski podaci za komplekse kadmijevih(II) halogenida s 3-klorpiridinom, $[CdX_2(3\text{-Clpy})_2]_n$, gdje je X = Cl, Br, I.

Kemijska formula	$[CdCl_2(3\text{-Clpy})_2]_n$	$[CdBr_2(3\text{-Clpy})_2]_n$	$[CdI_2(3\text{-Clpy})_2]_n$
Prostorna grupa	$P\bar{2}_1/c$	$P\bar{2}_1/c$	$P\bar{2}_1/c$
a / Å	3,8116(5)	3,9079(10)	4,1332(18)
b / Å	14,2606(19)	14,392(4)	14,450(6)
c / Å	11,9890(16)	12,238(3)	12,977(6)
α /°	90	90	90
β /°	91,767(4)	90,895(7)	89,63(1)
γ /°	90	90	90
V / Å³	651,361	688,212	775,032
Z	2	2	2

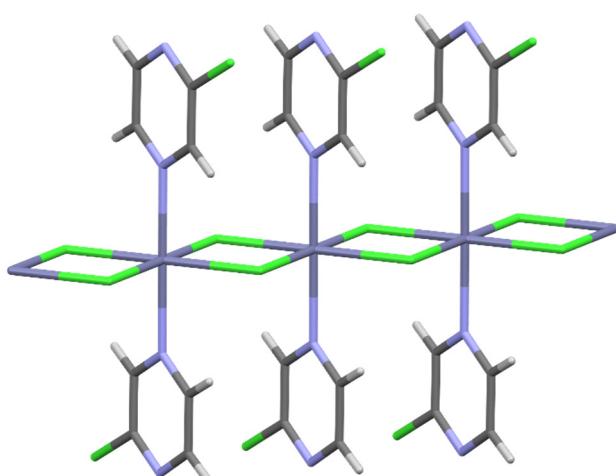
Tablica 3. Kristalografski podaci za komplekse kadmijevih(II) halogenida s 3-brompiridinom, $[CdX_2(3\text{-Brpy})_2]_n$, gdje je X = Cl, Br, I.

Kemijska formula	$[CdCl_2(3\text{-Brpy})_2]_n$	$[CdBr_2(3\text{-Brpy})_2]$	$[CdI_2(3\text{-Brpy})_2]$
Prostorna grupa	$P\bar{2}_1/c$	$P\bar{2}_1/c$	$P\bar{2}_1/c$
a / Å	3,8538(8)	3,9452(14)	4,1429(7)
b / Å	14,404(3)	14,578(5)	14,657(3)
c / Å	12,082(2)	12,286(4)	12,946(2)
α /°	90	90	90
β /°	91,377(5)	91,029(8)	90,162(4)
γ /°	90	90	90
V / Å³	670,48	706,492	786,11
Z	2	2	2

2.7.3. Spojevi cinkovih(II) halogenida s halopirazinom

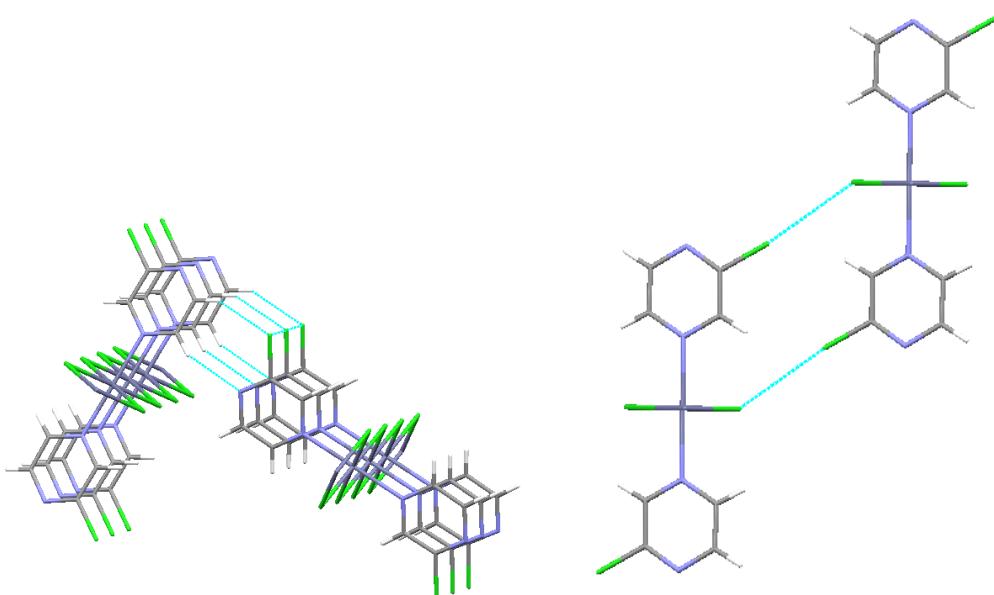
Pretragom kristalografske baze podataka, *Cambridge Structural Database*, pronađeni su kompleksi cinkova(II) klorida, cinkova(II) bromida i cinkova(II) jodida s 2-klorpirazinom (2-Clpz).¹⁸

Struktura spoja $[ZnCl_2(2-Clpz)_2]_n$ je polimerna. Cinkovi(II) kationi oktaedarski su koordinirani s četiri kloridna aniona u ekvatorijalnoj ravnini te s dvije molekule 2-klorpirazina u aksijalnim položajima (slika 8). Cinkovi(II) kationi premošteni su anionima klora te tako povezani tvore jednodimenzionalni polimerni lanac (slika 8).



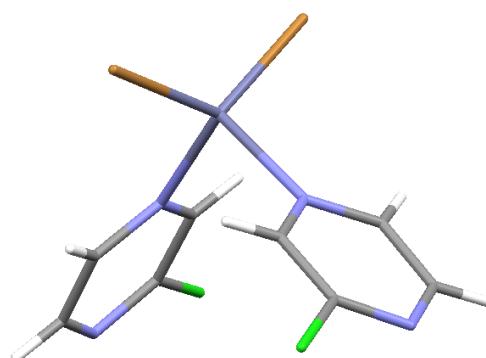
Slika 8. 1D lanci koji nastaju premošćivanjem cinkovih(II) centara (tamno sivo) s klorpirazinskim i halogenidnim ligandima (zeleno); $[ZnCl_2(Cl-pz)_2]_n$.

U kompleksu $[ZnCl_2(Cl-pz)_2]_n$ polimerni lanci međusobno se povezuju slabim C–H···Cl vodikovim vezama i C–Cl···Cl halogenskim vezama (slika 9).



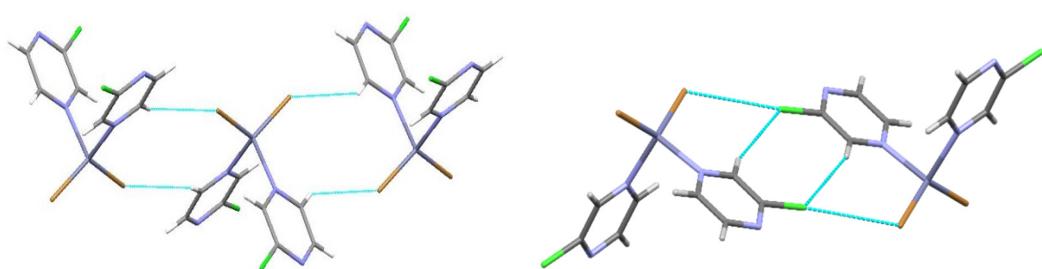
Slika 9. Prikaz međumolekulskih interakcija u strukturi kompleksa $[ZnCl_2(2-Clpz)_2]_n$ cink (sivo), halogenidni anion (zeleno). C–H···N i C–H···Cl vodikove veze (lijevo) i tip-II Cl···Cl kontakti (desno) ostvareni između susjednih polimernih lanaca.

Reakcijom cinkova(II) bromida i cinkova(II) jodida s 2-klorpirazinom nastaje monomeran spoj. Spojevi $[ZnBr_2(2-Clpz)_2]$ i $[ZnI_2(2-Clpz)_2]$ su izostrukturni u $C2/c$ prostornoj grupi. U kompleksima cinkovi(II) kationi tetraedarski su koordinirani s dva aniona halogena i dvije molekule 2-klorpirazina (slika 10).



Slika 10. Prikaz strukture kompleksa $[ZnBr_2(2-Clpz)_2]$. Cink (sivo) je tetraedarski koordiniran s 2-klorpirazinom te halogenidnim ligandima (narančasto). Struktura kompleksa i $[ZnI_2(2-Clpz)_2]$ je analogna strukturi bromo derivata.

U kristalnoj strukturi $[ZnBr_2(2-Clpz)_2]$ monomerne jedinice međusobno se povezuju slabim C–H···Br i C–H··· π te tipom-II Br···Cl interakcija (slika 11).



Slika 11. Prikaz primarnog motiva povezivanja putem C–H \cdots X vodikovih veza (lijevo) te sekundarnog motiva povezivanja putem C–H \cdots X i tip II X \cdots Cl interakcija u strukturama $[ZnBr_2(2\text{-}Clpz)_2]$ (prikazani na slici, cink - sivo, brom - narančasto) i $[ZnI_2(2\text{-}Clpz)_2]$.

3. *MATERIJALI I METODE*

OPĆE NAPOMENE

Intenziteti difrakcijskih maksimuma za dobivene komplekse u radu su prikupljeni 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.¹⁹ Metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu određene su molekulske i kristalne strukture spojeva **2**, **5**, **6** i **9**.

IR spektri snimljeni su FT-IR spektrometrom Spectrum Two, proizvođača PerkinElmer, tehnikom KBr pastile. 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.²⁰ Prije pokusa uzorak je smrvljen u sitan prah te je kao takav nanesen na nosač uzorka (silicijevu pločicu). Termička istraživanja obavljena su razlikovnim pretražnim kalorimetrom Mettler-Toledo DSC823 u dinamičkoj struji dušika u rasponu od 25 do $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, brzinom zagrijavanja $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ uz protok plina od $180\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. Uzorci su prije pokusa smrvljeni u sitan prah na staklenoj pločici i uneseni u aluminijski nosač s poklopcom na kojem se probuše rupe. Također, termička istraživanja obavljena su termogravimetrijskim analizatorom MettlerToledo TGA/SDTA 850e u dinamičkoj struji dušika u rasponu od 25 do $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, brzinom zagrijavanja $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ uz protok plina od $20\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. Uzorci su uneseni u standardni aluminijski nosač s poklopcom. Za prikupljanje i obradu korišten je program STARe Software 9.01.²¹ Za obradu spektara je korišten program PerkinElmer Spectrum, a za analizu i vizualizaciju riješene kristalne strukture korišten je program Mercury.²²

3.1. Priprava kompleksnih spojeva

Navedeni spojevi priređeni su otopinskom sintezom bez dodatnog zagrijavanja na način da se u vodenu otopinu kadmijevog halogenida doda halopirazin uz stalno miješanje. Ova metoda sinteze rezultira nastankom sitnokristaličnog produkta koji je neadekvatan za provođenje difrakcijskih eksperimenta u jediničnom kristalu.

3.1.1. Priprava spoja $[CdCl_2(2-Clpz)_2]_n$ (1)

Kadmijev(II) klorid (0,13 g; 0,70 mmol) otopljen je u vodi (5 mL) i tako priređenoj otopini dodaje se 2-klorpirazin (0,125 mL; $\rho = 1,283 \text{ g cm}^{-3}$; 1,40 mmol) uz lagano miješanje. Kroz 2–5 minuta dolazi do taloženja bijelog sitno kristaliničnog produkta. Filracijom uz sniženi tlak, preko Büchnerovog lijevka, izoliran je produkt bijele boje. Tijekom filtracije produkt je ispiran malim obrocima hladne smjese etanola i vode (1:1).

3.1.2. Priprava spoja $[CdBr_2(2-Clpz)_2]_n$ (2)

Kadmijev(II) bromid tetrahidrat (0,16 g; 0,46 mmol) otopljen je u vodi (5 mL) i tako priređenoj otopini dodaje se 2-klorpirazin (0,105 mL; $\rho = 1,283 \text{ g cm}^{-3}$; 1,17 mmol) uz lagano miješanje. Kroz okvirno 5 minuta dolazi do taloženja bijelog sitno kristaliničnog produkta. Filracijom uz sniženi tlak, preko Büchnerovog lijevka, izoliran je produkt bijele boje. Tijekom filtracije produkt je ispiran malim obrocima hladne smjese etanola i vode (1:1).

3.1.3. Priprava spoja $[CdI_2(2-Clpz)_2]_n$ (3)

Kadmijev(II) jodid (0,17 g; 0,46 mmol) otopljen je u vodi (5 mL) i tako priređenoj otopini dodaje se 2-klorpirazin (0,093 mL; $\rho = 1,284 \text{ g cm}^{-3}$; 1,04 mmol) uz lagano miješanje. Kroz 5–10 minuta dolazi do taloženja bijelog sitno kristaliničnog produkta. Filracijom uz sniženi tlak, preko Büchnerovog lijevka, izoliran je produkt bijele boje. Tijekom filtracije produkt je ispiran malim obrocima hladne smjese etanola i vode (1:1).

3.1.4. Priprava spoja $[CdCl_2(2-Brpz)_2]_n$ (4)

Kadmijev(II) klorid (0,11 g; 0,60 mmol) otopljen je u vodi (5 mL) i tako priređenoj otopini dodaje se 2-brompirazin (0,108 mL; $\rho = 1,73 \text{ g cm}^{-3}$) uz lagano miješanje. Kroz 2–5

minuta dolazi do taloženja bijelog sitno kristaliničnog produkta. Filracijom uz sniženi tlak, preko Büchnerovog lijevka, izoliran je produkt bijele boje. Tijekom filtracije produkt je ispiran malim obrocima hladne smjese etanola i vode (1:1).

3.1.5. Priprava spoja $[CdBr_2(2-Brpz)_2]_n$ (5)

Kadmijev(II) bromid tetrahidrat (0,093 g; 0,27 mmol) otopljen je u vodi (5 mL) i tako priređenoj otopini dodaje se 2-brompirazin (0,093 mL; $\rho = 1,73 \text{ g cm}^{-3}$; 1,01 mmol) uz lagano miješanje. Kroz 5 minuta dolazi do taloženja bijelog sitno kristaliničnog produkta. Filracijom uz sniženi tlak, preko Büchnerovog lijevka, izoliran je produkt bijele boje. Tijekom filtracije produkt je ispiran malim obrocima hladne smjese etanola i vode (1:1).

3.1.6. Priprava spoja $[CdI_2(2-Brpz)_2]_n$ (6)

Kadmijev(II) jodid (0,16 g; 0,44 mmol) otopljen je u vodi (5 mL) i tako priređenoj otopini dodaje se 2-brompirazin (0,080 mL; $\rho = 1,73 \text{ g cm}^{-3}$; 0,87 mmol) uz lagano miješanje. Kroz 5–10 minuta dolazi do taloženja bijelog sitno kristaliničnog produkta. Filracijom uz sniženi tlak, preko Büchnerovog lijevka, izoliran je produkt bijele boje. Tijekom filtracije produkt je ispiran malim obrocima hladne smjese etanola i vode (1:1).

3.1.7. Priprava spoja $[CdCl_2(2-Ipz)_2]_n$ (7)

Kadmijev(II) klorid (0,092 g ; 0,50 mmol) otopljen je u vodi (5 mL) i tako priređenoj otopini dodaje se 2-jodpirazin (0,099 mL; $\rho = 2,10 \text{ g cm}^{-3}$; 1,01 mmol) uz lagano miješanje. Kroz 2–5 minuta dolazi do taloženja bijelog sitno kristaliničnog produkta. Filracijom uz sniženi tlak, preko Büchnerovog lijevka, izoliran je produkt bijele boje. Tijekom filtracije produkt je ispiran malim obrocima hladne smjese etanola i vode (1:1).

3.1.8. Priprava spoja $[CdBr_2(2-Ipz)_2]_n$ (8)

Kadmijev(II) bromid tetrahidrat (0,12 g; 0,35 mmol) otopljen je u vodi (5 mL) i tako priređenoj otopini dodaje se 2-jodpirazin (0,087 mL; $\rho = 2,10 \text{ g cm}^{-3}$; 0,89 mmol) uz lagano miješanje. Kroz 5 minuta dolazi do taloženja bijelog sitno kristaliničnog produkta. Filracijom

uz sniženi tlak, preko Büchnerovog lijevka, izoliran je produkt bijele boje. Tijekom filtracije produkt je ispiran malim obrocima hladne smjese etanola i vode (1:1).

3.1.9. Priprava spoja $[CdI_2(2\text{-Ipz})_2]_n$ (9)

Kadmijev(II) jodid (0,14 g ; 0,38 mmol) otopljen je u vodi (5 mL) i tako priređenoj otopini dodaje se 2-jodpirazin (0,077 mL; $\rho = 2,10 \text{ g cm}^{-3}$; 0,78 mmol) uz lagano miješanje. Kroz 5–10 minuta dolazi do taloženja bijelog sitno kristaliničnog produkta. Filracijom uz sniženi tlak, preko Büchnerovog lijevka, izoliran je produkt bijele boje. Tijekom filtracije produkt je ispiran malim obrocima hladne smjese etanola i vode (1:1).

3.2. PRIPRAVA MONOKRISTALA

Metoda sinteze sporom difuzijom reaktanata u tekućoj fazi iskorištena je kako bi se dobili kristali adekvatnih karakteristika za provođenje eksperimenata difrakcije rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu. Reakcije su provođene na način da se vodena otopina kadmijeve soli pažljivo nadslojila etanolnom otopinom halopirazinskog liganda.

3.2.1. Priprava jediničnih kristala spoja $[CdCl_2(2-Clpz)_2]_n$ (1)

Pripremljene su vodene otopine kadmijeva(II) klorida (0,1 g u 5 mL) i etanolna otopina 2-klorpirazina (892 μ L u 50 mL). Postupkom nadslojavanja priređeno je pet kristalizacijskih pokusa s različitim koncentracijama reaktanata na način da su polaznim otopinama kadmijeva(II) klorida i 2-klorpirazina dodani određeni volumeni čistih otapala. Vrijednosti dodatnih volumena otapala prikazane su u tablici 4. Priređene bistre otopine ostavljene su stajati na sobnoj temperaturi uz omogućenu evaporaciju.

Tablica 4. Volumeni polaznih otopina kadmijeva(II) klorida i 2-klorpirazina te otapala korištenih za pripravu monokristalnih uzoraka spoja $[CdCl_2(2-Clpz)_2]_n$ (1) metodom difuzije u tekućoj fazi.

#	$V(CdCl_2)^*$ / mL	$V(H_2O)$ / mL	$V(Cl-pz)^{**}$ / mL	$V(EtOH)$ / mL
1	1,0	1,0	2,0	1,0
2	1,0	1,6	2,0	1,0
3	1,0	2,2	2,0	1,0
4	1,0	2,8	2,0	2,0
5	1,0	3,4	2,0	2,0

* $c(CdCl_2) = 0,11 \text{ mol dm}^{-3}$

** $c(Cl-pz) = 0,20 \text{ mol dm}^{-3}$

Navedene sinteze rezultirale su bijelim, vrlo tankim, igličastim kristalima. Dobiveni produkti pokazali su se nedovoljno kvalitetnima za provođenje difrakcijskih eksperimenta.

3.2.2. Priprava jediničnih kristala spoja $[CdBr_2(2-Clpz)_2]_n$ (2)

Pripremljene su vodene otopine kadmijeva(II) bromida (0,14 g u 5 mL) i etanolna otopina 2-klorpirazina (892 μ L u 50 mL). Postupkom nadslojavanja prieđeno je pet kristalizacijskih pokusa s različitim koncentracijama reaktanata na način da su polaznim otopinama kadmijeva(II) bromida i 2-klorpirazina dodani određeni volumeni čistih otapala. Vrijednosti dodatnih volumena otapala prikazane su u tablici 5. Prieđene bistre otopine ostave se stajati na sobnoj temperaturi uz omogućenu evaporaciju.

Tablica 5. Volumeni polaznih otopina kadmijeva(II) bromida i 2-klorpirazina te otapala korištenih za pripravu monokristalnih uzoraka spoja $[CdBr_2(2-Clpz)_2]_n$ (2) metodom difuzije u tekućoj fazi.

#	$V(CdBr_2)^*$ / mL	$V(H_2O)$ / mL	$V(Cl-pz)^{**}$ / mL	$V(EtOH)$ / mL
1	1,0	1,0	2,0	1,0
2	1,0	1,6	2,0	1,0
3	1,0	2,2	2,0	1,0
4	1,0	2,8	2,0	2,0
5	1,0	3,4	2,0	2,0

* $c(CdBr_2) = 0,081 \text{ mol dm}^{-3}$

** $c(Cl-pz) = 0,20 \text{ mol dm}^{-3}$

Navedene sinteze su rezultirale bezbojnim kristaliničnim produktima čija morfologija odgovara debljim iglicama. Dobiveni su kristali odgovarajuće kvalitete da se iskoriste za difrakcijske eksperimente te im je određena kristalna i molekulska struktura difrakcijom rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu. Najbolji kristali dobiveni su iz sinteza pod rednim brojevima 2 i 3.

3.2.3. Priprava jediničnih kristala spoja $[CdI_2(2-Clpz)_2]_n$ (3)

Pripremljena je vodena otopina kadmijeva jodida (0,27 g u 10 mL) i etanolna otopina 2-klorpirazina (1338 μ L u 50 mL). Postupkom nadslojavanja priređeno je pet kristalizacijskih pokusa s različitim koncentracijama reaktanata na način da su polaznim otopinama kadmijeva(II) jodida i 2-klorpirazina dodani određeni volumeni čistih otapala. Vrijednosti dodatnih volumena otapala prikazane su u tablici 6. Pripeđene bistre otopine ostave se stajati na sobnoj temperaturi uz omogućenu evaporaciju.

Tablica 6. Volumeni polaznih otopina kadmijeva(II) jodida i 2-klorpirazina te otapala korištenih za pripravu monokristalnih uzoraka spoja $[CdI_2(2-Clpz)_2]_n$ (3) metodom difuzije u tekućoj fazi.

#	$V(CdI_2)^*$ / mL	$V(H_2O)$ / mL	$V(Cl-pz)^{**}$ / mL	$V(EtOH)$ / mL
1	1,0	1,0	2,0	1,0
2	1,0	1,6	2,0	1,0
3	1,0	2,2	2,0	1,0
4	1,0	2,8	2,0	2,0
5	1,0	3,4	2,0	2,0

* $c(CdI_2) = 0,074 \text{ mol dm}^{-3}$

** $c(Cl-pz) = 0,30 \text{ mol dm}^{-3}$

Navedene sinteze rezultirale su bijelim, vrlo tankim, igličastim kristalima. Dobiveni produkti pokazali su se nedovoljno kvalitetnima za provođenje difrakcijskih eksperimenta.

3.2.4. Priprava jediničnih kristala spoja $[CdCl_2(2-Brpz)_2]_n$ (4)

Pripremljena je vodena otopina kadmijeva klorida (0,1 g u 10 mL H_2O) i etanolna otopina 2-brompirazina (460 μ L u 50 mL etanola). Postupkom nadslojavanja priređeno je pet kristalizacijskih pokusa s različitim koncentracijama reaktanata na način da su polaznim otopinama kadmijeva(II) klorida i 2-brompirazina dodani određeni volumeni čistih otapala. Vrijednosti dodatnih volumena otapala prikazane su u tablici 7. Pripeđene bistre otopine ostavljene su stajati na sobnoj temperaturi uz omogućenu evaporaciju.

Tablica 7. Volumeni polaznih otopina kadmijeva(II) klorida i 2-brompirazina te otapala korištenih za pripravu monokristalnih uzoraka spoja $[CdCl_2(2-Brpz)_2]_n$ (**4**) metodom difuzije u tekućoj fazi.

#	$V(CdCl_2)^*$ / mL	$V(H_2O)$ / mL	$V(Br-pz)^{**}$ / mL	$V(EtOH)$ / mL
1	1,0	1,0	2,0	1,0
2	1,0	1,6	2,0	1,0
3	1,0	2,2	2,0	1,0
4	1,0	2,8	2,0	2,0
5	1,0	3,4	2,0	2,0

* $c(CdCl_2) = 0,055 \text{ mol dm}^{-3}$

** $c(Br-pz) = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$

Priređen je i kristalizacijski pokus s međuslojem etanola na način da je 5 mL vodene otopine kadmijeva(II) klorida (0,05 g u 5 mL) prvo nadslojeno s 2,5 mL etanola te zatim i s 5 mL etanolne otopine 2-brompirazina (91,9 μL u 30 mL). Priređena bistra otopina ostavljena je stajati na sobnoj temperaturi uz omogućenu evaporaciju.

Navedene sinteze rezultirale su bijelim, vrlo tankim, igličastim kristalima. Dobiveni produkti pokazali su se nedovoljno kvalitetnim za provođenje difrakcijskih eksperimenta.

3.2.5. Priprava jediničnih kristala spoja $[CdBr_2(2-Brpz)_2]_n$ (**5**)

Pripremljena je vodena otopina kadmijeva bromida (0,14 g u 10 mL H_2O) i etanolna otopina 2-brompirazina (460 μL u 50 mL etanola). Postupkom nadslojavanja priređeno je pet kristalizacijskih pokusa s različitim koncentracijama reaktanata na način da su polaznim otopinama kadmijeva(II) bromida i 2-brompirazina dodani određeni volumeni čistih otapala. Vrijednosti dodatnih volumena otapala prikazane su u tablici 8. Priređene bistre otopine ostavljene su stajati na sobnoj temperaturi uz omogućenu evaporaciju.

Tablica 8. Volumeni polaznih otopina kadmijeva(II) bromida i 2-brompirazina te otapala korištenih za pripravu monokristalnih uzoraka spoja $[CdBr_2(2-Brpz)_2]_n$ (**5**) metodom difuzije u tekućoj fazi.

#	$V(CdBr_2)^*$ / mL	$V(H_2O)$ / mL	$V(Br-pz)^{**}$ / mL	$V(EtOH)$ / mL
1	1,0	1,0	2,0	1,0
2	1,0	1,6	2,0	1,0
3	1,0	2,2	2,0	1,0
4	1,0	2,8	2,0	2,0
5	1,0	3,4	2,0	2,0

* $c(CdBr_2) = 0,041 \text{ mol dm}^{-3}$

** $c(Br-pz) = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$

Priređen je i kristalizacijski pokus s međuslojem etanola na način da je 5 mL vodene otopine kadmijeva(II) bromida (0,05 g u 5 mL) prvo nadslojeno s 2,5 mL etanola te zatim i s 5 mL etanolne otopine 2-brompirazina (91,9 μL u 30 mL). Priređena bistra otopina ostavljena je stajati na sobnoj temperaturi uz omogućenu evaporaciju.

Navedene sinteze su rezultirale bezbojnim kristaliničnim produktima čija morfologija odgovara debljim iglicama. Dobiveni su kristali odgovarajuće kvalitete da se iskoriste za difrakcijske eksperimente te im je određena kristalna i molekulska struktura difrakcijom rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu. Najbolji kristali dobiveni su iz sinteza pod rednim brojevima 3 i 4.

3.2.6. Priprava jediničnih kristala spoja $[CdI_2(2-Brpz)_2]_n$ (**6**)

Pripremljena je vodena otopina kadmijeva jodida (0,18 g u 10 mL H_2O) i etanolna otopina 2-brompirazina (460 μL u 50 mL etanola). Postupkom nadslojavanja priređeno je pet kristalizacijskih pokusa s različitim koncentracijama reaktanata na način da su polaznim otopinama kadmijeva(II) jodida i 2-brompirazina dodani određeni volumeni čistih otapala. Vrijednosti dodatnih volumena otapala prikazane su u tablici 9. Priređene bistre otopine ostave se stajati na sobnoj temperaturi uz omogućenu evaporaciju.

Tablica 9. Volumeni polaznih otopina kadmijeva(II) jodida i 2-brompirazina te otapala korištenih za pripravu monokristalnih uzoraka spoja $[CdI_2(2-Brpz)_2]_n$ (**6**) metodom difuzije u tekućoj fazi.

