

Adicijski spojevi metalnih(II) β -diketonata s heksametilentetraminom i 1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktanom ; Fizikalna svojstva tvori - vrelište

Šipušić, Zrinka

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/urn:nbn:hr:217:739237>

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

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



Repository / Repozitorij:

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



ZRINKA ŠIPUŠIĆ

**ADICIJSKI SPOJEVI METALNIH(II) β -DIKETONATA
S HEKSAMETILENTETRAMINOM I
1,4-DIAZABICIKLO[2,2,2]OKTANOM**

Diplomski rad
Predložen Kemijskom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja zvanja
profesor kemije

Zagreb, rujan 2016.

Ovaj diplomski rad izrađen je kao dio istraživanja u okviru znanstveno-istraživačkog projekta *Strukturno istraživanje bioloških makromolekula; Bioinformatika* (0119632, MZOS, nositelj: prof. dr. sc. Dubravka Matković-Čalogović) u laboratoriju Zavoda za opću i anorgansku kemiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod voditeljstvom doc. dr. sc. Nenada Judaša.

Najveća zahvalnost za završetak studiranja i izdržljivost i volju da idem do kraja ide mojim najdražim roditeljima. Tata, Tebe nažalost više nema, ali i danas mi u ušima odzvanja Tvoje ohrabrenje prije svakog ispita i vjera u mene. Mama za Tebe nemam riječi. Od upisa pa do dana današnjega. Uvijek tu. Nikad odustala. Konstantna podrška i vjetar u leđa. Tako sam sretna da Te nisam razočarala i da si dočekala i ovaj dan. Jedan od sretnijih dana u Tvojem životu. A i mojem.

Hvala i bratu, Damiru, koji je godinama bio tu da me svako malo podsjeti da sve može proći, ali diploma ostaje. I mnogo toga mijenja. Uvijek si to izveo na nadasve humorističan način.

Što reći o mojoj naj-prijateljici, koja me je godinama gledala kako radim s djecom, bila svjedok moje ljubavi prema poučavanju, vječito me obasipala hrabrošću i podsjećala da ja to mogu i da za mene nema boljeg. Ksenija, bila si tako mali, a tako veliki i presudan dio mogeg puta.

Hvala i Tvojem ocu, mojem Mikaču i drugom tati, koji se veseli jednako kao da sam njegova. Divan je to osjećaj.

Hvala Ivani i Jasenki i Maji i Kristini i...

Toliko dragih cura, žena, majki, carica i kraljica koje su mi željele samo dobro i lagano su me gurale – uvijek prema naprijed.

Popis ostalih toliko je dug da bi, s obzirom na trajanje ove priče, ako sve navedem, možda postao dulji od cijelog diplomskog rada!

Hvala i mojoj kumi Ankici i kumu Štefu. Oni su preuzeli brigu oko mogeg studiranja nakon tatine smrti i svakih par mjeseci nazvali da ne bih skrenula s puta.

Hvala i Tebi Mladen, Ljube moja, koji si došao kao šlag na kraju torte. U pravo vrijeme. Kada sam se borila s meni najvećim i najtežim izazovima studiranja. Tvoja ljubav i podrška su mi ogroman oslonac.

I na kraju, od srca zahvaljujem doc. dr. sc. Nenadu Judašu, koji je našao vremena za mene i približio mi kemiju na novi način. Pokazao mi je kakav nastavnik i ja želim biti: uvijek tu za svoje studente i pri tome razvijati njihove nove vještine. Treba neprekidno raditi na poboljšavanju svojeg pristupa poučavanju i motiviranju studenata ili učenika. Način je to koji možda odudara od drugih, koji nailazi na prepreke, ali uvijek iznađe put. To je put kojim dijete uči i raste. Hvala Vam profesore!

Hvala Vam svima!

SAŽETAK

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijjski odsjek

Diplomski rad

ADICIJSKI SPOJEVI METALNIH(II) β -DIKETONATA S HEKSAMETILENTETRAMINOM

I 1,4-DIAZABICIKLO[2,2,2]OKTANOM

FIZIKALNA SVOJSTVA TVARI – VRELIŠTE

Zrinka Šipušić

*Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijjski odsjek
Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu,
Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Hrvatska*

Ovaj diplomski rad bavi se pripravom, kristalizacijom te kristalnim i molekulskim strukturama adicijskih spojeva bis(3-benzilpentan-2,4-dionato)bakra(II), bis(pentan-2,4-dionato)bakra(II) i bis(1,3-difenilpropan-1,3-dionato)bakra(II) s premošćujućim ligandima heksametilentetraminom i 1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktanom. Sinteze su provedene uz dva stehiometrijska omjera polaznih kompleksnih jedinica i premošćujućih liganada, 1 : 1 i 1 : 2. Polazne građevne jedinice otopljene su u toplom etanolu, a molekule adenada zasebno u toplom benzenu. Nakon toga, bistre otopine su pomiješane, filtrirane i ostavljene hlapiti pri sobnoj temperaturi. Jedinični kristali dobiveni su u slučaju bis(3-benzilpentan-2,4-dionato)bakra(II) i 1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktana te bis(pentan-2,4-dionato)bakra(II) i heksametilentetramina. Oba produkta benzenski su solvati.

$[\text{Cu}(\text{acac})_2]_2(\text{hmta}) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, monoklinski, prostorna grupa $C2/c$, $a = 27,598(6) \text{ \AA}$, $b = 7,671(2) \text{ \AA}$, $c = 20,524(6) \text{ \AA}$, $\beta = 125,7(3)^\circ$.

$\{\text{Cu}[(\alpha\text{Bzl})\text{acac}]_2\}_2(\text{dabco}) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, triklinski, prostorna grupa $P \bar{1}$, $a = 7,509(3) \text{ \AA}$, $b = 10,211(3) \text{ \AA}$, $c = 18,898(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 78,9(1)^\circ$, $\beta = 79,37(1)^\circ$, $\gamma = 79,2(1)^\circ$.

Metodički dio ovog diplomskog rada bavi se čimbenicima koji utječu na vrelište tvari. Osmišljen je 90-minutni srednjoškolski nastavni sat kemije u kojem učenici istražuju utjecaj mase molekula, ukupnog broja elektrona u njima, van der Waalsovih sila, vodikovih veza i oblika molekula na vrelišta tvari. Taj nastavni sat temelji se na strategiji navođenog učenja otkrivanjem i detaljno je opisan u radu.

Rad sadrži: 62 (40 + 22) stranica, 8 slika, 17 tablica i 35 literaturnih navoda. Izvornik je napisan hrvatskim jezikom. Rad je pohranjen u Središnjoj kemijjskoj knjižnici Kemijjskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Mentor: doc. dr. sc. Nenad Judaš, (Kemijjski odsjek, PMF)

Ocjenjivači rada: doc. dr. sc. Nenad Judaš, (Kemijjski odsjek, PMF)

izv. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić, (Kemijjski odsjek, PMF)

izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović-Peroković, (Kemijjski odsjek, PMF)

Zamjena: doc. dr. sc. Josip Požar, (Kemijjski odsjek, PMF)

Rad prihvaćen: 8. rujna 2016.

ABSTRACT

University of Zagreb
Faculty of science
Department of Chemistry

Diploma thesis

ADDUCTS OF METAL(II) β -DIKETONATES WITH HEXAMETHYLENTETRAMINE
AND 1,4-DIAZABICYCLO[2,2,2]OCTANE
PHYSICAL PROPERTIES OF MATTER – BOILING POINT

Zrinka Šipušić

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

This thesis deals with preparation, crystallization and crystal and molecular structures of the adducts of bis(3-benzylpentane-2,4-dionato)copper(II), bis(pentane-2,4-dionato)copper(II) and bis(1,3-diphenylpropane-1,3-dionato)copper(II) with bridging ligands hexamethylenetetramine and 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane. Two stoichiometric ratios of starting building blocks and bridging ligands were used in synthesis, 1 : 1 and 1 : 2. The starting building blocks and addending molecules were dissolved separately in warm ethanol and benzene, respectively. Obtained solutions were mixed, filtered and left to slow evaporation at room temperature. Single crystals were obtained when bis(3-benzylpentane-2,4-dionato)copper(II) was combined with 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane and when bis(pentane-2,4-dionato)copper(II) was combined with hexamethylenetetramine. Both products were benzene solvates.

$[\text{Cu}(\text{acac})_2]_2(\text{hmta}) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ is monoclinic, space group $C2/c$, $a = 27,598(6) \text{ \AA}$, $b = 7,671(2) \text{ \AA}$, $c = 20,524(6) \text{ \AA}$, $\beta = 125,7(3)^\circ$.

$\{\text{Cu}[(\alpha\text{Bzl})\text{acac}]_2\}_2(\text{dabco}) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ is triclinic, space group $P \bar{1}$, $a = 7,509(3) \text{ \AA}$, $b = 10,211(3) \text{ \AA}$, $c = 18,898(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 78,9(1)^\circ$, $\beta = 79,37(1)^\circ$, $\gamma = 79,2(1)^\circ$.

The methodical part of the diploma thesis deals with factors that affect the boiling points of compounds. An 90-minutes high school chemistry lesson that deals with influence of molecular mass, total number of electrons in molecules, van der Waals forces, hydrogen bonding and molecular shape on boiling points of compounds was designed. This lesson is based on guided-inquiry learning strategy and is commented in details.

Key words: copper(II) β -diketonates, hexamethylenetetramine, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane, crystal and molecular structure, X-ray diffraction, intermolecular interactions, boiling point

Thesis contains: 62 (40 + 22) pages, 8 figures, 17 tables and 35 references. The original is written in Croatian. Thesis is deposited with Central Chemical Library, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb.

Supervisor: dr. sc. Nenad Judaš, Assistant Professor, (Chemistry Department, FoS)

Reviewers: dr. sc. Nenad Judaš, Assistant Professor, (Chemistry Department, FoS)

dr. sc. Iva Juranović Cindrić, Associate Professor, (Chemistry Department, FoS)

dr. sc. Vesna Petrović-Peroković, Associate Professor, (Chemistry Department, FoS)

Substitute: dr. sc. Josip Požar, Assistant Professor, (Chemistry Department, FoS)

Thesis accepted: September 8th 2016

SADRŽAJ

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA	IV
FUNDAMENTAL DOCUMENTATION CARD	V
1. UVOD	
1.1. Uvod	2
2. LITERATURNI PREGLED	
2.1. Supramolekulska sinteza	5
2.2. Inkluzijski spojevi	7
2.3. Vrste inkluzijskih spojeva	8
3. EKSPERIMENTALNI DIO	
3.1. Opis polaznog materijala	12
3.2. Općenito o kristalizacijskim postupcima i pripravama adukata	12
3.3. Priprava bis(1,3-difenilpropan-1,3-dionato)bakra(II)	13
3.4. Priprava (pentan-2,4-dionato)bakra(II)	13
3.5. Pokušaj pripreve adukta bis(1,3-difenilpropan-1,3-dionato)bakra(II) s heksametilentetraminom	13
3.6. Pokušaj pripreve adukta bis(1,3-difenilpropan-1,3-dionato)bakra(II) s 1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktanom	14
3.7. Pokušaj pripreve adukta bis(pentan-2,4-dionato)bakra(II) s 1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktanom	14
3.8. Priprava adukta bis(pentan-2,4-dionato)bakra(II) s heksametilentetraminom	15
3.9. Priprava adukta bis(3-benzilpentan-2,4-dionato)bakra(II) s 1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktanom	15
3.10. Pokušaj pripreve adukta bis(3-benzilpentan-2,4-dionato)bakra(II) s heksametilentetraminom	15
3.11. Difrakcijski pokusi s monokristalnim uzorcima	16
3.12. Postupci rješavanja i utočnjavanja modela kristalne i molekulske strukture	16
3.13. Analiza vodikovih veza i ostalih međumolekulskih kontakata	17
4. REZULTATI	
4.1. Rezultati kristalizacijskih pokusa	19
5. RASPRAVA	
5.1. Kristalna i molekulska struktura benzenskog solvata molekulskog kompleksa bis[bis(pentan-2,4-dionato)bakar(II)] heksametilentetramin	22
5.2. Kristalna i molekulska struktura benzenskog solvata molekulskog kompleksa bis{bis[(α Bzl)pentan-2,4-dionato]bakar(II)] 1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktan	24

6. ZAKLJUČAK	
6.1. Zaključak	29
7. METODIČKI DIO	
7.1. Vrelište	32
7.2. Vrelište u nastavnim programima	34
7.3. Temeljne karakteristike nastavnog sata	34
7.4. Objašnjenje nastavnog sata	35
8. LITERATURNNA VRELA	
8.1. Literaturna vrela	39
9. PRILOG	VIII
10. ŽIVOTOPIS	XIX

1. UVOD

1.1. Uvod

β -diketoni i njihovi kompleksni spojevi poznati su već dugi niz godina, ali su još uvijek tema istraživanja. Problematika istraživanja u kojoj ih se upotrebljuje vrlo je široka: kemija kompleksnih spojeva,¹ analitički postupci ekstrakcije i odjeljivanja metala,² istraživanje fenomena vodikove veze,³ kiselinsko-bazne ravnoteže,² ravnotežno stanje tautomerne smjese i kinetika njezinog uspostavljanja.⁴

β -diketonatni anioni, kao bidentatni ligandi, vežu se za ione metala te nastaju postojane kompleksne molekule. U ovim molekulama koordinacijska sfera atoma metala može biti zasićena ili nezasićena. Ako koordinacijska sfera atoma metala nije zasićena, kompleksna molekula će u pogodnim uvjetima vezati na sebe dodatne liganade. Kemijske veze koje u takvim slučajevima nastaju između koordinacijski nezasićenog atoma metala i nekog donora elektrona često su slabije u odnosu na one već postojeće. Ovako nastali spojevi imaju specifična svojstva. Istraživanjem ovakvih sustava stječu se vrijedni podatci koji omogućuju bolje razumijevanje slabih međumolekulskih interakcija, što je bitno za istraživanje raznih interakcija, kako u živim organizmima (membranski transport, receptori), tako i u neživim sustavima (koordinacijski polimeri, kataliza).

Supramolekulska kemija je istraživačko područje u kojem broj znanstvenih radova svakim danom vrtoglavo raste. Srž dosadašnje molekulske sinteze bila je priprava molekula iz atoma ili skupina atoma u kojima su isti povezani jakim kovalentnim vezama. Težište takve sintetske strategije je molekula – cilj je načiniti molekulu novog spoja. Na ovim temeljima razvijeni su brojni sintetski postupci i metode te je pripravljeno mnoštvo novih spojeva.

Temeljni element supramolekulske sinteze je molekulska nakupina – cilj je kontroliranom uporabom međumolekulskih interakcija pripremiti višemolekulski agregat, kompleksnu supramolekulsku građevinu specifičnih svojstava.⁵ Kombinacija klasičnih sintetskih znanja i razumijevanja odnosa međumolekulskih interakcija omogućuje pripremu sofisticiranih prirodnih molekula, ali i onih potpuno novih – onih koje nije moguće pronaći u prirodi. Nova sintetska strategija značajno proširuje sintetske mogućnosti.

Molekulsko samoudruživanje je proces nastajanja supramolekulskih subjekata sačinjenih od molekulskih komponenata među kojima su prisutne specifične međusobne interakcije. Molekulsko samoudruživanje korisno je oruđe za pripremu sustava visoke

strukturne i funkcijske složenosti. Dobar primjer su biološki sustavi, jer upravo oni nastaju procesom molekulskog samoudruživanja.

Glavni istraživački cilj ovog diplomskog rada je kontrolirana sinteza kristalnih struktura nekoliko koordinacijskih adicijskih spojeva uporabom bis(3-benzilpentan-2,4-dionato)bakra(II), (1,3-difenilpropan-1,3-dionato)bakra(II) i bis(pentan-2,4-dionato)bakra(II), kao polaznih koordinacijskih jedinica i polifunkcijskih liganada heksametilentetramina i 1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktana.

