

Supramolekulske mreže koje sadrže Cu(II), Mn(II) i Ni(II) Nastava kemije i kemija mangana

Brckan, Maria

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:624525>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-03**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Kemijski odsjek

Maria Brckan

**Supramolekulske mreže koje sadrže Cu(II),
Mn(II) i Ni(II)**

Nastava kemije i kemija mangana

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre edukacije biologije i kemije

Zagreb, 2019. godina.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom i neposrednim vodstvom izv. prof. dr. sc. Nenada Judaša.

Zahvale

Prvenstveno želim zahvaliti svom mentoru izv. prof. dr. sc. Nenadu Judašu.

Profesore, hvala Vam na ukazanom povjerenju, na nevjerojatnom strpljenju, na mnogobrojnim savjetima i danoj podršci. Uistinu sam Vam zahvalna na uloženom trudu, vremenu i posvećenosti. Zahvalna sam Vam na svemu što ste me naučili i uvijek ćete mi biti uzor.

Zahvaljujem dragom kolegi Aleksandru Meštriću na svim stručnim savjetima, idejama i na pomoći pri izradi diplomskog rada.

Hvala mojoj obitelji, posebno mojim roditeljima, koja je uvijek bila uz mene. Hvala Vam na razumijevanju, na potpori i na strpljenju. Zahvalna sam vam što ste mi sve ovo omogućili.

Također, zahvaljujem svim svojim prijateljima, kolegicama i kolegama, koji su bili uz mene u lijepim i teškim trenucima. Hvala vam na svim uspomenama.

.....

Sadržaj

SAŽETAK	9
ABSTRACT	XI
1. ISTRAŽIVAČKI DIO	1
1.1. UVOD	3
1.2. LITERATURNI PREGLED	4
1.2.1. Supramolekulska kemija	4
1.2.1.1. Radni podnaslov (ako je potreban)	Error! Bookmark not defined.
1.2.2. Međumolekulske interakcije	8
1.2.3. Dinuklearni karboksilati bakra(II), nikla(II) i mangana(II)	11
1.3. EKSPERIMENTALNI DIO	15
1.3.1. Opis polaznog materijala	15
1.3.1.1. Osnovni materijal	15
1.3.2. Opis sintetskih postupaka	15
1.3.2.1. Postupak pripreve tetra- μ -2-klor-5-nitrobenzoato- κ^8 O:O'-bis(akva)bakra(II)] (A)	15
1.3.2.2. Postupak pripreve kokristala tetra- μ -2-klor-5-nitrobenzoato- κ^8 O:O'-bis(akva)bakra(II)] i tetra- μ -2-klor-5-nitrobenzoato- κ^8 O:O'-bis(metanol)bakra(II)] (B).....	15
1.3.2.3. Pokušaj pripreve binuklearnog 2-klor-5-nitrobenzoata mangana(II) (C)	15
1.3.2.4. Pokušaj pripreve binuklearnog 2-klor-5-nitrobenzoata nikla(II) (D).....	16
1.3.3. Difrakcijski pokusi s monokristalnim uzorcima.....	16
1.3.4. Analiza vodikovih veza i ostalih međumolekulskih kontakata	17
1.4. REZULTATI	18
1.4.1. Rezultati pokusa difrakcije rendgenskog zračenja na monokristalnim uzorcima.....	18
1.5. RASPRAVA.....	21
1.5.1. Opis kristalne i molekulske struktura spoja A	21
1.5.2. Opis kristalne i molekulske struktura spoja B	23
1.6. ZAKLJUČAK ISTRAŽIVAČKOG DIJELA	25
2. METODIČKI DIO	26
2.1. MANGAN	28
2.1.1. Općenito o manganu.....	28
2.1.1.1. Rasprostranjenost u Zemljinoj kori.....	28
2.1.1.2. Ciklus kruženja mangana.....	28
2.1.1.3. Biološka uloga mangana.....	30
2.1.1.4. Dobivanje mangana i upotreba	32
2.1.1.5. Ostale legure mangana, njihova svojstva i uporaba	33
2.1.1.6. Spojevi mangana.....	34
2.2. MANGAN I NASTAVA KEMIJE.....	37
2.2.1. Osnovnoškolski nastavni program.....	37