#	$V(CdI_2)^*$ / mL	$V(H_2O)$ / mL	$V(Br-pz)^{**}$ / mL	$V(EtOH)$ / mL
1	1,0	1,0	2,0	1,0
2	1,0	1,6	2,0	1,0
3	1,0	2,2	2,0	1,0
4	1,0	2,8	2,0	2,0
5	1,0	3,4	2,0	2,0

* $c(CdI_2) = 0,049 \text{ mol dm}^{-3}$

** $c(Br-pz) = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$

Priređen je i kristalizacijski pokus s međuslojem etanola na način da je 5 mL vodene otopine kadmijeva(II) jodida (0,1 g u 10 mL) prvo nadslojeno s 2,5 mL etanola te zatim i s 5 mL etanolne otopine 2-brompirazina (91,9 μL u 30 mL). Priređena bistra otopina ostavljena je stajati na sobnoj temperaturi uz omogućenu evaporaciju.

Navedene sinteze su rezultirale bezbojnim kristaliničnim produktima čija morfologija odgovara debljim iglicama. Dobiveni su kristali odgovarajuće kvalitete da se iskoriste za difrakcijske eksperimente te im je određena kristalna i molekulska struktura difrakcijom rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu. Najbolji kristali dobiveni su iz sinteza pod rednim brojevima 3 i 4.

3.2.7. Priprava monokristala spoja $[CdCl_2(2-Ipz)_2]_n$ (**7**)

Priređen je kristalizacijski pokus s međuslojem etanola na način da je 5 mL vodene otopine kadmijeva(II) klorida (0,1 g u 10 mL; $0,055 \text{ mol dm}^{-3}$) prvo nadslojeno s 2,5 mL etanola te zatim i s 5 mL etanolne otopine 2-jodpirazina (100 μL u 30 mL; $0,034 \text{ mol dm}^{-3}$). Priređena bistra otopina ostavljena je stajati na sobnoj temperaturi uz omogućenu evaporaciju.

Navedene sinteze rezultirale su bijelim, vrlo tankim, igličastim kristalima. Dobiveni produkti pokazali su se nedovoljno kvalitetnima za provođenje difrakcijskih eksperimenta.

3.2.8. Priprava jediničnih kristala spoja $[CdBr_2(2\text{-Ipz})_2]_n$ (8)

Priređen je kristalizacijski pokus s međuslojem etanola na način da je 5 mL vodene otopine kadmijeva(II) bromida (0,14 g u 10 mL; 0,041 mol dm⁻³) prvo nadalojeno s 2,5 mL etanola te zatim i s 5 mL etanolne otopine 2-jodpirazina (100 µL u 30 mL; 0,034 mol dm⁻³). Priređena bistra otopina ostavljena je stajati na sobnoj temperaturi uz omogućenu evaporaciju. Navedene sinteze rezultirale su bijelim, vrlo tankim, igličastim kristalima. Dobiveni produkti pokazali su se nedovoljno kvalitetnim za provođenje difrakcijskih eksperimenta.

3.2.9. Priprava jediničnih kristala spoja $[CdI_2(2\text{-Ipz})_2]_n$ (9)

Priređen je kristalizacijski pokus s međuslojem etanola na način da je 5 mL vodene otopine kadmijeva(II) jodida (0,18 g u 10 mL; 0,049 mol dm⁻³) prvo nadalojeno s 2,5 mL etanola te zatim i s 5 mL etanolne otopine 2-jodpirazina (100 µL u 30 mL; 0,034 mol dm⁻³). Priređena bistra otopina ostavljena je stajati na sobnoj temperaturi uz omogućenu evaporaciju. Iz navedenog pokusa dobiveni su bezbojni produkti čija morfologija odgovara kratim i taknim iglicama. Dobiveni su kristali odgovarajuće kvalitete da se iskoriste za difrakcijske eksperimente te im je određena kristalna i molekulska struktura difrakcijom rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu.

4. REZULTATI I RASPRAVA

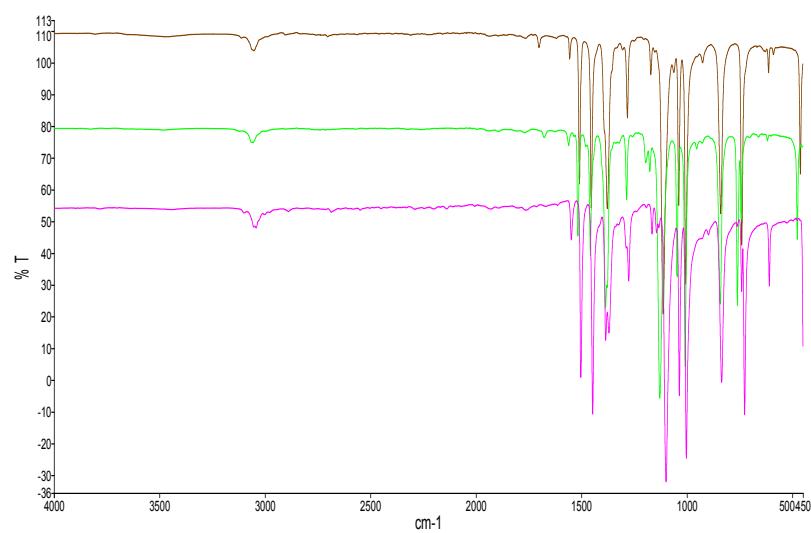
Prilikom ovog rada halogenidni kompleksi kadmija(II) s 2-klorpirazinom, 2-brompirazinom i 2-jodpirazinom kao ligandima priređeni su radi proučavanja međumolekulske interakcije prisutnih u kristalnim strukturama navedenih spojeva. U tu svrhu valjalo je prirediti jedinične kristale sintetiziranih spojeva te im odrediti kristalnu strukturu metodom difrakcije rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu. Priređeni spojevi su također okarakterizirani IR spektroskopijom, termičkim metodama (TG/DSC) te difrakcijom rendgenskog zračenja u polikristaliničnom uzorku.

4.1. Infracrvena spektroskopija (IR)

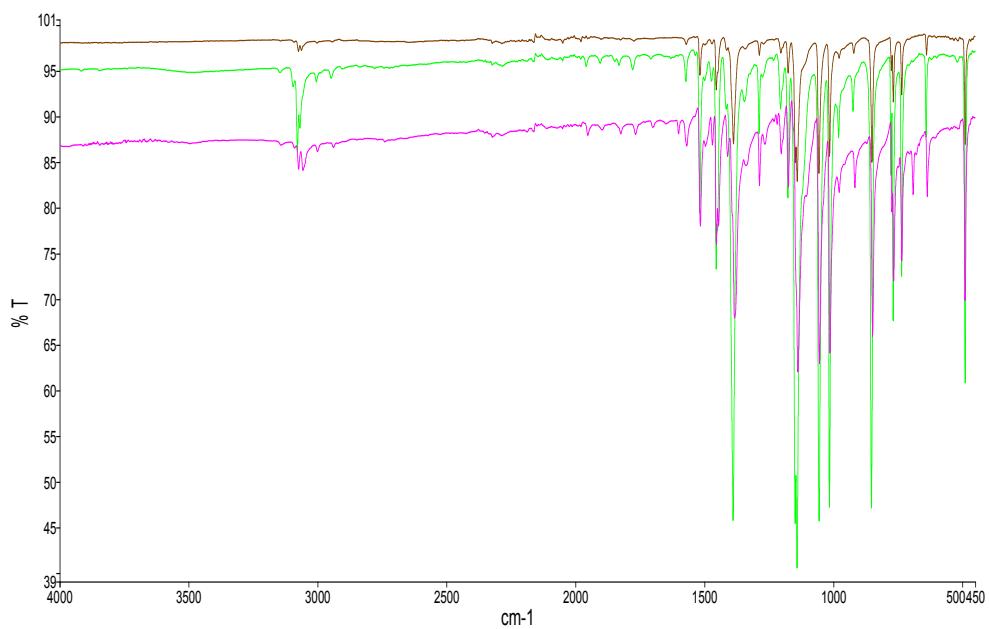
Analizom IR spektara halopirazinskih liganada uočeno je da u infracrvenim spektrima samih liganada dolazi do očekivanog laganog pomaka većine vrpci ka nižim frekvencijama povećanjem veličine halogenog atoma vezanog na sam ligand i to u nizu Cl, Br, I. Vrpce u regijama između 1100 i 1120 cm⁻¹, 720–760 cm⁻¹ te ispod 500 cm⁻¹ se međusobno najviše razlikuju za halopirazinske derivata. Kompleksiranjem samog liganda na metalni centar ne dolazi do značajnijih promjena u IR spektrima liganada. IR spektar kompleksa se uglavnom razlikuje od IR spektra liganda u regijama od 970–920 cm⁻¹, te u regiji od 660–630 cm⁻¹ gdje se u IR spektru kompleksa nalaze intenzivnije vrpce u odnosu na IR spektar nekoordiniranog liganda. Vezivanjem liganda na metalni centar dolazi do laganog pomaka većine vrpci ka višim frekvencijama u odnosu na nekoordinirani ligand, uz trend da vrpca liganda vezanog na kadmijev(II) klorid ima najvišu frekvenciju dok vrpca istog liganda vezanog na kadmijev(II) jodid ima najnižu frekvenciju (i dalje višu od frekvencije nekoordiniranog liganda).

Tablica 10. Odabrani apsorpcijski maksimumi IR spektra kadmijevih kompleksa

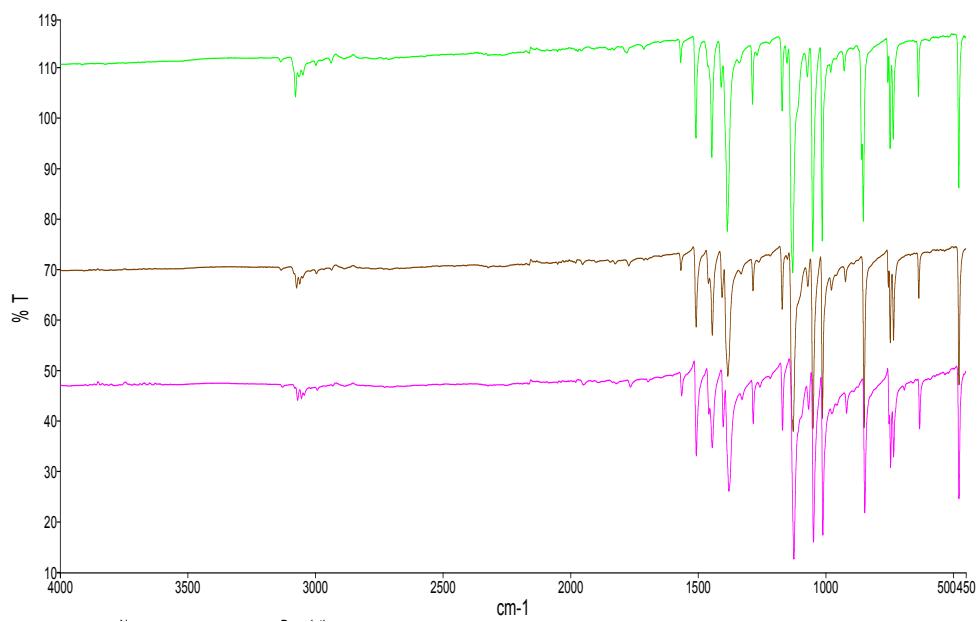
Oznaka spoja		ν / cm^{-1}
[CdCl ₂ (2-Clpz) ₂] _n	(1)	1142
[CdBr ₂ (2-Clpz) ₂] _n	(2)	1129
[CdI ₂ (2-Clpz) ₂] _n	(3)	1116
[CdCl ₂ (2-Brpz) ₂] _n	(4)	1140
[CdBr ₂ (2-Brpz) ₂] _n	(5)	1127
[CdI ₂ (2-Brpz) ₂] _n	(6)	1113
[CdCl ₂ (2-Ipz) ₂] _n	(7)	1138
[CdBr ₂ (2-Ipz) ₂] _n	(8)	1125
[CdI ₂ (2-Ipz) ₂] _n	(9)	1112



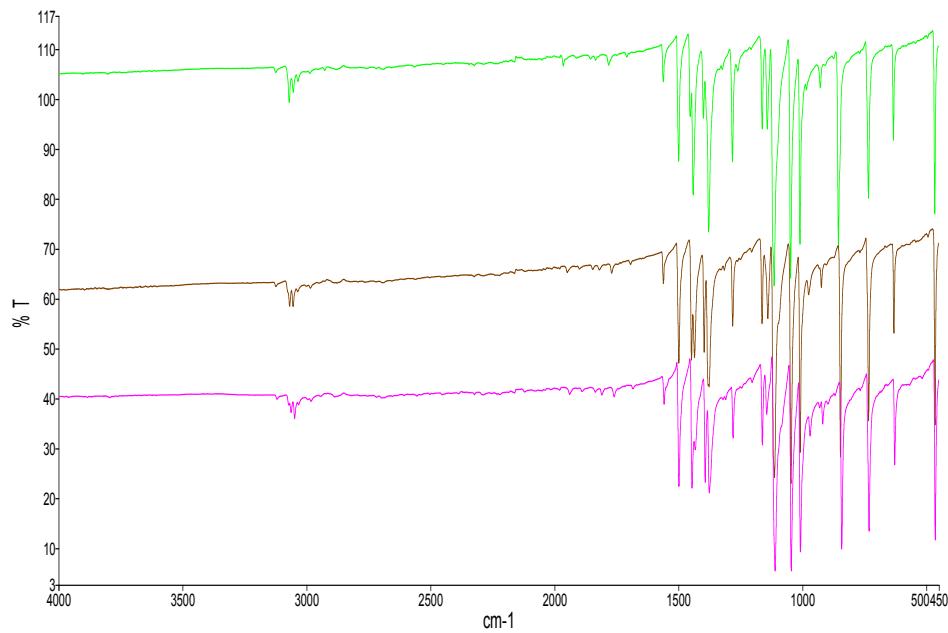
Slika 12. IR spektar 2-klorpirazina (zeleno), 2-brompirazina (smeđe) i 2-jodpirazina (ljubičasto)



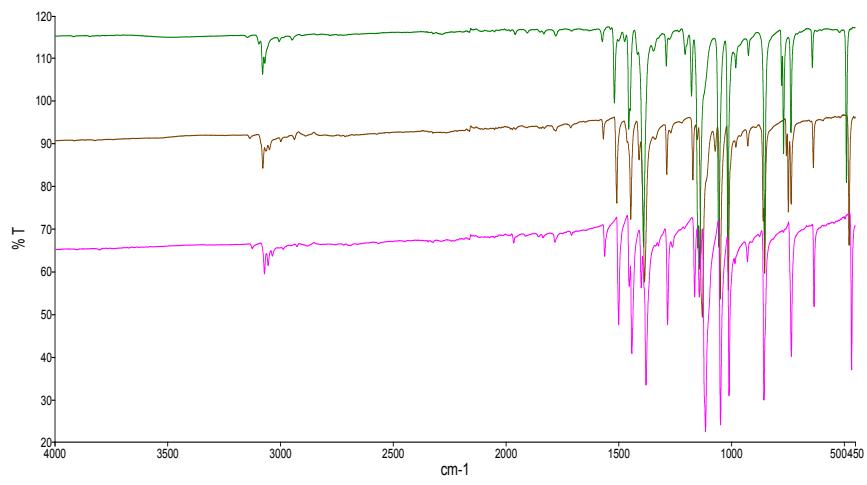
Slika 13. IR spektar kompleksa $[CdCl_2(2-Clpz)_2]_n$ (**1**) (zeleno), $[CdBr_2(2-Clpz)_2]_n$ (**2**) (smeđe) i $[CdI_2(2-Clpz)_2]_n$ (**3**) (ljubičasto).



Slika 14. IR spektar kompleksa $[CdCl_2(2\text{-Brpz})_2]_n$ (**4**) (zeleno), $[CdBr_2(2\text{-Brpz})_2]_n$ (**5**) (smeđe) i $[CdI_2(2\text{-Brpz})_2]_n$ (**6**) (ljubičasto).



Slika 15. IR spektar kompleksa $[CdCl_2(2\text{-Ipz})_2]_n$ (**7**) (zeleno), $[CdBr_2(2\text{-Ipz})_2]_n$ (**8**) (smeđe) i $[CdI_2(2\text{-Ipz})_2]_n$ (**9**) (ljubičasto).



Slika 16. IR spektar kompleksa $[CdCl_2(2-Clpz)_2]_n$ (**1**) (zeleno), $[CdCl_2(2-Brpz)_2]_n$ (**4**) (smeđe) i $[CdCl_2(2-Ipz)_2]_n$ (**7**) (ljubičasto)

4.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Svi pripredeni spojevi okarakterizirani su termogravimetrijskom analizom (TGA) i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) krivulje. Termogravimetrijske krivulje svih pripredenih spojeva pokazuju da se njihov raspodjeljava u dva koraka. Usporedbom eksperimentalnih i računatih vrijednosti (tablica 11) može se zaključiti da se sam raspodjeljava na način da u prvom koraku izlaze po dvije molekule halopirazinskih liganda te da kao ostatak ostaje kadmijev(II) halogenid. Samo na temelju usporedbe računatih i eksperimentalnih vrijednosti gubitka mase ne može se sa sigurnošću zaključiti što se događa u drugom koraku gubitka mase.

Tablica 11. Računate i eksperimentalno određeni maseni udjeli liganada pripredenim produktima.

Oznaka spoja	w_{eks} (X-pz)	w_{teor} (X-pz)
[CdCl ₂ (2-Clpz) ₂] _n (1)	55,2 %	55,5 %
[CdBr ₂ (2-Clpz) ₂] _n (2)	46,1 %	45,7 %
[CdI ₂ (2-Clpz) ₂] _n (3)	34,0 %	38,5 %
[CdCl ₂ (2-Brpz) ₂] _n (4)	62,0 %	63,4 %
[CdBr ₂ (2-Brpz) ₂] _n (5)	53,4 %	53,9 %
[CdI ₂ (2-Brpz) ₂] _n (6)	45,3 %	46,5 %
[CdCl ₂ (2-Ipz) ₂] _n (7)	66,8 %	69,2 %
[CdBr ₂ (2-Ipz) ₂] _n (8)	59,0 %	60,2 %
[CdI ₂ (2-Ipz) ₂] _n (9)	51,9 %	52,9 %

Termogravimetrijska krivulja kompleksa [CdCl₂(2-Clpz)₂]_n (**1**) pokazuje da se spoj raspada u dva koraka. U prvom koraku dolazi do gubitka od 55,2%, a u drugom koraku do gubitka od 25,7% ukupne mase spoja. Prema usporedbi eksperimentalne vrijednosti (55,2%) i računatog masenog udjela (55,5%) za pretpostaviti je da u prvom koraku dolazi do gubitka dvije molekule 2-klorpirazina. Ostatak mase (44,8%) nakon prvog raspada odgovara kadmijevom(II) kloridu.

Termogram kompleksa [CdBr₂(2-Clpz)₂]_n (**2**) pokazuje da se spoj raspada u dva koraka. U prvom koraku dolazi do gubitka od 46,1%, a u drugom koraku 38,9% ukupne mase spoja.

Prema usporedbi eksperimentalne vrijednosti (46,1%) i računatog masenog udjela (45,7%) za pretpostaviti je da u prvom koraku dolazi do gubitka dvije molekule 2-klorpirazina. Ostatak mase (53,9%) nakon prvog raspada odgovara kadmijevom(II) bromidu.

Termogram kompleksa $[CdI_2(2-Clpz)_2]_n$ (**3**) pokazuje da se spoj raspada u dva koraka. U prvom koraku dolazi do gubitka od 34,0%, a u drugom koraku 43,6% ukupne mase spoja. Prema usporedbi eksperimentalne vrijednosti (34,0%) i računatog masenog udjela (38,5%) za pretpostaviti je da u prvom koraku dolazi do gubitka dvije molekule 2-klorpirazina. Ostatak mase (64,0%) nakon prvog raspada odgovara kadmijevom(II) jodidu.

Termogravimetrijska krivulja kompleksa $[CdCl_2(Br-pz)_2]_n$ (**4**) pokazuje da se spoj raspada u dva koraka. U prvom koraku dolazi do gubitka od 62,0%, a u drugom koraku do gubitka od 20,9% ukupne mase spoja. Prema usporedbi eksperimentalne vrijednosti (62,0%) i računatog masenog udjela (63,4%) za pretpostaviti je da u prvom koraku dolazi do gubitka dvije molekule 2-brompirazina. Ostatak mase (38,0%) nakon prvog raspada odgovara kadmijevom(II) kloridu.

Termogram kompleksa $[CdBr_2(2-Brpz)_2]_n$ (**5**) pokazuje da se spoj raspada u dva koraka. U prvom koraku dolazi do gubitka od 53,4%, a u drugom koraku 35,4% ukupne mase spoja. Prema usporedbi eksperimentalne vrijednosti (53,4%) i računatog masenog udjela (53,9%) za pretpostaviti je da u prvom koraku dolazi do gubitka dvije molekule 2-brompirazina. Ostatak mase (47,6%) nakon prvog raspada odgovara kadmijevom(II) bromidu.

Termogram kompleksa $[CdI_2(2-Brpz)_2]_n$ (**6**) pokazuje da se spoj raspada u dva koraka. U prvom koraku dolazi do gubitka od 45,3%, a u drugom koraku 37,8% ukupne mase spoja. Prema usporedbi eksperimentalne vrijednosti (45,3%) i računatog masenog udjela (46,5%) za pretpostaviti je da u prvom koraku dolazi do gubitka dvije molekule 2-brompirazina. Ostatak mase (54,7%) nakon prvog raspada odgovara kadmijevom(II) jodidu.

Termogram kompleksa $[CdCl_2(2-lpz)_2]_n$ (**7**) pokazuje da se spoj raspada u dva koraka. U prvom koraku dolazi do gubitka od 66,8%, a u drugom koraku 26,8% ukupne mase spoja. Prema usporedbi eksperimentalne vrijednosti (66,8%) i računatog masenog udjela (69,2%) za

pretpostaviti je da u prvom koraku dolazi do gubitka dvije molekule 2-brompirazina. Ostatak mase (33,2%) nakon prvog raspada odgovara kadmijevom(II) kloridu.

Termogram kompleksa $[CdBr_2(2-Ipz)_2]_n$ (**8**) pokazuje da se spoj raspada u dva koraka. U prvom koraku dolazi do gubitka od 59,0% , a u drugom koraku 34,1% ukupne mase spoja. Prema usporedbi eksperimentalne vrijednosti (59,0%) i računatog masenog udjela (60,2%) za pretpostaviti je da u prvom koraku dolazi do gubitka dvije molekule 2-brompirazina. Ostatak mase (41,0%) nakon prvog raspada odgovara kadmijevom(II) bromidu.

Termogram kompleksa $[CdI_2(2-Ipz)_2]_n$ (**9**) pokazuje da se spoj raspada u dva koraka. U prvom koraku dolazi do gubitka od 51,9% , a u drugom koraku 32,7% ukupne mase spoja. Prema usporedbi eksperimentalne vrijednosti (51,9%) i računatog masenog udjela (52,9%) za pretpostaviti je da u prvom koraku dolazi do gubitka dvije molekule 2-brompirazina. Ostatak mase (48,1%) nakon prvog raspada odgovara kadmijevom(II) jodidu.

4.3. Razlikovna pretražna kalorimetrija

DSC krivulje ukazuju da su priređeni kompleksi dobre čistoće. Usporedbom TG i DSC krivulja moguće je uvidjeti da endotermni signali u DSC krivuljama odgovaraju temperaturama raspada samih spojeva. Analizom podataka u tablici 12, uočen je trend smanjenja stabilnosti kompleksa kada se halogenidni anion koordiniran na metalni centar mijenja od klorida prema jodidu, te povećanje stabilnosti kompleksa kada se halogeni atom vezan na sam ligand mijenja od klora prema jodu. U DSC krivuljama kompleksa s 2-jodpirazinom, uočena su dva endotermna signala u regiji raspada kompleksnog spoja. Moguće je da prvi signal odgovara taljenju samog kompleksa neposredno prije raspada.

Tablica 12. temperature raspada priređenih spojeva

Oznaka spoja	Temperatura raspada
$[\text{CdCl}_2(2\text{-Clpz})_2]_n$ (1)	225,1 °C
$[\text{CdBr}_2(2\text{-Clpz})_2]_n$ (2)	212,1 °C
$[\text{CdI}_2(2\text{-Clpz})_2]_n$ (3)	151,5 °C 390,6 °C 399,9 °C
$[\text{CdCl}_2(2\text{-Brpz})_2]_n$ (4)	239,9 °C
$[\text{CdBr}_2(2\text{-Brpz})_2]_n$ (5)	221,6 °C
$[\text{CdI}_2(2\text{-Brpz})_2]_n$ (6)	185,3 °C 390,9 °C 397,1 °C
$[\text{CdCl}_2(2\text{-Ipz})_2]_n$ (7)	207,3 °C 251,2 °C
$[\text{CdBr}_2(2\text{-Ipz})_2]_n$ (8)	210,5 °C 228,3 °C
$[\text{CdI}_2(2\text{-Ipz})_2]_n$ (9)	196,2 °C 388,1 °C 392,0 °C

4.4. Strukturalna karakterizacija

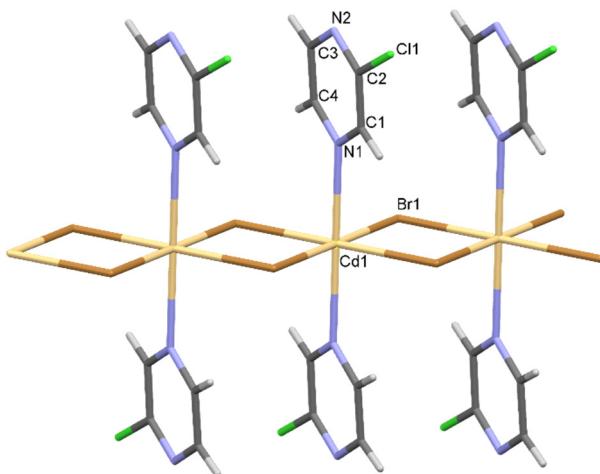
Kristalne strukture su određene metodom difrakcije rentgenskog zračenja u jediničnom kristalu. Same strukture su riješene korištenjem programa SHELX-S, te utočnjene programom SHELX-L²³ u sklopu programskog paketa WinGX²⁴. Strukture su vizualizirane korištenjem programa Mercury²²

Tablica 13. Parametri jedinične čelije za spojeve $[CdBr_2(Cl-pz)_2]_n$ (2), $[CdBr_2(Br-pz)_2]_n$ (5), $[CdI_2(Br-pz)_2]_n$ (6) i $[CdI_2(I-pz)_2]_n$ (9).

Kemijska formula spoja	$[CdBr_2(2-Clpz)_2]_n$ (2)	$[CdBr_2(2-Brpz)_2]_n$ (5)	$[CdI_2(2-Brpz)_2]_n$ (6)	$[CdI_2(2-Ipz)_2]_n$ (9)
Molekulska masa	501,28	590,18	684,19	778,21
Prostorna grupa	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a / Å	3,8788(4)	3,9125(4)	4,1287(2)	4,2080(2)
b / Å	16,5321(12)	16,6783(14)	10,6540(3)	17,3229(9)
c / Å	10,4661(9)	10,4971(7)	17,2959(6)	10,8826(5)
α / °	90	90	90	90
β / °	94,420(8)	92,585(6)	93,262(3)	90,107(4)
γ / °	90	90	90	90
V / Å ³	669,14	684,279	759,565	793,283
Z	2	2	2	2

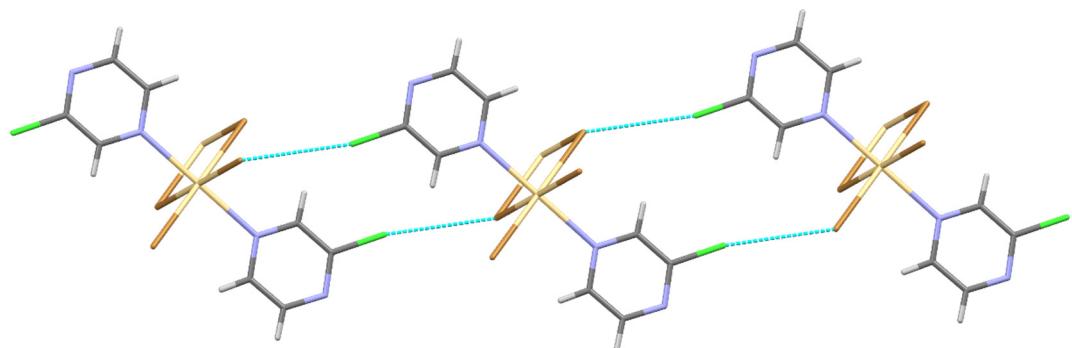
4.4.1. Kristalna struktura spoja $[CdBr_2(2-Clpz)_2]_n$ (2)

U kompleksu $[CdBr_2(2-Clpz)_2]_n$ (2) kadmijevi(II) kationi oktaedarske su koordinacije. Kadmijevi(II) kationi koordinirani su s četiri bromidna aniona koji se nalaze u ekvatorijalnoj ravnini i dvije molekule 2-klorpirazina koje se nalaze u aksijalnim položajima pri čemu su susjedni kadmijevi(II) kationi premošteni preko bromidnih aniona i pri tome nastaje jednodimenzionalni polimerni lanac (slika 17).