Metodički cilj ovog diplomskog rada bio je osmisliti nastavni sat za srednjoškolsku nastavu kemije koji je utemeljen na nastavnoj strategiji učenja otkrivanjem, a posvećen je čimbenicima koji utječu na vrelište tvari.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Supramolekulska sinteza^{6,7}

Kristalno inženjerstvo je racionalni dizajn čvrstog stanja. Temeljno je i praktično svakome tko želi pokušati dizajnirati organiziranje jedinki u čvrstim fazama. U širem smislu riječi, koncept kristalnog inženjerstva primjenjiv je za bilo koju vrstu međumolekulskog okupljanja, na primjer, za međusobno prepoznavanje jedinki, npr. za nastajanje parova protein-ligand. Kristalno inženjerstvo široko je područje koje povezuje istraživače iz različitih disciplina. To je područje koje na neki način potječe iz organske kemije, specifičnije iz fotokemije organskog čvrstog stanja, ali i fizikalne kemije, točnije proučavanja slaganja (pakiranja) molekula u kristalima. Kristalografskom dijelu kristalnog inženjerstva značajno su pridonijeli G. M. J. Schmidt (u periodu od 1950. do 1970. godine) i A. I. Kitaigorodski (u periodu od 1940. do 1980. godine). Kristalno inženjerstvo je znanstveno područje koje okuplja kristalografe, kemičare čvrstog stanja, teoretičare i anorganske kemičare, a postalo je svjetska zajednica od najmanje 150 istraživačkih skupina. Za to područje specijalizirana su i dva ugledna znanstvena časopisa – *Crystal Growth & Design* te *CrystEngComm*. No, znanstveni radovi koji se bave tematikom kristalnog inženjerstva objavljuju se i u mnogim drugim uglednim znanstvenim časopisima. Pojam kristalnog inženjerstva ima i svoju stranicu na Wikipediji.

Ova zasebna grana kemije bavi se istraživanjem kristala, njihovih svojstava i sistematike. To je važno područje kemije čvrstog stanja koje istražuje načine na koje se jedinice tvari, atomske ili molekulske, mogu povezivati. Proučavamo načine izolacije, identifikacije i određivanja svojstava tvari u različitim kristalnim oblicima. Osim toga, kristalno inženjerstvo podrazumijeva sintezu funkcionalnih materijala koje izgrađuju ionske ili nenabijene građevne jedinice – pri čemu se dizajn kristalne strukture postiže kontroliranom uporabom specifičnih međumolekulskih interakcija, uglavnom vodikovih, halogenskih i koordinacijskih veza. Osim pojma kristalno inženjerstvo postoji i pojam supramolekulska sinteza. Bez obzira na detalje u kojima se ovi pojmovi razlikuju oba pristupa imaju isti cilj.

Da kristal možemo promatrati kao supramolekulski objekt predložio je Jean-Marie Lehn 1969. godine. Lehn je pojmom *supramolekula* označio molekulsku nakupinu koja, zbog međumolekulskih interakcija koje su slabije od kovalentnih veza, čini cjelinu. Bitno je da su te međumolekulske interakcije još uvijek dovoljno jake da nastalu zajednicu povezuju u jedno tijelo (građevinu) na atomsko-molekulskoj razini, koje se prema okolini ponaša

kao cjelina. Stoga je Lehn supramolekulsku kemiju definirao kao kemiju međumolekulskih interakcija.

Jack David Dunitz prvi je opisao kristal kao supramolekulu *par excellence*, a poznavanje (razumijevanje) i kontrolu međumolekulskih interakcija kao jednako važne čimbenike za kristalno inženjerstvo kao i mogućnost kontrole kovalentnih veza tijekom sinteze samih molekula. George McClelland Whiteside je, zajedno sa svojim suradnicima, 1995. godine objasnio razliku između kovalentne i supramolekulske sinteze u energijskom smislu. Kod prve su energijske promjene uglavnom velike pa joj je ishod često određen kinetičkim parametrima. Kod druge su energijske promjene značajno manje pa je ishod osim entalpijski kontroliran i entropijski. Bitna stvar je da su se oba pristupa odnosila na promjene u otopini.

Krajem 1995. godine Gautam Desiraju uvodi pojam supramolekulski sinton – kinetički definiranu strukturnu jedinicu koja ima dobro definirane strukturne značajke. Time je sažeo suštinu kristala u smislu molekuskog prepoznavanja. Supramolekulski sinton sastoji se od molekulskih fragmenata i veznih motiva među njima. Pretpostavlja se da je supramolekulski sinton, unatoč pojednostavljenju, prihvatljiva aproksimacija strukturnih motiva koji se javljaju u kristalu. Dok Whitesides i Sir Fraser Stoddart definiraju supramolekulsku metu kao točku, Desiraju je definira kao trodimenzijski objekt. Naravno, oba pristupa imaju svoje prednosti i mane. Ako je supramolekulska meta bezdimenzijska točka treba uzeti u obzir entropijske efekte, ali i činjenicu da supramolekula vjerojatno postoji i u otopini i prije nego li se ugradi u kristal.

Jedan od procesa koji je važan u supramolekulskoj kemiji je molekulsko samoudruživanje. Navedenim procesom nastaju supramolekulske tvorevine građene od molekula, a za njih je specifično postojanje posebnih mjesta za daljnje povezivanje. Većina bioloških procesa nastaje upravo procesom samoudruživanja molekula. Prirodne supramolekulske tvorevine postižu svoju kompleksnost kombiniranjem jedostavnih građevnih jedinica zahvaljujući uglavnom koordinacijskim i vodikovim vezama, a njima danas pridodajemo i halogenske veze (pogotovo u dizajniranju umjetnih materijala).

Procvat supramolekulske kemije omogućilo je saznanje da stabilni molekulski kompleksi mogu nastati i nekovalentnim povezivanjem. Ta činjenica omogućuje oponašanje bioloških sustava, a to je i krajnji cilj supramolekulske sinteze. Još jedan od ciljeva supramolekulske sinteze je i kontroliranje broja ometajućih komponenti i optimiziranje reakcijskih uvjeta da bi se omogućilo nastajanje mreža građevnih jedinica koje sadrže atome metala. Optimizacija reakcijskih uvjeta znači kontroliranu uporabu strukturnih

svojstva atoma metala, strukturnih i stereokemijskih karakteristika liganada i afiniteta ligacijskih mjesta prema atomima metala.

Ovakvi sustavi imat će složenu morfologiju i dinamiku, te će posjedovati velik potencijal za primjenu u raznim područjima znanosti i tehnologije; od razvoja novih materijala do razvoja dijagnostičkih ili „pametnih” sustava za isporuku lijekova tijekom liječenja.

Takozvana *bottom-up sinteza* ovakvih kompleksnih sustava predstavlja posebno integrirano područje istraživanja koje se temelji na kreativnom dizajniranju jednostavnih modularnih blokova i njihovoj samoorganizaciji u složene sustave predviđenih svojstava. Hijerarhijski samoorganizirani sustavi posjeduju svojstva različita od pojedinačnih molekula (monomera) i direktno ovise o nekovalentnim interakcijama koje stabiliziraju supramolekulski agregat. Poznavajući svojstva supramolekulskih sintona mogu se mijenjati dinamičke i specifične jednoznačne interakcije između građevnih blokova, čime se omogućuje izgradnja novih supramolekulskih sustava predvidljivih svojstava. Ovoj novoj kategoriji materijala (*soft materials*) pripadaju i supramolekulske mreže izgrađene iz nanodimenzijskih agregata različitih morfologija.

2.2. Inkluzijski spojevi^{8,9,10,11}

U kemiji inkluzijskih spojeva govorimo o molekulskim kompleksima u kojima jedna vrsta molekula, tzv. *domaćin*, tvori šupljinu u koju se smještaju molekule druge vrste, tzv. *gosti*. U definicijskom smislu pojam inkluzijskog spoja je vrlo širok. Na primjer, kada su šupljine u kristalu domaćina zatvorene sa svih strana, a u njih su, kao u kaveze, „uhvaćene” molekule gosti, tvar razvrstavamo kao klatrat. No, u drugim će slučajevima molekule gosti (npr. molekule lijeka) biti uvučene u same molekule domaćina (npr. u molekule β -ciklodekstrina).

Između molekule gosta i molekule domaćina nema kovalentnih veza, njihova povezanost uglavnom je posljedica van der Waalsovih sila.¹² Možemo reći da inkluzijski spojevi nastaju uključivanjem jedne vrste molekula u kristalnu strukturu koju tvore molekule druge vrste. Prve inkluzijske spojeve proučavao je Franz Benno Mylius već 1886. godine. To su bili kompleksi hidrokinona.¹³

Sposobnost tvari da tvore inkluzijske spojeve ovisi o prisustvu i veličini šupljine. Molekula gosta mora oblikom i veličinom odgovarati šupljini koju tvore molekule domaćina. Stehiometrija takvih molekulskih kompleksa može biti jednoznačna, ali može i varirati.

Inkluzijski spojevi koriste se u različite svrhe, a njihova učinkovitost u primjeni uglavnom je vrlo dobra. Urea se, na primjer, koristi za izdvajanje nerazgranatih ugljikovodika iz smjese. Želimo li izdvojiti razgranate ugljikovodike, umjesto uree ćemo uporabiti tioureu. Zeolite se danas pripravlja s različitim dimenzijama šupljina, a koristimo ih industrijski za sušenje plinova i odvajanje tvari u ionsko-izmjenjivačkim procesima. Metode za spremanje ili odvajanje plinova i tekućina niskog vrelišta temelje se na sposobnosti tih tvari da tvore inkluzijske spojeve s vodom, tj. klatrate. Na isti se način nestabilne spojeve može zaštititi od oksidacije na zraku. Inkluzijski spojevi koriste se i u analitičke svrhe. Na primjer, u adsorpciji ili kromatografiji pri razdvajanju nitrofenola i nitroamina.

U usporedbi sa svim supramolekulskim domaćinima, ciklodekstrini su najvažniji. Molekulsko kompleksiranje ciklodekstrina naširoko se koristi u mnogim industrijskim proizvodima, tehnologijama i analitičkim metodama. Toksični učinci ciklodekstrina zanemarivi su što je bitna karakteristika za primjenu pri izradi hrane, začina, kozmetike, pakiranja, tekstila te u postupcima odvajanja (razdvajanja), zaštite okoliša, fermentacije i katalize.

Od sredine 1990-tih godina, postignut je značajan napredak u dizajniranju, sintezi i karakterizaciji novih inkluzijskih spojeva. Taj je napredak potaknut nedavnim napretkom u izradi uređaja za difrakciju rendgenskog zračenja i uporabom kombiniranih metoda pri određivanju kristalnih i molekulskih struktura.

Pouzdanost predviđanja strukture novih inkluzijskih spojeva još uvijek je nedostignuti cilj, koji čeka razvoj sofisticiranijih računalnih tehnika i novih generacija računala koje će imati veću komputacijsku moć.

2.3. Vrste inkluzijskih spojeva

Golem je broj poznatih organskih i anorganskih tvari, ali za samo relativno malen broj njih poznato je da tvore kristalne strukture koje su pogodne za nastajanje inkluzijskih spojeva. Prema vrsti domaćina razlikujemo:

- 1) polimolekulske inkluzijske spojeve (kanaličasti ili kavezasti)
- 2) monomolekulske inkluzijske spojeve
- 3) produkti reakcija s plavim jodom
- 4) makromolekulske inkluzijske spojeve

Domaćini čije kristalne strukture karakteriziraju šupljine poput kanala su urea, tiourea te spojevi uree i selen. U prisutnosti ravnolančanog ugljikovodika (šest ili više ugljikovih atoma) urea kristalizira u obliku dugih heksagonskih prizmi. Heksagonsku jediničnu ćeliju tvorit će šest molekula uree koje će se tako međusobno povezati da će nastati kanal promjera oko 5 Å. Hoće li se ili ne molekule gosti smjestiti u kanale ovisi isključivo o njihovim strukturnim karakteristikama. Tiourea tvori inkluzijske spojeve slične onima koje tvori urea, ali im je promjer kanala veći. Stoga, tiourea tvori inkluzijske spojeve i s razgranatim ugljikovodicima. Selenourea tvori kanale jednakog promjera kao i tiourea, ali su domaćini te vrste selektivniji pri odabiru gostiju. Važan način korištenja inkluzijskih spojeva koje tvore urea ili tiourea je stabiliziranje lako oksidirajućih tvari.

Kada su molekule gosti potpuno okružene molekulama domaćina govorimo o klatratima. Tipičan primjer ove grupe inkluzijskih spojeva su takozvani plinoviti hidrati, u kojima kristal vode (led) zarobljava određen broj molekula nekog plina ili neke tekućine. Šupljine vodenih klatrata slične su šupljinama u kristalu leda, a nastaju tetraedarskim povezivanjem molekula vode vodikovim vezama. Ovisno o veličini molekula gosta, molekule vode tvorit će šupljine oblika penatagonskog dodekaedra. Stehiometrijski odnos gost-domaćin varira između 1 : 5,75 do 1 : 17. U tim kristalima nema kovalentnih veza između molekula gosta i molekula domaćina, ali zarobljene molekule gosti ne mogu napustiti šupljine uglavnom zbog odbijajućih interakcija prema molekulama domaćina. Najčešći gosti u vodenim klatratima su molekule koje su strukturni analozi molekula hidrokinona, fenola i ditiocijanata. Posljednja skupina našla je primjenu u kromatografskom odvajanju izomera.

Monomolekulski inkluzijski spojevi po definiciji su spojevi u kojima je svaka pojedina molekula gosta okružena jednom molekulom domaćina. No, i spojeve koji se sastoje od dvije, tri ili četiri molekule domaćina po molekuli gosta često svrstavamo u ovu skupinu spojeva. Već je iz gornje definicije jasno da molekule ovih domaćina moraju biti prilično velike i sadržavati prazne prostore molekulskih dimenzija. Ciklodekstrini su definitivno jedan od vodećih predstavnika ove skupine. Drugu važnu skupinu monomolekulskih inkluzijskih spojeva čine krunasti eteri kao domaćini. Ovi makromonociklički polieteri pokazuju izvanredno svojstvo stvaranja kompleksa s kationima metala, a nastali produkti pripadaju rijetkim inkluzijskim spojevima koji se ne raspadaju tijekom otapanja.

Za jod je poznato da s mnogim molekulama tvori inkluzijske spojeve. Ti molekulski kompleksi obojeni su karakteristično plavo, a pri većem intenzitetu obojenja postaju crni. Atomi joda polimeriziraju u dugačke štapičaste ili savijene predloške oko kojih se ovijaju molekule gosta. Cijeli sustav stabiliziran je elektron-donorskim svojstvima molekula gosta poput: amiloze, amilopektina, flavona i drugih njima sličnih molekula koje sadrže atome kisika ili karbonilne skupine.

Jodofosforati se upotrebljavaju za predoperativnu dezinfekciju kože ili dezinfekciju u veterinarske svrhe. Upotrebljavajući inkluzijske spojeve joda s npr. amilozom, moguće je postići kontrolirano otpuštanje joda što pomaže pri zacjeljivanju rana.

Posljednja se kategorija sastoji od molekula domaćina makromolekulske veličine. To su tzv. makromolekulski inkluzijski spojevi. Oni uglavnom tvore trodimenzijske mrežne strukture u kojima postoje šupljine. Takvi su primjerice zeoliti – hidratizirani alumosilikati koji mogu sadržavati katione natrija, kalija, kalcija ili barija. Temeljne strukturne podjedinice zeolita su tetraedarski silikatni anioni u kojem su neki atomi silicija zamjenjeni atomima aluminijskim. Zeolitne strukture možemo zamisliti kao dobro definirani broj šupljina koje su međusobno povezane kanalima. Ovisno o veličini kanala i šupljina, u njih će se ugrađivati različite molekule. U početku su ti prostori ispunjeni molekulama vode, ali u njih kasnije ulaze i druge molekule ili ioni. Zbog toga se zeolite koristi kao ionske izmjenjivače, a adsorpcija uree na nekoliko zeolitnih minerala testirana je radi ispitivanja njihove uporabe pri liječenju uremičnih pacijenata. Kaoliniti su dali posebno dobre rezultate u ovom istraživanju. Dekstrani su makromolekulske mreže polisaharida koje djeluju poput molekulskih sita. Takav je silikagel, nepravilna trodimenzijska mreža atoma silicija povezanih atomima kisika. Molekulska sita su izrazito selektivna zbog toga što silikagel nastaje kristalizacijom oko specifične molekule gosta koja vremenom biva uklonjena. Molekula gosta tako djeluje kao neka vrsta predloška pri nastajanju gela.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Opis polaznog materijala

Polazni spojevi uporabljeni su bez prethodnog pročišćavanja ili kako su dobiveni iz sinteze. Niže je dan pregled njihovog porijekla i čistoće.

Tablica 1. Pregled čistoće i porijekla polaznih spojeva korištenih u sintezama.

Spoj	Proizvođač	Stupanj čistoće
Bis(3-benzilpentan-2,4-dionato)bakar(II)	pripravljen ¹⁴	reagens
Bis(3-benzilpentan-2,4-dionato)bakar(II)	pripravljen	prekristaliziran
Bis(3-benzilpentan-2,4-dionato)bakar(II)	pripravljen	prekristaliziran
pentan-2,4-dion	Kemika	p. a.
1,3-difenilpropan-1,3-dion	Aldrich	za sintezu
bakrov(II) acetat monohidrat	Kemika	p. a.
heksametilentetramin	Kemika	za kromatografiju
1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktan	Aldrich	za sintezu
Etanol	Claro-prom d.o.o	p. a.
Benzen	Kemika	p. a.