2.2.2. Srednjoškolski nastavni program	39
2.3. KEMIJA MANGANA U UDŽBENICIMA	40
2.3.1. Osnovnoškolski udžbenici.....	40
2.3.2. Srednjoškolski udžbenici.....	41
2.3.3. Ostala literatura	43
2.4. OBJAŠNJENJE NASTAVNOG SATA	44
2.4.1. Korisnost poučavanja o manganu	44
2.4.2. Nastavni sat	44
2.4.2.1. Potrebni materijali i metode za izradu nastavnog sata	44
2.4.2.2. Tijek nastavnog sata	46
2.5. ZAKLJUČAK METODIČKOG DIJELA	49
3. LITERATURNI IZVORI.....	51
4. DODATAK	XIII
5. ŽIVOTOPIS	29

SAŽETAK

Supramolekulske mreže koje sadrže Cu(II), Mn(II) i Ni(II)

Nastava kemije i kemija mangana

Maria Brckan

U istraživačkom dijelu opisane su kristalne i molekulske strukture tetra- μ -2-klor-5-nitrobenzoato- $\kappa^8 O:O'$ -bis(akva)bakra(II)] i njegovog kokristala s tetra- μ -2-klor-5-nitrobenzoato- $\kappa^8 O:O'$ -bis(metanol)bakrom(II)]. Monokristalni uzorci dobiveni su hlapljenjem metanolnih i vodenih otopina. Oba spoja, kristaliziraju u triklinskom sustavu. U oba kristala apikalno vezani ligandi vodikovim vezama povezuju *paddlewheelske* molekule u lančaste polimere koji se usporedno naslaguju u motivu patentnog zatvarača. Međusobna orijentacija *paddlwheelskih* molekula, opisana kutom koji zatvaraju njihove apikalne osi, bliska je kutu od 60°. Ovakav prostorni odnos čest je i kod srodnih bakrovih(II) *paddlewheela* te potencijalno može biti sintonski element za supramolekulske sinteze.

Metodički dio bavi se mogućom uporabom kemije mangana u nastavi kemije. Analizirani su osnovnoškolski i srednjoškolski nastavni programi kemije, fizike i biologije i prepoznate nastavne teme u kojima je moguće integrirati znanja nastavnih predmeta izučavanjem kemijskih svojstava mangana. Osmišljen je 90-minutni nastavni sat utemeljen na strategiji učenja otkrivanjem te jednostavnim i jeftinim pokusima i nastavnim materijalima.

79 (49+30) stranica, 14 slika, 15 tablica, 73 literaturna navoda, jezik izvornika: hrvatski

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

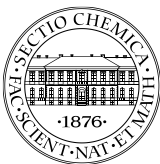
Ključne riječi: supramolekulska kemija, bakrovi(II) karboksilati, kemija mangana, učenje otkrivanjem

Mentor istraživačkog i metodičkog dijela: izv. prof. dr. sc. Nenad Judaš, KO PMF SuZ

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Nenad Judaš, KO PMF SuZ
 2. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić, KO PMF SuZ
 3. doc. dr. sc. Mirela Sertić Perić, BO PMF SuZ
- Zamjena: izv. prof. dr. sc. Petar Kružić, BO PMF SuZ

Datum diplomskog ispita: 30. rujna 2019.



ABSTRACT

Supramolecular networks containing Cu(II), Mn(II) and Ni(II) Chemistry Teaching and Manganese Chemistry

Maria Brckan

Thesis deals with crystal and molecular structures of tetra- μ -2-chlor-5-nitrobenzoato- $\kappa^8 O:O'$ -bis(aqua)copper(II) and its cocrystal with tetra- μ -2-chlor-5-nitrobenzoato- $\kappa^8 O:O'$ -bis(methanol)copper(II). Single crystals were obtained by slow evaporation of methanol and aqueous solutions containing starting compounds. Both compounds are triclinic. Apical ligands connect paddlewheels into polymeric rods by hydrogen bonds. Molecular rods are stacked together with their protruding benzoato moieties organized in a zipper mode. Mutual orientation of paddlewheels defined by the angle between their apical axes is close to 60° . Such spatial orientation is common to analogous copper(II) paddlewheel compounds and might be used as synthone element in supramolecular synthesis.

Methodical part deals with potential use of manganese chemistry in chemistry education. Primary and highschool syllabuses of chemistry, physics and biology were analyzed to identify parts in which integration of knowledge might be achieved through manganese chemistry. A 90-minute lesson based on inquiry learning strategy was proposed that should serve as a template for inclusion of manganese chemistry into the chemistry teaching practice. Experiments and teaching materials are simple, cheap and available.