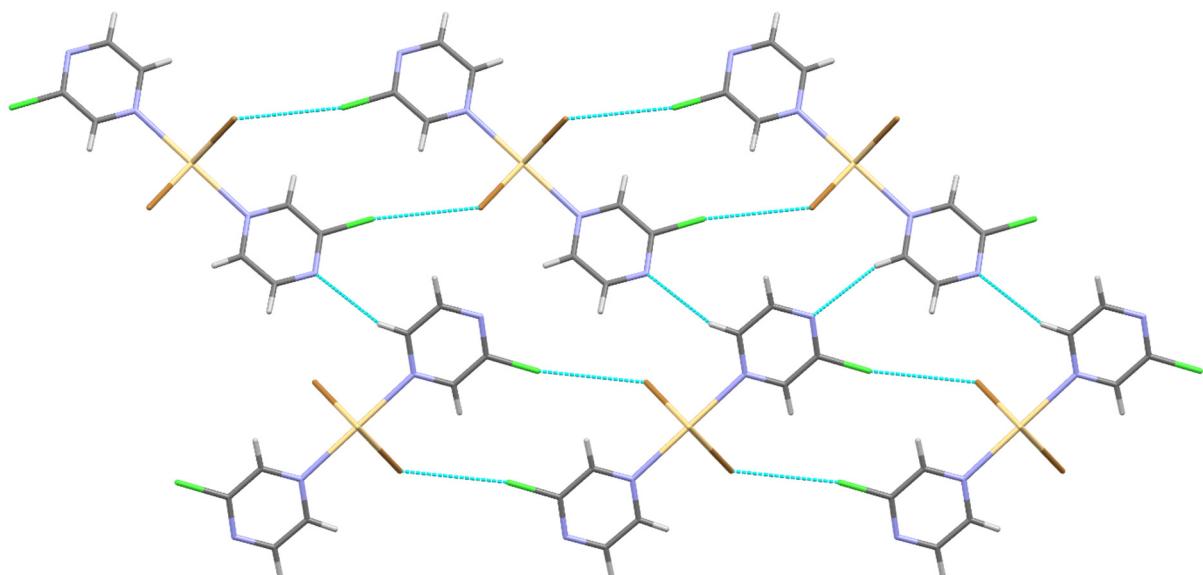
Slika 17. Prikaz jednodimenzijskih polimernih lanca u strukturi spoja $[\text{CdBr}_2(2\text{-Clpz})_2]_n$ (2) koji nastaju premoštavanjem oktaedarski koordiniranih metalnih centara kloridnim anionima vezanim na njih.

Susjedni polimerni lanci se dalje povezuju u dvodimenzijске mreže preko dviju C–Cl···Br–Cd halogen–halogen interakcija tipa-II (slika 18).



Slika 18. Prikaz povezivanja susjednih jednodimenzijskih polimernih lanaca C–Cl···Br–Cd halogen–halogen interakcijama u supramolekulsu dvodimenzijsku mrežu.

Trodimenzijска supramolekulska struktura ostvaruje se C–H···N vodikovim vezama između 2-klorpirazinska liganda.

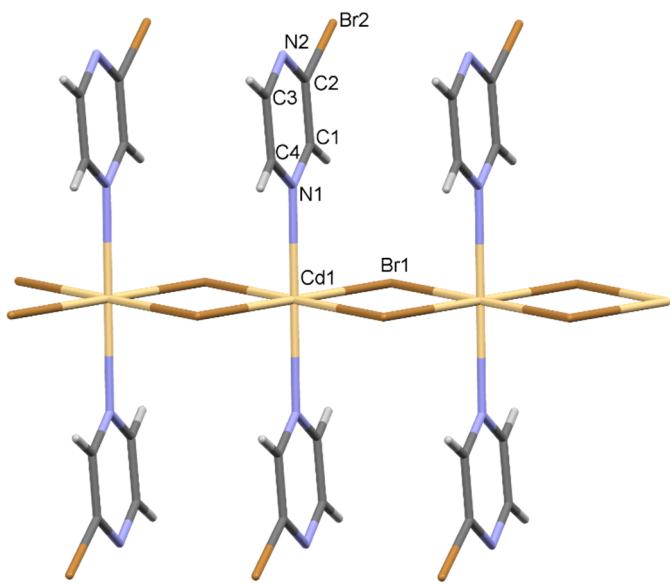


Slika 19. Prikaz povezivanja dvodimenzijskih mreža u trodimenziju supramolekulsku strukturu putem C–H···N vodikovih veza. Polimerni lanci orijentirani su okomito na ravninu papira i protežu se duž kristalografske osi a .

4.4.2. Kristalna struktura spoja $[\text{CdBr}_2(2\text{-Brpz})_2]_n$ (5)

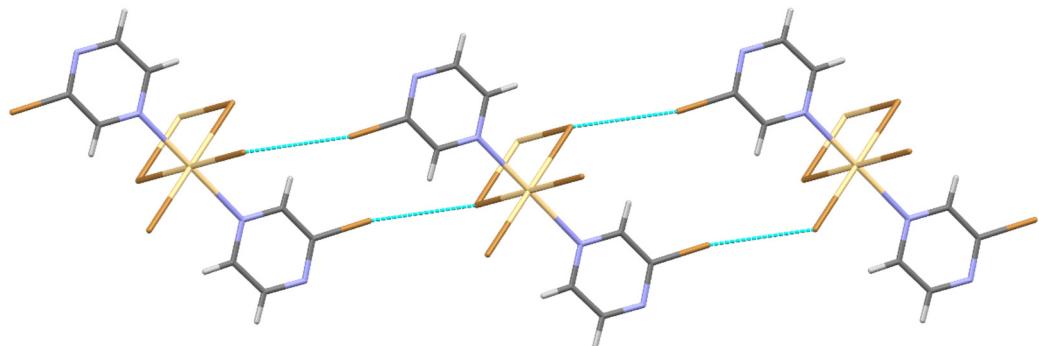
Metodom difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu određena je kristalna struktura spoja $[\text{CdBr}_2(2\text{-Brpz})_2]_n$ (5).

U kompleksu $[\text{CdBr}_2(2\text{-Brpz})_2]_n$ kadmijevi(II) kationi oktaedarske su koordinacije. Kadmijevi(II) kationi koordinirani su s četiri bromidna aniona koji se nalaze u ekvatorijalnoj ravnini i dvije molekule 2-brompirazina koje se nalaze u aksijalnim položajima pri čemu su susjedni kadmijevi (II) kationi premošteni preko bromidnih aniona i pri tome nastaje jednodimenzinski polimerni lanac.



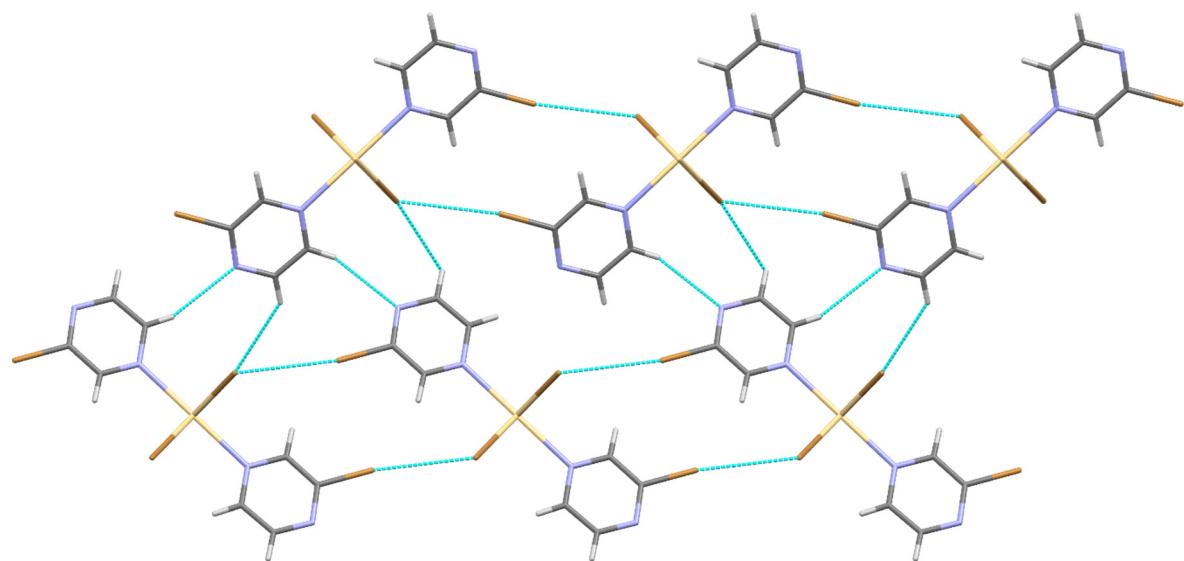
Slika 20. Prikaz jednodimenzijskih polimernih lanca u strukturi spoja $[CdBr_2(2\text{-Brpz})_2]_n$ (**5**) koji nastaju premoštavanjem oktaedarski koordiniranih metalnih centara bromidnim anionima vezanim na njih.

Polimerni lanci se dalje povezuju u dvodimenzijске mreže preko C–Br \cdots Br–Cd halogen–halogen interakcija tipa-II (Slika 21).



Slika 21. Prikaz povezivanja susjednih jednodimenzijskih polimernih lanaca C–Br \cdots Br–Cd halogen–halogen interakcijama u supramolekulsu dvodimenzijsku mrežu.

Trodimenzijksa supramolekulska struktura i kod spoja $[CdBr_2(2\text{-Brpz})_2]_n$ (**5**) ostvaruje se C–H \cdots N vodikovim vezama između 2-brompirazinska liganda.

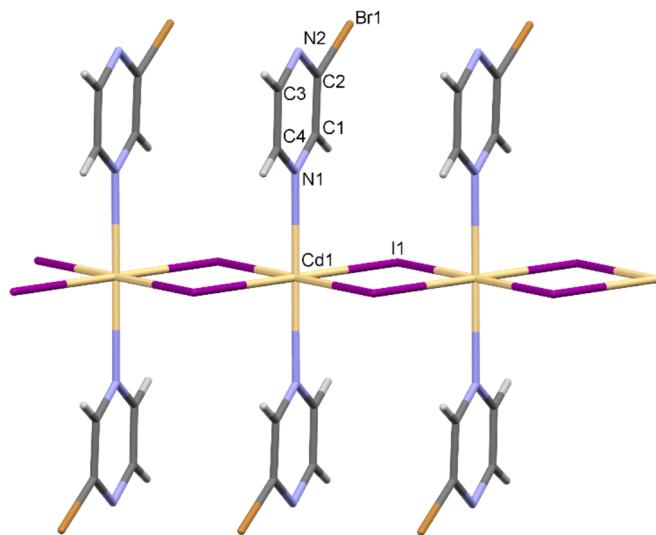


Slika 22. Prikaz povezivanja dvodimenzijskih mreža u trodimenzijsku supramolekulsku strukturu putem C–H···N i C–H···Br vodikovih veza. Polimerni lanci orijentirani su okomito na ravninu papira i protežu se duž kristalografske osi a .

4.4.3. Kristalna struktura spoja $[\text{CdI}_2(2\text{-Brpz})_2]_n$ (6)

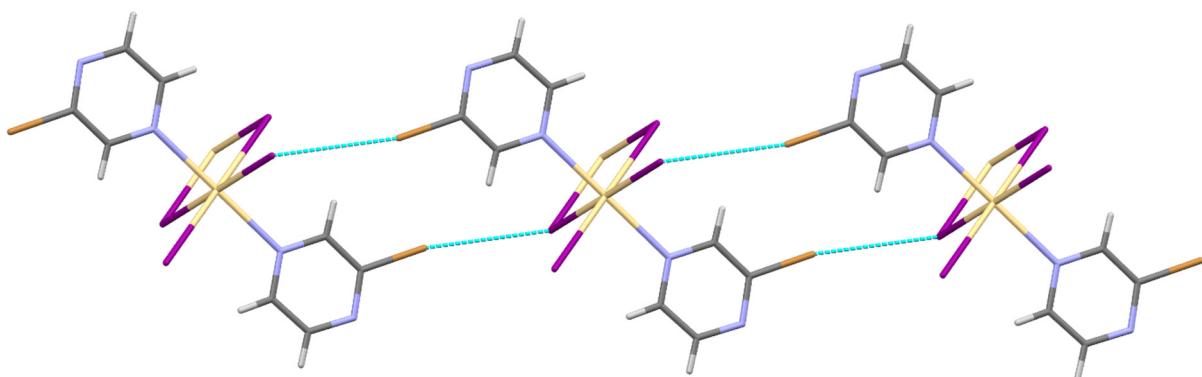
Metodom difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu određena je kristalna struktura spoja $[\text{CdI}_2(2\text{-Brpz})_2]_n$.

I u kompleksu $[\text{CdI}_2(2\text{-Brpz})_2]_n$ kadmijevi(II) kationi oktaedarske su koordinacije. Kadmijevi(II) kationi koordinirani su s četiri jodidna aniona koji se nalaze u ekvatorijalnoj ravnini i dvije molekule 2-brompirazina koje se nalaze u aksijalnim položajima, pri čemu su susjedni kadmijevi (II) kationi premošteni preko jodidnih aniona i pri tome nastaje jednodimenzinski polimerni lanac (slika 18).



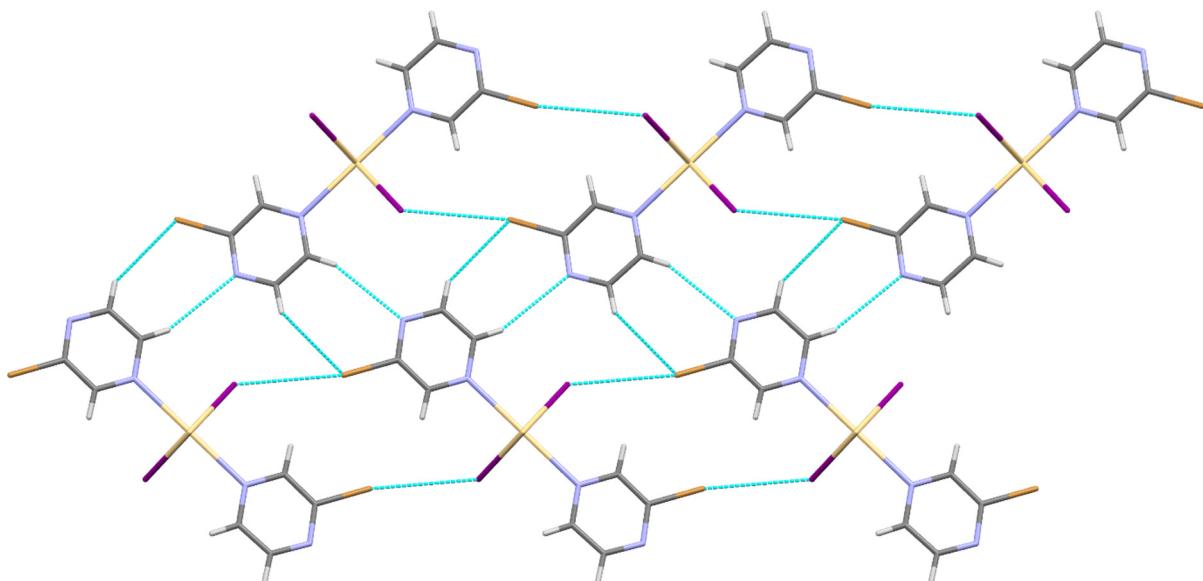
Slika 23. Prikaz jednodimensijskih polimernih lanaca u strukturi spoja $[CdI_2(2\text{-Brpz})_2]_n$ (**6**) koji nastaju premoštavanjem oktaedarski koordiniranih metalnih centara jodidnim anionima vezanim na njih.

Susjedni polimerni lanci se dalje povezuju u dvodimensijske mreže preko C–Br \cdots I–Cd halogenskih interakcija ostvarenih između atoma broma smještenog na 2-brompirazinom ligandu jednog polimernog lanca i jodidnog aniona drugog polimernog lanca (slika 24).



Slika 24 Prikaz povezivanja susjednih jednodimensijskih polimernih lanaca C–Br \cdots I–Cd halogen–halogen interakcijama u supramolekulsku dvodimensijsku mrežu.

Trodimenijska supramolekulska struktura i kod spoja $[CdBr_2(2\text{-Ipz})_2]_n$ (**6**) ostvaruje se C–H \cdots N vodikovim vezama između 2-brompirazinska liganda (slika 25). Atom broma djeluje kao donor u halogenskoj vezi ali i kao akceptor u vodikovoj vezi. Ovakva dvojna priroda atoma broma uzrokovana je njegovom polarizacijom.



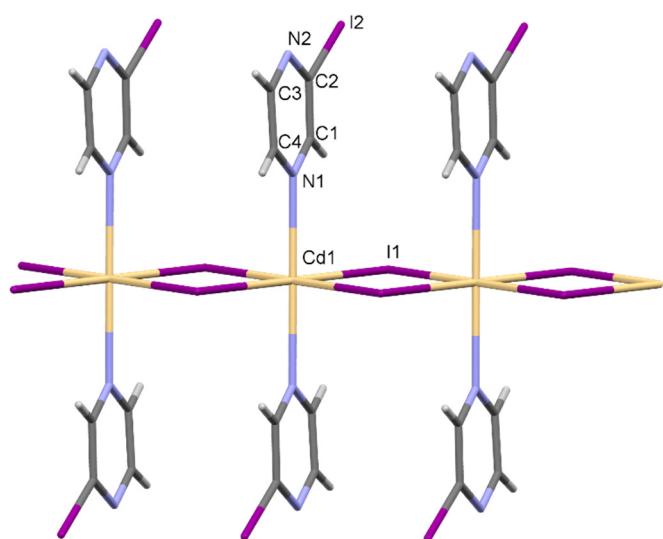
Slika 25. Prikaz povezivanja dvodimenzijskih mreža u trodimenziju supramolekulsku strukturu putem C–H···N i C–H···Br vodikovih veza. Polimerni lanci orijentirani su okomito na ravninu papira i protežu se duž kristalografske osi *a*.

4.4.4. Kristalna struktura spoja $[\text{CdI}_2(2\text{-Ipz})_2]_n$ (9)

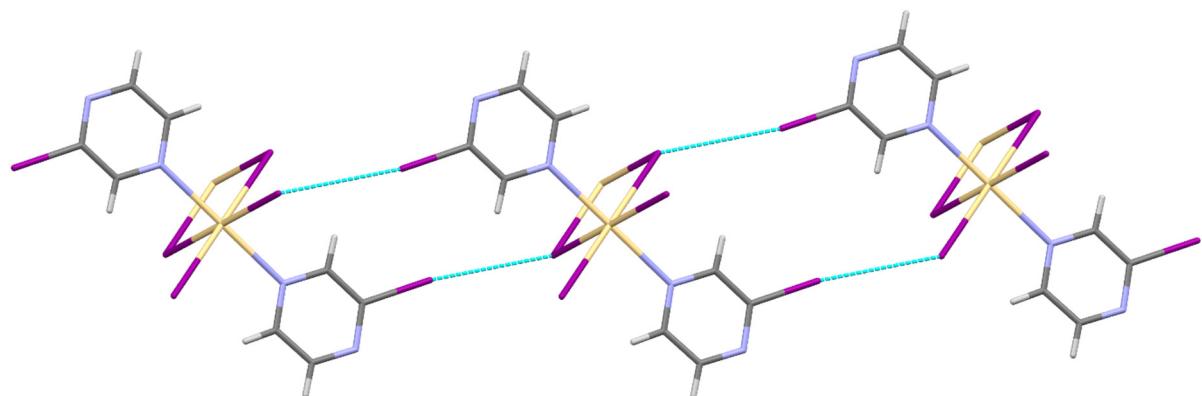
Metodom difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu određena je kristalna struktura spoja $[\text{CdI}_2(2\text{-Ipz})_2]_n$.

U kompleksu $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$ kadmijevi(II) kationi oktaedarske su koordinacije. Kadmijevi(II) kationi koordinirani su s četiri jodidna aniona koji se nalaze u ekvatorijalnoj ravnini i dvije molekule 2-jodpirazina koje se nalaze u aksijalnim položajima, pri čemu su susjedni kadmijevi (II) kationi premošteni preko jodidnih aniona i pri tome nastaje jednodimenzinski polimerni lanac (slika 26).

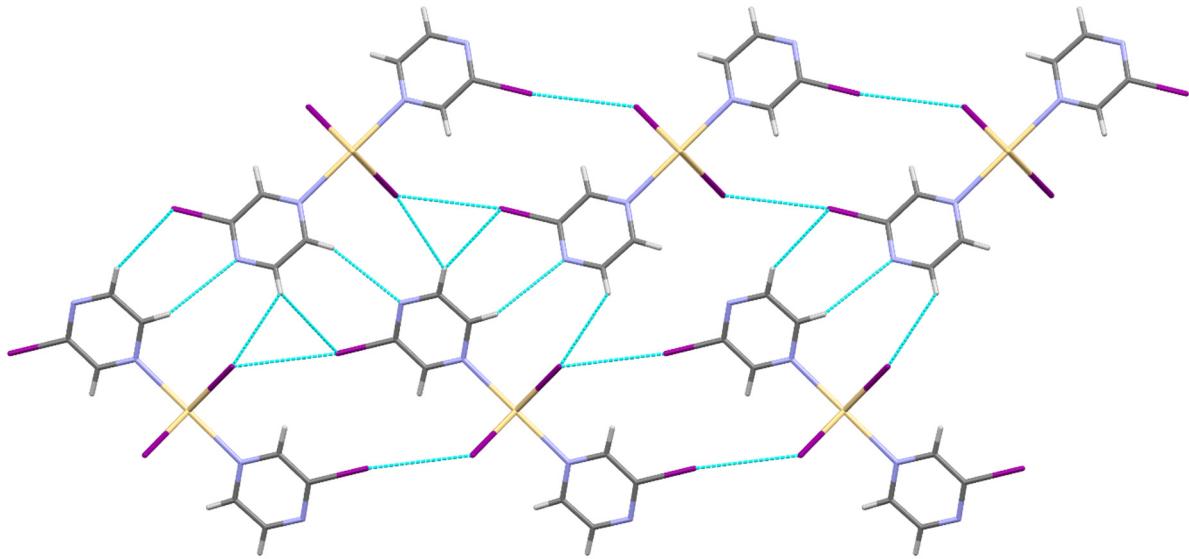
Polimerni lanci se dalje povezuju u dvodimenziske mreže preko C–I···I–Cd halogenskih interakcija tipa-II (slika 27).



Slika 26. Prikaz jednodimenzijskih polimernih lanca u strukturi spoja $[CdI_2(2\text{-Ipz})_2]_n$ (**9**) koji nastaju premoštavanjem oktaedarski koordiniranih metalnih centara jodidnim anionima vezanim na njih.



Slika 27. Prikaz povezivanja susjednih jednodimenzijskih polimernih lanaca C–I···I–Cd halogen–halogen interakcijama u supramolekulsu dvodimenzijsku mrežu.



Slika 28. Prikaz povezivanja dvodimenzijskih mreža u trodimenziju supramolekulsku strukturu putem C–H···N i C–H···I vodikovih veza. Polimerni lanci orijentirani su okomito na ravninu papira i protežu se duž kristalografske osi a .

4.4.5. Sumacija rezultata strukturne analize

Uspješno su određene te analizirane strukture kompleksa $[CdBr_2(Cl-pz)_2]_n$ (2), $[CdBr_2(Br-pz)_2]_n$ (5), $[CdI_2(Br-pz)_2]_n$ (6) i $[CdI_2(I-pz)_2]_n$ (9). Parametri jediničnih čelija za spojeve 2, 5, 6 i 9 nalaze se u Tablici 10. Analizom kristalnih struktura utvrđeno je da kristaliziraju u prostornoj grupi $P2_1/c$, da su im parametri jedinične čelije slični te da se sastoje od polimernih lanaca međusobno povezanih tip-II halogen···halogen interakcijama između halogenog atoma u ligandu te halogenida vezanog na metalni centar. Uz to su uočene i slabe vodikove veze između pirazinskih vodikovih atoma i pirazinskog dušikovog atoma ($C-H\cdots N$), te halogenih atoma i halogenida ($C-H\cdots X-C$, $C-H\cdots X-Cd$) koje uvjetuju sekundarno pakiranje dvodimenzionalnih mreža u 3D strukturu. Halogenske interakcije koje povezuju susjedne polimerne lance u supramolekulske dvodimenzijeke mreže ne ovise značajno o halogenim atomima vezanim na pirazinski ligand kao i o halogenidnim anionima koordiniranim na metalni centar. Pakiranje dvodimenzijskih supramolekulske mreža u trodimenzijsku supramolekulsku strukturu je pak uvjetovano slabim vodikovim vezama na koje utječu odabir liganda i kadmijeva halogenida na način da se povećanjem halogenih elemenata vodikove veze tipa $C-H\cdots N$ produljuju dok se interakcije tipa $C-H\cdots X-C$ skraćuju.

Iako je određeno samo četri od devet struktura tj. $[CdBr_2(Cl\text{-pz})_2]_n$ (**2**), $[CdBr_2(Br\text{-pz})_2]_n$ (**5**), $[CdI_2(Br\text{-pz})_2]_n$ (**6**) i $[CdI_2(I\text{-pz})_2]_n$ (**9**), analiza difraktograma prahova sugerira izostrukturnost navedenih spojeva unutar serije s istim ligandom (dodatak 7.4.).

Tablica 14. Geometrijski parametri halogenskih interakcija za spojeve $[CdBr_2(Cl\text{-pz})_2]_n$ (**2**), $[CdBr_2(Br\text{-pz})_2]_n$ (**5**), $[CdI_2(Br\text{-pz})_2]_n$ (**6**) i $[CdI_2(I\text{-pz})_2]_n$ (**9**).

Spoj	Interakcija	$d(X_D \cdots X_A)/\text{\AA}$	$\angle(C-X_D \cdots X_A)/^\circ$	$\angle(Cd-X_A \cdots X_D)/^\circ$	Sim. operator na X_A
2	Cl1 \cdots Br1	3,5040(19)	169,6(2)	130,82(4)	1+x, y, 1+z
5	Br2 \cdots Br1	3,4781(8)	171,01(15)	112,58(2)	x, y, -1+z
6	Br1 \cdots I1	3,6413(5)	169,15(15)	133,66(1)	-x, 1-y, 1-z
9	I2 \cdots I1	3,6944(4)	172,70(13)	135,99(1)	-1+x, y, 1+z

Tablica 15. Geometrijski parametri vodikovih veza za spojeve $[CdBr_2(Cl\text{-pz})_2]_n$ (**2**), $[CdBr_2(Br\text{-pz})_2]_n$ (**5**), $[CdI_2(Br\text{-pz})_2]_n$ (**6**) i $[CdI_2(I\text{-pz})_2]_n$ (**9**).