3.2. Općenito o kristalizacijskim postupcima i pripravama adukta

Kao adirajući i potencijalno premošćujući ligandi korištene su molekule heksametilentetramina i 1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktana. Polazni β -diketonatni kompleksi bakra(II) otapani su uz zagrijavanje u potrebnim volumenima etanola. Ovim otopinama dodavane su tople benzenske otopine adenada u dva stehiometrijska omjera, 1 : 1 i 1 : 2 prema množini polaznih bakrovih(II) kompleksa. Dobivene tople otopine filtrirane su i potom ostavljene da hlape pri sobnoj temperaturi. Mogući sintetski ishodi ovisno o stehiomterijskom omjeru su:

- linearni polimeri vrste $\mathbf{A-B-A-B- \dots}$,
- monomeri vrste $\mathbf{B-A-B}$,
- monomeri vrste $\mathbf{A-B}$ i
- dimeri vrste $\mathbf{A-B-A}$,

gdje A označava molekule bakrovog(II) β -diketonata, a B molekule uporabljenih politopičnih liganada.

U slučaju sinteza u kojima su kao polazne građevne jedinice uporabljene molekule bis(1,3-difenilpropan-1,3-dionato)bakra(II) u svim slučajevima izolirani su samo polazni

spojevi. U slučajevima kada su kao polazne građevne jedinice uporabljene molekule bis(3-benzilpropan-2,4-dionato)bakra(II) i bis(propan-2,4-dionato)bakra(II) uzorci jediničnih kristala dobiveni su u slučaju kada je nastao adicijski spoj bis(propan-2,4-dionato)bakra(II) s heksametilentetraminom te kada je nastao adicijski spoj bis(3-benzilpropan-2,4-dionato)bakra(II) s 1,4-biciklo[2,2,2]oktanom. U oba slučaja dobiveni su kristali benzenskih solvata. Ostali produkti (druge kombinacije polaznih kompleksa i adenada) dobiveni su kao nestabilni prahovi. Temeljni cilj kristalizacijskih postupaka bio je ispitati uspješnost pripreve monokristalnih uzoraka u zadanim uvjetima.

3.3. Priprava bis(1,3-difenilpropan-1,3-dionato)bakra(II)

U laboratorijskoj čaši od 100 mL otopljeno je, uz zagrijavanje električnom grijaćom kapom, u 20 mL etanola, 197 mg (0,500 mmol) bakrovog(II) acetata dihidrata. Topla otopina filtrirana je prije daljnje uporabe. U drugoj laboratorijskoj čaši od 100 mL otopljeno je, bez zagrijavanja, u 6 mL etanola 450 mg (0,100 mmol) 1,3-difenilpropan-1,3-diona. Dobivene otopine, zagrijane su i pomiješane. Reakcijska smjesa ostavljena je u hladnjaku preko noći. Dobiveni tamnozeleni talog filtriran je, osušen i vagnut.

$m[\text{Cu}(\text{dbm})_2] = 383 \text{ mg}, \eta = 75 \%$.

3.4. Priprava bis(pentan-2,4-dionato)bakra(II)

U laboratorijskoj čaši od 100 mL otopljeno je, uz zagrijavanje električnom grijaćom kapom, u 20 mL etanola, 197 mg (0,500 mmol) bakrovog(II) acetata dihidrata. Topla otopina filtrirana je prije daljnje uporabe. U drugoj laboratorijskoj čaši od 100 mL pomiješano je, bez zagrijavanja, 6 mL etanola i 200 mg (0,100 mmol) pentan-2,4-diona. Dobivene otopine, zagrijane su i pomiješane. Reakcijska smjesa ostavljena je u hladnjaku preko noći. Dobiveni svijetloplavi talog filtriran je, osušen i vagnut.

$m[\text{Cu}(\text{acac})_2] = 174 \text{ mg}, \eta = 64 \%$.

3.5. Pokušaji pripreve adukata bis(1,3-difenilpropan-1,3-dionato)bakra(II) s heksametilentetraminom

U laboratorijskoj čaši od 100 mL otopljeno je, uz zagrijavanje električnom grijaćom kapom, u 20 mL etanola, 250 mg (0,500 mmol) bis(1,3-difenilpropan-1,3-

dionato)bakra(II). U drugoj laboratorijskoj čaši od 100 mL pomiješano je, bez zagrijavanja, 10 mL benzena i 140 mg (0,100 mmol) heksametilentetramina. Dobivene otopine pomiješane su tople i ostavljene hlapiti pri sobnoj temperaturi. Nakon nekoliko dana dobiveni su tamni kristali polaznog bakrovog(II) kompleksa, a daljnjim ishlapljivanjem matičnice kristalizirale su i bijele iglice heksametilentetramina. Pokus je ponovljen na isti način s dvostrukom množinom heksametilentetramina uz jednak rezultat.

3.6. Pokušaji pripreve adukata bis(1,3-difenilpropan-1,3-dionato)bakra(II) s 1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktanom

U laboratorijskoj čaši od 100 mL otopljeno je, uz zagrijavanje električnom grijaćom kapom, u 20 mL etanola, 250 mg (0,500 mmol) bis(1,3-difenilpropan-1,3-dionato)bakra(II). U drugoj laboratorijskoj čaši od 100 mL pomiješano je, bez zagrijavanja, 10 mL benzena i 129 mg (0,100 mmol) 1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktana. Dobivene otopine pomiješane su tople i ostavljene hlapiti pri sobnoj temperaturi. Nakon nekoliko dana dobiveni su tamni kristali polaznog bakrovog(II) kompleksa, a daljnjim ishlapljivanjem matičnice kristalizirala su i bijela zrnca 1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktana. Pokus je ponovljen na isti način s dvostrukom množinom 1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktana uz jednak rezultat.

3.7. Pokušaj pripreve adukata bis(pentan-2,4-dionato)bakra(II) s 1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktanom

U laboratorijskoj čaši od 100 mL otopljeno je, uz zagrijavanje električnom grijaćom kapom, u 20 mL etanola, 130 mg (0,500 mmol) bis(pentan-2,4-dionato)bakra(II). U drugoj laboratorijskoj čaši od 100 mL otopljeno je, u 10 mL benzena, 129 mg (0,100 mmol) 1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktana. Dobivene otopine pomiješane su tople i ostavljene hlapiti pri sobnoj temperaturi. Nakon nekoliko dana dobivene su tamnoplave iglice polaznog bakrovog(II) kompleksa, a ishlapljivanjem matičnice kristalizirala su i bijela zrnca 1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktana. Pokus je ponovljen na isti način s dvostrukom množinom 1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktana uz jednak rezultat.

3.8. Priprava adukta bis(pentan-2,4-dionato)bakra(II) s heksametilentetraminom

U laboratorijskoj čaši od 100 mL otopljeno je, uz zagrijavanje električnom grijaćom kapom, u 20 mL etanola, 130 mg (0,500 mmol) bis(pentan-2,4-dionato)bakra(II). U drugoj laboratorijskoj čaši od 100 mL otopljeno je, u 10 mL benzena, 140 mg (0,100 mmol) heksametilentetramina. Dobivene otopine pomiješane su tople i ostavljene hlapiti pri sobnoj temperaturi. Nakon nekoliko dana na dnu čaše pojavile su se zelenkastoplave pločice produkta. Pokus je ponovljen na isti način s dvostrukom množinom heksametilentetramina uz jednak rezultat. Preliminarni difrakcijski pokus pokazao je da u oba slučaja nastaje isti produkt.

Kristalna pločica pravilnih rubova i ploha odabrana je pod mikroskopom te je s njom obavljen difrakcijski pokus.

3.9. Priprava adukta bis(3-benzilpentan-2,4-dionato)bakra(II) s 1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktanom

U laboratorijskoj čaši od 100 mL otopljeno je, uz zagrijavanje električnom grijaćom kapom, u 20 mL etanola, 215 mg (0,500 mmol) bis(3-benzilpentan-2,4-dionato)bakra(II). U drugoj laboratorijskoj čaši od 100 mL otopljeno je, u 10 mL benzena, 129 mg (0,100 mmol) 1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktana. Dobivene otopine pomiješane su tople i ostavljene hlapiti pri sobnoj temperaturi. Nakon nekoliko dana na stijenkama čaše pojavile su se plavozeleni prizmasti kristali. Pokus je ponovljen na isti način s dvostrukom množinom 1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktana uz jednak rezultat. Preliminarni difrakcijski pokus pokazao je da u oba slučaja nastaje isti produkt.

Kristalna prizma pravilnih rubova i ploha odabrana je pod mikroskopom te je s njom obavljen difrakcijski pokus.

3.10. Pokušaj pripreve adukata bis(3-benzilpentan-2,4-dionato)bakra(II) s heksametilentetraminom

U laboratorijskoj čaši od 100 mL otopljeno je, uz zagrijavanje električnom grijaćom kapom, u 20 mL etanola, 215 mg (0,500 mmol) bis(3-benzilpentan-2,4-dionato)bakra(II). U drugoj laboratorijskoj čaši od 100 mL otopljeno je, u 10 mL benzena, 140 mg (0,100 mmol) heksametilentetramina. Dobivene otopine pomiješane su tople i ostavljene

hlapati pri sobnoj temperaturi. Tijekom isparavanja nastajao je sivkasti prah sitnog zrna. Pokus je ponovljen na isti način s dvostrukom množinom heksametilentetramina uz jednak rezultat.

3.11. Difrakcijski pokusi s monokristalnim uzorcima

Kristal je odabran promatran je pod lupom i pričvršćen na staklenu nit dvokomponentnim ljepilom. Uzorak je potom učvršćen na goniometarsku glavu. Difrakcijski podatci sakupljeni su četverokružnim difraktometrom *Xcalibur 3 CCD* tvrtke *Oxford Diffraction*. Izvor zračenja bila je rentgenska cijev s molibdenskom anodom radnog napona 50 kW, a zagrijavana je strujom jakosti 40 mA. Rad uređaja kontroliran je programskim paketom *Xcalibur CCD system, CrysAlis Software system*.¹⁵ Parametri jedinične ćelije određeni su programskim paketom *CrysAlis RED 171.32.29* na temelju 15 difrakcijskih slika. S tim parametrima, a uz pomoć programskog paketa *CrysAlis RED 171.32.29*, optimiziran je difrakcijski pokus i postupak prikupljanja podataka. Prikupljeni podatci korigirani su na Lorentzov i polarizacijski učinak te na apsorpciju zračenja uporabom istog programskog paketa.

3.12. Postupci rješavanja i utočnjavanja modela kristalne i molekulske strukture

Određivanjem parametara jedinične ćelije i indeksiranjem sakupljenih difrakcijskih maksimuma dobivena je orijentacijska matrica i indeksirano 92 % prikupljenih difrakcijskih maksimuma. Strukturni model dobiven je direktnim metodama uporabom kristalografskog programa *SHELXS97*¹⁶, a dalje je nadograđivan računanjem diferencijalnih Fourierovih mapa elektronske gustoće i utočnjavan metodom najmanjih kvadrata pomoću kristalografskog programa *SHELXL97L*.¹⁶ Vrijednosti atomskih faktora raspršenja uzete su iz *International Tables for X-ray Crystallography*.¹⁷ Aromatski vodikovi atomi te vodikovi atomi metilnih, metilenskih i metinskih skupina generirani su na njima pripadajuće položaje u skladu sa stereokemijskim pravilima. Položaji vodikovih atoma koji su uključeni u vodikove veze određeni su na temelju konačne mape elektronske gustoće. Utočnjavanje položaja metilnih skupina obavljeno je modelom rotirajuće skupine. Za računanje atomskih i geometrijskih parametara te analizu vodikovih veza korišten je program *SHELXL97*.¹⁶ Za prikazivanje i obradu prikaza

kristalnih i molekulskih struktura korišteni su programi *ORTEP-3*, *Mercury 3.5.1.*, *RasTop* i *POV-Ray*.^{18,19,20,21}

3.13. Analiza vodikovih veza i ostalih međumolekulskih kontakata

Vrijednosti van der Waalsovih radijusa uzete su kako ih je opisao Bondi,²² ali je također uzeta u obzir i moguća korekcija van der Waalsovog radijusa atoma vodika.²³ Kao međumolekulski kontakti uzeti su samo oni slučajevi u kojima je udaljenost između dvaju atoma bila manja od sume van der Waalsovih radijusa. Na temelju literaturnih podataka vodikovim vezama može se smatrati interakcije koje zadovoljavaju sljedeće uvjete:^{24,25}

– udaljenost atoma vodika i atoma akceptora vodikove veze nije dulja od približno 2,9 Å,

– kut veze $\angle(D-H\cdots A)$, D – atom donor vodikove veze, A – atom akceptor vodikove veze nije manji od 120°

– osim prethodna dva uvjeta moguće interakcije trebaju biti i stereokemijski logične u odnosu na geometrijsku raspodjelu elektronske gustoće akceptorskog atoma.

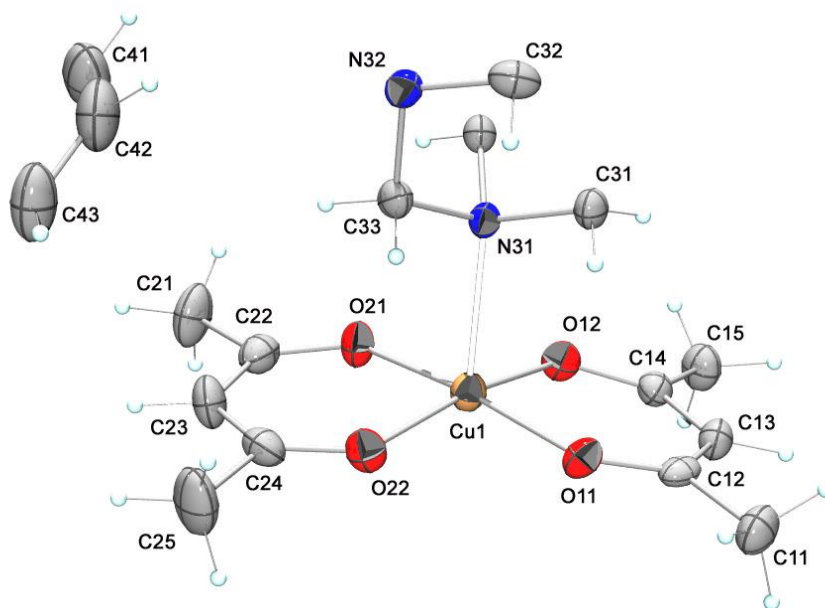
4. REZULTATI

4.1. Rezultati

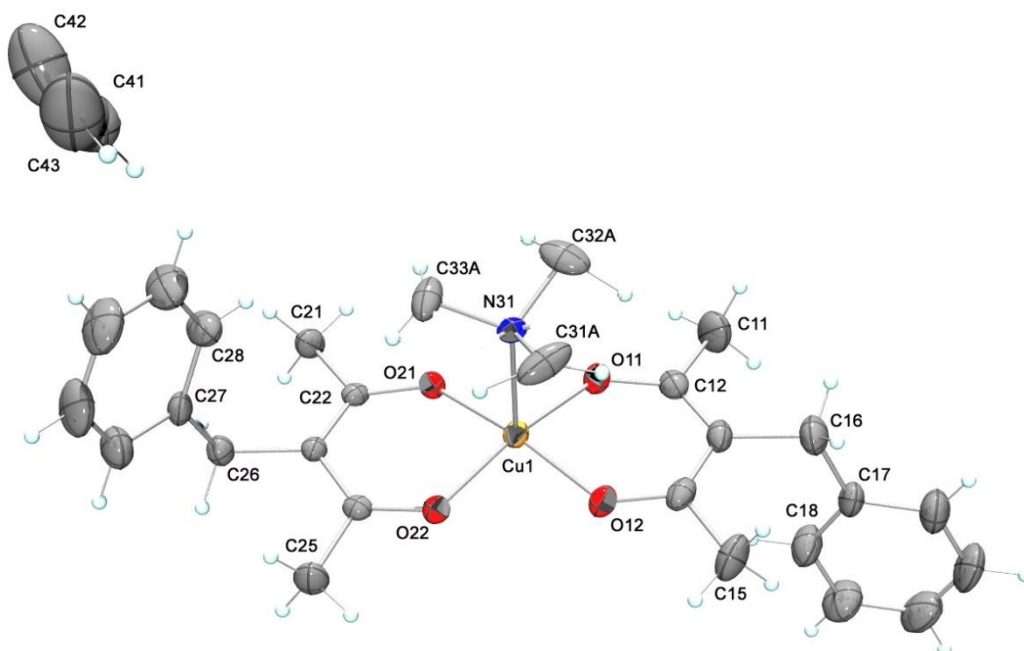
Difrakcijski pokusi načinjeni su s monokristalnim uzorcima benzenskih solvata bis[bis(pentan-2,4-dionato)bakar(II)] heksametilentetramina i bis[bis(3-benzilpentan-2,4-dionato)bakra(II)] 1,4-diazabiciklo[2,2,2] oktana. Opći i kristalografski podatci za oba spoja dani su u tablici 2, a nakon nje dani su ORTEP-3 prikazi njihovih asimetričnih jedinki (slika 1 i slika 2, str. 19). Položajni parametri, ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti, anizotropni parametri pomaka, međuatomske udaljenosti, valentni kutovi, računate koordinate vodikovih atoma i torzijski kutovi prikazani su tablično u prilogu (vidi Prilog, tablice VI do XVII, str. VIII do XVI).