79 (49+30) pages, 14 figures, 15 tables, 73 references, original is written in Croatian

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

Keywords: supramolecular chemistry, copper(II) carboxylates, manganese chemistry, inquiry learning

Mentor (research and methodology parts): dr. sc. Nenad Judaš, Associate Professor, FoS UniZg

Reviewers
1. dr. sc. Nenad Judaš, Associate Professor, FoS UniZg
2. dr. sc. Iva Juranović Cindrić, Professor, FoS UniZg
3. dr. sc. Mirela Sertić Perić, Assistant Professor, FoS UniZg
Substitute: dr. sc. Petar Kružić, Associate Professor, FoS UniZg

Date of exam: September 30th 2019

1. ISTRAŽIVAČKI DIO

1.1. UVOD

Karboksilatni kompleksni spojevi bakra(II) poznati su već dugo, ali njihovo istraživanje i uporaba nisu dosegli svoj kraj. Istraživanja u kojima ih se upotrebljuje pokrivaju različite problematike: kemiju kompleksnih spojeva, analitičke postupke ekstrakcije i odjeljivanja metala, supramolekulske sinteze, istraživanje fenomena vodikovih i halogenskih veza i brojna druga...

Karboksilatni anioni, kao bidentatni ligandi, često premošćuju ione metala pa tako nastaju binuklearane molekule koje izgledom podsjećaju na vodenično kolo. U tim molekulama koordinacijska sfera atoma metala može biti zasićena ili nezasićena. Ako koordinacijska sfera atoma metala nije zasićena, binuklearna 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. Pak, ovako nastali spojevi dovoljno su postojani i imaju specifična svojstva. Istraživanjem ovakvih sustava stječu se vrijedni podaci koji omogućuju bolje razumijevanje slabih međumolekulskih interakcija, što je od velikog značaja, kako za istraživanje raznih interakcija u živim organizmima (membranski transport, receptori), tako i u neživim sustavima (koordinacijski polimeri, kataliza).

Glavni cilj molekulske sinteze je priprava molekula iz atoma ili grupa atoma, tj. želi se jakim kovalentnim vezama povezati atome u molekulu novog spoja. Na ovim temeljima razvijeni su brojni sintetski postupci i metode te je pripravljen ogroman broj novih spojeva.

Kao nadogradnja molekulske sinteze razvijena je supramolekulska sinteza. Cilj supramolekulske sinteze je molekulska nakupina, drugim riječima cilj je pripremiti postojani višemolekulski agregat, odnosno kompleksnu supramolekulsku građevinu specifičnih svojstava. Ovaj cilj moguće je ostvariti samo kontroliranom uporabom slabih međumolekulskih interakcija. Kombinacija klasičnih sintetskih znanja i međumolekulskih interakcija omogućuje pripravu izrazito sofisticiranih prirodnih molekula, ali i onih potpuno novih koje nije moguće pronaći u prirodi. Nova sintetska strategija značajno proširuje sintetske mogućnosti.

Supramolekulska sinteza, tj. supramolekulska kemija, je bogato istraživačko područje u kojem broj znanstvenih radova danas raste izrazito brzo.

Glavni cilj istraživačkog dijela ovog diplomskog rada je sinteza binuklearnog kompleksa tetra- μ -2-klor-5-nitrobenzoato- $\kappa^8 O:O'$ -bis(akva)bakra(II) i njegovih adicijskih spojeva s molekulama vode i alkohola te analiza njihovih kristalnih i molekulskih struktura.