Spoj	Interakcija	$d(D-H \cdots A)/\text{\AA}$	$d(H \cdots A)/\text{\AA}$	$\angle(D-H \cdots A)/^\circ$	Sim. operator na A
2	C3–H3 \cdots Br1	3,799	3,05	138	x, 3/2-y, 1/2+z
	C4–H4 \cdots N2	3,514	2,68	149	x, 3/2-y, -1/2+z
5	C3–H3 \cdots Br1	3,796	3,05	139	1+x, 1/2-y, -1/2+z
	C4–H4 \cdots N2	3,547	2,73	146	x, 1/2-y, 1/2+z
6	C3–H3 \cdots Br1	3,860	3,04	148	1-x, 1/2+y, 1/2-z
	C4–H4 \cdots N2	3,710	2,84	156	1-x, 1/2+y, 1/2-z
9	C3–H3 \cdots I1	3,950	3,21	138	x, 3/2-y, -1/2+z

5. ZAKLJUČAK

Priređeno je devet novih koordinacijskih spojeva kadmija(II) s 2-klorpirazinom (2-Clpz), 2-brompirazinom (2-Brpz) i 2-jodpirazinom (2-Ipz): $[\text{CdCl}_2(2\text{-Clpz})_2]_n$ (**1**), $[\text{CdBr}_2(2\text{-Clpz})_2]_n$ (**2**), $[\text{CdI}_2(2\text{-Clpz})_2]_n$ (**3**), $[\text{CdCl}_2(2\text{-Brpz})_2]_n$ (**4**), $[\text{CdBr}_2(2\text{-Brpz})_2]_n$ (**5**), $[\text{CdI}_2(2\text{-Brpz})_2]_n$ (**6**), $[\text{CdCl}_2(2\text{-Ipz})_2]_n$ (**7**), $[\text{CdBr}_2(2\text{-Ipz})_2]_n$ (**8**), $[\text{CdI}_2(2\text{-Ipz})_2]_n$ (**9**). Uspješno su određene te analizirane strukture kompleksa $[\text{CdBr}_2(\text{Cl-pz})_2]_n$ (**2**), $[\text{CdBr}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**5**), $[\text{CdI}_2(\text{Br-pz})_2]_n$ (**6**) i $[\text{CdI}_2(\text{I-pz})_2]_n$ (**9**). U sintetiziranim spojevima kadmijevi(II) kationi oktaedarski su koordinirani s halogenidnim iona vezanim u ekvatorijalnim položajima i halopirazinskim ligandima vezanim preko piridinskog dušika u aksijalnim položajima. Halogenidni ioni u svim dobivenim kompleksima premošćuju metalne centre čime nastaju polimerni lanci. Susjedni polimerni lanci su međusobno povezani tip-II halogen···halogen interakcijama koje se ostvaruju između halogenog atoma vezanog na ligand te halogenidnog iona koordiniranog na metalni centar, te ne ovise značajno o halogenom atomu i halogenidnom ionu. Iz analize difraktograma prahova moguće je zaključiti da su priređeni spojevi izostrukturni unutar serija s istim ligandom.

6. LITERATURNA VRELA

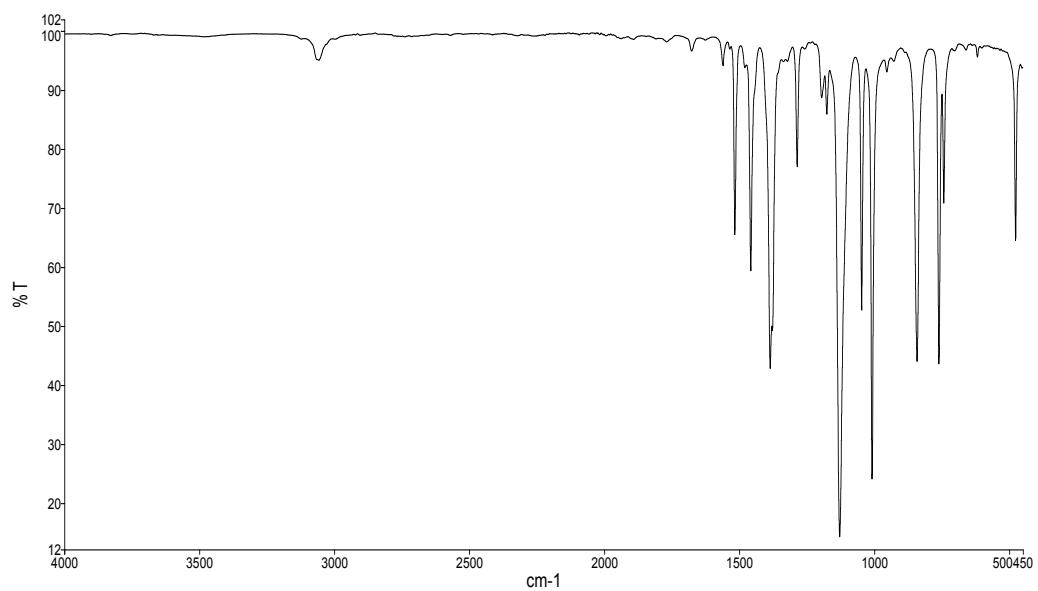
-
- ¹ J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular chemistry*, John Wiley and Sons, Wiltshire, UK, 2009.
- ² J. W. Steed, D. R. Turner, K. J. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, John Wiley and Sons, West Sussex, UK, 2007.
- ³ G. R. Desiraju, J. J. Vittall, A. Ramanan, *Crystal Engineering: A Textbook*, World Scientific Publishing Company, Inc., Hackensack, New Jersey, 2011.
- ⁴ X. Ding, M. Tuikka, M. Haukka, *Halogen Bonding in Crystal Engineering*, in J.B. Benedict, *Recent advances in crystallography*, InTech, New York, 2012.
- ⁵ C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot and S. C. Ward, *Acta Cryst. B* **72** (2016) 171-179.
- ⁶ A. I. Kitajgorodskij, *Acta Cryst.* **18** (1965) 585-590.
- ⁷ G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, UK, 1997.
- ⁸ G. R. Desiraju, J. J. Vittall, A. Ramanan, *Crystal Engineering: A Textbook*, World Scientific Publishing Company, Inc., Hackensack, New Jersey, 2011, 37.
- ⁹ M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **23** (1990) 120-126.
- ¹⁰ C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, B. A. Helfrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001) 3240-3242.
- ¹¹ G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478-2601.
- ¹² G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloof, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **85** (2013) 1711-1713.
- ¹³ P. Metrangolo, G. Resnati, *IUCrJ* **1** (2014) 5-7.
- ¹⁴ J. Pickardt, B. Staub, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **51** (1996) 947-951.
- ¹⁵ R. D. Bailey, W. T. Pennington, *Polyhedron* **16** (1997) 417-422.
- ¹⁶ J. Pickardt, B. Staub, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **52** (1997) 1456-1460.
- ¹⁷ C. Hu, Q. Li, U. Englert, *CrystEngComm* **5** (2003) 519-529.
- ¹⁸ G. Bhosekar, I. Jess, N. Lehnert, C. Nather, *Eur. J. Inorg. Chem.* **4** (2008), 605-611.
- ¹⁹ Oxford Diffraction, Xcalibur CCD System, CrysAlis, Version 171.31, Oxford Diffraction Ltd., 2004.
- ²⁰ Philips X9Pert Data Collector 1.3e, Philips Analytical B. V. Netherlands, 2001.
- ²¹ STARe Software v.9.01., MettlerToledo GmbH, 2006.
- ²² C. F. Macrae, P.R. Edginton, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **39** (2006) 453-457.

²³ G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **64** (2008) 112-122.

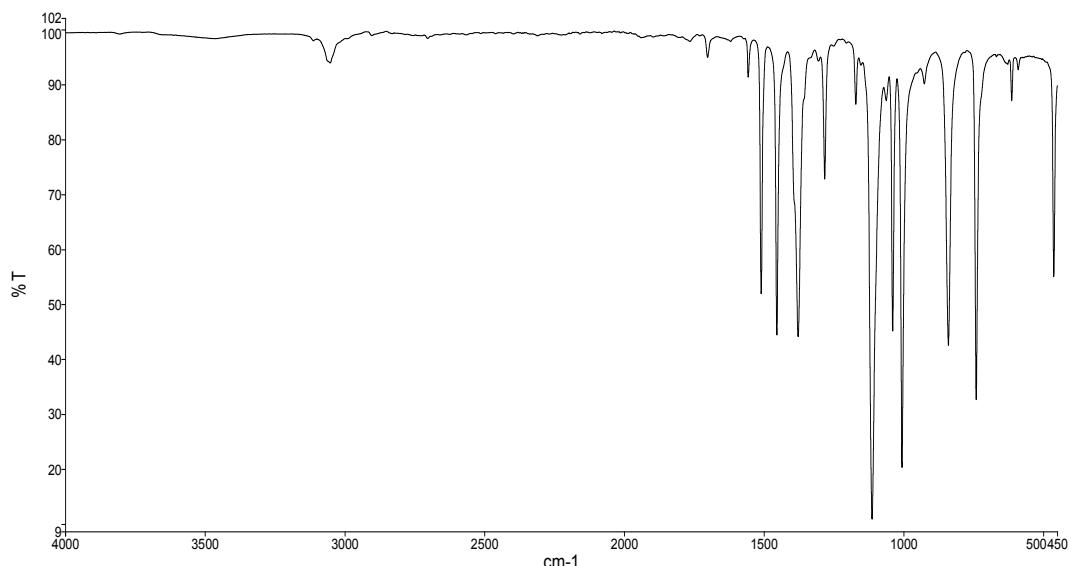
²⁴ L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **45** (2012) 849-854.

7. DODATAK

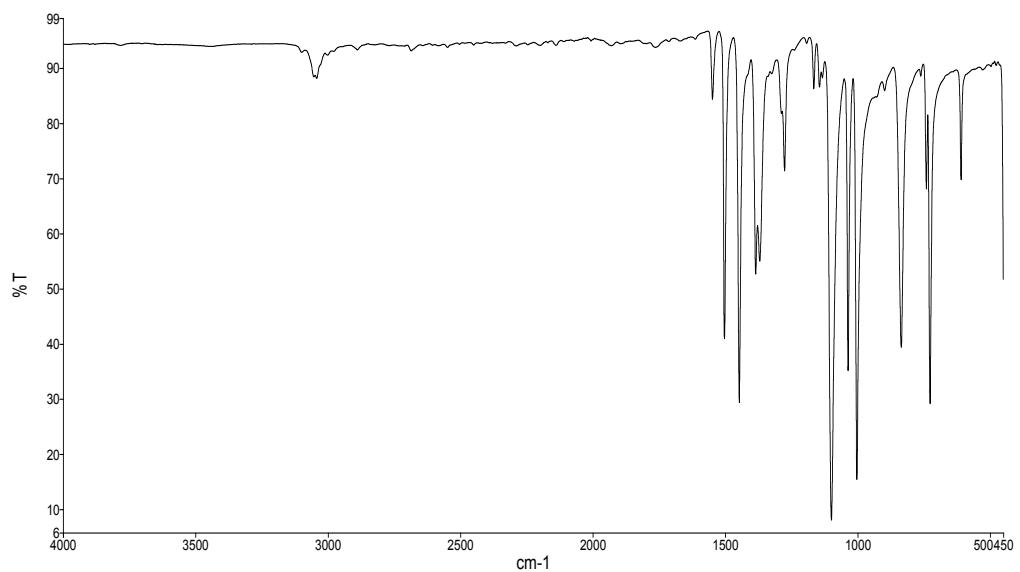
7.1. IR spektri



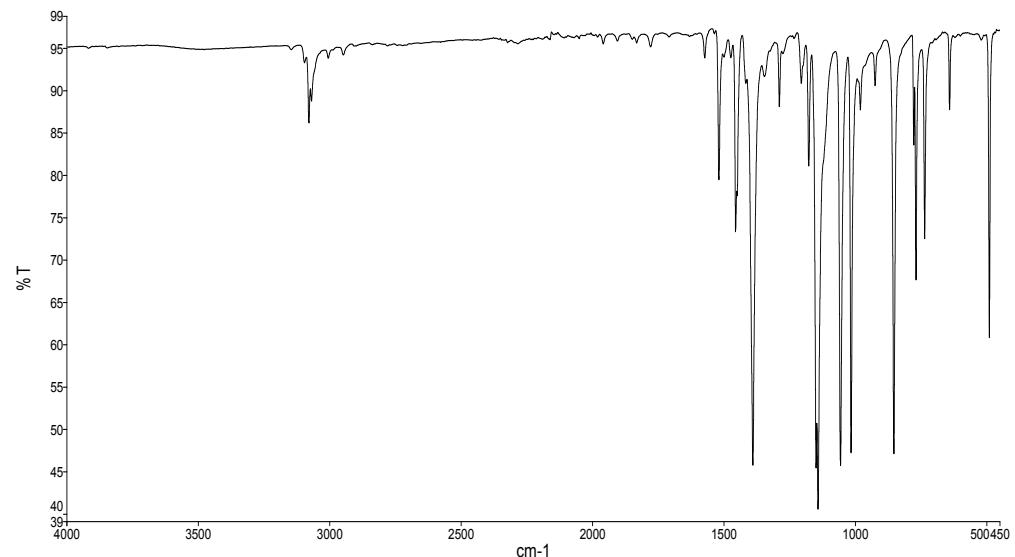
Slika D1. IR spektar 2-klorpirazina



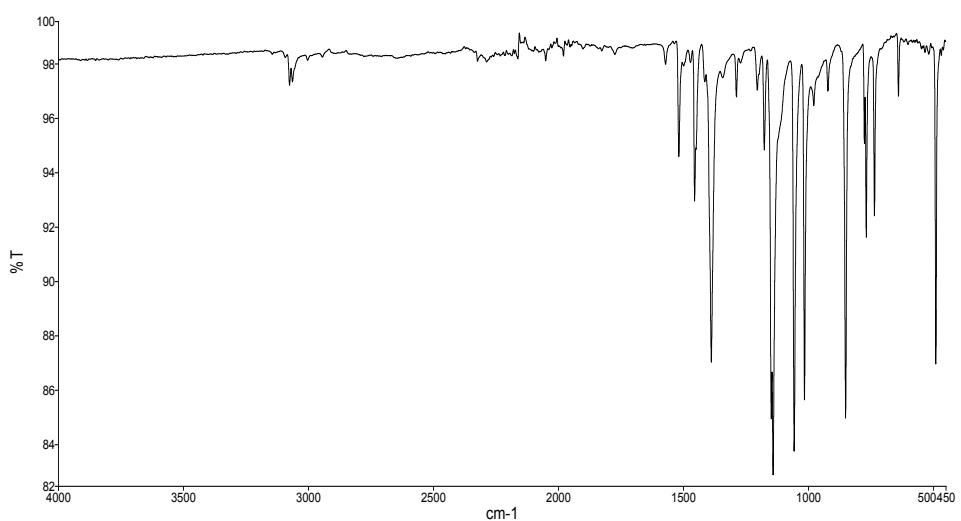
Slika D2. IR spektar 2-brompirazina



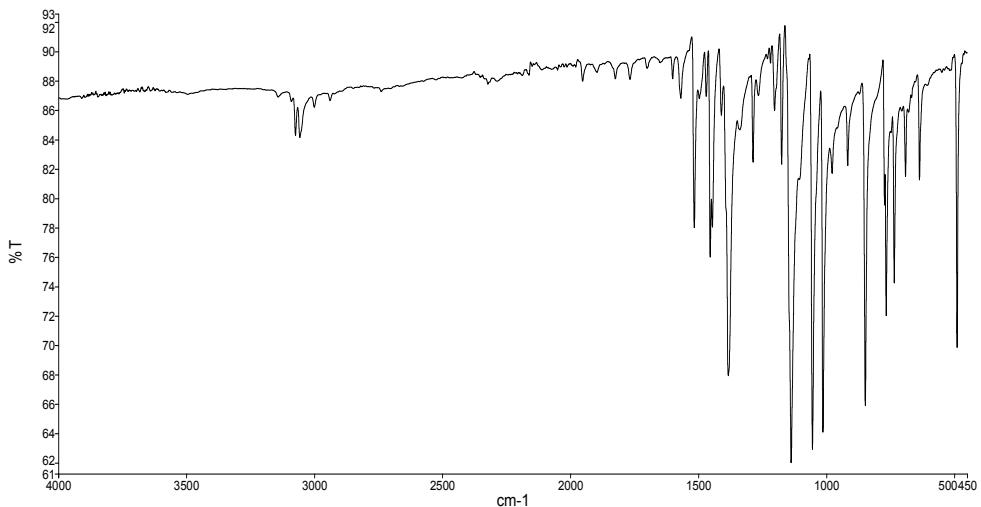
Slika D3. IR spektar 2-jodpirazina



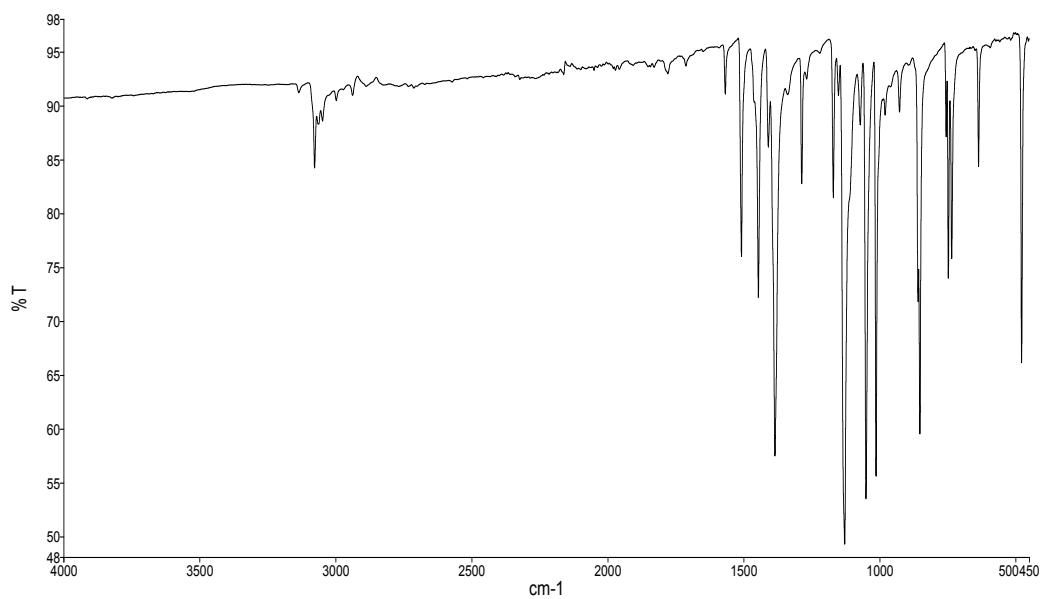
Slika D4. IR spektar kompleksa $[CdCl_2(2-Clpz)_2]_n$ (**1**)



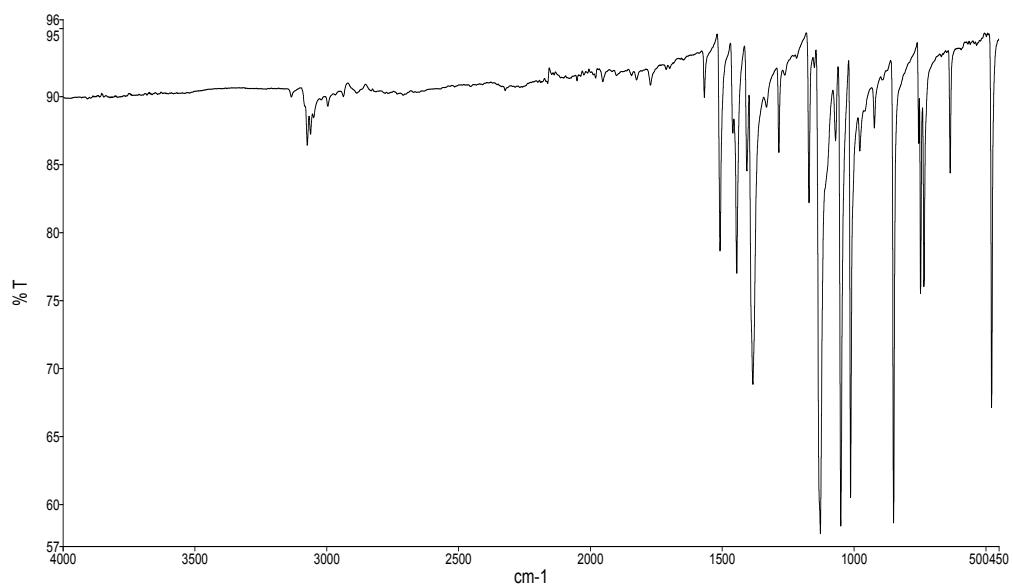
Slika D5. IR spektar kompleksa $[CdBr_2(2\text{-Clpz})_2]_n$ (2)



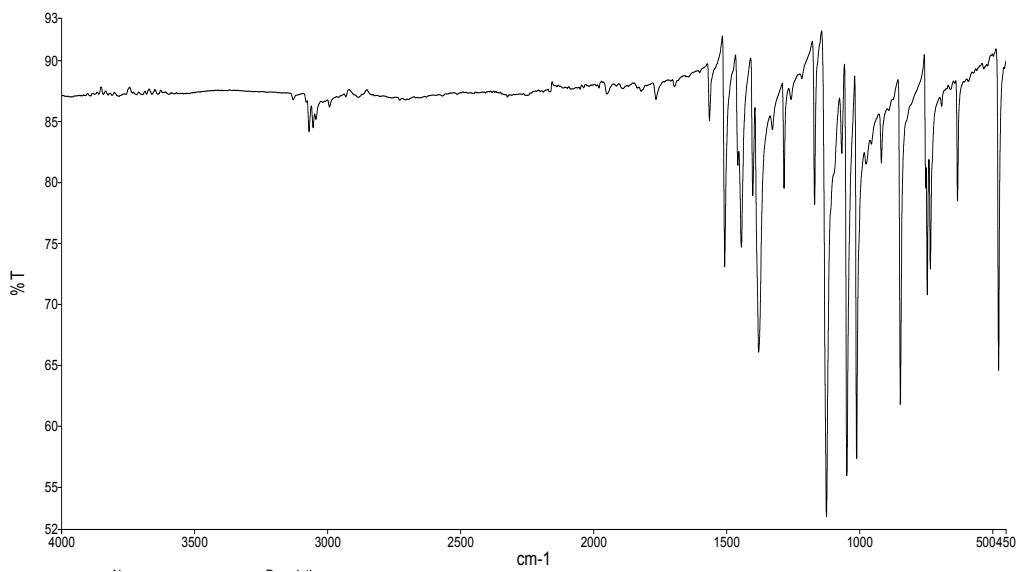
Slika D6. IR spektar kompleksa $[CdI_2(2\text{-Clpz})_2]_n$ (3)



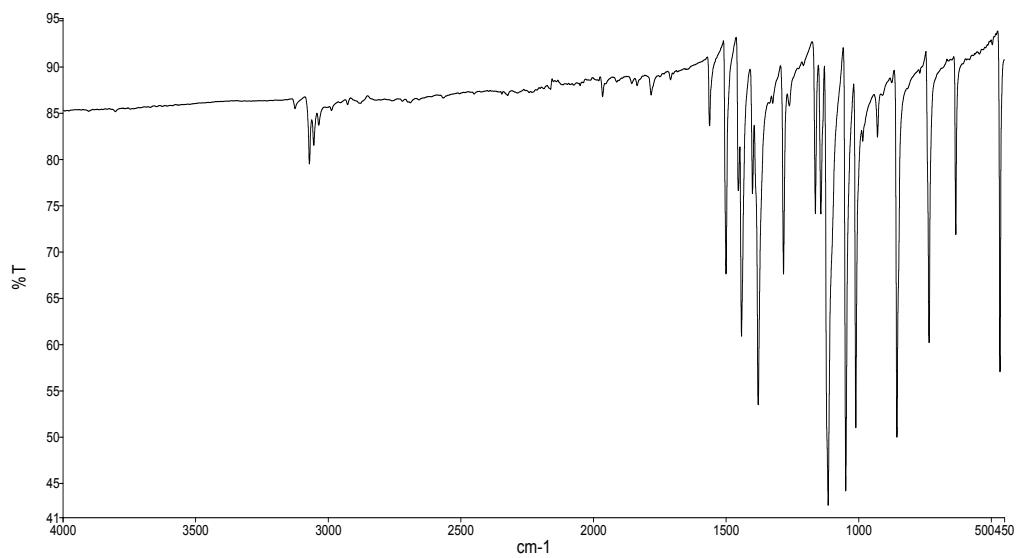
Slika D7. IR spektar kompleksa $[CdCl_2(2\text{-Brpz})_2]_n$ (4)



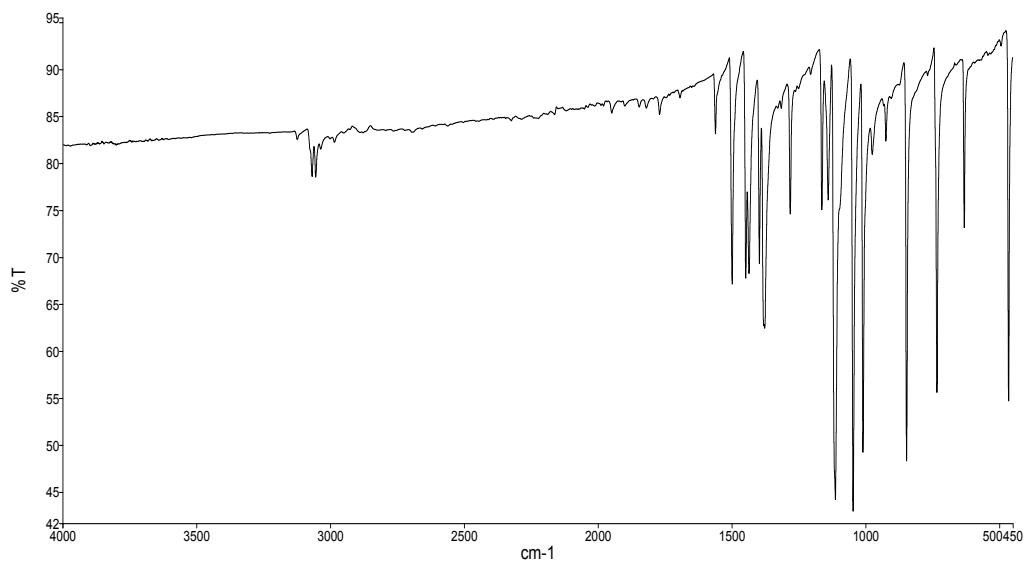
Slika D8. IR spektar kompleksa $[CdBr_2(2\text{-Brpz})_2]_n$ (5)



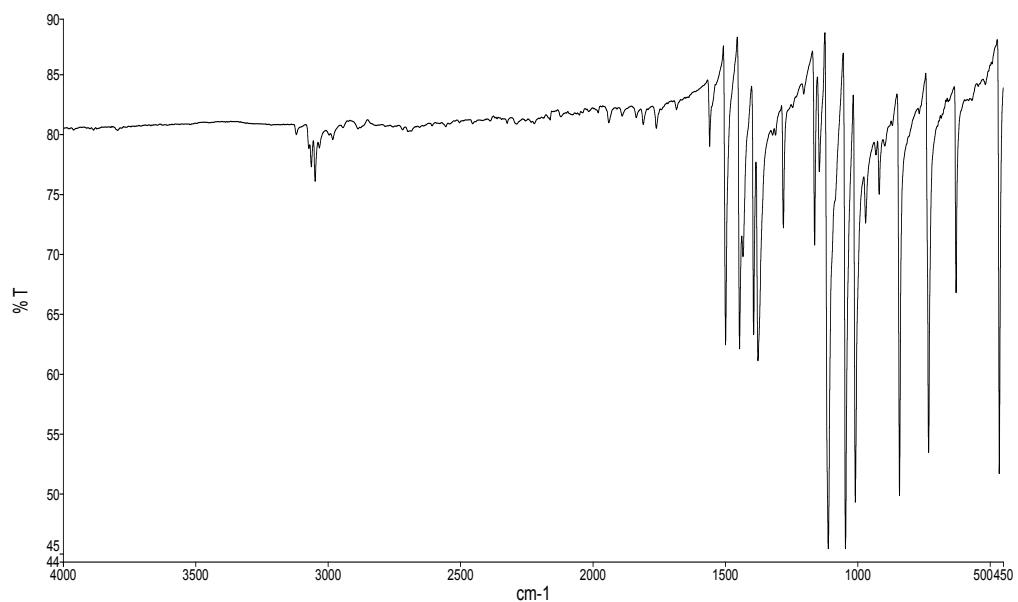
Slika D9. IR spektar kompleksa $[CdI_2(2\text{-Brpz})_2]_n$ (**6**)