Tablica 2. Opći i kristalografski podaci za $[\text{Cu}(\text{acac})_2]_2(\text{hmta})$ i $\{\text{Cu}[(\alpha\text{Bzl})\text{acac}]_2\}_2(\text{dabco})$.

	$[\text{Cu}(\text{acac})_2]_2(\text{hmta})$	$\{\text{Cu}[(\alpha\text{Bzl})\text{acac}]_2\}_2(\text{dabco})$
Bruto formula	$\text{Cu}_2\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_8$	$\text{Cu}_2\text{C}_{60}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{O}_8$
Molarna masa, $M / \text{g mol}^{-1}$	741,83	567,14
Kristalni sustav, prostorna grupa	Monoklinski, $C2/c$	Triklinski, $P\bar{1}$
Parametri jedinične ćelije:		
$a / \text{Å}$	27,598(6)	7,509 (3)
$b / \text{Å}$	7,671(2)	10,211 (3)
$c / \text{Å}$	20,524(6)	18,898 (7)
$\alpha / ^\circ$	90,00	78,9 (1)
$\beta / ^\circ$	125,7(3)	79,3(1)
$\gamma / ^\circ$	90,0	79,2(1)
$V / \text{Å}^3$	3528,8(2)	1382,2(1)
Broj formulskih jedinki po ćeliji (Z)	4	2
Linearni apsorpcijski faktor (μ / mm^{-1})	1,26	0,83
Izračunata gustoća ($D / \text{g cm}^{-3}$)	1,396	1,363
$F(000)$	1552	590
Faktor nepouzdanosti, R , $[(F^2) > 2\sigma(F^2)]$	0,066	0,060
Težinski faktor nepouzdanosti, $wR(F^2)$	0,143	0,133
Valna duljina zračenja $\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{Å}$	0,71073	0,71073
Temperatura pokusa T / K	293	293
Dimenzije kristala / mm	0,43 x 0,18 x 0,21	0,37 x 0,29 x 0,21
Metoda pretraživanja refleksa	ω	ω
Broj sakupljenih refleksa	6054	10 888
Broj neovisnih refleksa	2174	4455
Broj parametara	229	357
GOOF (S)	1,035	1,043



Slika 1. Crtež asimetrične jedinice kristala $[\text{Cu}(\text{acac})_2](\text{hmta})$ u kojem je prikazana i shema označavanja atoma. Radi preglednosti crteža prikazana je samo asimetrična jedinka, a ne cijeli molekularni kompleks. Vibracijski elipsoidi nevodikovih atoma odgovaraju 30 % vjerojatnosti elektronske gustoće, a vodikovi atomi prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa. Crtež je načinjen programima *ORTEP-3* i *POV-Ray*.^{18,21}



Slika 2. Crtež asimetrične jedinice kristala $\{\text{Cu}[(\alpha\text{BzI})\text{acac}]_2\}(\text{dabco})$ u kojem je prikazana i shema označavanja atoma. Radi preglednosti crteža prikazana je samo asimetrična jedinka, a ne cijeli molekularni kompleks. Vibracijski elipsoidi nevodikovih atoma odgovaraju 30 % vjerojatnosti elektronske gustoće, a vodikovi atomi prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa. Crtež je načinjen programima *ORTEP-3* i *POV-Ray*.^{18,21}

5. RASPRAVA

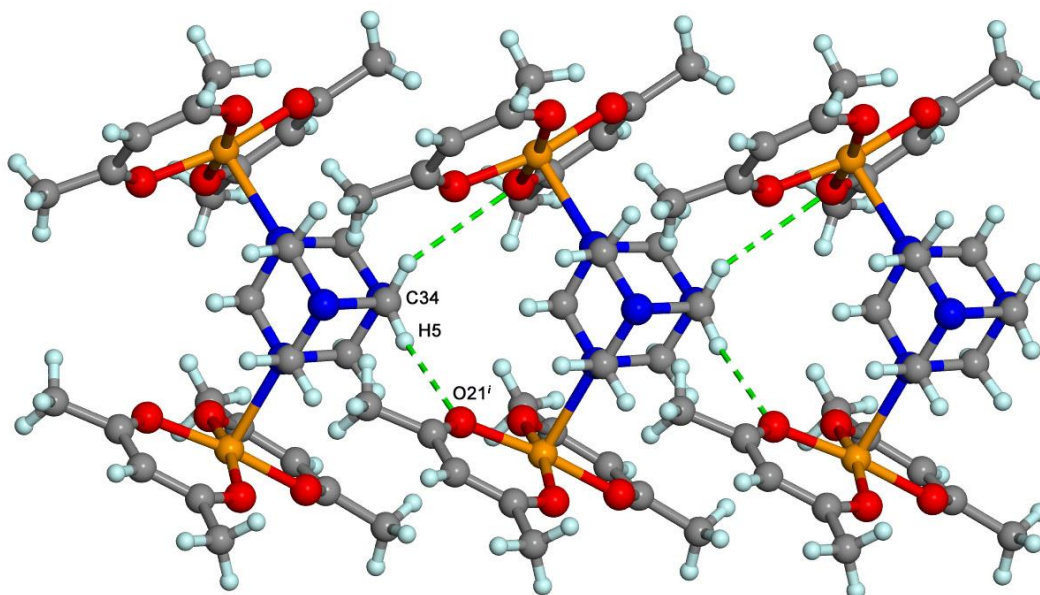
5.1. Kristalna i molekulska struktura benzenskog solvata molekulskog kompleksa bis[bis(pentan-2,4-dionato)bakar(II)] heksametilentetramin

Benzenski solvat molekulskog kompleksa bis[bis(pentan-2,4-dionato)bakar(II)] heksametilentetramin, $[\text{Cu}(\text{acac})_2]_2(\text{hmta})$, kristalizira u monoklinskom sustavu (prostorna grupa $C2/c$). Jedinična ćelija sadrži četiri formulske jedinice. Kristalnu strukturu izgrađuju molekularni kompleksi koji se sastoje od dviju molekula bis(pentan-2,4-dionato)bakra(II) i premošćujuće N,N' -donirajuće molekule heksametilentetramina. U tim je molekulskim kompleksima koordinacijski broj bakrovih(II) iona pet, a koordiniraju ih po dva O,O' -donirajuća β -diketonatna liganda i po jedan dušikov atom iz molekule heksametilentetramina. Ligantni atomi kisika čine bazu iskrivljene kvadratne piramide na čijem se vrhu nalazi dušikov atom (slika 1, str. 20). Premošćujuće molekule heksametilentetramina smještene su na osi drugoga reda pa asimetričnu jedinku čini polovica molekulskog kompleksa. Svaki atom bakra okružen je s četiri enolatna kisikova atoma na udaljenostima: $d(\text{Cu}-\text{O11}) = 1,932(3) \text{ \AA}$, $d(\text{Cu}-\text{O12}) = 1,945(3) \text{ \AA}$, $d(\text{Cu}-\text{O21}) = 1,934(3) \text{ \AA}$ i $d(\text{Cu}-\text{O22}) = 1,954(4) \text{ \AA}$. Duljine ovih veza u skladu su s duljinama analognih veza u ostalim bakrovim β -diketonatnim kompleksima.^{26,27} Valentni kutovi $\angle(\text{O11}-\text{Cu}-\text{O12})$, $\angle(\text{O11}-\text{Cu}-\text{O21})$ i $\angle(\text{O21}-\text{Cu}-\text{O22})$ iznose redom $92,9(1)^\circ$, $173,0(1)^\circ$ i $92,8(1)^\circ$. Duljine veza, $d(\text{O11}-\text{C12})$, $d(\text{O12}-\text{C14})$, $d(\text{O21}-\text{C22})$ i $d(\text{O22}-\text{C24})$ su redom $1,273(5) \text{ \AA}$, $1,260(4) \text{ \AA}$, $1,266(5) \text{ \AA}$ i $1,264(5) \text{ \AA}$, a duljina veze između bakrovog(II) iona i atoma dušika iz molekule heksametilentetramina, $d(\text{Cu}-\text{N31})$, je $2,379(4) \text{ \AA}$. Molekularni kompleksi $[\text{Cu}(\text{acac})_2]_2(\text{hmta})$ međusobno su povezani s nekoliko $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ vodikovih veza. Jedna od njih, $(\text{C34}-\text{H5}\cdots\text{O21}^i)$, tablica 3), povezuje ih u beskonačne lance (slika 3, str. 23).

Tablica 3. Pregled međumolekulskih vodikovih veza za $[\text{Cu}(\text{acac})_2]_2(\text{hmta})$.

Vodikova veza	$d(\text{D}-\text{H}) / \text{ \AA}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{ \AA}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{ \AA}$	$\angle(\text{DHA}) / ^\circ$
$\text{C34}-\text{H5}\cdots\text{O21}^i$	0,96	2,88	3,748(5)	152,0
$\text{C11}-\text{H11A}\cdots\text{O21}^{ii}$	0,96	2,55	3,500(5)	170,0
$\text{C11}-\text{H11C}\cdots\text{O12}^{iii}$	0,96	2,88	3,498(5)	123,0
$\text{C11}-\text{H11C}\cdots\text{O21}^{iii}$	0,96	2,55	3,426(5)	151,8

$i = x, 1+y, z$ $ii = -x, -1-y, -z$ $iii = -x, -y, -z$

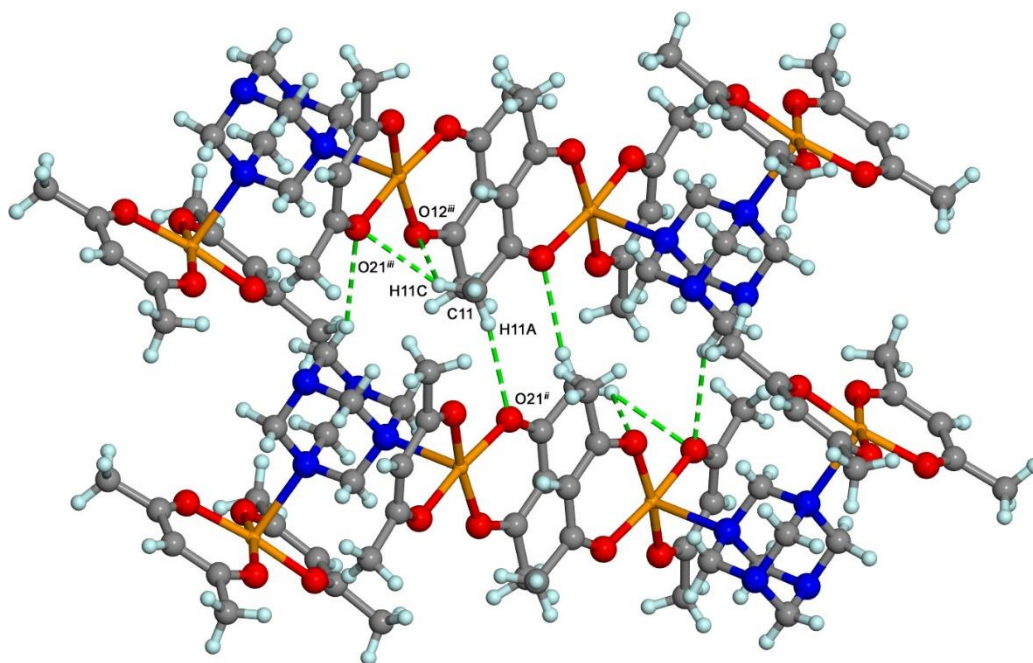


Slika 3. Prikaz povezivanja molekulskih kompleksa u lance u kristalu $[\text{Cu}(\text{acac})_2]_2(\text{hmta})$. Povezivanje se ostvaruje vodikovim vezama $\text{C34-H5}\cdots\text{O21}^i$. Vodikove veze prikazane su kao isprekidane zelene linije. Molekule benzena izostavljene su iz prikaza radi preglednosti. Za izradu crteža uporabljeni su programi Mercury 1.4.1, RasTop i POV-Ray.^{19,20,21}

Osim spomenute vodikove veze, koja je zbog simetrijskih razloga zapravo dvostruka interakcija, nalazimo još tri srodne vodikove veze koje nastale molekulske lance povezuju u slojeve. Sve tri interakcije potječu od iste metilne skupine i usmjerene su na isti susjedni lanac, ali na njegove dvije različite podjedinice. Jedna od njih, $\text{C11-H11A}\cdots\text{O21}^{ii}$, jednostavna je interakcija između donora i akceptora vodikove veze, a preostale dvije, $\text{C11-H11C}\cdots\text{O12}^{iii}$ i $\text{C11-H11C}\cdots\text{O21}^{iii}$, čine bifurkirani sustav – jedan vodikov atom povezan je s dva akceptorska kisikova atoma (slika 4, str. 24).

Tako povezani molekulski lanci čine slojeve povezane slabim van der Waalsovima interakcijama. Između tih slojeva ugrađuju se (interkaliraju) solvatne molekule benzena (slika 5, str. 25).

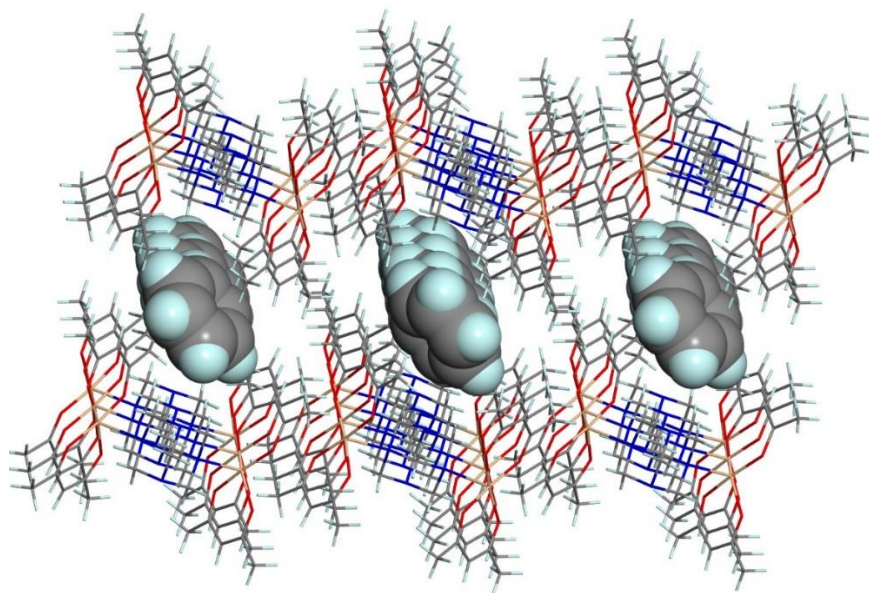
Ovakvi međumolekulski kontakti česti su u čvrstim fazama β -diketonatnih kompleksa bakra(II). Upravo se na taj način u kristalnoj fazi povezuju i vrlo srodne molekule bis bidentatnog kompleksa bis(3-benzilpentan-2,4-dionato)bakra(II), $\text{Cu}[\alpha(\text{Bzl})\text{acac}]_2$.²⁸



Slika 4. Prikaz povezivanja susjednih lanaca molekularnih kompleksa vodikovim vezama C11–H11A···O21ⁱⁱ, C11–H11C···O12ⁱⁱⁱ i C11–H11C···O21ⁱⁱⁱ u kristalu [Cu(acac)₂]₂(hmta). Vodikove veze prikazane su kao isprekidane zelene linije. Molekule benzena izostavljene su iz prikaza radi preglednosti. Za izradu crteža uporabljeni su programi Mercury 1.4.1, RasTop i POV-Ray.^{19,20,21}