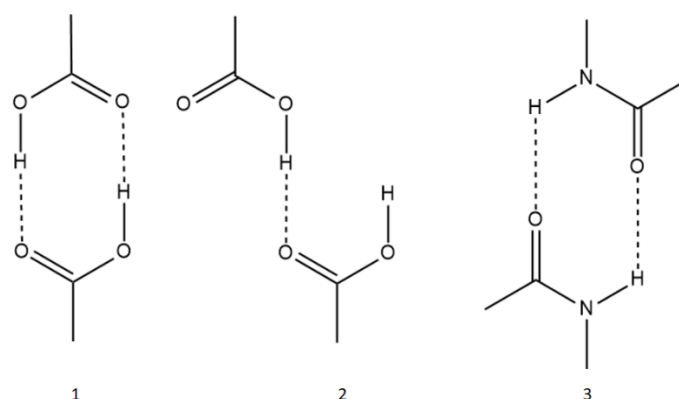
1.2. LITERATURNI PREGLED

1.2.1. Supramolekulska kemija

Jedna od glavnih zadaća kemije kao znanstvene discipline je sinteza novih materijala. U molekularnoj sintezi cilj je sintetizirati nove molekule povezivanjem atoma ili atomskih skupina jakim kovalentnim vezama. Za razliku od toga, u supramolekularnoj kemiji sinteza se zasniva na međusobnom povezivanju molekula međumolekulskim interakcijama. Ono što su u molekularnoj sintezi atomi, u supramolekularnoj sintezi su molekule, a ono što je u molekularnoj sintezi molekula, u supramolekularnoj sintezi je kristal. Može se reći da je ono što je za molekularnu kemiju sinteza, za supramolekularnu kemiju je kristalno inženjerstvo.

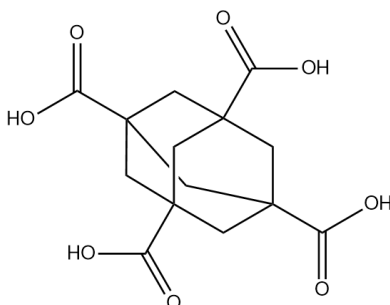
Početak supramolekularne kemije teško je odrediti. Iako je Humphry Davy još 1806. izolirao kristale klorovog hidrata i opisao ih kao adicijski spoj klora i vode, većina znanstvenika smatra kako prava supramolekularna kemija započinje 1894. godine i Fischerovim ispitivanjem utjecaja konfiguracije na efikasnost enzima. Do značajnijeg razvoja discipline došlo je tijekom druge polovice 20. stoljeća s radovima znanstvenika poput Jean-Marie Lehna, Jurija Anatolievicha Ovčnikovog i Charlesa Johna Pedersena na selektivnom vezivanju alkalijskih kationa prirodnim i sintetskim makrocikličkim i makropolicikličkim ligandima, krunastim eterima i kriptandima.¹

Elias James Corey je 1967. godine u svojim razmatranjima o sintezi molekularskih spojeva uveo pojam sintona (slika 1, str. 4). Sintoni su dijelovi molekule koji mogu biti priređeni poznatim i provedivim sintetskim postupcima.² Ciljana molekula se na papiru može razbiti na veće ili manje fragmente koji su komercijalno dostupni ili jednostavni za pripremu, a zatim se planira sinteza, od posljednjeg koraka prema prvom. Koncept sintona postao je jedan od aksioma retrosinteze. Gotovo tri desetljeća kasnije u supramolekularnu kemiju uveden je analogni pojam – supramolekularski sinton. Supramolekularski sintoni su prostorni rasporedi međumolekulskih interakcija koje je moguće dobiti poznatim metodama, a u supramolekularnoj sintezi igraju istu ulogu kao i sintoni u molekularnoj sintezi. U suštini, cilj kristalnog inženjerstva je prepoznati i dizajnirati sintone koji su dovoljno postojani za prenošenje iz jedne strukture u drugu, što sintetskom postupku osigurava općenitost i predvidljivost.³



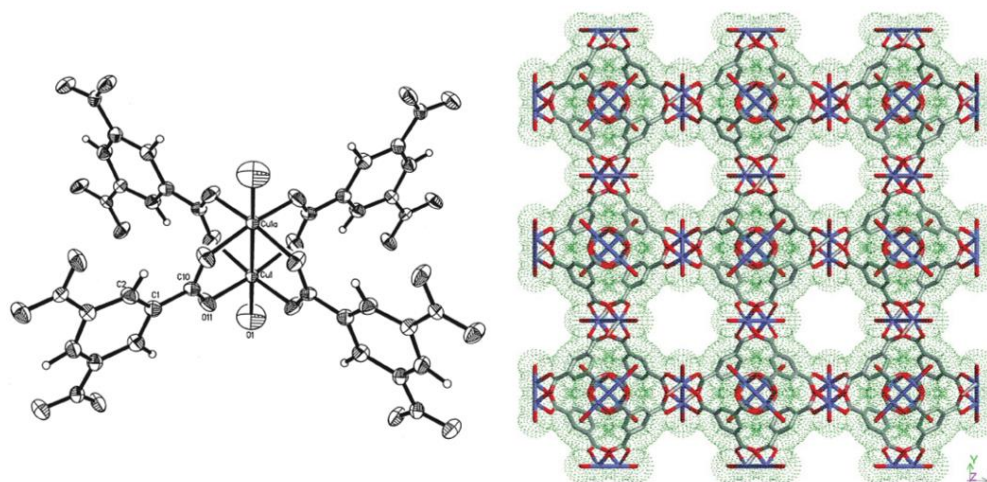
Slika 1. Primjeri nekih korištenih supramolekulskih sintona.