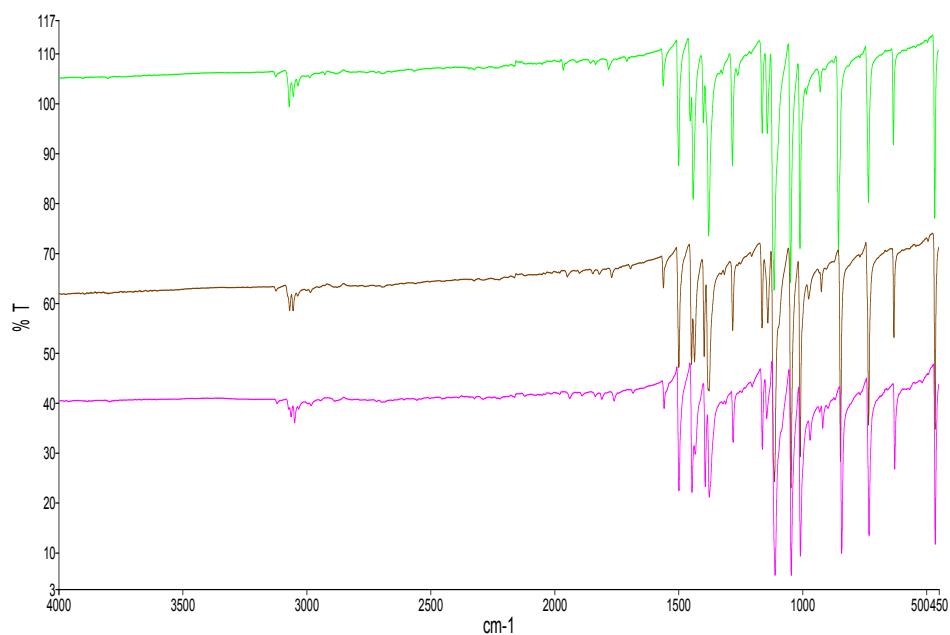
Slika D10. IR spektar kompleksa $[CdCl_2(2\text{-Ipz})_2]_n$ (**7**)



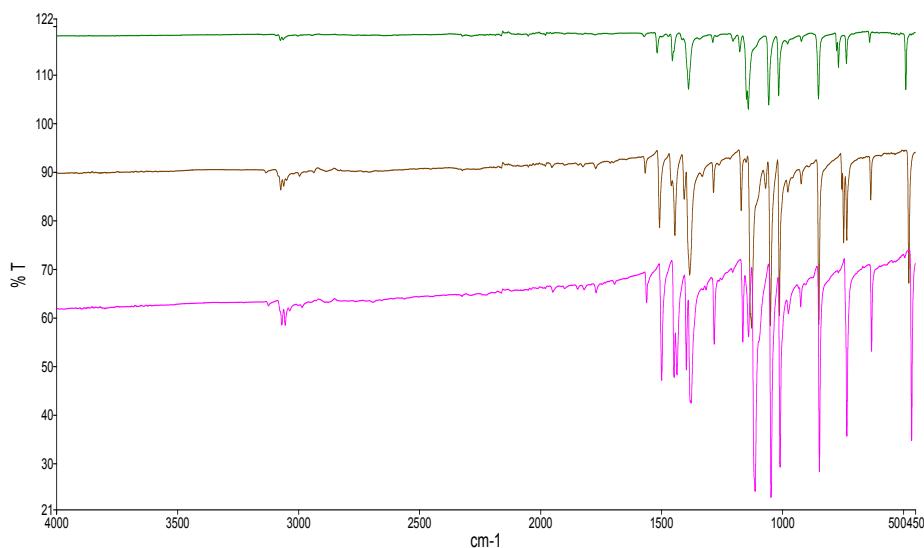
Slika D11. IR spektar kompleksa $[\text{CdBr}_2(2\text{-Ipz})_2]_n$ (**8**)



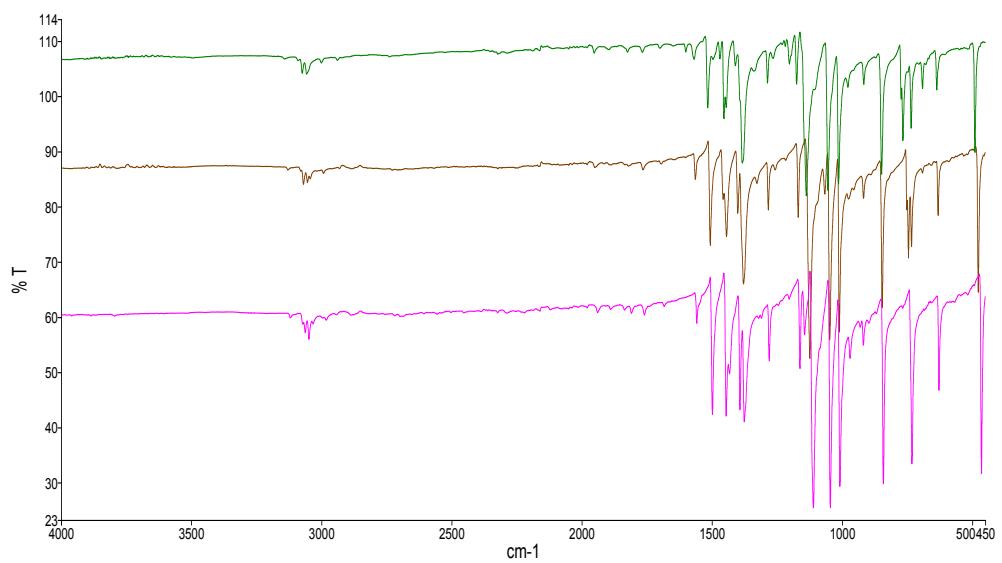
Slika D12. IR spektar kompleksa $[\text{CdI}_2(2\text{-Ipz})_2]_n$ (**9**)



Slika D13. IR spektar kompleksa $[\text{CdCl}_2(2\text{-Ipz})_2]_n$ (**3**), $[\text{CdBr}_2(2\text{-Ipz})_2]_n$ (**6**)
i $[\text{CdI}_2(2\text{-Ipz})_2]_n$ (**9**)

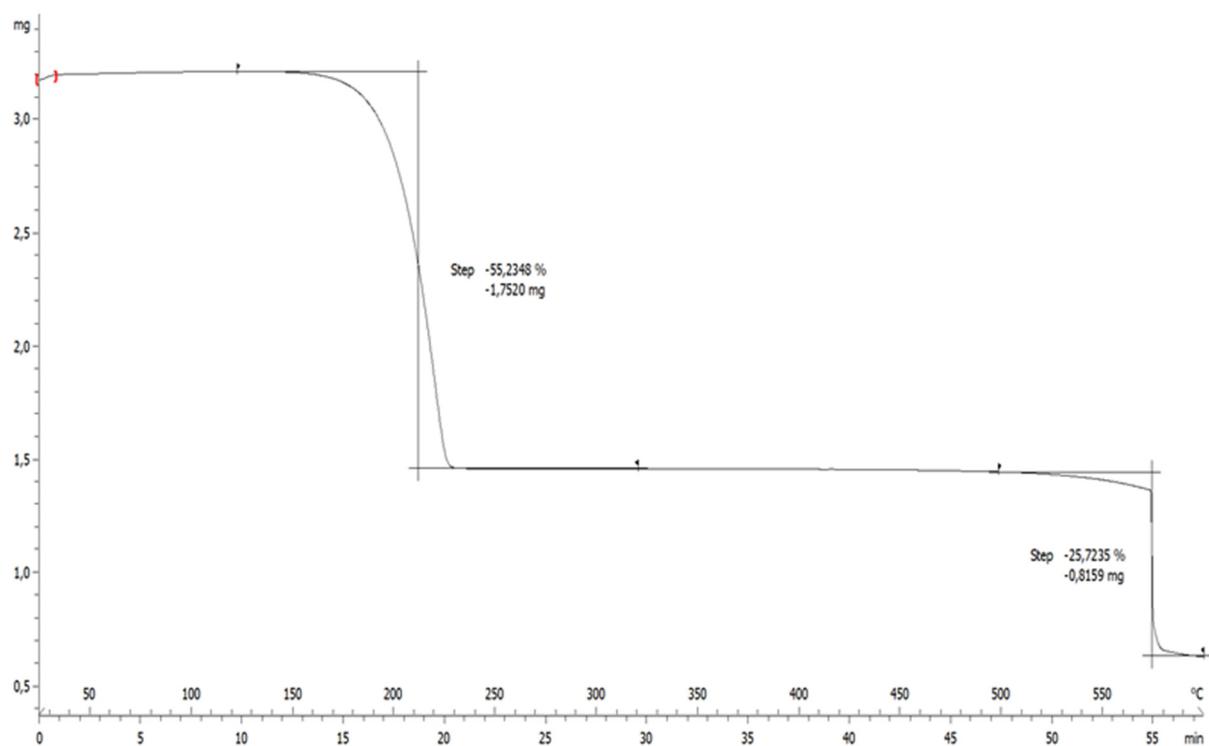


Slika D14. IR spektar kompleksa $[\text{CdBr}_2(2\text{-Clpz})_2]_n$ (**2**), $[\text{CdBr}_2(2\text{-Brpz})_2]_n$ (**5**)
i $[\text{CdBr}_2(2\text{-Ipz})_2]_n$ (**8**)

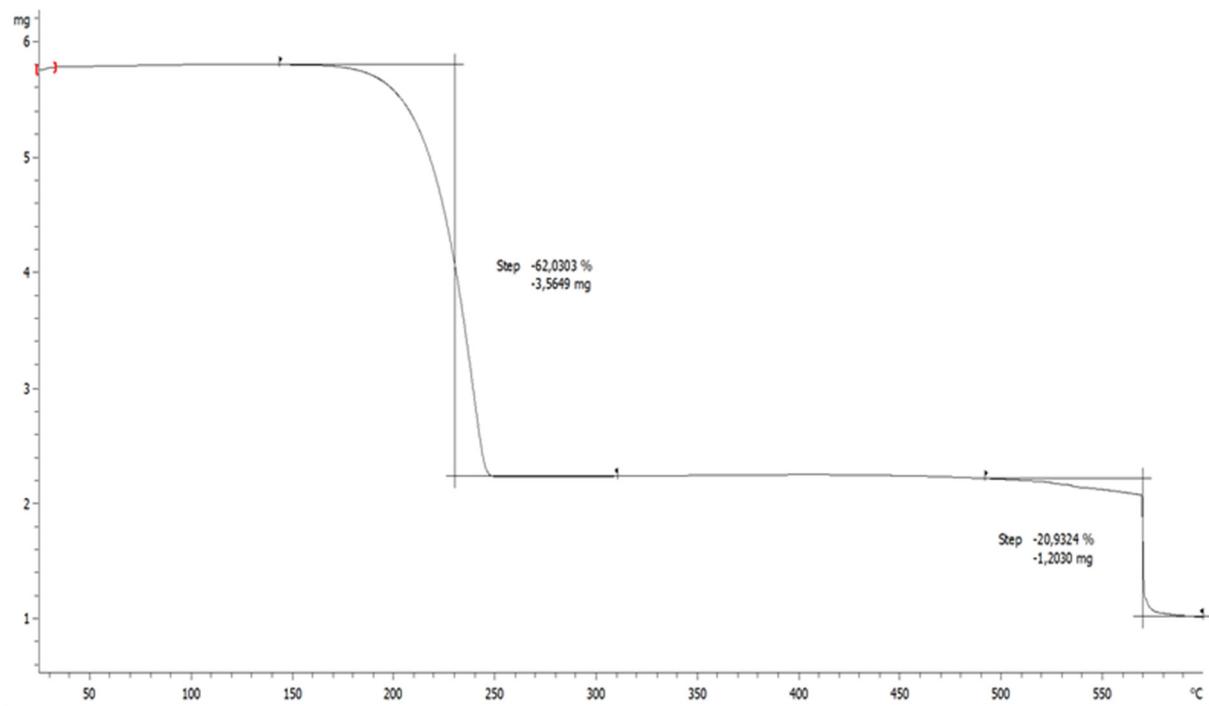


Slika D15. IR spektar kompleksa $[\text{CdI}_2(2\text{-Clpz})_2]_n$ (**7**), $[\text{CdI}_2(2\text{-Brpz})_2]_n$ (**8**)
i $[\text{CdI}_2(2\text{-Ipz})_2]_n$ (**9**)

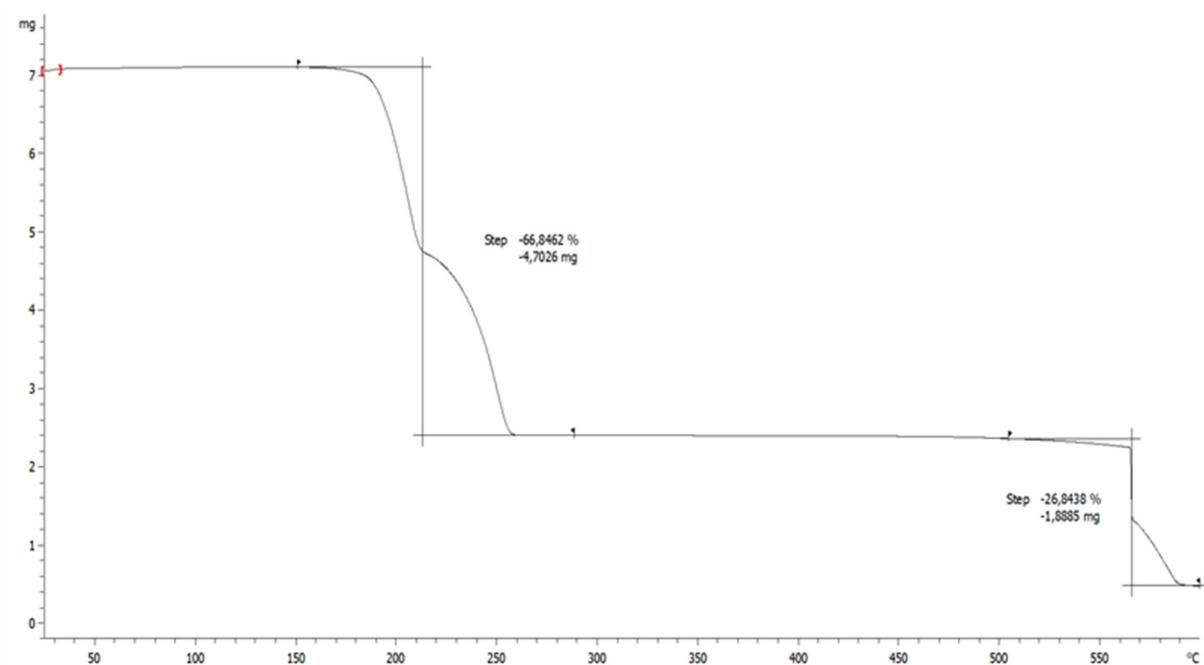
7.2. Termogravimetrijske krivulje kompleksa kadmija(II)



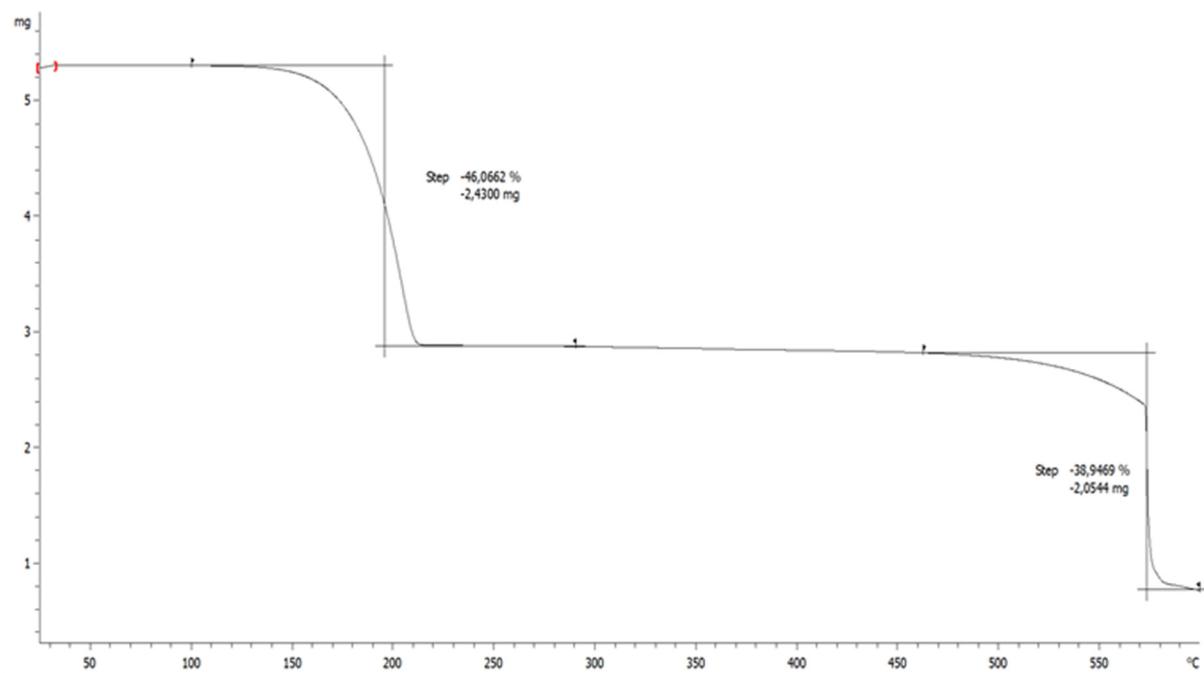
Slika D16. Termogravimetrijska krivulja spoja $[CdCl_2(2\text{-Clpz})_2]_n$ (1)



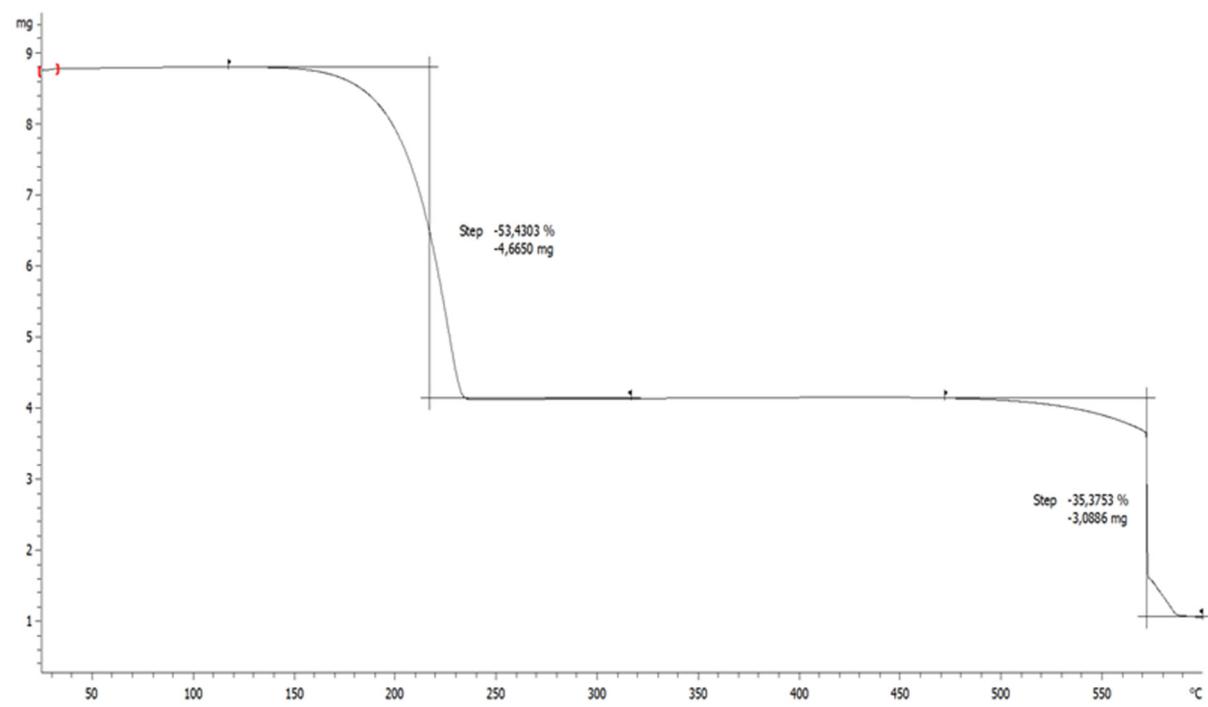
Slika D17. Termogravimetrijska krivulja spoja $[CdCl_2(2\text{-Brpz})_2]_n$ (2)



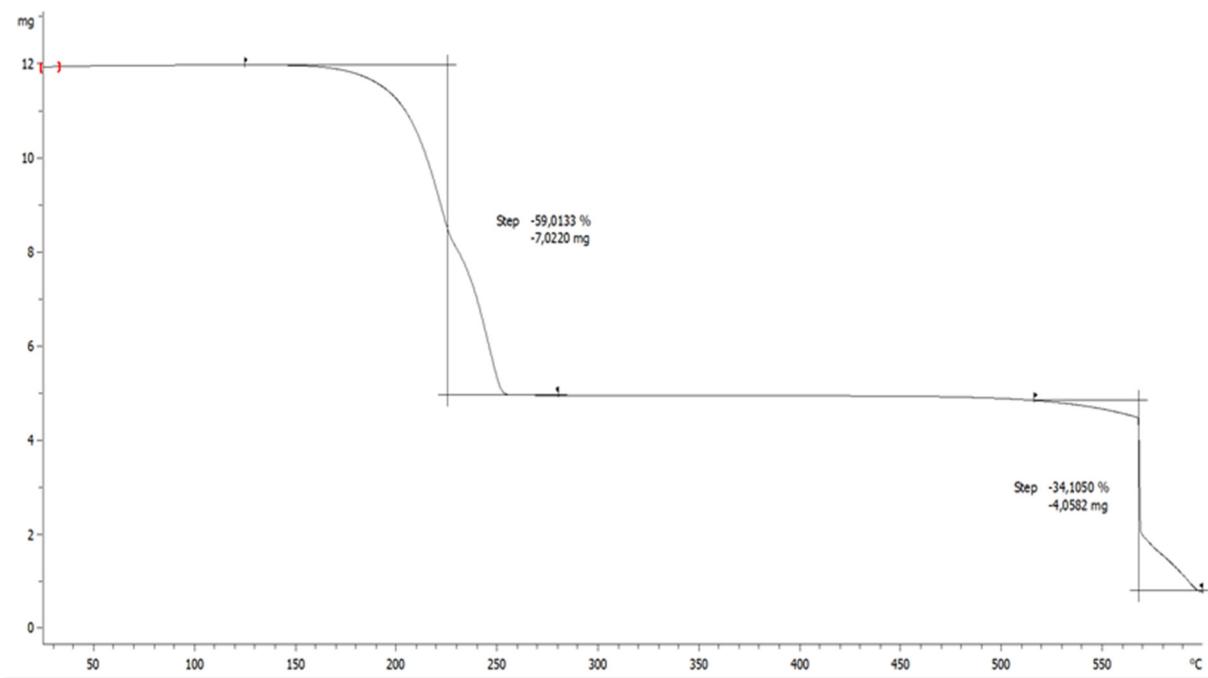
Slika D18. Termogravimetrijska krivulja spoja $[CdCl_2(2\text{-I}pz)_2]_n$ (3)



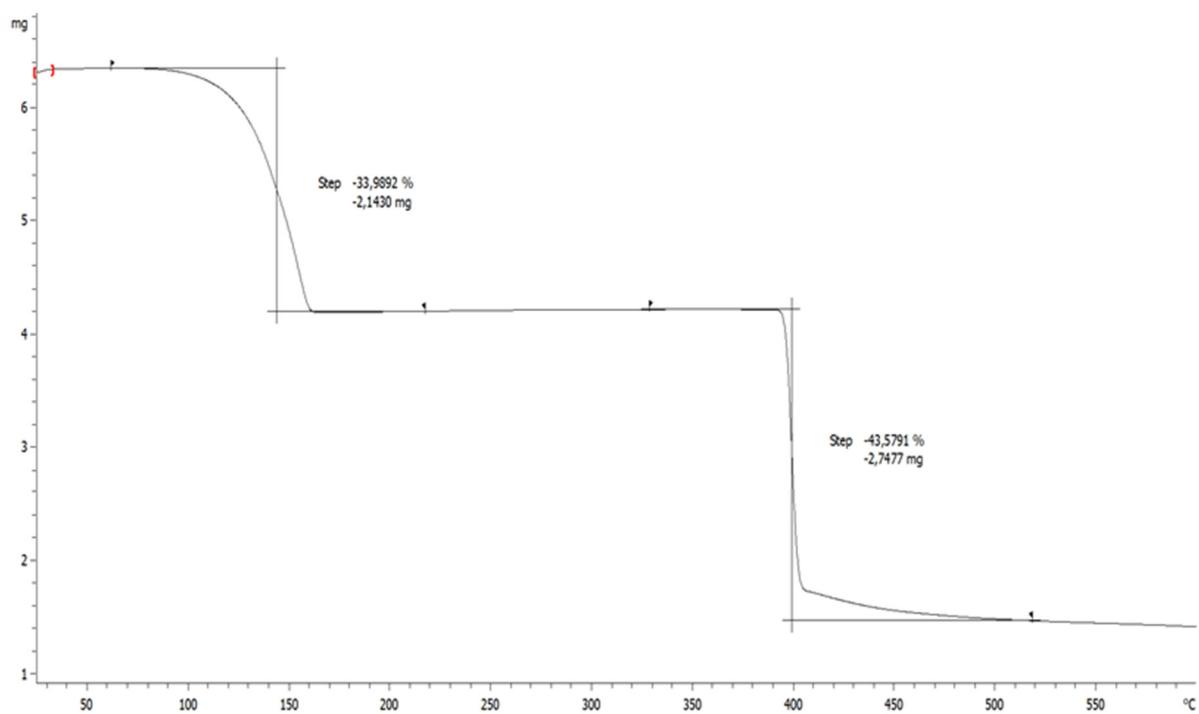
Slika D19. Termogravimetrijska krivulja spoja $[CdBr_2(2\text{-Cl}pz)_2]_n$ (4)



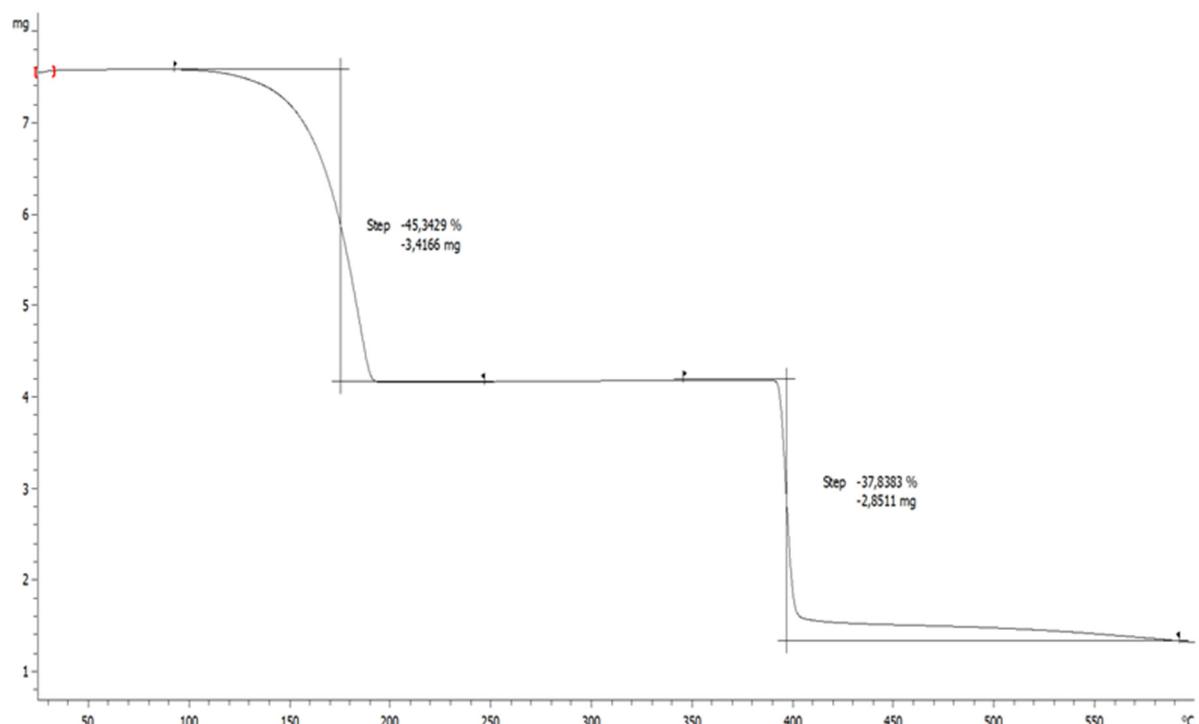
Slika D20. Termogravimetrijska krivulja spoja $[CdBr_2(2\text{-Brpz})_2]_n$ (5)