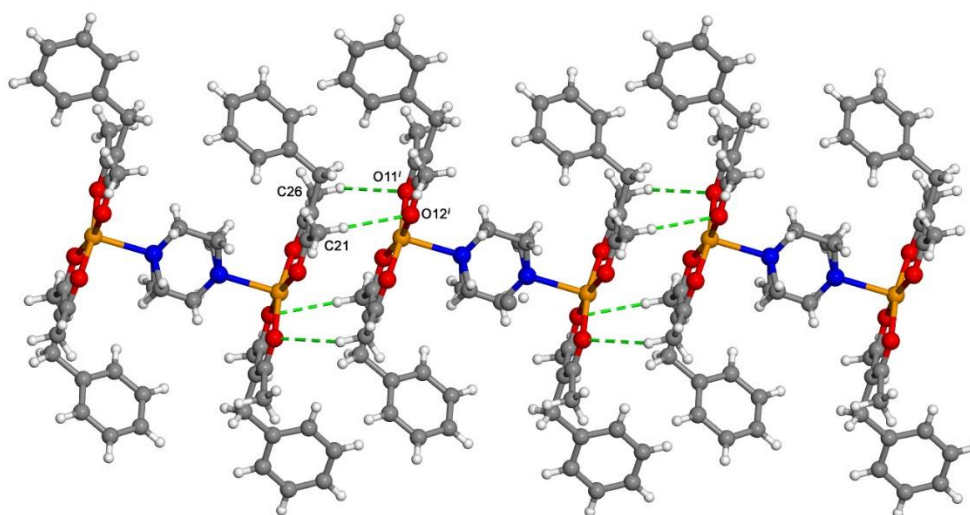
5.2. Kristalna i molekulska struktura benzenskog solvata molekularnog kompleksa bis{bis[(α Bzl)pentan-2,4-dionato]bakar(II)} 1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktan

Benzenski solvat molekularnog kompleksa bis{bis[(α Bzl)pentan-2,4-dionato]bakar(II)} 1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktan, {Cu[(α Bzl)acac]₂}₂(dabco), kristalizira u triklinskom sustavu (prostorna grupa, $P\bar{1}$). Jedinična ćelija sadrži dvije formulske jedinice. Kristalnu strukturu izgrađuju molekularni kompleksi koji se sastoje od dviju molekula bis[(α Bzl)pentan-2,4-dionato]bakra(II) i premošćujuće *N,N'*-donirajuće molekule 1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktana. U tim je molekularnim kompleksima koordinacijski broj bakrovih(II) iona također pet, a koordiniraju ih po dva *O,O'*-donirajuća β -diketonatna liganda te po jedan dušikov atom iz molekule premošćujućeg liganda 1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktana. Ligantni atomi kisika čine bazu iskrivljene kvadratne piramide na čijem se vrhu nalazi dušikov atom (slika 2, str. 20). Premošćujuće molekule 1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktana smještene su na centru inverzije pa asimetričnu jedinku čini polovica molekularnog kompleksa. Svaki atom bakra okružen je s četiri enolatna kisikova atoma na udaljenostima: $d(\text{Cu}-\text{O11}) = 1,938(2)$ Å, $d(\text{Cu}-\text{O12}) = 1,932(2)$ Å, $d(\text{Cu}-\text{O21}) = 1,920(1)$ Å i $d(\text{Cu}-\text{O22}) = 1,926(2)$ Å.



Slika 5. Prikaz naslagivanja slojeva povezivanja susjednih lanaca molekulskih kompleksa vodikovim vezama C11–H11A···O21ⁱⁱ, C11–H11C···O12ⁱⁱⁱ, C11–H11C···O21ⁱⁱⁱ. Vodikove veze prikazane su kao isprekidane zelene linije. Molekule benzena izostavljene su iz prikaza radi preglednosti. Za izradu crteža uporabljeni su programi Mercury 1.4.1, RasTop i POV-Ray.^{19,20,21}

Te duljine veza u skladu su s duljinama analognih veza u drugim β -diketonatnim kompleksima bakra(II).^{26,27} Valentni kutovi $\angle(\text{O11–Cu–O12})$, $\angle(\text{O12–Cu–O21})$ i $\angle(\text{O21–Cu–O22})$ iznose redom $89,8(1)^\circ$, $169,3(1)^\circ$ i $90,8(1)^\circ$. Duljine veza, $d(\text{O11–C12})$, $d(\text{O12–C14})$, $d(\text{O21–C22})$ i $d(\text{O22–C24})$ redom su $1,274(3)$ Å, $1,271(3)$ Å, $1,280(3)$ Å i $1,272(3)$ Å, a duljina veze između bakrovog(II) iona i apikalno smještenog atoma dušika iz molekule 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktana, $d(\text{Cu–N31})$, je $2,372(2)$ Å.



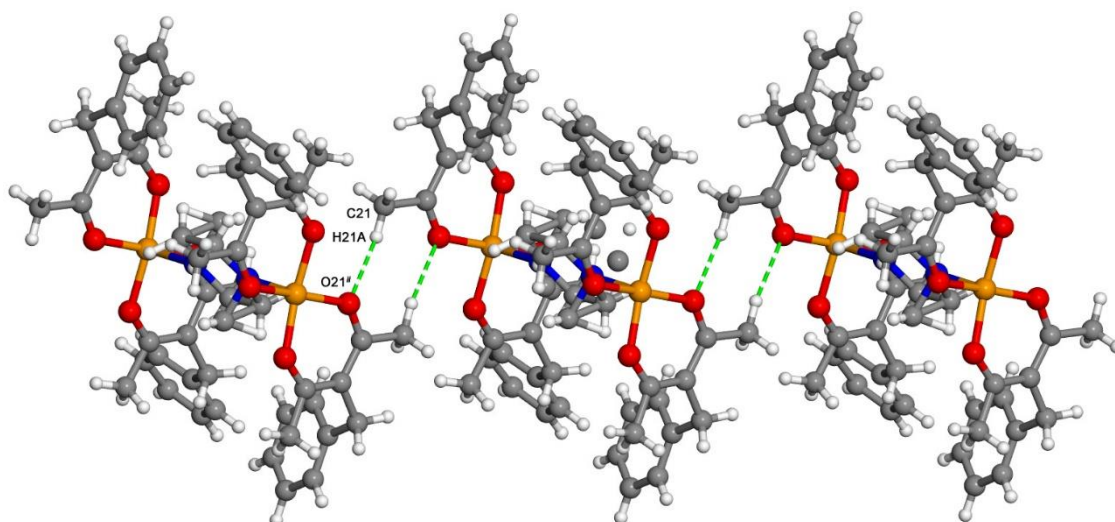
Slika 6. Prikaz povezivanja molekulskih kompleksa vodikovim vezama C26–H26A···O11ⁱ i C21–H21C···O12ⁱⁱ u lance u kristalu $\{\text{Cu}[(\alpha\text{Bz})\text{acac}]_2(\text{dabco})\}$. Vodikove veze prikazane su kao isprekidane zelene linije. Molekule benzena izostavljene su iz prikaza radi preglednosti. Za izradu crteža uporabljeni su programi Mercury 1.4.1, RasTop i POV-Ray.^{19,20,21}

Molekulski kompleksi $\{\text{Cu}[(\alpha\text{Bzl})\text{acac}]_2\}_2(\text{dabco})$ povezuju se u lance vodikovim vezama $\text{C26-H26B}\cdots\text{O11}^i$ i $\text{C21-H21C}\cdots\text{O12}^i$, a tako nastali lanci dalje se povezuju u slojeve vodikovom vezom $\text{C21-H21A}\cdots\text{O21}^{ii}$ (tablica 4, slika 6, str. 25 i slika 7).

Tablica 4. Pregled međumolekulskih vodikovih veza za $\{\text{Cu}[(\alpha\text{Bzl})\text{acac}]_2\}_2(\text{dabco})$.

Vodikova veza	$d(\text{D-H}) / \text{Å}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{Å}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{Å}$	$\angle(\text{DHA}) / ^\circ$
$\text{C26-H26B}\cdots\text{O11}^i$	0,97	2,75	3,445(3)	128
$\text{C21-H21C}\cdots\text{O12}^i$	0,96	2,62	3,554(3)	164
$\text{C21-H21A}\cdots\text{O21}^{ii}$	0,96	2,53	3,394(3)	150

$i = x, 1+y, z$ $ii = -x, -1-y, -z$ $iii = -x, -y, -z$

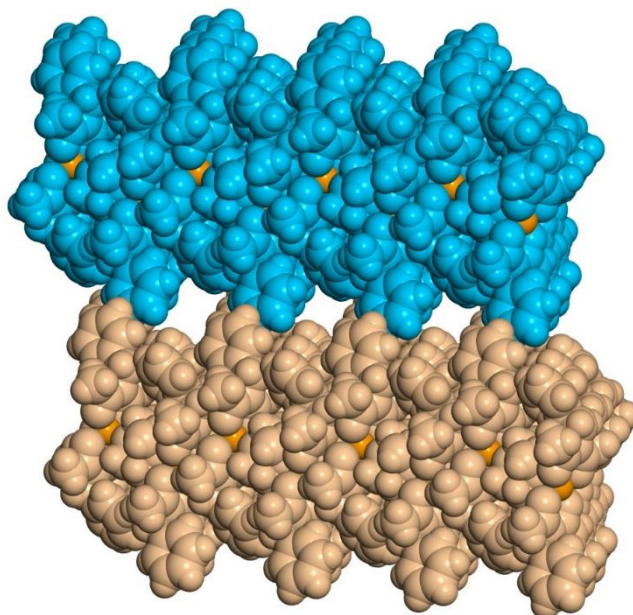


Slika 7. Prikaz povezivanja susjednih lanaca molekulskih kompleksa u slojeve vodikovim vezama $\text{C21-H21A}\cdots\text{O21}^{ii}$ u kristalu $\{\text{Cu}[(\alpha\text{Bzl})\text{acac}]_2\}_2(\text{dabco})$. Vodikove veze prikazane su kao isprekidane zelene linije. Molekule benzena izostavljene su iz prikaza radi preglednosti. Za izradu crteža uporabljeni su programi Mercury 1.4.1, RasTop i POV-Ray.^{19,20,21}

Nastali slojevi naslaguju se jedni na druge, a povezani su samo slabijim van der Waalsovima interakcijama. Benzilne skupine (α -ogranci) čine površinu tih slojeva neravnom (hrapavom) pa se između slojeva stvaraju kanali koje ispunjavaju molekule benzena (slika 8, str. 27).

S obzirom na to da molekule 1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktana sadrže dva donorna dušikova atoma u položajima 1 i 4 nastalo premošćenje je linearno (atomi u nizu $\text{Cu-N31}\cdots\text{N31}^i\text{-Cu}^i$ leže na pravcu). Zbog toga je udaljenost između dvaju bakrovih(II) iona 7,127 Å, tj. nešto je veća nego u pripravljenom molekulskom kompleksu $\{\text{Cu}[\text{acac}]_2\}_2(\text{hmta})$ u kojem stereokemijske karakteristike premošćujućih molekula heksametilentetramina uvjetuju kut premoštenja od $109,9^\circ$ pa je ta udaljenost 6,462 Å.

Pretraživanjem baze podataka CSD^{26,27}, pronađen je srodan spoj u kojem molekule 1,4-diazabicyklo[2,2,2]oktana, premošćuju dvije molekule bis(1,1,1,5,5,5-heksafluoropentan-2,4-dionato)bakra(II).



Slika 8. Prikaz šupljina između slojeva u kristalu $\{\text{Cu}[(\alpha\text{Bzl})\text{acac}]_2\}_2(\text{dabco})$ u koje se smještaju molekule benzena (koje su iz prikaza izostavljene radi preglednosti). Za izradu crteža uporabljeni su programi Mercury 1.4.1, RasTop i POV-Ray.^{19,20,21}

6. ZAKLJUČAK

6.1. Zaključak

Molekule heksametilentetramina i 1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktana nisu dovoljno dobri (jaki) nukleofili da bi se vezale za bakrove(II) ione u molekulama bis(1,3-difenilpropan-1,3-dionato)bakra(II). Tijekom sinteza s bis(3-benzilpentan-2,4-dionato)bakrom(II) i bis(pentan-2,4-dionato)bakrom(II) nastaju adicijski spojevi, ali kao solvati od kojih su stabilna dva. To su benzenski solvati

bis[bis(3-benzilpentan-2,4-dionato)bakar(II)]-*N,N'*-1,4-diazabiciklo[2,2,2]oktan i
bis[bis(pentan-2,4-dionato)bakar(II)]-*N,N'*-heksametilentetramin.

U analiziranim kristalnim strukturama molekule polaznih β -diketonskih kompleksa zadržavaju svoja sintonska svojstva, što je dobar temelj za moguću uporabu pri dizajniranju kristalnih struktura. Dobivene kristalne strukture su porozne i ugrađuju molekule otapala te bi, iako se javlja problem postojanosti, trebalo istražiti može li se u njih ugraditi i druge srodne molekule.

7. METODIČKI DIO

FIZIKALNA SVOJSTVA TVARI – VRELIŠTE

7.1. Vrelište^{29,30,31}

Vrelište je temperatura pri kojoj je tlak okoline na površinu tekućine jednak njezinom tlaku pare. To je temperatura pri kojoj tvar prelazi iz tekućeg u plinovito agregacijsko stanje. Možemo reći da je to pri tome tlaku okoline na površinu tekućine najviša temperatura do koje je možemo zagrijati. Pri toj temperaturi tekućina isparava u cijelom svojem volumenu i upravo je to ono po čemu se vrenje razlikuje od isparavanja pri ostalim temperaturama (kada tekućina isparava samo na površini). S povećanjem tlaka okoline na površinu tekućine vrelište se povećava, a sa smanjenjem smanjuje. Obično se u tablicama kao vrelišta navode temperaturne vrijednosti pri normalnom (atmosferskom) tlaku od 101 325 Pa. Ako uz podatak o vrelištu nije naveden podatak o tlaku okoline na njezinu površinu informacija je beskorisna. Vrelište je karakteristično svojstvo tvari.

Kao i tijekom taljenja, tijekom vrenja temperatura sustava neće rasti s obzirom na to da se dovedena toplina (kinetička energija) *troši* na *kidanje* (nadvladavanje) međumolekulskih veza i prijelaz molekula u plinovito stanje. Prema kinetičkom modelu topline, tekućina će početi isparavati kada jedinke od kojih je izgrađena (najčešće molekule) poprime dovoljno kinetičke energije da mogu nadvladati kohezijske sile i tlak okoline na njezinu površinu. Vrelišta nekih poznatijih tvari pri atmosferskom tlaku dana su u tablici 5.

Tablica 5. Vrelišta nekih poznatijih tvari.

Tvar	Vrelište / °C
Volfram	5930
Cink	907
Sumpor	444,6
Živa	356,73
Voda	100
Etanol	78
Metanol	65
Amonijak	-33
Kisik	-183
Dušik	-196
Helij	-269

Svaka tekućina isparava pri svim temperaturama, a u kojoj mjeri se to događa opisuje nam veličina koju nazivamo tlak pare tekućine. Koliki je tlak pare određene tekućine pri

određenoj temperaturi ovisi o više različitih čimbenika: o masi jedinki koje izgrađuju tekuću fazu, o ukupnom broju elektrona u pojedinoj jedinki tekućine, o prostornoj građi jedinki tekućine i interakcijama između njih.

Osim navedenih čimbenika na tlak pare utječe i čistoća tvari. Tekuće otopine imaju u pravilu niže tlakove para od čistih tekućina. Smanjenje tlaka pare otopine, drugim riječima povišenje vrelišta, proporcionalno je broju jedinki otopljene tvari.³²

S obzirom na to da je vrelište karakteristično svojstvo tvari, na različitoj vrijednosti vrelišta temelji se destilacija – jedan od najstarijih postupaka odjeljivanja (izolacije) tvari. Ipak, destilacijski uvjeti ovise o koligativnim svojstvima tvari i naravi smjesa.

Promjena vrelišta, uzrokovana otapanjem druge tvari u tekućini, može se približno izračunati prema sljedećem izrazu:

$$\Delta T = i \cdot K_e \cdot b$$

gdje je i van't Hoffov koeficijent kojim se kompenzira promjena broja jedinki uzrokovana disocijacijom jedinki otopljene tvari, K_e ebullioskopska konstanta koja je karakteristična veličina za svaku tekućinu, a b molalnost otopine.

Postoje i azeotropne smjese, a to su smjese tvari koje vriju bez promjene u sastavu. Pojam *azeotrop* prvi su 1911. godine uporabili John Wade i Richard William Merriman. Poznate su mnoge azeotropne smjese dviju tvari, ali i mnogi azeotropi koji se sastoje od tri ili više tvari. Azeotropne smjese nije moguće razdvojiti jednostavnim fizikalnim postupcima već je često potrebno pribjeći i kemijskim postupcima. Postoje dvije vrste azeotropa: azeotropi minimalnog vrelišta i azeotropi maksimalnog vrelišta. Smjesa tvari koja pokazuje veće pozitivno odstupanje od Raoultovog zakona bit će azeotrop minimalnog vrelišta i specifičnog sastava. Takva je, na primjer, smjesa etanola i vode (dobivena fermentacijom šećera, tj. alkoholnim vrenjem). Frakcijskom destilacijom može se u najboljem slučaju dobiti smjesa u kojoj je volumni postotak etanola 95 %. Nakon što je postignut ovaj sastav, tekuća i plinovita faza imaju jednak sastav te ne dolazi do daljnjeg razdvajanja. Smjesa koja pokazuje negativno odstupanje od Raoultovog zakon bit će azeotrop maksimalnog vrelišta i specifičnog sastava. Takva je dušična kiselina. Destilacijom dušične kiseline dobivamo azeotrop kojem sastav odgovara masenom udjelu molekula HNO_3 od 68 %, a vrije pri 120,5 °C.