Otpriblike u isto vrijeme kad i supramolekulski sinton, u terminologiju kristalnog inženjerstva uveden je i pojam tekton (grč. *τέκτων* = graditelj). Tektoni su molekule s *ljepljivim* krajevima (mjestima, dijelovima) kojima se vežu za druge molekule u kristalu. Interakcije koje tvore tektoni dominiraju u u strukturi te na taj način omogućuju sastavljanje organizirane supramolekulske mreže specifične arhitekture i funkcijskih značajki (slika 2). Najjednostavniji primjer tektona je molekula vode, a jedan od najpopularnijih adamantan-1,3,5,7-tetrakarboksilna kiselina.⁴



Slika 2. Primjer supramolekulskog tektona, adamantan-1,3,5,7-tetrakarboksilna kiselina.

Sredinom devedesetih godina prošlog stoljeća zainteresiranost znanstvenika privukle su metalo-organske mreže (eng. *metal-organic frameworks*, MOFs), porozne strukture sastavljene od atoma metala i organskih liganada. Iako su u kemiji bili poznati desetljećima, tek je početkom devedesetih godina prošlog stoljeća porastao interes za ovu skupinu materijala. Uzroci porasta njihove popularnosti su relativno laka priprava, mogućnost redizajniranja i refunkcionaliziranja kristalnih i molekulskih struktura, dakle velika modularnost koje je posljedica velik broj strukturnih motiva značajnih za kristalno inženjerstvo (slika 3, str. 5).⁵



Slika 3. Molekulska (lijevo) i kristalna (desno) struktura metalo-organske mreže HKUST-1 (akronim institucije na kojoj je proizvedena struktura, Hong Kong University of Science and Technology). Pogled duž osi [100] na slici desno otkriva nanokanale specifične za metalo-organske mreže.⁹

MOF-ove smatraju obećavajućim materijalima za primjenu u katalizi, separaciji, pohranjivanju plinova i molekulskom prepoznavanju.⁶ Heterogena kataliza bila je jedna od prvih predloženih upotreba metalo-organskih mreža te jedna od najranije postignutih (ili ostvarenih). U usporedbi sa zeolitima, anorganskim spojevima koji su komercijalno jedna od najvažnijih skupina katalizatora, MOF-ovi su kemijski mnogo raznovrsniji, no i manje stabilni pri visokim temperaturama.⁷ Njihova najveća potencijalna primjena je u pohranjivanju plinova, što je, između ostalih, pokazao Omar Yaghi sa svojom istraživačkom skupinom.⁸ U suvremeno doba intenzivno se istražuje njihova uloga kao kemijskih senzora za detekciju organskih molekula, iona pa čak i zračenja. U tu svrhu korisnim su se pokazali luminiscirajući spojevi.¹⁰

U usporedbi s konvencionalno korištenim anorganskim mikroporoznim materijalima, poput spomenutih zeolita, metalo-organske mreže imaju prednost zbog fleksibilnosti u njihovom dizajniranju.¹¹ Moguće je kontrolirati njihovu arhitekturu, kao i funkcionalizirati njihove pore.¹² Osim toga, za razliku od anorganskih spojeva kojima su potrebni anorganski ili organski predlošci, kod metalo-organskih mreža otapalo samo po sebi može služiti kao predložak. Zbog toga njihov *kostur* nema naboj i stabilniji je od nekih zeolita čiji kostur nerijetko grade kationi i raspada se odmah nakon uklanjanja predloška.¹¹