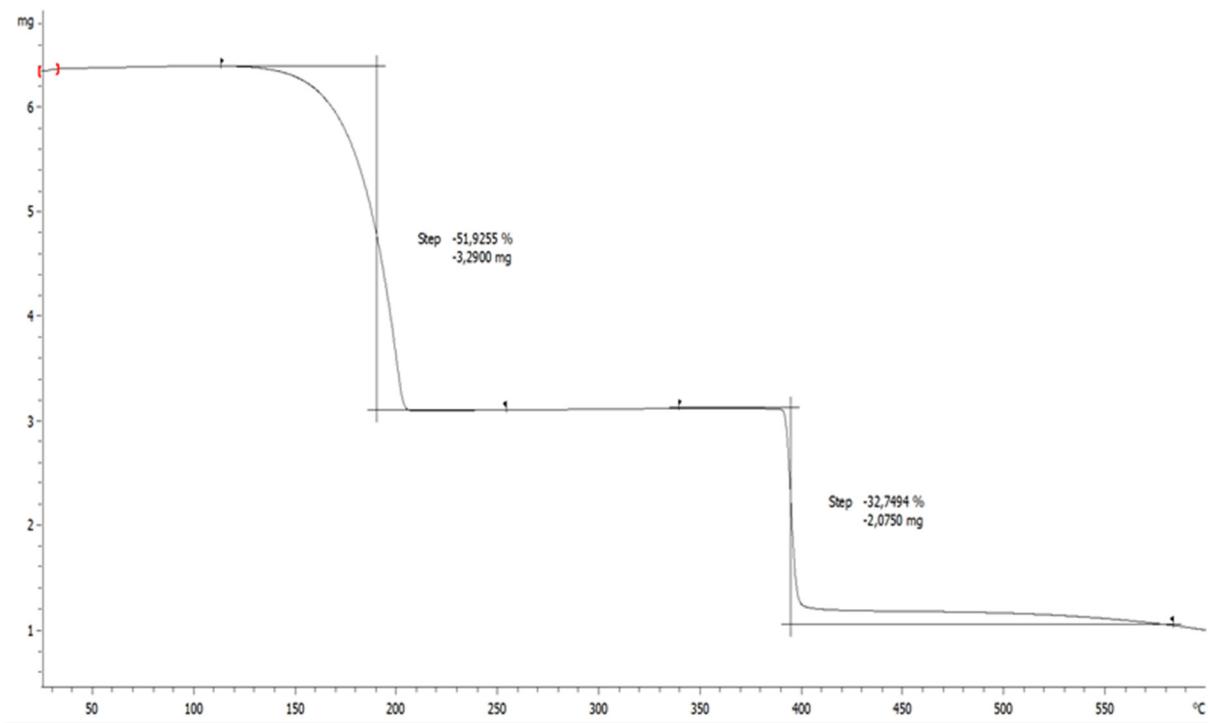
Slika D21. Termogravimetrijska krivulja spoja $[CdBr_2(2\text{-Ipz})_2]_n$ (6)



Slika D22. Termogravimetrijska krivulja spoja $[CdI_2(2\text{-Clpz})_2]_n$ (7)

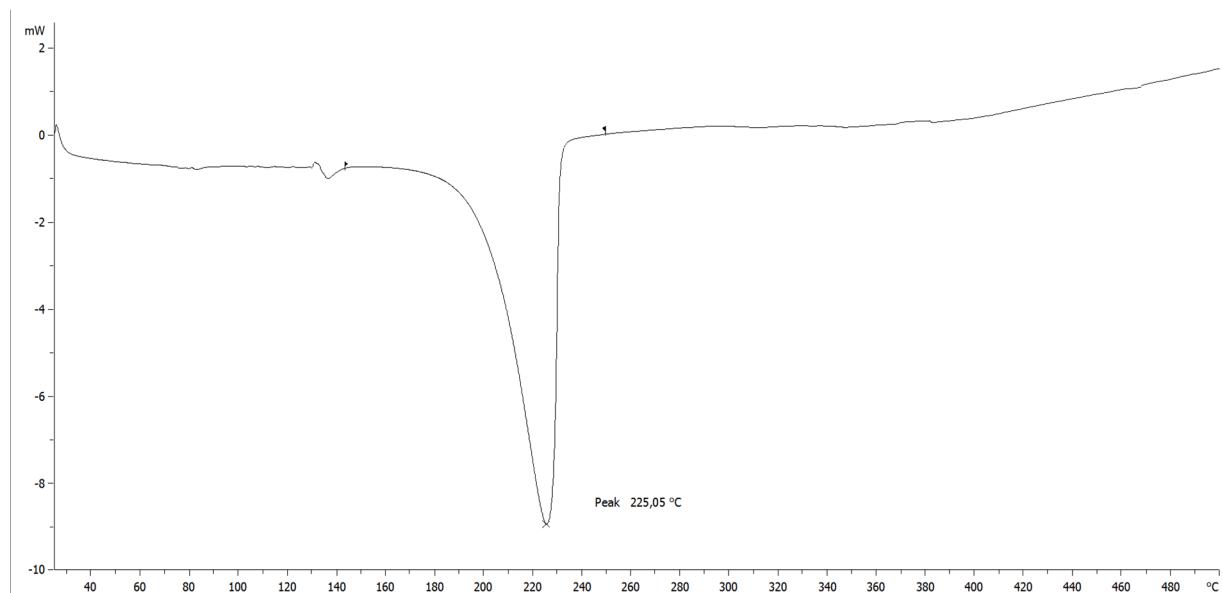


Slika D23. Termogravimetrijska krivulja spoja $[CdI_2(2\text{-Brz})_2]_n$ (8)

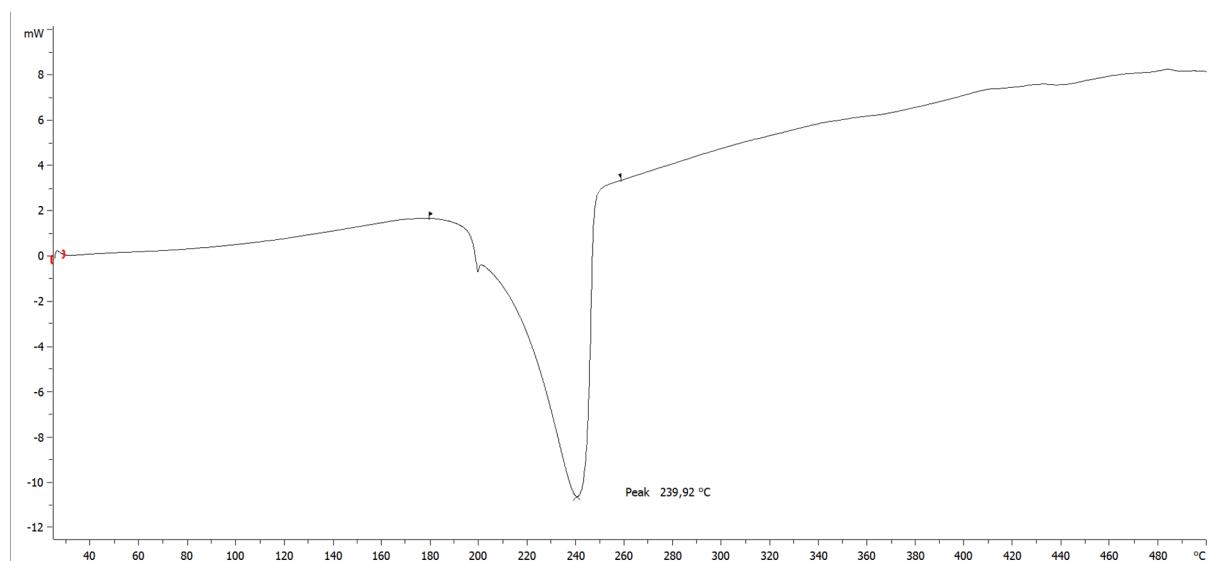


Slika D24. Termogravimetrijska krivulja spoja $[CdI_2(2\text{-Ipz})_2]_n$ (9)

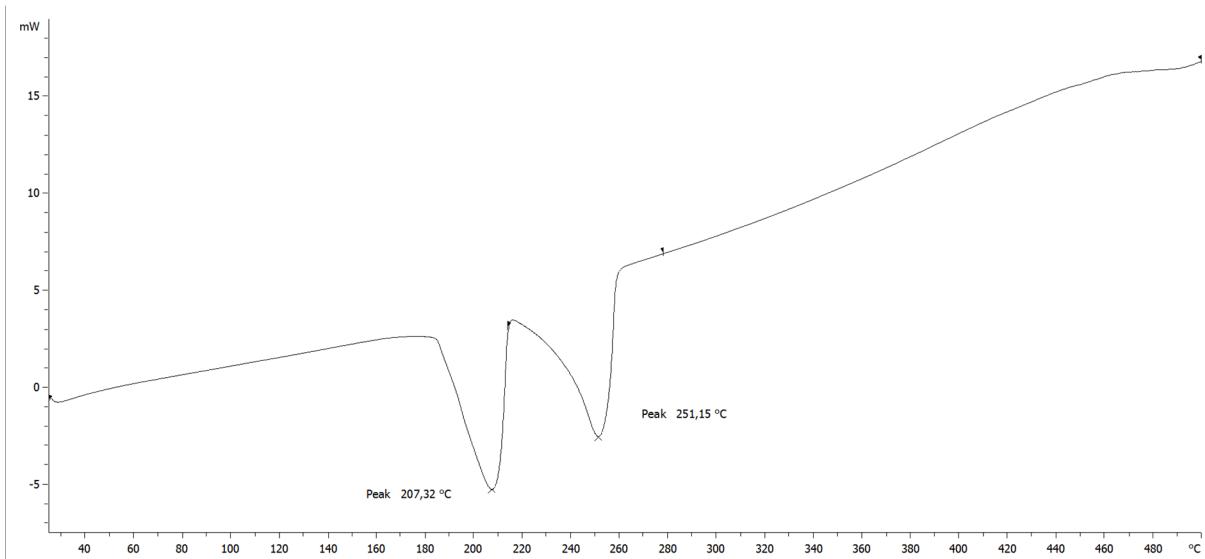
7.3. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija



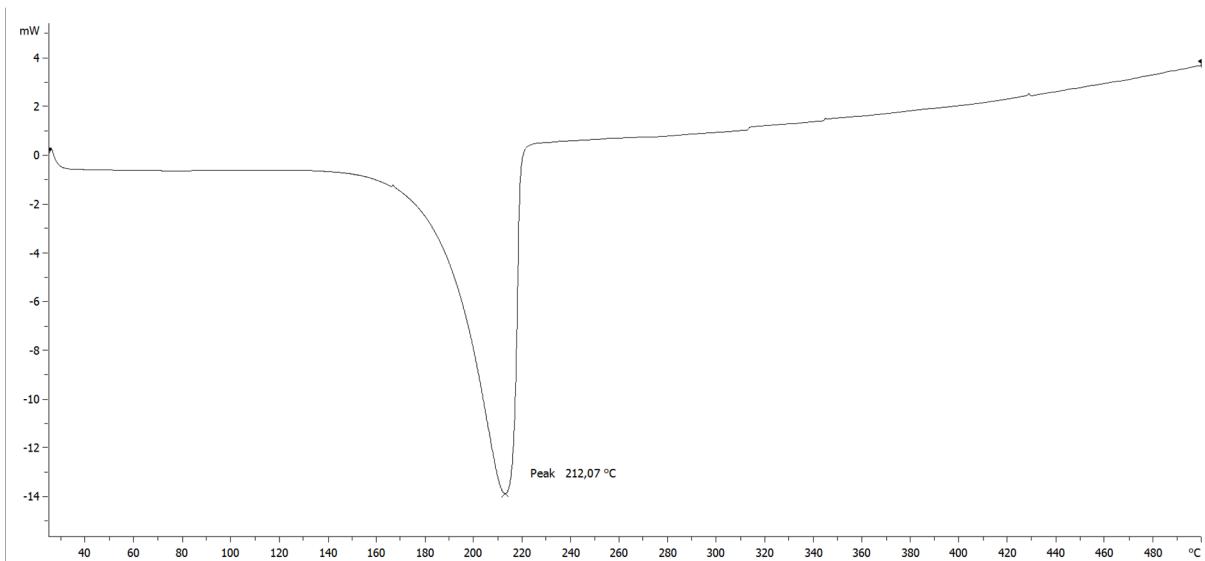
Slika D25. DSC krivulja spoja $[\text{CdCl}_2(2\text{-Clpz})_2]_n$ (1)



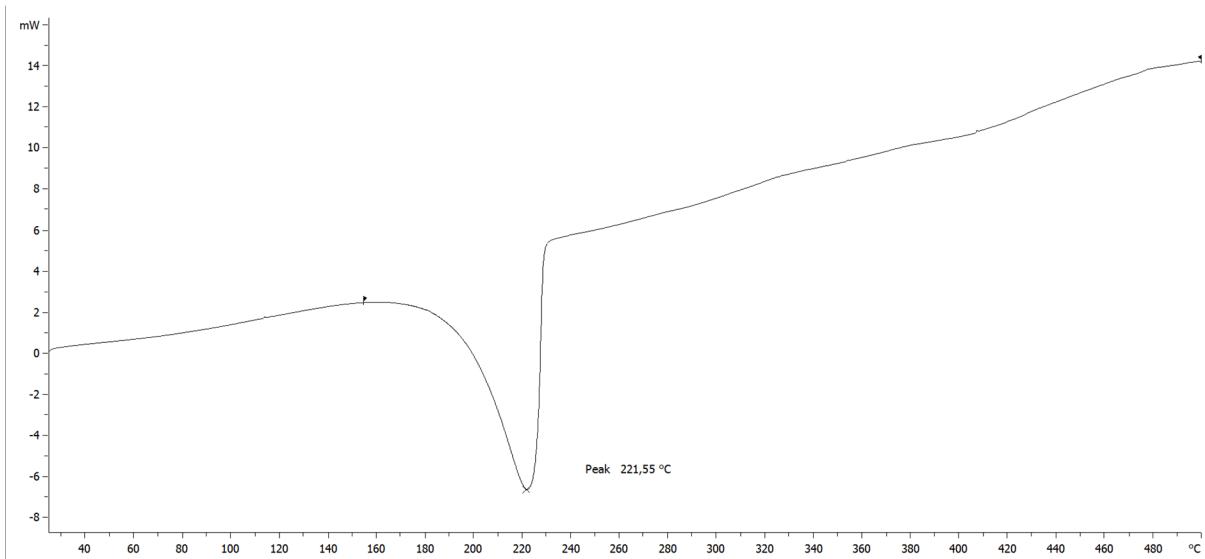
Slika D26. DSC krivulja spoja $[\text{CdCl}_2(2\text{-Brpz})_2]_n$ (2)



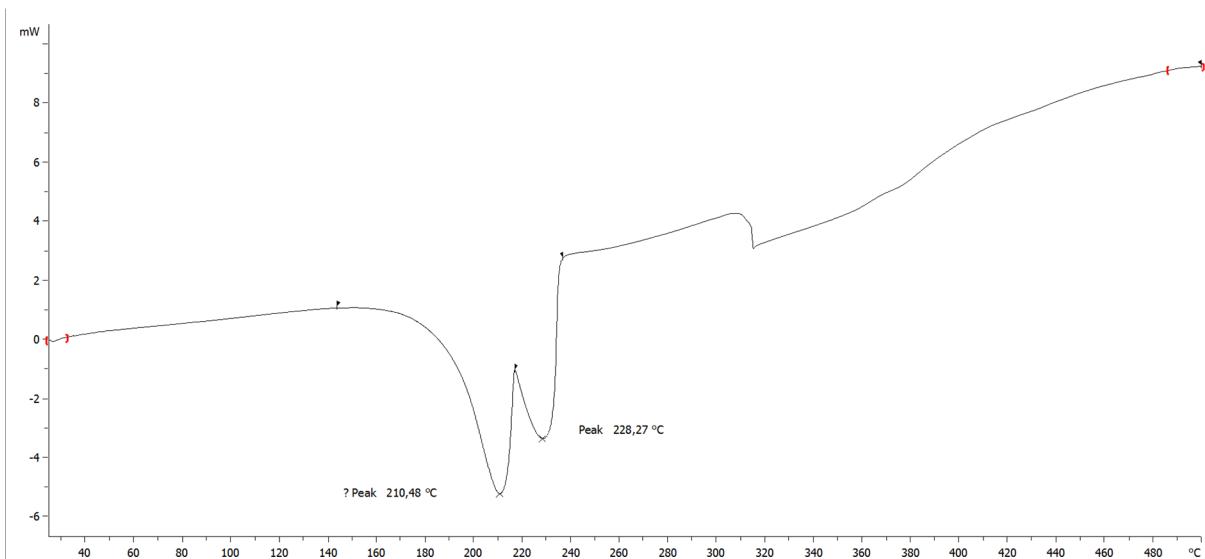
Slika D27. DSC krivulja spoja $[\text{CdCl}_2(2\text{-Ipz})_2]_n$ (**3**)



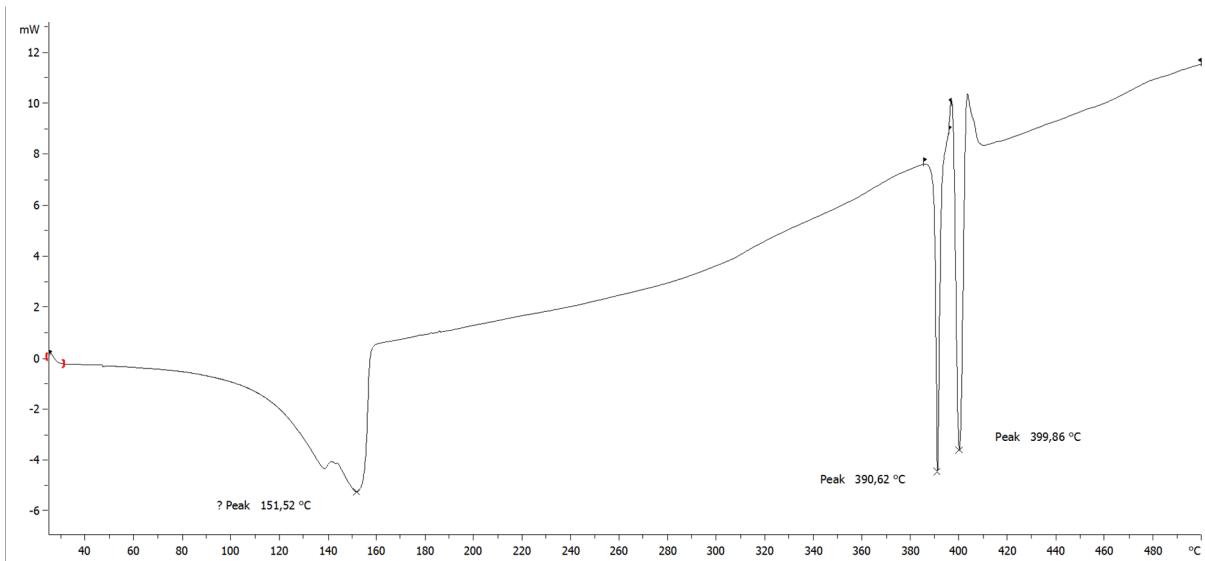
Slika D28. DSC krivulja spoja $[\text{CdBr}_2(2\text{-Clpz})_2]_n$ (**4**)



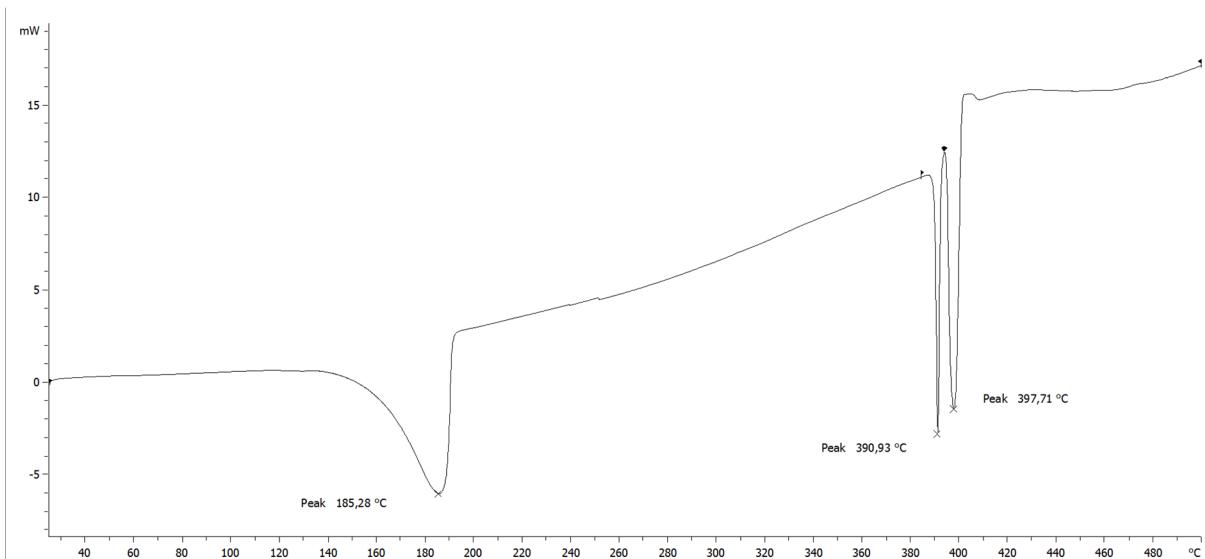
Slika D29. DSC krivulja spoja $[\text{CdBr}_2(2\text{-Brpz})_2]_n$ (5)



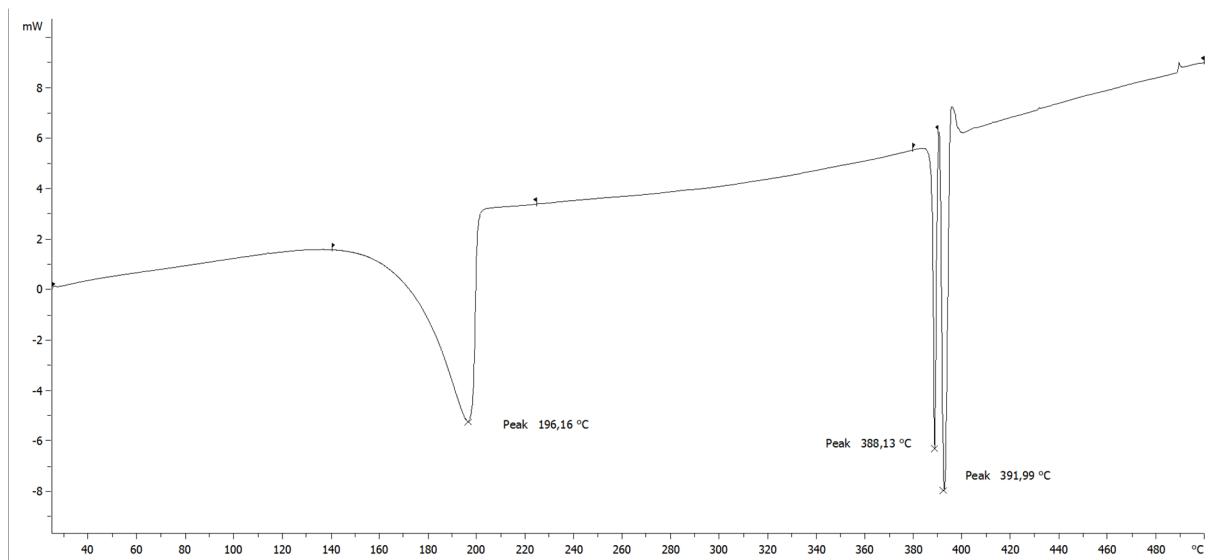
Slika D30. DSC krivulja spoja $[\text{CdBr}_2(2\text{-Ipz})_2]_n$ (6)



Slika D31. DSC krivulja spoja $[CdI_2(2\text{-Clpz})_2]_n$ (7)

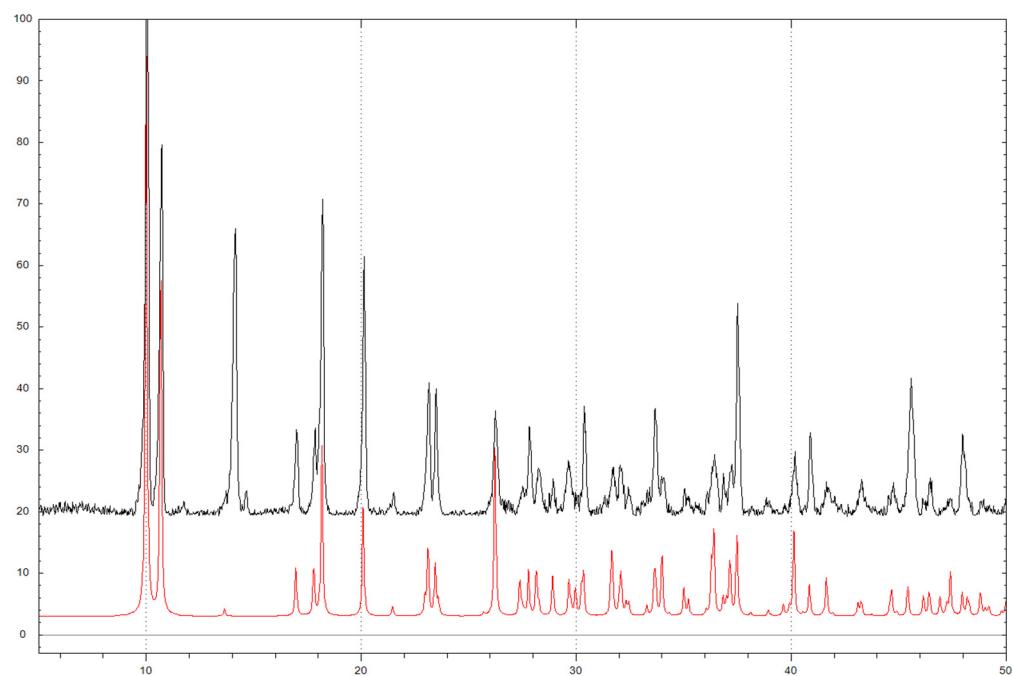


Slika D32. DSC krivulja spoja $[CdI_2(2\text{-Brpz})_2]_n$ (8)