7.2. Vrelište u nastavnim programima^{33,34}

Prema osnovnoškolskom nastavnom programu kemije učenici se s vrelištem susreću u sedmom razredu već tijekom obrade druge nastavne teme *Makroskopska fizikalna svojstva tvari*. Navedeni ključni pojmovi su *tvar, fizikalna svojstva uzorka tvari, agregacijsko stanje i promjene agregacijskih stanja*. Neka od povezanih obrazovnih postignuća su: *na temelju pokusa shvatiti da je vrelište pri stalnom tlaku karakteristično svojstvo tvari i nacrtati i obrazložiti grafički prikaz rezultata mjerenja (krivulja zagrijavanja leda i vode)*. U petoj nastavnoj temi *Smjese i postupci razdvajanja smjesa* kao obrazovna postignuća navedeno je: *načiniti pokuse i razumjeti pojmove destilacija, destilat, predložiti postupak razdvajanja odabranih primjera homogenih i heterogenih smjesa*. U osmom razredu tijekom obrade sedme nastavne teme *Fosilna goriva* navedeni su ključni pojmovi: *frakcijska destilacija nafte i vakuumska destilacija*.

Prema srednjoškolskom nastavnom programu već u prvom razredu tijekom obrade nastavne cjeline *Tvari i njihove promjene* pojavljuju se nastavni sadržaji *vrelište i destilacija*. Zatim u nastavnoj cjelini *Tekućine* navedeni su kao nastavni sadržaji pojmovi *međumolekulske sile u tekućinama, promjene agregacijskih stanja, fazni dijagram i frakcijska destilacija*. Zatim u nastavnoj temi *Koligativna svojstva* naveden je nastavni sadržaj *povišenje vrelišta*. To su samo neki primjeri na temelju kojih možemo zaključiti da je vrelište pojam s kojim se učenici kontinuirano susreću tijekom osnovnoškolske i srednjoškolske nastave kemije.

7.3. Temeljne karakteristike nastavnog sata

Od sedmog razreda³⁵ pa nadalje navedeno je nekoliko pokusa tijekom kojih dolazi do promjene agregacijskog stanja tvari. Zagrijavanjem vode (od leda do vrenja) bilježi se promjena temperature i izrađuje dijagram, kasnije se spominju primjeri povezani s destilacijom tvari. U srednjoj školi razrađuje se povezanost vrelišta s tlakom pare tekućine. Kasnije su opisani pokusi koji su povezani s koligativnim svojstvima tvari.

Razred: 2. razred

Oblik rada: grupni rad

Nastavna cjelina: Tvari i njihove promjene

Nastavna tema: Promjene agregacijskih stanja

Ključna opažanja tijekom pokusa:

Kada tijekom zagrijavanja uzorak provrije iz kapilare krene jaki mlaz mjehurića. Tada treba očitati temperaturu. Tijekom hlađenja temperaturu treba očitati u trenutku kada mlaz mjehurića prestane izlaziti iz kapilare.

Glavni nastavni cilj:

Odrediti vrelište tekućine i riješiti problemske zadatke kojima se identificira čimbenike koji utječu na vrelište uzorka.

Procjene opasnosti i rizika:

Moguće su ozljede u slučaju razbijanja kemijskog pribora i opekline.

Prethodno potrebna znanja, vještine i sposobnosti:

- predvidjeti prostornu građu molekula,
- nacrtati kenograme strukturnih izomera,
- izračunati srednju vrijednost i standardnu devijaciju,
- izračunati ukupan broj elektrona u jedinki (atomi ili molekuli),
- navesti vrste međumolekulskih interakcija,
- sastaviti aparaturu prema prikazu,
- koristiti laboratorijski pribor i posuđe,

Izlazni obrazovni ishodi:

- navesti čimbenike koji utječu na vrelište,
- odrediti vrelište,
- predvidjeti relativan odnos vrelišta različitih tvari na temelju strukturnih dijagrama jedinki koje ih izgrađuju.

7.4. Objašnjenje nastavnog sata

Za potrebe ovog diplomskog rada osmišljen je nastavni sat koji se bavi utjecajem građe molekula na vrelište. Osmišljeni nastavni sat temelji se na metodi učenja otkrivanjem koja učenike stavlja u središte nastavnog procesa. Tijekom takvog nastavnog sata učenici provode pokuse pa na temelju opažanja, prijašnjih iskustva i znanja, ali uz vodstvo nastavnika, istražuju problem i dolaze do spoznaje i njegova rješenja. To rješenje je otkriće, tj. novo znanje, novo obrazovno postignuće (obrazovni ishod), kojeg će koristiti tijekom budućeg učenja kemije.

Predloženi nastavni sat temelji se na pokusu određivanja vrelišta metodom prema Siwoloboffu (ili Rastu), a nakon toga na rješavanju različitih problema kojima se analizira ovisnost vrelišta o različitim čimbenicima, npr. relativnoj molekularnoj masi ili ukupnom broju elektrona u jedinkama tekućine (uglavnom molekulama).

Nastavna sredstva, materijali i prilozi, koji su potrebni za ovaj nastavni sat su: pribor i kemikalije za pokuse, ploča, kreda, računalo i projektor, radni listići te popratna PowerPoint-prezentacija. Oblik rada je grupni.

Na početku nastavnog sata učenici prvo moraju provjeriti imaju li na stolu sve materijale i pribor koji je naveden u radnom listiću. Na stolu ne mora nužno biti sve ono što je navedeno u radnom listiću pa nastavnik taj način može provjeriti jesu li učenici pročitali upute. Aparaturu učenici sastavljaju sami prema slici koja je dana u ppt-prezentaciji. Nakon što su sastavili aparaturu, počinju zagrijavati uzorak, ali im prije toga nastavnik mora objasniti kako će zagrijavati i kako će prepoznati vrelište. Po završetku pokusa u tablicu upisuju svoj rezultat, ali i rezultate drugih grupa. U ovom nastavnom satu sve grupe dobivaju isti uzorak. Time se u jednom vremenskom intervalu ostvaruje veći broj mjerenja što povećava pouzdanost rezultata – drugim riječima učenici mogu izračunati srednju vrijednost mjerenja i pripadajuću standardnu devijaciju. Obrada rezultata mjerenja trebala bi biti obveza nakon ovakvih pokusa, a to je i u skladu s novopredloženim reformskim konceptom *Prirodnoznanstveni pristup*. Usporedbom svih rezultata mjerenja i prema vrijednosti vrelišta učenici određuju identitet uzorka (podatci za različite tekućine dani su u pripremljenoj tablici). Nakon toga prelazi se u drugi dio nastavnog sata u kojem se istražuje utjecaj molekularne mase i broja elektrona u građevnim jedinkama na vrelište tvari, a nastavnik treba potaknuti prikladnu raspravu.

Prvo se uspoređuje vrelišta plemenitih plinova i na temelju toga prepoznaje značaj mase jedinki i ukupnog broja elektrona. Slijedi uspoređivanje vrelišta halogena i plemenitih plinova i povezivanje razlike u vrelištu s brojem elektrona, volumenom atoma (molekula), masom atoma i neravnomjernom raspodjelom elektronske gustoće koja omogućuje bolje povezivanje disperzijskim silama te rezultira višim vrelištem, jer je potrebno dovesti više energije da bi se nadvladala energija povezivanja. Kao dodatna pomoć pri rješavanju ovog problemskog zadatka služi usporedba vrelišta u nizu dušik, kisik, fluor i neon. Promjene vrelišta u tom nizu manje su u odnosu na promjene vrelišta niz skupinu.

Nakon što su riješeni problemski zadatci vraća se rezultatu pokusa i uspoređuje vrelište tekućine **X** s vrelištima njoj izomernih tvari. Učenici trebaju prikazati strukture molekula

svih izomera molekulske formule $C_4H_{10}O$, a nastavnik treba potaknuti raspravu u kojoj će se raspravljati o sličnostima i razlikama vrelišta s obzirom na sve dosadašnje parametre koji utječu na vrelište. Nastavnik traži od učenika da sumiraju što su naučili o parametrima koji utječu na vrelište.

Cilj nastavnog sata je zaključiti da vrelište, osim ovisnosti o molekulskoj masi i broju elektrona, ovisi i o interakcijama između molekula.

Potpuna struktura i tijek nastavnog sata mogu se iščitati iz radnog listića (vidi Prilog, str. XIV do XX). U radnom listiću opisani su postupci koje učenici moraju pratiti da bi uz pomoć ključnih pitanja i zadataka iz radnog listića i vodstva nastavnika došli do željenih zaključaka.

8. LITERATURNÁ VRELA

8.1. Literaturna vrela

1. I. Robertson i M. R. Truter, *J. Chem. Soc. (A)* (1967) 309–313.
2. Q. T. H. Le, S. Umetani i M. Matsui, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 3835–3840.
3. D. F. Martin, W. C. Fernelius i M. Shamma, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 130–133.
4. D. F. Martin i W. C. Fernelius, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 1509–1511.
5. Hosseini, M. W., *Chem, Commun.* (2005) 5825–5829.
6. G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: A Holistic View* (2007) 8342–8356.
7. <http://www.irb.hr/Istrazivanja/Zavodi/Zavod-za-organsku-kemiju-i-biokemiju/Laboratorij-za-supramolekularnu-kemiju/Supramolekulska-sinteza-samo-organizirajucih-funkcionalnih-nanomaterijala-i-kompleksnih-kemijskih-sustava> (pristupljeno 9. kolovoza 2016.)
8. https://en.wikipedia.org/wiki/Inclusion_compound (pristupljeno 17. kolovoza 2016.)
9. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022354915404265> (pristupljeno 17. kolovoza 2016.)
10. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S13590286968006728> (pristupljeno 17. kolovoza 2016.)
11. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959203002589> (pristupljeno 17. kolovoza 2016.)
12. <http://goldbook.iupac.org/I02998.html> (pristupljeno 17. kolovoza 2016.)
13. <http://encyclopedia2.thefreedictionary.com/Inclusion+Compound> (pristupljeno 17. kolovoza 2016.)
14. N. Tutek, *Diplomski rad*, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2007.
15. Xcalibur CCD system, CRYCALIS Software system, versions 1.171.33.66, 1.171.34.44 and 1.171.36.28; Oxford Diffraction Ltd.: Abingdon, Oxfordshire, U.K., 2008
16. *SHELX97 Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2)*. G. M. Sheldrick, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Göttingen, Germany, 1998.
17. *International Tables for X-ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, England (Present distributor: Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands), Vol. IV., 1974.
18. L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **30** (1997) 565.
19. *Mercury 3.5.1*. Copyright CCDC
20. P. Valadon, (2004). RasTop 2.0.3.; La Jolla, CA. (available at www.geneinfinity.org/rastop/)
21. POV-Ray; Persistence of Vision TM Raytracer, Pty. Ltd.: Williamstown, Australia, 2004.
22. A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 441–451.
23. G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **35** (2002) 565–573.
24. R. Taylor i O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5063–5070.
25. T. Steiner, *Chem. Commun.* (1997) 727–734.
26. Allen, F. H. (2002). *Acta Cryst.*, B58, 380.
27. Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J., and Taylor, R. (2002). *Acta Crystallogr.*, B58, 389.
28. N. Judaš i B. Kaitner, *Acta Cryst.* E62 (2006) m163–m165.
29. <https://hr.wikipedia.org/wiki/Vreli%C5%A1te> (pristupljeno 2. rujna 2016.)
30. <http://www.amasci.net/knowledge/melting-and-boiling-point.php?lang=hrv> (pristupljeno 2. rujna 2016.)
31. <http://struna.ihjj.hr/naziv/vreliste/8074/> (pristupljeno 2. rujna 2016.)

32. <http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=povi%C5%A1enje+vreli%C5%A1ta>
(pristupljeno 2. rujna 2016.)
33. *Nastavni plan i program za osnovnu školu*, Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa; Zagreb, 2006.
34. <http://www.ncvvo.hr/drzavnamatura/web/public/home>
35. M.Sikirica, *Kemija 7 udžbenik*, Školska knjiga, Zagreb, 2001.

9. PRILOG

Tablica 6. Položajni parametri i ekvivalentni izotropni koeficijenti U_{eq} ($\times 10^4 \text{ \AA}^2$) nevodikovih atoma za $[\text{Cu}(\text{acac})_2]_2(\text{hmta})$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu1	0,0438(1)	0,8916(1)	0,1371(1)	391(3)
O11	-0,0216(2)	1,0558(4)	0,0944(2)	431(21)
O12	0,0012(2)	0,7497(4)	0,0417(2)	427(20)
O21	0,1145(2)	0,7552(4)	0,1705(2)	460(19)
O22	0,0888(2)	1,0526(4)	0,2258(2)	470(20)
N21	0,0173(2)	0,7135(5)	0,2066(2)	329(21)
C11	-0,1099(2)	1,2085(6)	0,0024(3)	546(33)
C12	-0,0692(2)	1,0542(6)	0,0242(3)	391(31)
C13	-0,0855(2)	0,9250(6)	-0,0330(3)	416(30)
C14	-0,0506(3)	0,7814(6)	-0,0220(3)	399(34)
C15	-0,0738(2)	0,6528(6)	-0,0893(3)	581(33)
C21	0,2143(3)	0,6625(8)	0,2442(4)	858(46)
C22	0,1665(3)	0,7877(7)	0,2312(4)	492(34)
C23	0,1837(2)	0,9246(6)	0,2853(3)	547(31)
C24	0,1446(3)	1,0478(7)	0,2802(3)	490(35)
C25	0,1699(3)	1,1934(7)	0,3414(3)	352(34)
C31	-0,0340(2)	0,5997(6)	0,1504(3)	389(27)
C32	0,0674(2)	0,6005(6)	0,2665(3)	379(25)
C33	0,0000(1)	0,8202(8)	0,2500(0)	295(28)
C34	-0,0520(2)	0,4881(5)	0,1908(2)	390(23)
C35	0,0000(1)	0,3811(9)	0,2500(1)	326(38)
C41	0,2549(4)	0,603(10)	0,4683(4)	531(44)
C42	0,2082(3)	0,622(10)	0,4729(4)	490(39)
C43	0,2037(3)	0,766(13)	0,5042(4)	975(53)

Tablica 7. Računate koordinate vodikovih atoma za $[\text{Cu}(\text{acac})_2]_2(\text{hmta})$.

$[d(\text{C}_{ar}-\text{H}) = 0,93 \text{ \AA}]$, $[d(\text{C}_{metilen}-\text{H}) = 0,95 \text{ \AA}]$ i $[d(\text{C}_{metil}-\text{H}) = 0,96 \text{ \AA}]$

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
H11A	-0,10844	1,24348	0,04843	H31A	-0,06755	0,67195	0,11126
H11B	-0,14997	1,17682	-0,04028	H31B	-0,02351	0,52690	0,12171
H11C	-0,09706	1,30340	-0,01464	H32A	0,07963	0,52859	0,23956
H13	-0,12254	0,93570	-0,08217	H32B	0,10105	0,67310	0,30493
H15A	-0,07255	0,70391	-0,13098	H33A	0,03320	0,89449	0,28805
H15B	-0,11428	0,62272	-0,11045	H33B	-0,03318	0,89484	0,21192
H15C	-0,04955	0,54967	-0,06944	H35A	0,01086	0,30675	0,22221
H21A	0,20574	0,54689	0,25280	H35B	-0,01081	0,30652	0,27786
H21B	0,25257	0,69848	0,29035	H41	0,25884	0,50207	0,44664
H21C	0,21473	0,66337	0,19781	H42	0,17966	0,53513	0,45426
H23	0,22391	0,93406	0,32753	H43	0,17175	0,77942	0,50762
H25A	0,17539	1,29543	0,31926				
H25B	0,20756	1,15766	0,38878				
H25C	0,14269	1,21930	0,35485				

Tablica 8. Međuatomske udaljenosti (Å) za [Cu(acac)₂]₂(hmta).