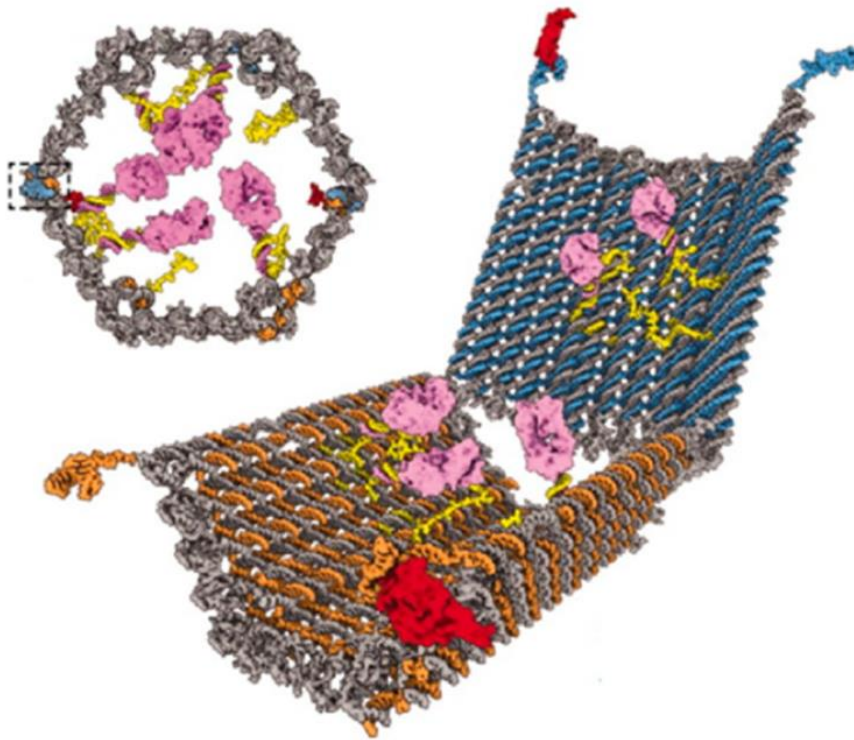
Popularnost kemije metalo-organskih mreža je u strahovitom porastu. Broj radova objavljenih na tu temu raste eksponencijalno, a ukupnost svih spoznajnih sadržaja iz područja ovih struktura se udvostručava svakih 3,6 godina.⁶ Spajanje metalnih *poveznica* i organskih *potpornja* postalo

je rutina u proizvodnji postojanih i često poroznih struktura s proširenom mrežnom arhitekturom. Ti su materijali kristali, što znači da je moguće odrediti položaj svakog atoma u strukturi te način na koji su međusobno povezani, što omogućuje određivanje i razumijevanje odnosa između njihove strukture i njihovih svojstava. Također, zbog sve većeg razvoja kemije komponenata metalo-organskih mreža (pojedinih organskih molekula i koordinacijskih karakteristika metalnih atoma) znanstvenici postaju sve samopouzdaniji u predviđanju struktura s točno određenim svojstvima i proizvodnjom materijala željenih struktura. Na ovaj način dobiveni su materijali goleme površine čestica, najmanje kristalne gustoće, velike sposobnosti pohranjivanja vodika, selektivne heterogene katalize, selektivnog pohranjivanja ugljikovog dioksida itd.⁶

Suvremeno kristalno inženjerstvo je planiranje i iskorištavanje sinteza orijentiranih prema kristalima te ispitivanje fizikalnih i kemijskih svojstava nastalih produkata.¹³ Osim metalo-organskih mreža, u posljednja dva desetljeća sve je veći interes za značajno drugačijim supramolekulskim strukturama. Inspirirani složenošću i hijerarhijskom organizacijom bioloških strojeva, sve veći broj znanstvenika radi na dizajniranju umjetnih molekulskih strojeva koji pokazuju kontrolirano mehaničko kretanje i koji mogu obavljati sofisticirane radnje.¹⁴

Kristalni molekulski strojevi su kristali strukturalno programirani da reagiraju na specifične mehaničke, električne, magnetske i fotonske podražaje sa svrhom obavljanja određene funkcije. Jedan od glavnih izazova u njihovoj izradi je pikometarska preciznost potrebna za njihovim mehaničkim djelovanjem unutar gusto pakiranog kristala.¹⁵

Do danas je sintetiziran veći broj takvih molekulskih strojeva, od primitivnih rotaksana i katenana koji mogu obavljati jednostavne linearne i cirkularne kretnje¹⁶ pa do složenih membranskih transportera (*molekulskih tramvaja*)¹⁷, umjetnih mišića osjetljivih na svjetlost¹⁸; molekulskih robota inspiriranih enzimskim sustavima pronađenim u živim organizmima (slika 4, str. 7).¹⁹ Veliko priznanje čitavoj disciplini dodijeljeno je 2016. godine kad su Jean-Pierre Sauvage, Sir J. Fraser Stoddart and Bernard L. Feringa podijelili Nobelovu nagradu za kemiju za dizajn i sintezu molekulskih strojeva.²⁰