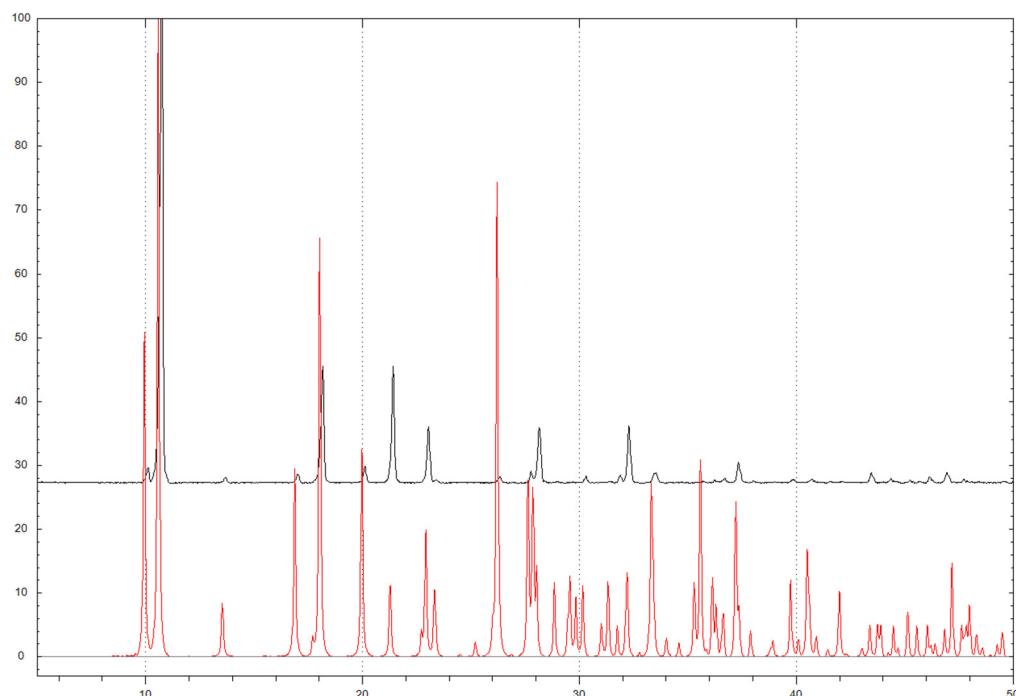


Slika D33. DSC krivulja spoja $[\text{CdI}_2(2\text{-Ipz})_2]_n$ (**9**)

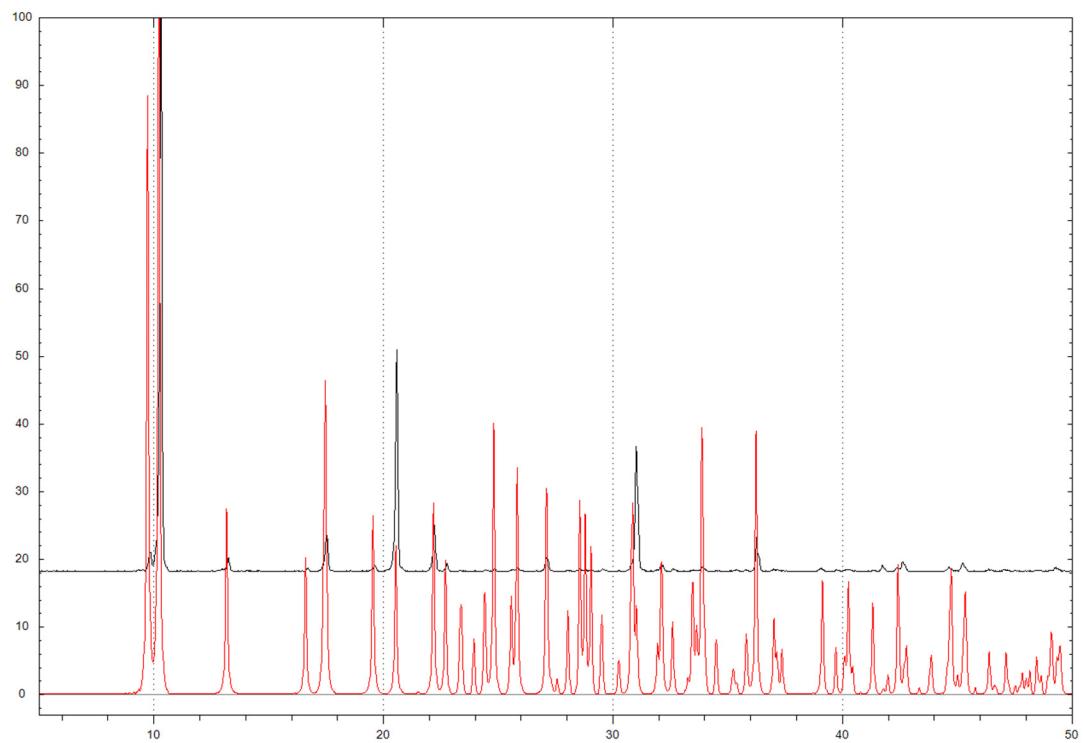
7.4. Difraktogrami praha kadmijevih(II) kompleksa



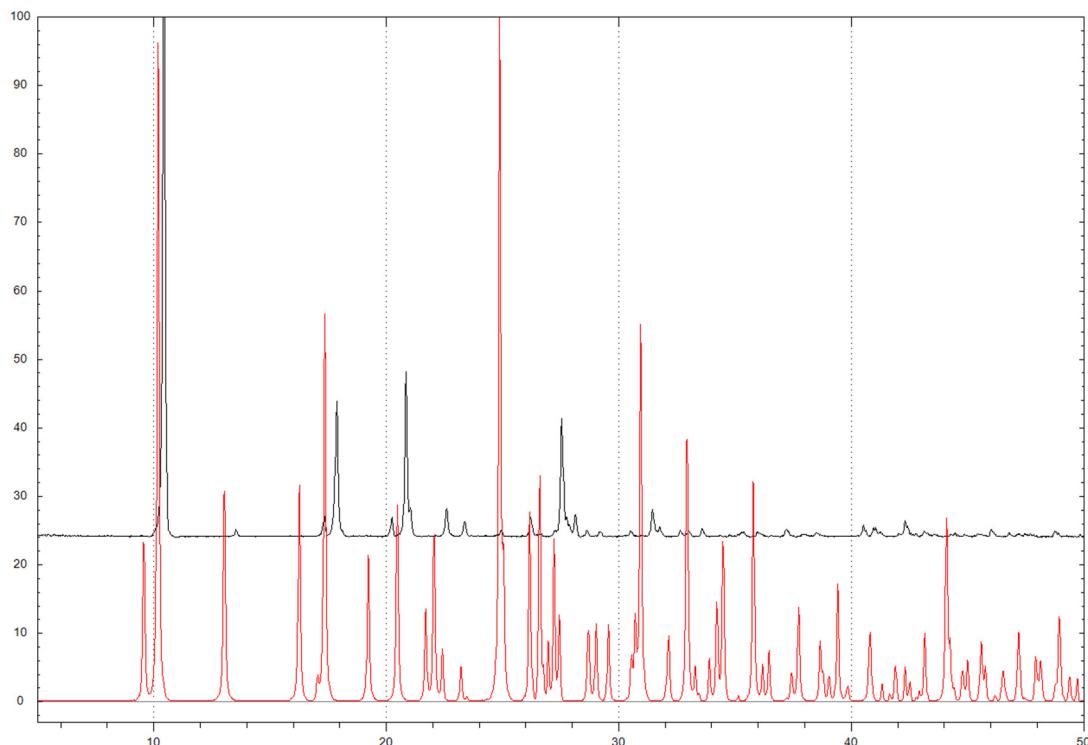
Slika D34. Preklopljeni difraktogrami praha kompleksa $[CdBr_2(2\text{-Clpz})_2]_n$ (**2**) računati (crveni) i eksperimentalni (crni)



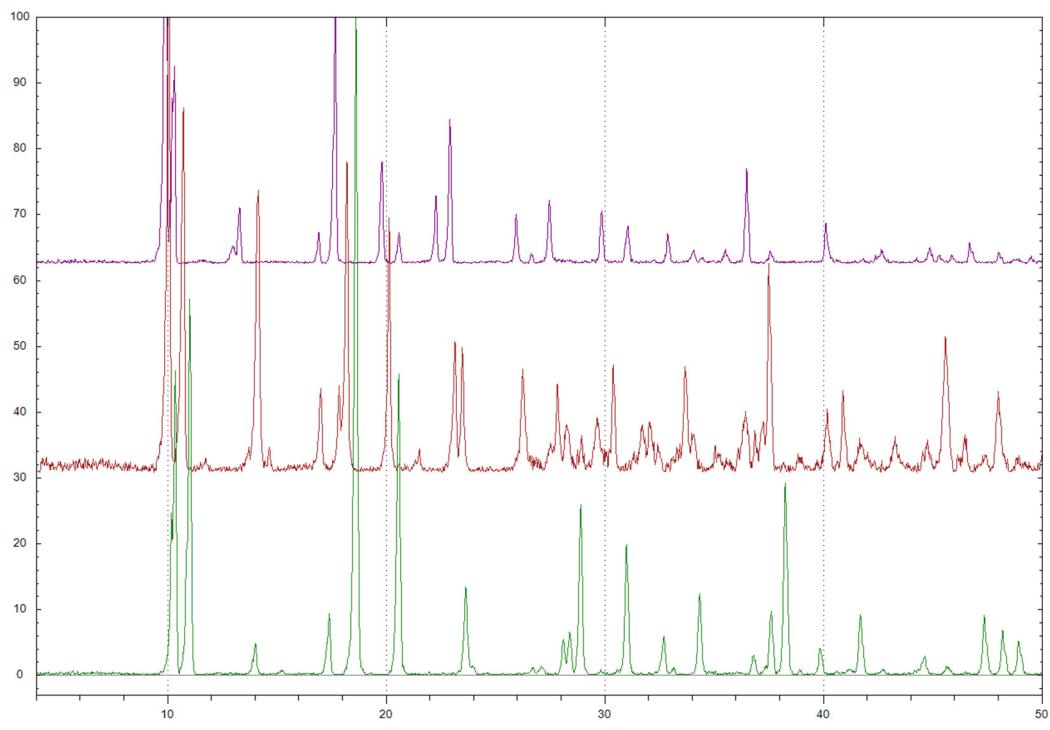
Slika D35. Preklopljeni difraktogrami praha kompleksa $[CdBr_2(2\text{-Bpz})_2]_n$ (**5**) računati (crveni) i eksperimentalni (crni)



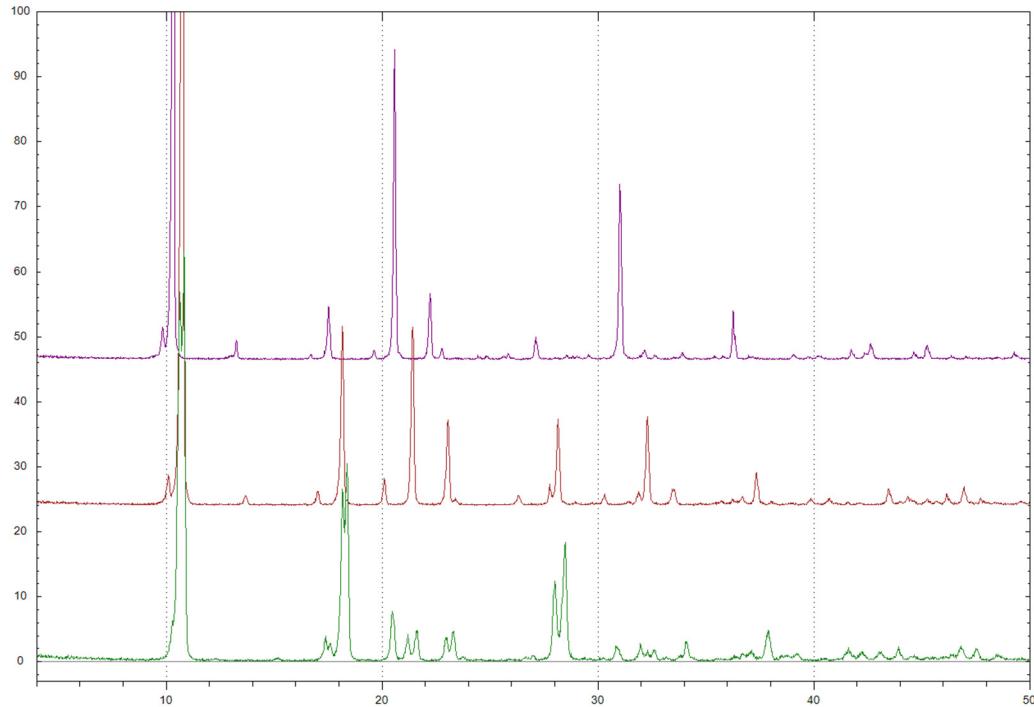
Slika D36. Preklopljeni difraktogrami praha kompleksa $[CdI_2(2\text{-Brpz})_2]_n$ (**6**) računati (crveni) i eksperimentalni (crni)



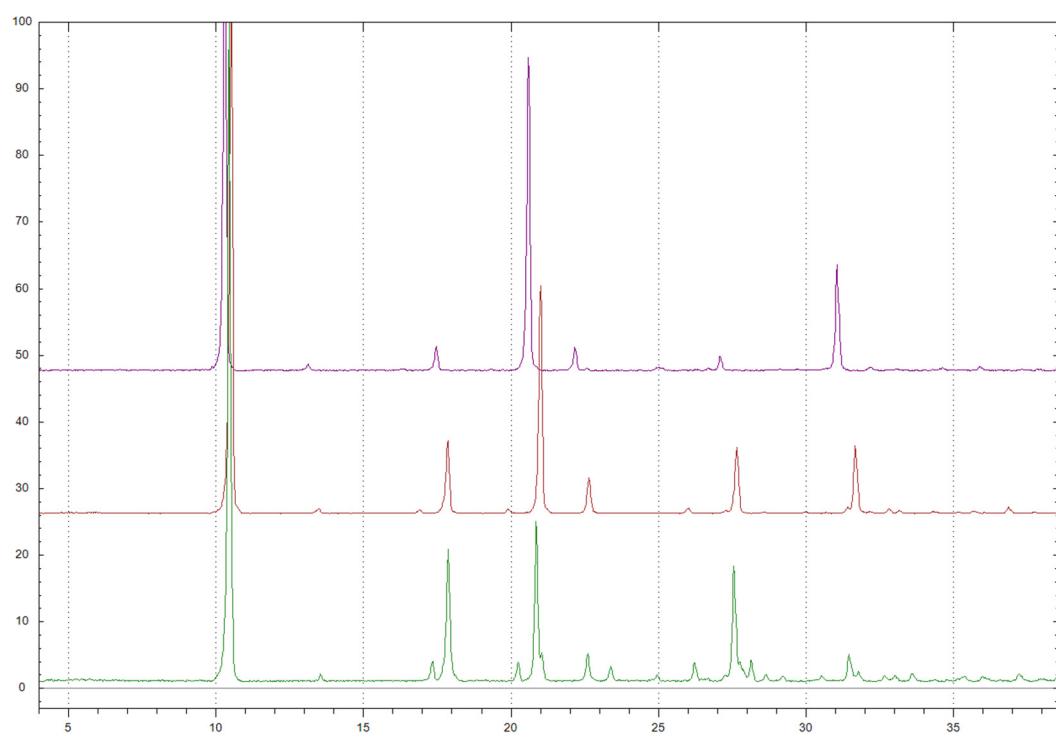
Slika D37. Preklopljeni difraktogrami praha kompleksa $[CdI_2(2\text{-Ipz})_2]_n$ (**9**) računati (crveni) i eksperimentalni (crni)



Slika D38. Preklopljeni difraktogrami praha kompleksa $[\text{CdCl}_2(2\text{-Clpz})_2]_n$ (**1**) (zeleno), $[\text{CdBr}_2(2\text{-Clpz})_2]_n$ (**2**) (smeđe), $[\text{CdI}_2(2\text{-Clpz})_2]_n$ (**3**) (ljubičasto)



Slika D39. Preklopljeni difraktogrami praha kompleksa $[\text{CdCl}_2(2\text{-Brpz})_2]_n$ (**4**) (zeleno), $[\text{CdBr}_2(2\text{-Brpz})_2]_n$ (**5**) (smeđe), $[\text{CdI}_2(2\text{-Brpz})_2]_n$ (**6**) (ljubičasto)



Slika D40. Preklopljeni difraktogrami praha kompleksa $[\text{CdCl}_2(2\text{-Ipz})_2]_n$ (**7**) (zeleno), $[\text{CdBr}_2(2\text{-Ipz})_2]_n$ (**8**) (smeđe), $[\text{CdI}_2(2\text{-Ipz})_2]_n$ (**9**) (ljubičasto)

8. METODIČKI DIO

Kemijska svojstva alkohola – primjer dobre nastavne prakse

8.1. Uvod

Cilj metodičkog dijela ovog diplomskog rada je obogatiti propisane srednjoškolske nastavne sadržaje iz organske kemije eksperimentima pomoću kojih se princip „zelene kemije“ može integrirati u nastavni proces temeljen na učenju otkrivanjem. Predložen je jednostavni pokus uz nastavnu jedinicu *Kemijska svojstva alkohola* koji je detaljno razrađen u obliku radnog listića za nastavni dvosat učenja otkrivanjem u kojem su ciljana obrazovna postignuća za uzrast učenika četvrtog razreda gimnazije povezana s opažanjima iz pokusa.

8.2. Kemija kao nastavni predmet – ciljevi i zadaci nastave kemije

Kemija je prirodna znanost koja proučava tvari od kojih je sastavljen svemir, ispituje njihov sastav, svojstva i građu te istražuje promjene tvari. Kao nastavni predmet kemija je prisutna u 7. i 8. razredu osnovne škole, te u srednjoj školi. U srednjoškolskom obrazovanju kemija se poučava kroz A i B program. Program A obuhvaća učenje kemije kroz sve četiri godine obrazovanja, dok program B samo prve dvije godine. U oba programa, te u osnovnoj školi satnica nastave kemije iznosi 70 sati godišnje.¹

Zbog rasta količine i kvalitete kemijskih znanja dolazi do stalnih promjena zadataka i sadržaja obrazovanja, ali i metoda za razvijanje sposobnosti i usvajanje znanja. Suvremena škola ne inzistira na prepoznavanju činjenica, već na razvijanju sposobnosti.¹ Hrvatski nacionalni obrazovni standard (HNOS) uvodi se 2006./2007. godine u osnovne škole. Cilj HNOS-a je stjecanje trajnih i upotrebljivih znanja, poticanje povezivanja nastavnih sadržaja različitih predmeta, razvoj kreativnosti, sposobnosti rješavanja problema i donošenja odluka samostalno i u grupi.² Tijekom 2010. godine predstavljen je Nacionalni okvirni kurikulum (NOK). Nacionalni okvirni kurikulum osnovni je dokument za odgoj i obrazovanje na predškolskoj, osnovnoškolskoj i srednjoškolskoj razini koji omogućuje da se sve sastavnice sustava smisleno i skladno povežu u jednu cjelinu. Nacionalni okvirni kurikulum temelj je za izradu nastavnih planova, odnosno definiranje optimalnoga opterećenja učenika i izradu predmetnih kurikuluma. Razvojem predmetnih kurikuluma postojeći Nacionalni okvirni kurikulum će se unaprijediti.³ Nastavni plan propisuje predmete, redoslijed i tjedni broj nastavnih sati pojedinog predmeta, a nastavni program određuje opseg, dubinu i redoslijed nastavnih sadržaja. Prilikom planiranja i izvođenja nastave, uzimajući u obzir opće i specifične ciljeve i temeljna metodička znanja o hijerarhiji sadržaja, nastavnik treba imati slobodu i fleksibilnost kako bi

mogao iskazati svoju kreativnost, izdvojiti informacije koje su bitne za razumijevanje nastavnih sadržaja koji su prvenstveno važni u svakodnevnom životu.¹

Opći zadaci nastave kemije :

- razviti vještina eksperimentiranja,
- razviti sposobnost opažanja promjena tijekom eksperimenta,
- razviti sposobnost usmenog i pisanog izražavanja o opaženim promjenama,
- razviti sposobnost zaključivanja o rezultatima eksperimenta,
- razviti sposobnost predviđanja kemijskih promjena u danim okolnostima.¹

Hijerarhija nastavnih sadržaja:

- jednostavnije treba prethoditi složenijem**
- krenuti od konkretnog prema apstraktnom**
- nepoznati pojmovi ne mogu se tumačiti novim nepoznatim pojmovima**
- često ponavljati ključne koncepte.¹**

8.3. Obrazovne strategije, metode i postupci

Nastavne strategije su kombinacije metoda i postupaka kojima se učenike potiče na aktivnost te im se time daje prilika da upravljaju vlastitim procesom učenja kako bi se ostvarili ciljevi odgoja i obrazovanja. Vrlo je važno odabratи prikladne nastavne strategije kako bi došlo do psihomotoričkog, kognitivnog i afektivnog razvoja ličnosti.

Preporučljivo je kombinirati i izmjenjivati nastavne strategije zbog dinamike nastavnog procesa, da bi se onda s učenicima pronalazila nova rješenja za različite nastavne situacije. Osnovni čimbenici za odabir nastavnih strategija su odgojni i obrazovni ciljevi, priroda sadržaja učenja, učenička psihofizička obilježja, učiteljevi stavovi i osposobljenost.¹ Jedna od najprikladnijih strategija poučavanja u nastavi kemije je učenje otkrivanjem. Tijekom učenja otkrivanjem nastavnik se služi trima metodama: istraživanjem, projektom i simulacijom, te mnogim prikladnim postupcima. Vizualne metode bi trebale biti najviše zastupljene u svim etapama nastave zato što više od 80 % činjenica o objektivnoj stvarnosti čovjek prima vidom. U nastavi kemije vizualna metoda je pokus pomoću kojeg se najlakše upoznaju svojstva tvari. Svaki nastavni sat kemije trebalo bi započeti s točno određenim ciljem, a to je riješiti neki problem i dobiti odgovor na postavljeno pitanje. Nakon toga učenici formuliraju hipotezu pri

čemu predlažu načine na koje će doći do odgovora. Učenici rade pokus i uz pomoć dobivenih rezultata donose zaključke. Veoma je bitno da nastavnik svojim potpitanjima usmjerava učenike prema pravom rješenju problema i oblikovanju zaključka. Konstrukcija učeničkog znanja je proces koji se često ne odvija na željeni način iz čega proizlazi potreba kontinuirane evaluacije usvojenosti novih pojmoveva i njihovo povezivanje s postojećim znanjima i uporabljivosti u svakodnevnom životu.¹

8.4. „Zelena kemija“

Prema IUPAC – ovoj definiciji „zelena kemija“ je relativno mlad koncept u kemiji kojem je cilj smanjiti i spriječiti onečišćenja već prilikom samog planiranja, a kasnije i izvedbe postupka (u nastavi kemije pokusa).⁴

Načela „zelene kemije“:⁵

Bolje je spriječiti nastajanje otpada, nego ga obrađivati i uništavati nakon što je nastao.

Tok kemijske sinteze treba osmisliti tako da se maksimalno uključe polazni reaktanti u konačni produkt.

Procese sinteze, ako je to moguće, treba osmisliti tako da se u njima ne rabe i ne proizvode tvari toksične za ljude i za okoliš.

Kemijske produkte treba osmisliti tako da im se smanji toksičnost, a zadrži djelotvornost.

Gdje god je to moguće potrebno je izbjegići uporabu pomoćnih kemijskih tvari kao što su otapala, sredstva za razdjeljivanje i sl.

Procese sinteze treba provoditi pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku kako bi se energetski zahtjevi sveli na minimum.

Gdje god je to, s tehničke i ekonomске strane prihvatljivo, potrebno je upotrebljavati obnovljive sirovine.

Potrebno je izbjegavati nepotrebna proširenja procesa kao što je primjerice zaštita funkcijskih skupina.

Katalitički reagensi prihvatljiviji su od reagensa u stehiometrijskim količinama.

Produkti kemijskih reakcija moraju imati mogućnost pretvorbe u produkte neškodljive za okoliš nakon prestanka njihovog djelovanja.

Potrebno je razvijati i primjeniti analitičke metode za praćenje kemijske sinteze kako bi se spriječio nastanak opasnih tvari.

U procesima kemijske sinteze potrebno je smanjiti upotrebu tvari koje mogu uzrokovati štetne posljedice (eksplozija, vatra, štetno isparavanje).

Prema načelima „zelene kemije“ u ovom dijelu diplomskog rada predložen je pokus na mikroskali uz nastavnu jedinicu *Kemijska svojstva alkohola*. Prednost ovakvog pristupa u nastavi kemije je uporaba malih količina kemikalija, racionalnija uporaba pribora, smanjenje štetnog djelovanja tvari i efikasnija nastava u pripremi i provedbi.

Pokusi na mikroskali pokazali su se kao idealno rješenje u osmišljavanju grupnog učeničkog pokusa, vodeći se načelima „zelene kemije“, jer imaju niz prednosti kao što su:^{6,7}

- ušteda vremena za pripremu i raspremanje pokusa
- smanjenje otpadnih kemikalija
- veća sigurnost
- niži troškovi kemikalija i pribora
- manji prostor skladištenja kemikalija
- smanjena ovisnost o ventilacijskim sustavima
- ugodna radna atmosfera
- kraće vrijeme reakcije
- više vremena za vrednovanje i komunikaciju.

8.5. Priprema za nastavnika

8.5.1. Pregled nastavnih tema i predznanja vezanih uz nastavnu jedinicu *Kemijska svojstva alkohola*

Metodički dio ovog diplomskog rada planiran je za dvosat učenja otkrivanjem u četvrtom razredu gimnazije. Priprema za nastavnika namijenjena je za nastavnu jedinicu *Kemijska svojstva alkohola*. Opisani pokus u Prijedlogu radnog listića predloženo je provesti nakon što učenici upoznaju osnovne pojmove o strukturnim osobitostima alkohola, imenovanju alkohola i fizikalnim svojstvima alkohola.

U tablici M1 dan je pregled odgovarajućih nastavnih tema i željenih obrazovnih ishoda po razredima osnovne i srednje škole, koje prethode obradi navedene nastavne jedinice prema planu i programu za osnovnu i srednju školu. Razvoj radnog listića slijedi Tablicu M1 pri čemu zadaci i pitanja idu od jednostavnijih prema složenijima, tj. od makroskopske razine spoznaje prema čestičnoj razini poimanja kemijskih promjena.