Cu1–O11	1,9397(35)	C11–C12	1,5084(74)
Cu1–O12	1,9297(31)	C12–C13	1,3965(74)
Cu1–O21	1,9496(39)	C13–C14	1,3917(79)
Cu1–O22	1,9365(31)	C14–C15	1,5049(75)
Cu1–N21	2,3755(50)	C21–C22	1,5237(10)
O11–C12	1,2621(49)	C22–C23	1,3974(82)
O12–C14	1,2763(51)	C23–C24	1,3910(95)
O21–C22	1,2599(55)	C24–C25	1,5143(78)
O22–C24	1,2704(61)	C31–C34	1,4643(80)
N21–C31	1,4811(52)	C34–C35	1,4726(49)
N21–C32	1,4786(50)	C41–C42	1,3543(16)
N21–C33	1,4809(59)	C42–C43	1,3213(14)

Tablica 9. Anizotropni temperaturni faktori ($\times 10^4 \text{ \AA}^2$) nevodikovih atoma za [Cu(acac)₂]₂(hmta).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	380(4)	392(4)	368(4)	–27(3)	199(3)	10(3)
O11	439(22)	409(19)	425(21)	–27(16)	240(20)	55(16)
O12	482(23)	414(19)	341(20)	–24(16)	215(20)	23(17)
O21	416(23)	443(20)	507(23)	–68(17)	261(21)	7(18)
O22	357(21)	493(21)	405(21)	–88(16)	134(19)	–5(17)
N21	282(22)	375(22)	274(21)	–33(18)	131(19)	–19(18)
C11	466(35)	537(33)	537(35)	–3(28)	237(31)	111(29)
C12	375(32)	410(30)	375(31)	13(24)	211(29)	–51(24)
C13	382(30)	401(31)	338(28)	10(24)	139(26)	–30(24)
C14	555(36)	373(29)	359(30)	12(25)	318(31)	–113(27)
C15	617(40)	553(34)	422(32)	–78(27)	217(33)	–94(30)
C21	446(39)	981(49)	927(51)	–148(40)	275(41)	202(36)
C22	441(35)	536(34)	584(38)	81(30)	348(34)	27(29)
C23	327(31)	546(36)	557(36)	–88(29)	138(30)	–49(27)
C24	552(39)	484(33)	421(34)	–12(27)	278(33)	–80(29)
C25	638(45)	659(40)	546(39)	–205(33)	101(37)	–35(35)
C31	374(29)	426(28)	317(27)	–76(24)	173(26)	–81(25)
C32	314(27)	431(28)	368(28)	33(24)	187(26)	63(25)
C33	310(38)	307(34)	302(37)	0(0)	162(35)	0(0)
C34	368(25)	435(23)	337(23)	–34(20)	190(22)	–32(21)
C35	650(54)	326(38)	594(50)	0(0)	466(49)	0(0)
C41	668(51)	876(54)	812(53)	–286(42)	162(47)	91(49)
C42	584(51)	966(58)	777(52)	–91(46)	137(44)	–40(45)
C43	546(50)	1368(71)	886(56)	–225(52)	346(46)	127(52)

ž

Tablica 10. Valentni kutovi (°) za [Cu(acac)₂]₂(hmta).

O11–Cu1–O12	93,05(14)	C32–N21–C33	107,26(32)
O11–Cu1–O21	169,13(16)	O11–C12–C11	115,32(46)
O11–Cu1–O22	85,79(14)	O11–C12–C13	125,39(45)
O11–Cu1–N21	96,43(14)	C11–C12–C13	119,28(44)
O12–Cu1–O21	86,93(15)	C12–C13–C14	124,91(45)
O12–Cu1–O22	173,03(13)	O12–C14–C13	124,86(50)
O12–Cu1–N21	93,74(14)	O12–C14–C15	115,98(43)
O21–Cu1–O22	92,91(15)	C13–C14–C15	119,15(44)
O21–Cu1–N21	94,41(16)	O21–C22–C21	114,79(59)
O22–Cu1–N21	93,22(14)	O21–C22–C23	126,75(52)
Cu1–O11–C12	125,58(35)	C21–C22–C23	118,45(52)
Cu1–O12–C14	125,96(31)	C22–C23–C24	124,19(52)
Cu1–O21–C22	124,76(42)	O22–C24–C23	125,08(61)
Cu1–O22–C24	126,30(34)	O22–C24–C25	116,37(48)
Cu1–N21–C31	111,16(29)	C23–C24–C25	118,50(49)
Cu1–N21–C32	111,65(26)	N21–C31–C34	112,93(40)
Cu1–N21–C33	111,35(23)	C31–C34–C35	107,70(29)
C31–N21–C32	107,88(36)	C41–C42–C43	119,34(90)
C31–N21–C33	107,32(29)		

Tablica 11. Torzijski kutovi (°) za [Cu(acac)₂]₂(hmta).

O12–Cu1–O11–C12	–5,45(45)	O21–Cu1–N21–C33	135,71(27)
O21–Cu1–O11–C12	84,15(98)	O22–Cu1–N21–C31	162,16(32)
O22–Cu1–O11–C12	167,66(45)	O22–Cu1–N21–C32	–77,32(32)
N21–Cu1–O11–C12	–99,57(44)	O22–Cu1–N21–C33	42,54(28)
O11–Cu1–O12–C14	2,70(45)	Cu1–O11–C12–C11	–172,84(36)
O21–Cu1–O12–C14	–166,42(45)	Cu1–O11–C12–C13	6,11(81)
O22–Cu1–O12–C14	–77,55(1,43)	Cu1–O12–C14–C13	–0,42(83)
N21–Cu1–O12–C14	99,35(45)	Cu1–O12–C14–C15	178,55(36)
O11–Cu1–O21–C22	82,94(1,00)	Cu1–O21–C22–C21	–179,65(40)
O12–Cu1–O21–C22	173,12(48)	Cu1–O21–C22–C23	–0,37(92)
O22–Cu1–O21–C22	0,10(49)	Cu1–O22–C24–C23	0,36(89)
N21–Cu1–O21–C22	–93,36(48)	Cu1–O22–C24–C25	177,52(39)
O11–Cu1–O22–C24	–169,29(48)	Cu1–N21–C31–C34	–179,76(31)
O12–Cu1–O22–C24	–88,61(1,41)	C32–N21–C31–C34	57,52(52)
O21–Cu1–O22–C24	–0,10(48)	C33–N21–C31–C34	–57,77(49)
N21–Cu1–O22–C24	94,49(48)	O11–C12–C13–C14	–2,50(96)
O11–Cu1–N21–C31	76,03(33)	C11–C12–C13–C14	176,41(55)
O11–Cu1–N21–C32	–163,45(32)	C12–C13–C14–O12	–0,63(97)
O11–Cu1–N21–C33	–43,58(28)	C12–C13–C14–C15	–179,58(55)
O12–Cu1–N21–C31	–17,47(33)	O21–C22–C23–C24	0,64(1,09)
O12–Cu1–N21–C32	103,06(32)	C21–C22–C23–C24	179,89(61)
O12–Cu1–N21–C33	–137,08(27)	C22–C23–C24–O22	–0,63(1,05)
O21–Cu1–N21–C31	–104,67(32)	C22–C23–C24–C25	–177,72(61)
O21–Cu1–N21–C32	15,85(33)	N21–C31–C34–C35	–58,37(50)

Tablica 12. Položajni parametri i ekvivalentni izotropni koeficijenti U_{eq} ($\times 10^4 \text{ \AA}^2$) nevodikovih atoma za $\{\text{Cu}[(\alpha\text{Bzl})\text{acac}]_2\}_2(\text{dabco})$.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu1	-0,13241(4)	0,23588(2)	0,44055(2)	333(1)
O11	-0,25478(19)	0,08935(13)	0,49263(8)	344(5)
O12	0,00755(19)	0,22028(14)	0,51887(8)	375(5)
O21	0,02744(21)	0,35689(15)	0,38308(9)	449(6)
O22	-0,22985(21)	0,22586(15)	0,35381(8)	430(6)
N31	-0,37013(24)	0,40706(16)	0,47827(10)	293(6)
C11	-0,37458(32)	-0,07293(21)	0,58370(13)	459(10)
C12	-0,25263(28)	0,03297(19)	0,55914(12)	307(8)
C13	-0,14670(29)	0,06156(19)	0,60646(11)	305(8)
C14	-0,01403(29)	0,14796(20)	0,58167(12)	330(9)
C15	0,12217(36)	0,15551(25)	0,62934(14)	530(10)
C16	-0,16571(33)	-0,00490(21)	0,68602(12)	409(9)
C17	-0,27533(34)	0,08577(22)	0,73831(12)	448(10)
C18	-0,44377(39)	0,15872(29)	0,72582(15)	708(13)
C19	-0,54211(51)	0,24209(38)	0,77338(20)	1032(17)
C110	-0,47551(62)	0,25289(37)	0,83361(20)	1044(18)
C111	-0,31030(59)	0,18308(35)	0,84784(16)	922(17)
C112	-0,20992(43)	0,09937(27)	0,79965(15)	668(12)
C21	0,17099(43)	0,50479(27)	0,29116(15)	751(14)
C22	0,03071(34)	0,41112(22)	0,31642(15)	464(10)
C23	-0,08007(36)	0,38846(24)	0,26871(13)	464(9)
C24	-0,19914(33)	0,29319(25)	0,29003(13)	458(10)
C25	-0,30262(44)	0,25921(34)	0,23614(15)	804(14)
C26	-0,05941(39)	0,46522(26)	0,19021(14)	665(12)
C27	0,10125(36)	0,40879(25)	0,13823(13)	523(10)
C28	0,20553(40)	0,28439(28)	0,15399(15)	731(13)
C29	0,35055(45)	0,23653(34)	0,10489(18)	865(16)
C210	0,39287(49)	0,31114(43)	0,03984(19)	937(18)
C211	0,29054(56)	0,43419(44)	0,02146(17)	1027(19)
C212	0,14545(46)	0,48371(32)	0,07051(16)	826(14)
C41	1,1180(15)	0,0854(12)	-0,02528(59)	1552(45)
C42	0,9867(20)	0,11224(59)	0,02751(57)	1489(42)
C43	0,8686(10)	0,0265(14)	0,05344(29)	1406(36)
C31A	-0,3225(13)	0,53693(45)	0,45864(69)	2522(52)
C32A	-0,5435(15)	0,3693(20)	0,4707(15)	500(20)
C33A	-0,32915(92)	0,45265(77)	0,54173(39)	1709(37)
C31B	-0,4807(12)	0,35721(44)	0,53916(57)	2424(48)
C32B	-0,2271(84)	0,5340(91)	0,4139(39)	220(12)
C33B	-0,4461(22)	0,4839(14)	0,42062(46)	3285(81)

Tablica 13. Računate koordinate vodikovih atoma za $\{\text{Cu}[(\alpha\text{BzI})\text{acac}]_2\}_2(\text{dabco})$.
 $[d(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}) = 0,93 \text{ \AA}]$, $[d(\text{C}_{\text{metilen}}-\text{H}) = 0,95 \text{ \AA}]$, $[d(\text{C}_{\text{metil}}-\text{H}) = 0,96 \text{ \AA}]$

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
H11A	-0,44420	-0,07351	0,54576	H21C	0,24800	0,49505	0,32798
H11B	-0,45657	-0,05308	0,62671	H25A	-0,35082	0,17708	0,25622
H11C	-0,30100	-0,15994	0,59433	H25B	-0,22130	0,24757	0,19176
H15A	0,20822	0,21239	0,60278	H25C	-0,40159	0,33136	0,22613
H15B	0,18619	0,06648	0,64412	H26A	-0,17097	0,46756	0,17044
H15C	0,05939	0,19249	0,67166	H26B	-0,04865	0,55781	0,19170
H16A	-0,22382	-0,08411	0,69121	H28	0,17787	0,23086	0,19891
H16B	-0,04422	-0,03532	0,69967	H29	0,41920	0,15187	0,11715
H18	-0,49185	0,15173	0,68482	H210	0,49189	0,27912	0,00724
H19	-0,65522	0,29130	0,76391	H211	0,31814	0,48525	-0,02423
H110	-0,54372	0,30870	0,86551	H212	0,07719	0,56828	0,05764
H111	-0,26433	0,19083	0,88920	H41	1,20208	0,14433	-0,04321
H112	-0,09612	0,05163	0,80921	H42	0,97582	0,19095	0,04691
H21A	0,10964	0,59648	0,28256	H43	0,77598	0,04483	0,09155
H21B	0,24455	0,48241	0,24688				

Tablica 14. Međuatomske udaljenosti (Å) za $\{\text{Cu}[(\alpha\text{BzI})\text{acac}]_2\}_2(\text{dabco})$.

Cu1-O11	1,9193(14)	C17-C18	1,3765(36)
Cu1-O12	1,9270(17)	C17-C112	1,3753(42)
Cu1-O21	1,9312(16)	C18-C19	1,3796(47)
Cu1-O22	1,9356(17)	C19-C110	1,3515(61)
Cu1-N31	2,3692(16)	C110-C111	1,3534(59)
O11-C12	1,2796(25)	C111-C112	1,3946(44)
O12-C14	1,2731(24)	C21-C22	1,5092(40)
O21-C22	1,2730(31)	C22-C23	1,4050(42)
O22-C24	1,2737(26)	C23-C24	1,3989(38)
N31-C31A	1,4023(60)	C23-C26	1,5354(33)
N31-C32A	1,4624(17)	C24-C25	1,5086(46)
N31-C33A	1,4654(86)	C26-C27	1,5144(35)
N31-C31B	1,3675(90)	C27-C28	1,3709(35)
N31-C32B	1,9359(77)	C27-C212	1,3796(36)
N31-C33B	1,3602(11)	C28-C29	1,3805(41)
C11-C12	1,5008(32)	C29-C210	1,3366(46)
C12-C13	1,3981(35)	C210-C211	1,3617(55)
C13-C14	1,4131(31)	C211-C212	1,3860(46)
C13-C16	1,5201(28)	C41-C42	1,3040(15)
C14-C15	1,4977(39)	C42-C43	1,3291(17)
C16-C17	1,5138(31)		

Tablica 15. Anizotropni temperaturni faktori ($\times 10^4 \text{ \AA}^2$) nevodikovih atoma za $\{\text{Cu}[(\alpha\text{Bzl})\text{acac}]_2\}_2(\text{dabco})$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	327(2)	331(2)	313(2)	-47(1)	7(1)	-36(1)
O11	373(9)	335(8)	330(9)	-40(7)	-82(7)	-58(7)
O12	349(9)	386(8)	377(9)	-21(7)	-37(7)	-90(7)
O21	440(10)	494(9)	377(10)	-12(8)	20(7)	-121(8)
O22	446(10)	502(9)	316(9)	-70(8)	-4(7)	-55(8)
N31	266(10)	243(9)	364(11)	-79(8)	-8(8)	-29(8)
C11	448(15)	421(13)	502(16)	23(11)	-82(12)	-147(11)
C12	257(12)	247(11)	379(13)	-53(10)	-27(10)	37(9)
C13	309(12)	275(11)	288(12)	-33(9)	-7(9)	18(10)
C14	291(13)	311(12)	369(13)	-112(10)	-34(10)	44(10)
C15	503(17)	603(16)	551(17)	-76(13)	-163(13)	-193(13)
C16	430(14)	406(13)	376(14)	-19(10)	-79(10)	-53(11)
C17	509(16)	454(14)	314(14)	28(11)	-8(11)	-48(12)
C18	598(20)	953(21)	480(17)	-198(16)	-18(14)	139(17)
C19	903(27)	1283(30)	675(24)	-293(22)	99(20)	351(23)
C110	1308(36)	1067(28)	560(23)	-271(21)	183(23)	149(26)
C111	1332(34)	991(25)	430(19)	-223(18)	-104(20)	-65(25)
C112	795(22)	712(18)	471(17)	-87(14)	-140(15)	-18(16)
C21	915(24)	678(18)	600(20)	14(14)	138(17)	-326(17)
C22	423(16)	364(13)	491(17)	-39(12)	131(12)	13(11)
C23	482(16)	453(14)	338(14)	2(11)	29(12)	75(12)
C24	392(15)	537(15)	377(15)	-121(12)	-9(11)	97(12)
C25	857(24)	1167(25)	433(18)	-107(17)	-185(16)	-213(20)
C26	719(20)	609(16)	485(17)	97(13)	-4(14)	86(15)
C27	577(17)	624(16)	322(14)	8(12)	-1(12)	-127(14)
C28	789(22)	726(19)	492(18)	1(14)	148(15)	20(17)
C29	830(24)	944(23)	685(23)	-225(19)	178(18)	25(19)
C210	808(26)	1371(32)	593(23)	-264(22)	175(19)	-231(24)
C211	1091(31)	1421(34)	432(20)	99(21)	162(20)	-371(27)
C212	899(25)	891(21)	533(19)	144(16)	17(17)	-135(18)
C41	1819(73)	1796(79)	1296(56)	37(44)	-497(50)	-974(52)
C42	2333(83)	974(37)	1338(65)	-295(39)	-776(56)	-124(55)
C43	1154(45)	1942(61)	1054(41)	-395(59)	-240(36)	151(46)
C31A	2396(85)	544(26)	3692(125)	-445(49)	2210(90)	-269(39)
C32A	1014(60)	4656(23)	10199(46)	-4000(26)	-1337(14)	708(93)
C33A	1550(53)	1870(61)	1729(56)	-1134(53)	-519(47)	802(50)
C31B	2121(81)	538(26)	3540(103)	-173(41)	2139(81)	-63(36)
C32B	8796(806)	20000(2399)	15993(1344)	-4000(1213)	374(876)	9984(126)
C33B	4317(181)	3149(131)	1632(60)	-1375(74)	-1381(88)	3206(138)

Tablica 16. Valentni kutovi (°) za $\{\text{Cu}[(\alpha\text{Bzl})\text{acac}]_2\}_2(\text{dabco})$.