Slika 4. Primjer nanorobota sastavljenog od više od 200 oligonukleotidnih podjedinica. Robot može *prevoziti* koristan teret poput aminokiselina i ima sustav kontroliranog otvaranja koji radi na principu AND logičkih vrata. Sustav otvaranja temelji se na aptameru* i djelomično komplementarnom DNA lancu. *Vezice* se otvaraju u prisutnosti odgovarajućih antigena.²¹

1.2.2. Međumolekulske interakcije

Molekulski kristal je periodički sklop molekula povezanih međumolekulskim interakcijama. Međumolekulske interakcije često se još nazivaju i nekovalentnim interakcijama te su u pravilu slabije od kovalentnih interakcija. Zadaća kristalnog inženjerstva je dizajniranje i sinteza kristala željenih struktura i svojstava, a za postizanje tog cilja neophodno je razumijevanje međumolekulskih interakcija. Kristalno inženjerstvo se zbog toga može u grubo podijeliti u tri područja djelovanja:

- 1) razumijevanje međumolekulskih interakcija u kontekstu kristalnog pakiranja,
- 2) razvijanje strategija kojima će se upotrebom međumolekulskih interakcija dobiti željena struktura i
- 3) fino podešavanje svojstava kristala.

* Aptamer (lat. *aptus* = pristajati i grč. *μέρος*, tj. *meros* = dio) je oligonukleotidna ili peptidna molekula koja se veže za ciljani molekulu.

Tri su svojstva međumolekulskih interakcija važna za kristalno inženjerstvo. To su jačina, usmjerenost i ovisnost interakcije o udaljenosti.

Međumolekulske interakcije u pravilu su slabije od kovalentnih veza, iako su izrazi *jako* i *slabo* u ovom slučaju subjektivni. Jačina međumolekulskih interakcija uglavnom se kreće u rasponu od 4 do 63 kJ mol⁻¹, a kovalentnih od 300 do 550 kJ mol⁻¹. Međutim, energija najjače vodikove veze, one u [HF₂]⁻ anionu, procjenjuje se na 200 kJ mol⁻¹, dok je energija najslabije kovalentne veze, C–I veze, oko 120 kJ mol⁻¹.

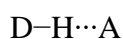
Iako slabije, međumolekulske interakcije su brojne pa je njihov kumulativni učinak na energiju vezanja u kristalu (može se reći na kristalno slaganje) značajan. Pojava kad veći broj slabijih interakcija nadvlada manji broj jačih naziva se Gulliverovim efektom.

Usmjerenost je od očitog značaja za kristalno inženjerstvo, jer može biti iskorištena za postizanje željenih međumolekulskih orijentacija. Interakcije koje nemaju svojstvo usmjerenosti nazivamo izotropnim, dok one koje imaju svojstvo usmjerenosti nazivamo anizotropnim.

Izotropne interakcije uglavnom su disperzne naravi, a najčešći primjeri su C··C, C··H, H··H i ionske interakcije. Anizotropne interakcije imaju složenija kemijska svojstva koja proizlaze iz posebne raspodjele elektrona oko srži atoma. Najznačajnije od njih su vodikova i halogenska veza.

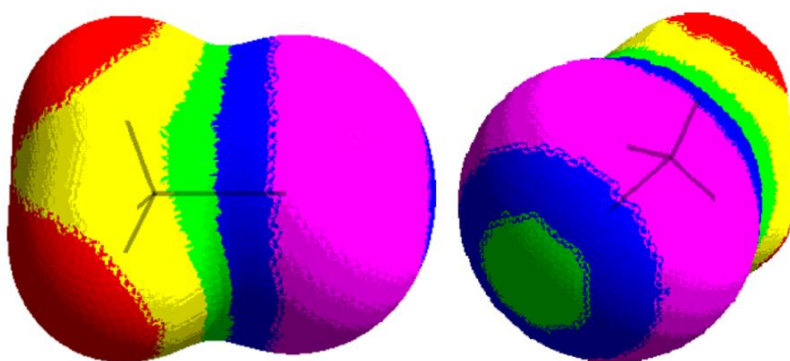
Ovisnost interakcije o udaljenosti je od velikog značaja prije početka nukleacije i kristalizacije. Interakcije čija jakost postupno opada (npr. vodikova veza) od većeg su značaja za orijentaciju molekula prije nukleacije, dok disperzne interakcije dolaze do izražaja tek kod gustog slaganja. Postoji više vrsta međumolekulskih interakcija, ali za ovaj rad najznačajnije su vodikova i halogenska veza.