Tablica M1. Pregled odgovarajućih nastavnih tema i željenih obrazovnih ishoda koje prethode obradi nastavne jedinice *Kemijska svojstva alkohola* prema planu i programu.^{8,9}

NASTAVNE JEDINICE	RAZRED	OBRAZOVNI ISHODI
<i>Kemijske reakcije i očuvanje mase</i>	7.r (OŠ)	<ul style="list-style-type: none"> • razlikovati pojmove reaktant i produkt kemijske reakcije • tumačiti kemijske promjene (reakcije) na temelju stečenoga znanja o atomima • jednadžbama kemijske reakcije opisati jednostavne kemijske promjene • shvatiti da je ukupna masa reaktanata jednak ukupnoj masi produkata kemijske reakcije (zakon o očuvanju mase)
<i>Brzina kemijske reakcije</i>	7.r (OŠ)	<ul style="list-style-type: none"> • pokusima pokazati da koncentracija reaktanata, povišenje temperature i dodatak katalizatora povećavaju brzinu kemijske reakcije • znati da su katalizatori tvari koje ubrzavaju kemijske reakcije, a na kraju reakcije ostaju nepromijenjeni • navesti primjere primjene katalizatora u svakidašnjici (katalizatori u ispušnim loncima automobila, enzimi)
<i>Maseni udio elemenata u spoju i formula spoja</i>	8.r (OŠ)	<ul style="list-style-type: none"> • razumjeti vezu između formule spoja i masenih udjela elemenata u spoju • moći izračunati maseni udjeli pojedinog elementa u spoju • moći rješavati jednostavnije problemske zadatke koji uključuju računanje s veličinama kao što su relativna atomska masa,

		relativna molekulska masa i maseni udjel
<i>Zasićeni ugljikovodici</i>	8.r (OŠ)	<ul style="list-style-type: none"> • naučiti da je u organskim spojevima atom ugljika uvijek četveroivalentan i da se njegovi atomi mogu međusobno povezivati u lance, razgranate lance i prstene • naučiti principe prikazivanja građe molekula simbolima • povezati strukturnu formulu s oblikom molekule u prostoru • povezati pojam zasićenosti ugljikovodika s prisutnošću samo jednostrukih veza u molekuli
<i>Alkoholi</i>	8.r (OŠ)	<ul style="list-style-type: none"> • znati da svi alkoholi sadrže hidroksilnu skupinu (funkcijska skupina) • naučiti principe pisanja molekulskih, strukturnih i sažetih strukturnih formula metanola, etanola, propanola i butanola • poznavati fizikalna svojstva alkohola • poznavati kemijska svojstva alkohola (oksidacija alkohola) • poznavati formule kemijskih spojeva
<i>Tvari i njihove promjene</i>	1.r (SS)	<ul style="list-style-type: none"> • naučiti određivanje formule spoja na osnovi rezultata analize • pisati jednadžbe kemijskih reakcija • koristiti osnove stehiometrijskog računa
<i>Kiseline, baze i soli</i>	2.r (SS)	<ul style="list-style-type: none"> • poznavati nastajanje i definiciju kiselina

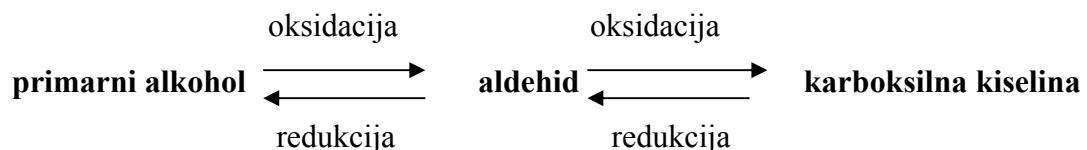
		<ul style="list-style-type: none"> • poznavati nastajanje i definiciju baza • odrediti pH-vrijednost • objasniti neutralizaciju
<i>Oksido-redukcijiski procesi</i>	3.r (SS)	<ul style="list-style-type: none"> • objasniti i razlikovati proces oksidacije i redukcije • razumijeti oksido-reduksijske procese u vodenim otopinama
<i>Ugljikovodici</i>	4.r (SS)	<ul style="list-style-type: none"> • koristiti strukturne formule ugljikovodika • imenovati organske spojeve • razlikovati vrste ugljikovodika • poznavati kemijske reakcije ugljikovodika (supstituciju, adiciju)

8.5.2. Kemijske reakcije karakteristične za alkohole

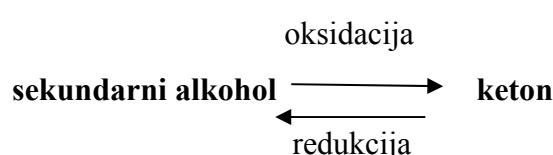
Tipične reakcije alkohola su reakcije alkohola s natrijem, supstitucija s halogenovodikom, eliminacija vode i oksidacija primarnih i sekundarnih alkohola.¹⁰

Oksidacijom primarnih alkohola dobivaju se aldehidi. Aldehidi koji nastaju mogu se dalje oksidirati u odgovarajuću karboksilnu kiselinu, no to ovisi o reakcijskim uvjetima i sredstvu koje je upotrijebljeno za oksidaciju. Jaka oksidacijska sredstva kao što su kromov(VI) oksid i kalijev dikromat, u kiselom mediju, oksidiraju primarne i sekundarne alkohole u spojeve s karbonilnom skupinom, na primjer, oksidacija etanola praćena je redukcijom dikromata uz promjenu boje dikromata iz žutonarančaste u zelenu.¹¹



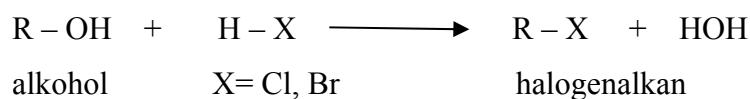


Oksidacijom sekundarnih alkohola, uz kromov(VI) oksid kao reagens pripravljaju se ketoni, koji se u tim reakcijskim uvjetima ne oksidiraju u karboksilnu kiselinu.

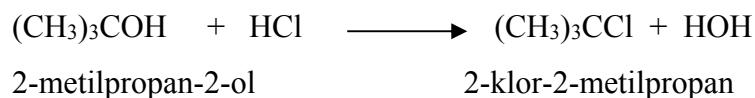


Oksidaciji nisu podložni tercijarni alkoholi.

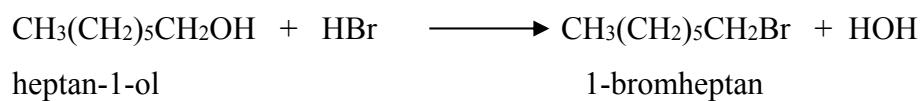
U jako kiselim uvjetima hidroksilna skupina alkohola može se zamijeniti atomom halogenog elementa supstitucijskom reakcijom. Od primarnih alkohola mogu se prirediti bromidi, a od sekundarnih i tercijarnih i kloridi.



U supstitucijskoj reakciji u kojoj su halogenovodici HCl i HBr nastaju kloralkani i bromalkani, na način da se hidrosilna skupina alkohola zamjenjuje atomom halogena.¹⁰



Sekundarni, a pogotovo primarni alkoholi, vrlo sporo reagiraju s HCl, ali brže s HBr (reakcija se ubrzava zagrijavanjem).¹⁰



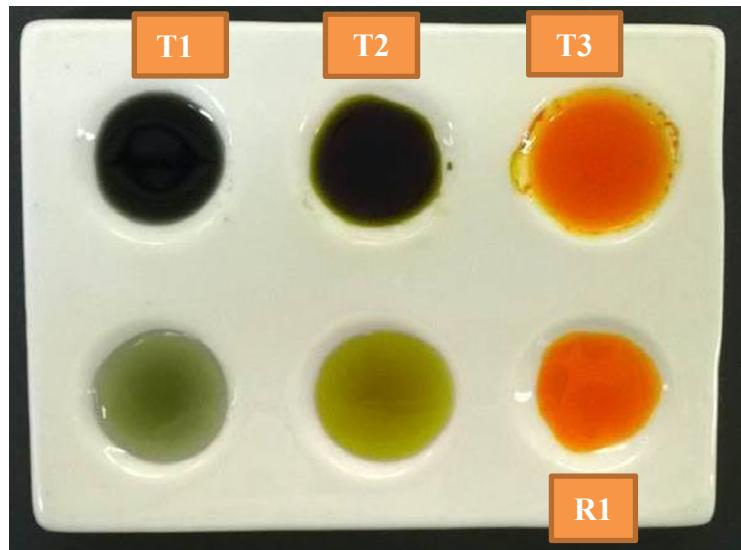
8.5.3. Pokusi na mikroskali – priprema uz predloženi učenički Radni listić

Pribor i kemikalije za jednu grupu učenika:

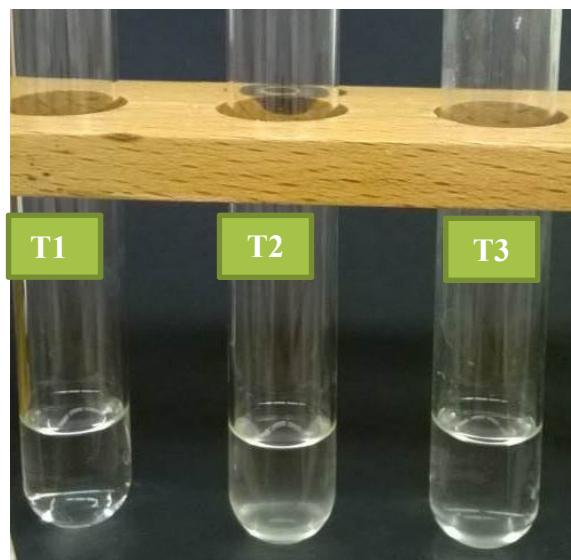
- stalak za epruvete
- 6 epruveta
- 6 gumenih čepova
- 6 plastičnih bočica za dokapavanje s čepom
- pločica sa šest jažica
- stakleni štapić
- satno staklo
- tekućina **T1** (spoj T1)
- tekućina **T2** (spoj T2)
- tekućina **T3** (spoj T3)
- reagens **R1**
- reagens **R2**

Tablica M2. Detaljna pojašnjenja i opaske uz Radni listić ^{12,13,14}

Korak/Pitanje/Zadatak	Opaske, pojašnjenja
KORAK 1	Tekućina T1 je etanol. Tekućina T2 je propan-2-ol. Tekućina T3 je <i>tert</i> -butanol. Označiti bočice oznakom T1, T2, T3. Reagens R1 ili Jonesov reagens se priprema tako da se 6,70 g kromova(VI) oksida (CrO_3) otopi u 5 mL vode, doda 6 mL koncentrirane H_2SO_4 i nadopuni vodom do 50 mL.
KORAK 2	Destiliranu vodu dokapavajte iz bočice s kapalicom. Epruvete 1-3 nakon pokusa začepite.
KORAK 3 (demonstracijski pokus)	Reagens R2 ili Lucasov reagens se priprema na način da se 16 g anhidrida cinkova(II) klorida otapi u 10 mL koncentrirane klorovodične kiseline, uz hlađenje. OPASKA! Reagens R2 se uvijek dokapava uz rub epruvete bez protresanja. Epruvete 4-6 nakon pokusa začepite.
KORAK 4 (demonstracijski pokus)	



Slika 1. Rezultati pokusa u KORAKU 1 i 2, kemijska reaktivnost primarnog, sekundarnog i tercijarnog alkohola s reagensom **R1** (Jonesov reagens). Primarni alkohol T1 je u navedenim uvjetima eksperimenta najreaktivniji, potom sekundarni alkohol T2, a spoj T3 (tercijarni alkohol) nije reagirao.



Slika 2. Rezultati pokusa u KORAKU 4, kemijska reaktivnost primarnog (nema vidljive promjene), sekundarnog (opalescirajući talog) i tercijarnog alkohola (bijeli talog) s reagensom **R2** (Lucasov reagens)

8.6. Prijedlog radnog listića za nastavnu jedinicu Kemijska svojstva alkohola

Cilj: Načiniti pokus te na temelju opažanja, zaključaka i ponuđanih informacija usporediti: (a) kemijsku reaktivnost primarnih, sekundarnih i tercijarnih alkohola; (b) primijeniti stečeno znanje pri određivanju identiteta tekućina T1, T2 i T3 koje pripadaju jednoj od navedenih skupina alkohola.

Pribor: stalak za epruvete, 6 epruveta (1-6), 6 plastičnih bočica za dokapavanje od 25 mL, stakleni štapić, 3 satna stakalca, 2 kapalice, pločica s šest jažica

Kemikalije: tekućina **T1** (spoј **T1**), tekućina **T2** (spoј **T2**), tekućina **T3** (spoј **T3**), reagens **R1** (otopina kromova(VI) oksida u koncentriranoj sumpornoj kiselini), reagens **R2** (otopina cinkova(II) klorida u koncentriranoj klorovodičnoj kiselini), destilirana voda

Mjere opreza (unatoč provedbi pokusa na mikroskali): **rad s jakim kiselinama i oksidansima. Koristiti zaštitne rukovice i naočale. Uporaba lako hlapljivih i zapaljivih kemikalija, oprez s otvorenim plamenom.**

KORAK 1 Kap uzorka iz boćice **T1** kapnite na satno ili predmetno stakalce, **promotrite** i **opišite** uzorak tekućine. Postupak ponovite i za tekućine u boćicama **T2** i **T3** koristeći novo stakalce.

T1 _____

T2 _____

T3 _____

Tekućine T1, T2 i T3 su bistre, bezbojne i karakteristična mirisa. Miris T1 podsjeća na etanol.

ZADATAK 1 **Napišite** naziv i kondenziranu struktturnu formulu molekule spoja **T1** (tekućina T1), spoja **T2** (tekućina T2) i spoja **T3** (tekućina T3) na temelju navedenih informacija.

Spoj T1 nastaje kao jedan od produkata alkoholnog vrenja.

T1 _____

Spoj T1 je etanol, CH3CH2OH.

Spoj T2 je izomer trećeg člana u homolognom nizu alkohola.

T2 _____

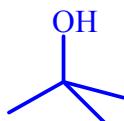
Spoj T2 je propan-2-ol, CH3CH(OH)CH3.

Spoj T3 jedan je od 4 izomerna alkohola molekulske formule C₄H₁₀O. Na sobnoj temperaturi je čvrsta tvar s talištem pri 25 °C. **Napišite** kondenzirane strukturne formule sva četiri izomerna alkohola i nazovite ih sustavnim imenima.

CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH	butan-1-ol
CH ₃ CH(OH)CH ₂ CH ₃	butan-2-ol; (sec-butil-alkohol)
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	2-metilpropan-1-ol; (izobutil-alkohol)
(CH ₃) ₃ COH	2-metilpropan-2-ol; (tert-butil-alkohol)

Na temelju odgovora u prethodnom zadatku i činjenice da je spoj T3 najjednostavniji tercijarni alkohol **napišite** strukturnu formulu molekule spoja T3 valentnim crticama.

T3 _____



ZADATAK 2 Načinite kratki pregled spojeva kojima ste do sada odredili identitet. U tablicu unesite kondenzirane strukturne formule i naziv spojeva T1, T2 i T3.

Spoj	T1	T2	T3
Kondenzirana strukturna formula	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH(OH)CH ₃	(CH ₃) ₃ COH
Naziv spoja	etanol	propan-2-ol	2-metilpropan-2-ol

ZADATAK 3 Reagens R1 je vodena otopina kromova(VI) oksida u koncentriranoj sumpornoj kiselini. **Napišite** kemijsku formulu navedenog oksida i naziv kemijske vrste koja je odgovorna za kisela svojstva otopine.

R1 _____

CrO₃; oksonijev ion H₃O⁺

KORAK 2 Na pločicu sa šest jažica dokapajte u svaku od prve tri u redu po 10 kapi reagensa R1. U treću jažicu drugog reda dokapajte također 10 kapi reagensa R1 (poslužit će kao standard). Potom u prvu jažicu kapnite 2 kapi tekućine T1, u drugu 2 kapi tekućine T2, a u treću 2 kapi tekućine T3. **Promatrajte** promjene u narednih 3-5 minuta i **zabilježite opažanja**.

Boja sadržaja prve jažice (sa uzorkom T1) se odmah promijeni u tamno zelenu, burna reakcija. Promjena boje sadržaja druge jažice (sa uzorkom T2) mijenja se sporije do maslinasto zelene nijanse boje otopine. Reakcija u početku burna. U obje jažice zaostaje talog. U jažici tri (sa uzorkom T3) nema vidljive promjene boje, obojenje je jednako standardu R1.

Prenesite kapalicom 2-3 kapi uzorka iz jažice T1 u prvu jažicu drugog reda i razrijedite s 5 kapi vode. Prenesite kapalicom 2-3 kapi uzorka iz jažice T2 u preostalu jažicu drugog reda i razrijedite s 5 kapi vode. **Promotrite** još jednom sve jažice, **zabilježite opažanja i usporedite** s prijašnjim.

Uzorak sadržaja prve jažice je obojen tamno zeleno, a druge maslinasto zeleno. U obje otopine nazire se tamno zeleni talog. Opažanja su u suglasju s već navedenim.

Na temelju opažanja tijekom KORAKA 2 usporedite reaktivnost spojeva T1, T2 i T3 s reagensom R1.

Spoj T1 je u navedenim uvjetima eksperimenta bio najreaktivniji, potom spoj T2, a spoj T3 nije reagirao.

KORAK 3 (demonstracijski pokus) U epruvetu 1 ulijte 2 mL tekućine T1, u epruvetu 2 jednak volumen tekućine T2, a u 3. epruvetu 2 mL tekućine T3. Pomirišite sadržaj prve epruvete i potom dokapajte 10 kapi reagensa R1. Protresite sadržaj i pomirišite ponovno. Postupak ponovite za ostale epruvete. **Zabilježite opažanja**.

Miris sadržaja u epruveti 1 i 2 se razlikuje od onog opaženog prije reakcije. Mirisi sadržaja epruvete 1 i 2 nakon reakcije se međusobno razlikuju. Miris u epruveti dva podsjeća na miris acetona. U epruveti tri očekivano nema promjene mirisa.

ZADATAK 4 Na temelju opažanja tijekom KORAKA 2 i 3 može li se tvrditi da su produkti u sve tri jažice (epruvete) jednaki. **Obrazložite** odgovor.

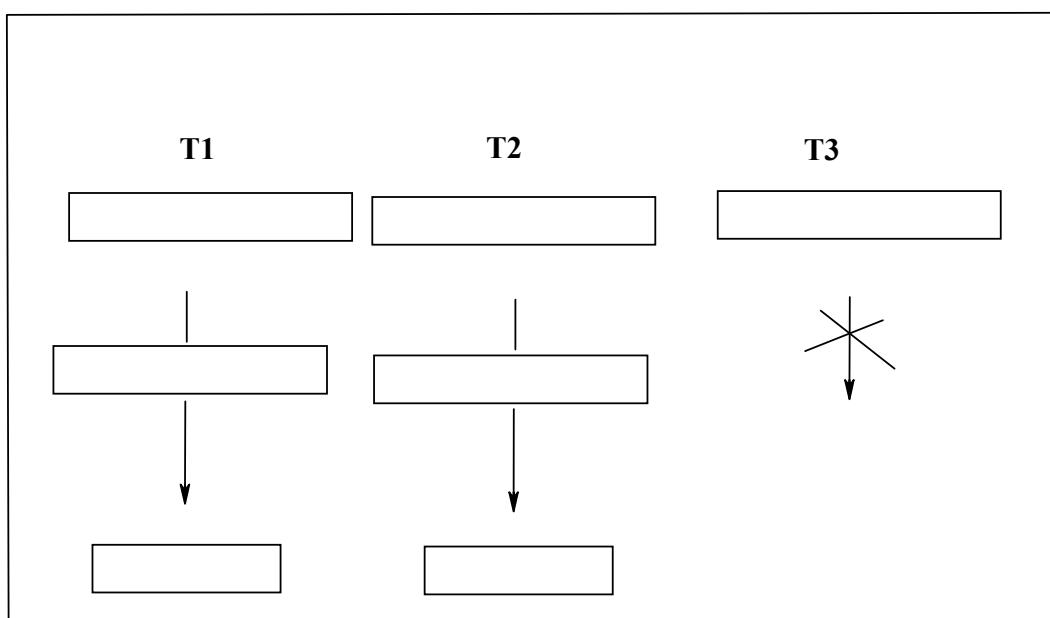
Ne, miris para produkta/produkata u reakciji spoja T1 i T2 s reagensom R1 nije jednak, po čemu se može zaključiti da nastaju različiti lako hlapljivi produkti. Spoj T3 ne reagira.

ZADATAK 5 Napišite jednadžbu kemijske reakcije (uz pripadne jednadžbe polureakcija) za promjenu koja se najbrže odvila tijekom KORAKA 2 i 3, ako znate da je: (a) jedan od produkata te reakcije spoj iz skupine aldehida, etanal CH_3CHO vrelišta $20,2\text{ }^\circ\text{C}$; (b) vodena otopina koja sadrže Cr(III) ione obojena tamno zeleno.



ZADATAK 6 Na temelju jednadžbe polureakcije oksidacije iz ZADATKA 5 i opažanja tijekom pokusa **dopunite** shemu koristeći navedene pojmove: *oksidacija, aldehid, keton, oksidacija, primarni alkohol, sekundarni alkohol, tercijarni alkohol*.

(Ketoni su skupina organskih spojeva, a pojam upišite posljednji na preostalo nepotpunjeno mjesto u shemi.)



Primarni alkohol, sekundarni alkohol, tercijarni alkohol, oksidacija, oksidacija, aldehid, keton.

ZADATAK 7 Opišite shemu iz prethodnog zadatka riječima.

Oksidacijom primarnih alkohola nastaju aldehydi. Oksidacijom sekundarnih alkohola nastaju ketoni. Tercijarni alkoholi ne reagiraju u danim uvjetima eksperimenta.

NAPOMENA: reagens **R2** je otopina cinkova(II) klorida u koncentriranoj klorovodičnoj kiselini. **Reagens R2 dokapavajte uz rub epruvete bez protresanja.**

KORAK 4 (demonstracijski pokus) U epruvetu 4 ulijte 2 mL tekućine T1, u epruvetu 5 jednak volumen tekućine T2, a u 6. epruvetu 2 mL tekućine T3. U sadržaj svake epruvete dokapajte uz stijenknu 10 kapi reagensa R2. Postupak ponovite za ostale epruvete. **Promotrite** i nakon 2-3 minute **zabilježite opažanja.**

U epruveti 4 (spoј T1) ne opaža se promjena, u epruveti 6 (spoј T3) nastaje vrlo brzo bijeli talog, a u epruveti 5 talog je slabijeg intenziteta i nastaje kasnije.

ZADATAK 8 Napišite jednadžbu kemijske reakcije za promjenu u KORAKU 4 u kojoj nastaje najviše produkta, ako je poznato da su produkti reakcije kloralkan i molekula vode, a reaktant uz pripadni alkohol je i molekula kiseline.



ZADATAK 9 Imenujte vrstu reakcije iz KORAKA 4.

Supstitucija, nukleofilna supstitucija.

ZADATAK PLUS. Predložite postupak kojim bi odredili identitet tekućine u bočici bez natpisa ako je u nju uliven jedan od navedenih alkohola: propan-1-ol, propan-2-ol, 2-metilpropan-2-ol.

Svaki odgovor koji uključuje razlikovanje primarnih, sekundarnih i tercijarnih alkohola na temelju njihove reaktivnosti.

8.7. Zaključak

U okviru metodičkog dijela ovog diplomskog rada, s ciljem unapređenja nastavnih metoda pri obradi propisanih nastavnih sadržaja dan je prijedlog dvosata obrade gradiva za nastavnu jedinicu *Kemijska svojstva alkohola*, koja uključuje pokuse na mikroskali. Pokusi na mikroskali u nastavne sadržaje integriraju principe „zelene kemije“ i imaju niz prednosti: kod učenika poboljšavaju stav prema učenju, vrijeme za kemijsku reakciju je znatno kraće a radna atmosfera ugodnija, zbog korištenja malih količina kemikalija sigurnost u radu učenika je veća, a troškovi nabave kemikalija su niži. Kroz predloženi radni listić i pripremu za nastavnike, te se vodeći strategijom učenja otkrivanjem i načelima konstruktivističkog poučavanja kemije, predloženi nastavni dvosat pogodan je za provedbu u redovnoj nastavi i doprinos unapređenju predmetnog kurikuluma koji se temelji na načelima „zelene kemije.“

9. LITERATURNA VRELA

-
- ¹ M. Sikirica, *Metodika nastave kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 2003.
- ² Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa, *Vodič kroz Hrvatski nacionalni obrazovni standard za osnovnu školu*, Zagreb, 2005.
- ³ www.azoo.hr/images/stories/dokumenti/Nacionalni_okvirni_kurikulum.pdf (19.10.2016.)
- ⁴ www.incaweb.org/transit/iupacgkdir/overview.htm (20.8.2016.)
- ⁵ www.incaweb.org/transit/iupacgkdir/gcprinciples.htm (20.8.2016.)
- ⁶ M. M. F. Choi, *J. Chem. Educ.* 79 (2002) 992-993.
- ⁷ H. O. Gupta, *J. Chem. Educ.* 84 (2007) 321.
- ⁸ <http://public.mzos.hr/fgs.axd?id=14181> (19.10.2016.)
- ⁹ http://dokumenti.ncvvo.hr/Nastavni_plan/gimnazije/obavezni/kemija.pdf (19.10.2016.)
- ¹⁰ V. Petrović Peroković, D. Turčinović, I. Halasz, *Kemija ugljikovih spojeva, udžbenik kemije za 4. razred gimnazije*, Školska knjiga, Zagreb, 2009.
- ¹¹ M. Sikirica, B. Korpar – Čolig, *Organska kemija, udžbenik kemije za četvrti razred gimnazije*, Školska knjiga, Zagreb, 1996
- ¹² http://www.azoo.hr/index.php?option=com_content&view=article&id=5995:testovi-i-rjeenja-s-dravnog-natjecanja-iz-kemije-2016-&catid=468:kemija&Itemid=437 (19.10.2016.)
- ¹³ <http://www.rsc.org/learn-chemistry/resource/res00000553/a-microscale-oxidation-of-alcohols?cmpid=CMP00005960> (19.10.2016.)
- ¹⁴ M. Sikirica, *Zbirka kemijskih pokusa*, Školska knjiga, Zagreb, 2011.

10. ŽIVOTOPIS

OSOBNE INFORMACIJE

Nakani Tea



📍 Zagorska 22, 48268 Gornja Rijeka (Hrvatska)

📞 +385 913167677

✉️ tea.nakani@gmail.com

Spol Žensko | Datum rođenja 21/06/1991 | Državljanstvo hrvatsko

RADNO ISKUSTVO

10/2015–07/2016 **Studentska ispomoć**

Atlantic Trade, Zagreb (Hrvatska)

16/11/2015–10/05/2016 **Studentska praksa**

V. gimnazija

Klaićeva 1, 10000 Zagreb (Hrvatska)

<http://www.petagimnazija.hr/>

Djelatnost ili sektor Održavanje nastave biologije

10/04/2015 **Redar, voditelj grupa**

Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb (Hrvatska)

<https://www.pmf.unizg.hr/>

Otvoreni dan Kemijskog odsjeka

10/04/2015 **Organizator i suvoditelj radionice: Biljke mesožderke**

Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb (Hrvatska)

<https://www.pmf.unizg.hr/>

Noć biologije

08/12/2014–24/03/2015 **Studentska praksa**

Osnovna škola Rudeš

Jablanska 51, 10000 Zagreb (Hrvatska)

<http://os-rudes-zg.skole.hr/>

Djelatnost ili sektor Održavanje nastave kemije

09/05/2014 **Organizator i suvoditelj radionice: Biljke mesožderke**

Prirodoslovno-matematički fakultet

Rooseveltov trg 6, 10000 Zagreb (Hrvatska)

<https://www.pmf.unizg.hr/>

Djelatnost ili sektor Noć biologije

12/04/2013 **Vodič kroz zbirku kralješnjaka i beskralješnjaka**

Prirodoslovno-matematički fakultet

Rooseveltov trg 6, 10000 Zagreb (Hrvatska)

<https://www.pmf.unizg.hr/>

Djelatnost ili sektor Noć biologije

01/09/2016–30/09/2016 **Profesor biologije**
2. Osnovna škola Varaždin

15/11/2016–20/12/2016 **Profesor kemije**
4. Osnovna škola Varaždin

**OBRAZOVANJE I
OSPOSOBLJAVANJE**

2010–12/2016

Prirodoslovno-matematički fakultet - Biologija i kemija, Zagreb (Hrvatska)

2006–2010 **Farmaceutski tehničar**
Medicinska škola Varaždin, Varaždin (Hrvatska)

OSOBNE VJEŠTINE

Materinski jezik hrvatski

Ostali jezici	RAZUMIJEVANJE		GOVOR		PISANJE
	Slušanje	Čitanje	Govorna interakcija	Govorna produkcija	
engleski	A2	A2	A2	A2	A2

Stupnjevi: A1 i A2: Početnik - B1 i B2: Samostalni korisnik - C1 i C2: Iskusni korisnik

Zajednički europski referentni okvir za jezike

Komunikacijske vještine Radom na popularizaciji znanosti i u školi, stekla sam dobre komunikacijske vještine. Preferiram timski rad i interakciju s ljudima.

Digitalna kompetencija

SAMOPROCJENA				
Obrada informacija	Komunikacija	Stvaranje sadržaja	Sigurnost	Rješavanje problema
Iskusni korisnik	Iskusni korisnik	Iskusni korisnik	Iskusni korisnik	Iskusni korisnik
<u>Informacijsko-komunikacijske tehnologije - tablica za samoprocjenu</u>				
Napredno poznavanje rada na računalu, poznavanje rada u MS Office-u, poznavanje rada FT-IR spektrometra				

Vozačka dozvola B

**DODATNE
INFORMACIJE**

Projekti Suradnik na projektu (CRYSTIN) Engineering crystalline materials using metal complexes and non-covalent interactions pod vodstvom doc.dr.sc. Marijane Đaković kojeg financira Hrvatska zaklada za znanost u trajanju od 01.09.2014. - 31.08.2017.

**Priznanja i
nagrade** 2011. - 2012. Stipendija Fonda za stipendiranje hrvatskih branitelja iz Domovinskog rata i djece hrvatskih branitelja iz Domovinskog rata