O11–Cu1–O12	90,78(6)	O12–C14–C15	114,15(19)
O11–Cu1–O21	169,25(7)	C13–C14–C15	120,28(20)
O11–Cu1–O22	89,63(6)	C13–C16–C17	114,42(18)
O11–Cu1–N31	94,69(6)	C16–C17–C18	121,14(22)
O12–Cu1–O21	87,53(7)	C16–C17–C112	121,37(21)
O12–Cu1–O22	168,02(7)	C18–C17–C112	117,49(25)
O12–Cu1–N31	97,04(6)	C17–C18–C19	120,80(29)
O21–Cu1–O22	89,85(7)	C18–C19–C110	120,58(33)
O21–Cu1–N31	96,05(7)	C19–C110–C111	120,49(38)
O22–Cu1–N31	94,86(6)	C110–C111–C112	119,11(35)
Cu1–O11–C12	127,89(13)	C17–C112–C111	121,53(25)
Cu1–O12–C14	127,52(14)	O21–C22–C21	113,09(22)
Cu1–O21–C22	128,41(16)	O21–C22–C23	125,56(24)
Cu1–O22–C24	128,48(15)	C21–C22–C23	121,35(24)
Cu1–N31–C31A	113,16(23)	C22–C23–C24	121,57(24)
Cu1–N31–C32A	107,32(60)	C22–C23–C26	118,24(22)
Cu1–N31–C33A	110,11(31)	C24–C23–C26	120,09(22)
Cu1–N31–C31B	111,03(30)	O22–C24–C23	125,47(22)
Cu1–N31–C32B	85,88(2,31)	O22–C24–C25	113,42(21)
Cu1–N31–C33B	111,40(64)	C23–C24–C25	121,09(24)
C31A–N31–C32A	126,05(70)	C23–C26–C27	116,25(21)
C31A–N31–C33A	69,56(42)	C26–C27–C28	123,55(24)
C32A–N31–C33A	126,37(72)	C26–C27–C212	119,31(23)
C31B–N31–C32B	157,79(2,16)	C28–C27–C212	117,13(25)
C31B–N31–C33B	119,77(52)	C27–C28–C29	121,69(28)
C32B–N31–C33B	62,75(2,29)	C28–C29–C210	120,40(31)
O11–C12–C11	113,76(18)	C29–C210–C211	119,79(35)
O11–C12–C13	125,29(20)	C210–C211–C212	120,32(38)
C11–C12–C13	120,94(19)	C27–C212–C211	120,66(28)
C12–C13–C14	121,53(20)	C41–C42–C43	119,62(1,07)
C12–C13–C16	120,52(19)	N31–C31A–C33A	57,04(50)
C14–C13–C16	117,90(18)	N31–C33A–C31A	53,41(48)
O12–C14–C13	125,52(19)	N31–C32B–C33B	42,64(1,78)
		N31–C33B–C32B	74,61(2,34)

Tablica 17. Torzijski kutovi (°) za $\{\text{Cu}[(\alpha\text{Bzl})\text{acac}]_2\}_2(\text{dabco})$.

O12–Cu1–O11–C12	11,03(17)	Cu1–N31–C31A–C33A	–103,86(38)
O21–Cu1–O11–C12	91,84(39)	C32A–N31–C31A–C33A	120,76(1,12)
O22–Cu1–O11–C12	179,05(17)	Cu1–N31–C33A–C31A	108,09(46)
N31–Cu1–O11–C12	–86,10(17)	C32A–N31–C33A–C31A	–120,36(1,15)
O11–Cu1–O12–C14	–8,89(18)	Cu1–N31–C32B–C33B	116,65(1,43)
O21–Cu1–O12–C14	–178,28(18)	C31A–N31–C32B–C33B	–87,90(4,23)
O22–Cu1–O12–C14	–100,75(34)	C31B–N31–C32B–C33B	–102,49(5,64)
N31–Cu1–O12–C14	85,93(18)	Cu1–N31–C33B–C32B	–73,23(2,63)
O11–Cu1–O21–C22	94,44(40)	C31B–N31–C33B–C32B	154,84(2,63)
O12–Cu1–O21–C22	175,55(20)	O11–C12–C13–C14	–7,04(34)
O22–Cu1–O21–C22	7,24(20)	O11–C12–C13–C16	175,63(20)
N31–Cu1–O21–C22	–87,63(20)	C11–C12–C13–C14	171,70(20)
O11–Cu1–O22–C24	–176,10(20)	C11–C12–C13–C16	–5,63(31)
O12–Cu1–O22–C24	–84,11(37)	C12–C13–C14–O12	9,29(34)
O21–Cu1–O22–C24	–6,83(20)	C12–C13–C14–C15	–167,89(21)
N31–Cu1–O22–C24	89,23(20)	C16–C13–C14–O12	–173,31(20)
O11–Cu1–N31–C31A	171,82(45)	C16–C13–C14–C15	9,52(31)
O11–Cu1–N31–C32A	–44,68(88)	C12–C13–C16–C17	–102,91(24)
O11–Cu1–N31–C33A	96,17(32)	C14–C13–C16–C17	79,66(25)
O11–Cu1–N31–C31B	19,74(40)	C13–C16–C17–C18	49,07(31)
O11–Cu1–N31–C32B	–175,07(2,31)	C13–C16–C17–C112	–130,34(25)
O11–Cu1–N31–C33B	–116,49(63)	C16–C17–C18–C19	–179,40(27)
O12–Cu1–N31–C31A	80,45(45)	C112–C17–C18–C19	3(1)
O12–Cu1–N31–C32A	–136,05(88)	C16–C17–C112–C111	179,83(27)
O12–Cu1–N31–C33A	4,81(33)	C18–C17–C112–C111	40(2)
O12–Cu1–N31–C31B	–71,63(40)	C17–C18–C19–C110	–0,56(53)
O12–Cu1–N31–C32B	93,56(2,31)	C18–C19–C110–C111	(68(60)
O12–Cu1–N31–C33B	152,15(63)	C19–C110–C111–C112	–0,25(58)
O21–Cu1–N31–C31A	–7,79(45)	C110–C111–C112–C17	–0,29(51)
O21–Cu1–N31–C32A	135,70(88)	O21–C22–C23–C24	–4,75(41)
O21–Cu1–N31–C33A	–83,44(32)	O21–C22–C23–C26	178,86(23)
O21–Cu1–N31–C31B	–159,88(40)	C21–C22–C23–C24	174,47(24)
O21–Cu1–N31–C32B	5,32(2,31)	C21–C22–C23–C26	–1,92(37)
O21–Cu1–N31–C33B	63,90(63)	C22–C23–C24–O22	5,20(41)
O22–Cu1–N31–C31A	–98,16(45)	C22–C23–C24–C25	–173,53(25)
O22–Cu1–N31–C32A	45,34(88)	C26–C23–C24–O22	–178,47(23)
O22–Cu1–N31–C33A	–173,80(32)	C26–C23–C24–C25	2,79(38)
O22–Cu1–N31–C31B	109,76(40)	C22–C23–C26–C27	79,84(31)
O22–Cu1–N31–C32B	–85,05(2,31)	C24–C23–C26–C27	–96,60(29)
O22–Cu1–N31–C33B	–26,46(63)	C23–C26–C27–C28	11,53(38)
Cu1–O11–C12–C11	176,02(14)	C23–C26–C27–C212	–169,76(25)
Cu1–O11–C12–C13	–5,17(31)	C26–C27–C28–C29	179,76(28)
Cu1–O12–C14–C13	87(1)	C212–C27–C28–C29	1,02(43)
Cu1–O12–C14–C15	178,20(15)	C26–C27–C212–C211	–179,33(30)
Cu1–O21–C22–C21	177,71(16)	C28–C27–C212–C211	–0,55(45)
Cu1–O21–C22–C23	–3,01(37)	C27–C28–C29–C210	–0,25(50)
Cu1–O22–C24–C23	2,12(36)	C28–C29–C210–C211	–1,03(56)
Cu1–O22–C24–C25	–179,06(17)	C29–C210–C211–C212	1,50(59)
		C210–C211–C212–C27	–0,70(55)

POKUS 1 KAD SE ZAGRIJEM BUČKAM...

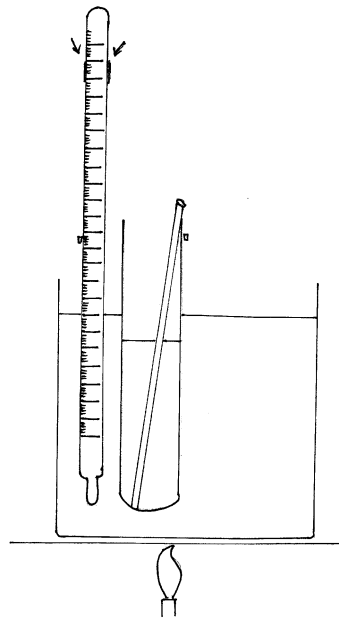
Pribor: stativ, klema, mufa, stalak sa staklokeramičkom pločicom, plamenik, gumica, čaša od 100 mL, semimikro epruveta, kapilara zatvorena na jednom kraju, čep s prorezom, termometar

Kemikalije: parafinsko ulje, uzorak **tekućine X**

KORAK 1 U semimikro epruveti nalazi se uzorak **tekućine X**. Zabilježi opažanja.

Uzorak tekućine je bezbojan i ima specifičan miris.

KORAK 2 Sastavi aparaturu prema **Slici 1**. Pritom pripazi da u semimikro epruvetu u kojoj se nalazi uzorak tekućine **X** staviš kapilaru tako da je njezin zatvoreni kraj na gornjoj strani (da je taj kraj izvan tekućine).



KORAK 3 Sadržaj čaše zagrijavaj umjerenim plamenom preko staklokeramičke pločice. Povremeno laganim kružnim pokretima ruke promiješaj ulje u čaši.

KORAK 4 Tijekom zagrijavanja promatraj sadržaj kapilare i čaše te **zabilježi opažanja**. U trenutku kad iz kapilare počne izlaziti brzi i stalan mlaz mjehurića, očitaj temperaturu i zabilježi je u **Tablicu 1**.

Kako temperatura raste, počinje konvekcija (ulje u čaši se počinje gibati zbog različite zagrijanosti). U početku iz kapilare mjehurići izlaze sporo, a kako temperatura postaje viša mjehurići sve brže izlaze iz kapilare. U jednom trenutku mlaz mjehurića se naglo ubrza.

Tablica 1. Rezultati određivanja vrelišta tekućine **X** po skupinama.

SKUPINA	$t_v^1 / ^\circ\text{C}$	$t_v^2 / ^\circ\text{C}$
1	83	80
2	81	79
3	84	81
4	86	81
5	81	80

t_v^1 – vrelište uz zagrijavanje

t_v^2 – vrelište uz hlađenje

ZADATAK 1 Izračunaj srednju vrijednost i pripadajuću standardnu devijaciju. Izraz za standardnu devijaciju dan je u PowerPoint-prezentaciji.

$$\bar{t}_v = \text{_____} \text{ } ^\circ\text{C} \text{ (82 } ^\circ\text{C)}$$

$$\sigma = \pm \text{_____} \text{ } ^\circ\text{C} \text{ (\pm 2 } ^\circ\text{C)}$$

PITANJE 1 S obzirom na rezultat mjerenja i niže navedene podatke u tablici, koja je od navedenih tvari tekućina **X**?

Tvar	$t_v / ^\circ\text{C}$
metanol	65
etanol	78
<i>tert</i> -butanol	83
kloroform	61
aceton	56

Tekućina **X** je _____ .
2-metilpropan-2-ol (*tert*-butanol)

PITANJE 2 Kohezijske sile održavaju jedinke tekućine na okupu. Što ih uzrokuje?

Kohezijske sile su po svojem porijeklu elektrostatske prirode, tj. uzrokovane su nejednolikom raspodjelom elektronske gustoće u jedinkama.

Tablica 2. Vrelišta halogenih elemenata i plemenitih plinova pri normalnom tlaku.

Tvar	T_v / K
fluor	97
klor	237
brom	333
jod	424
neon	27
argon	87
kripton	120
ksenon	165

PROBLEM 1 PLEMENITI REBUS

PITANJE 3 Plemeniti plinovi su atomski plinovi. Usporedi vrelišta plemenitih plinova (tablica 2) i izdvoji dvije karakteristike njihovih građevnih jedinki koje uzrokuju razlike u vrelištima.

Atomi plemenitih plinova razlikuju se po masi i broju elektrona.

PROBLEM 2 HALOGENSKI REBUS

PITANJE 4 Usporedi vrelišta plemenitih plinova i halogenih elemenata (**tablica 2**). Čime objašnjavaš razlike u vrelištima za parove fluor-neon, klor-argon, brom-kripton i jod-ksenon? Usporedi te razlike s promjenom vrelišta u nizu dušik (77 K), kisik (90 K), fluor (97 K) i neon (27 K).

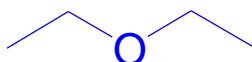
I kod plemenitih plinova i kod halogenih elemenata kroz skupinu raste broj elektrona u jedinkama. Također raste i njihova masa. U skladu s tim rastu i vrelišta. No, u nizu od dušika prema neonu vrelište raste do fluora, a onda naglo pada (a trebalo bi porasti). Uzrok tome je razlika u građi. I dušik i kisik i halogeni elementi izgrađeni su od dvoatomnih molekula pa su im i mase i broj elektrona značajno veći. Zbog dvostruko većeg broja elektrona i masa jedinki vrelišta su značajno veća.

PROBLEM 3 NAZAD NA POKUS!

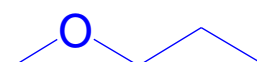
ZADATAK 1 Nacrtaj kenograme (strukturne formule) svih strukturnih izomera čije su molekulske formule jednake kao i molekulska formula tvari **X** i napiši njihove kemijske nazive.



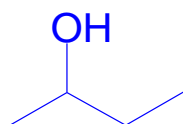
butan-1-ol



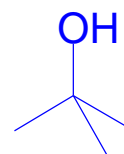
dietil-eter



metil-propil-eter



butan-2-ol



2-metilpropan-2-ol
(*tert*-butanol)

PITANJE 5 Svi nacrtani izomeri imaju različita vrelišta (podatci su dani u PowerPoint-prezentaciji). Što je uzrok tome?

Svi izomeri razlikuju se po prostornoj građi i po karakterističnim funkcijskim skupinama. Tri izomera su alkoholi, a dva su eteri. Vrelišta alkohola su viša, jer se molekule mogu povezivati vodikovim vezama vrste O–H···O.

PROBLEM 4 POSLJEDNJI REBUS

PITANJE 1 Vrelište kloroforma je 61 °C, 2-propanola je 82 °C, a acetona je 56 °C. Objasni zašto se njihova vrelišta razlikuju.

Vrelište propan-2-ola više je od vrelišta acetona, jer se molekule alkohola povezuju vodikovim vezama. Molekule acetona se ne mogu povezivati vodikovim vezama već se povezuju samo slabijim van der Waalsovimi interakcijama. Kloroform ima više vrelište od acetona jer molekule imaju veći broj elektrona i veću molekulsku masu. No, vrelište mu je niže od vrelišta propan-2-ola jer nema povezivanja vodikovim vezama.

10. ŽIVOTOPIS

10.1. Životopis

Zrinka Šipušić rođena je 3. lipnja 1975. godine u Zagrebu. Pohađala je Osnovnu školu Mladost u Novom Zagrebu i zagrebačku Prvu Gimnaziju. Maturirala je 1994. godine i iste godine upisala studij kemije na Kemijskom Odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Kemija je oduvijek bila njezina ljubav i zato ju je već nakon završene srednje škole počela predavati i poučavati (što individualno, što grupno), jer *ništa se ne može mjeriti s osjećajem koji ima pred pločom*. Njezina najveća nagrada je uspjeh učenika s kojima radi i osmijeh njihovih roditelja.

Ljubiteljica je sporta. Nakon 10 godina treniranja atletike bila je i izabrana za sportašicu godine grada Zagreba 1990. godine. U sportu je naučila da je puno toga u radu i disciplini. Danas se bavi plesom, ali i dalje traga za kemijom u svakom trenutku.