Vodikove veze nekovalentne su interakcije, a po naravi su i kovalentne i elektrostatske (pri čemu jača interakcija znači veći kovalentni karakter). Može se reći da su najpouzdanije oruđe kristalnog inženjerstva. U okolini u kojoj je većina interakcija disperznog karaktera, jake i usmjerene vodikove veze često imaju presudan utjecaj na uspostavu stabilne kristalne strukture. Vodikova veza je interakcija između dvije molekule (ili dva dijela) iste molekule preko vodikovog atoma koji je vezan na atom donora, D. Atom koji sadrži nevezni elektronski par nazivamo akceptorom vodikove veze, A.²²



Jakost vodikove veze ovisi o više parametara. U prvom redu, ovisi o vrsti atoma donora i vrsti atoma akceptora. Ako su D i A jako elektronegativni atomi (primjerice fluor, kisik ili dušik),

vodikova će veza biti jača nego u slučaju u kojem su D i A manje elektronegativni atomi (primjerice ugljik, sumpor ili brom).²³ Nadalje, jakost vodikove veze ovisi i o njezinoj duljini, tj. udaljenosti između atoma donora i atoma akceptora te o kutu (DHA). Duljina vodikove veze mora biti manja od zbroja van der Waalsovih radijusa atoma A i D i kreće se u rasponu od 2,5 Å do 3,5 Å. Vodikovoj vezi najviše pogoduje linearan raspored atoma donora, atoma vodika i atoma akceptora. Međutim, vodikove veze (kao, uostalom, i sve druge interakcije) su pod utjecajem svih ostalih interakcija u kristalu pa linearni raspored atoma nije uvijek moguć. Jake veze, kao N–H⋯O ili O–H⋯O manje su osjetljive na prisutnost drugih interakcija u usporedbi sa slabijim vezama, kao što su C–H⋯O ili O–H⋯π. Prihvatljiv je svaki kut veći od 120°.²⁴



Slika 5. Izračunati elektrostatski potencijal na površini molekule klometana (lijevo) i brommetana (desno). Elektronski potencijal prema bojama varira od crvene (pozitivnije od 60 kJ mol⁻¹), preko žute (između 30 i 60 kJ mol⁻¹), zelene (0 do 30 kJ mol⁻¹) i plave (-40 do 0 kJ mol⁻¹) do ljubičaste (negativnije od -40 kJ mol⁻¹).²⁵

Halogenske veze na mnogo su načina analogne vodikovim vezama, iako postoje i neke značajne razlike među njima. Dugo je bilo poznato da halogeni atomi mogu tvoriti kratke nekovalentne interakcije u kristalu, no priroda halogenske veze ostala je nerazjašnjenom sve dok nije otkriveno da ove interakcije proizlaze iz polariziranosti halogenog atoma. Naime, kod halogenog atoma koji je kovalentno vezan na atom ugljika dolazi do polarizacije, tj. do razdvajanja težišta pozitivnog (udalji se od atoma ugljika) i negativnog naboja (nakuplja se u ekvatorskoj regiji halogenog atoma). Tako polariziran, halogeni atom može ostvariti elektrostatsku interakciju s elektronegativnim (ili negativno polariziranim) susjedstvom preko polarne regije. Interakcija podsjeća na vodikovu vezu zbog toga što pozitivno nabijena vrsta (u ovom slučaju halogeni atom, a ne atom vodika) ostvaruje kontakt s negativno nabijenom vrstom. Efekt polarizacije je mnogo izraženiji kod halogenih atoma većeg radijusa (jod, brom).

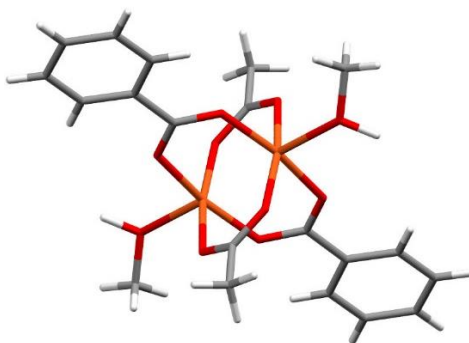
Halogenske veze mogu biti asimetrične ($X\cdots Y$, gdje Y može, ali i ne mora biti halogeni atom) ili simetrične ($X\cdots X$). Kod nesimetričnih veza elektropozitivni halogeni atom prilazi elektronegativnom atomu. Primjeri takvih veza su $I\cdots Br$, $I\cdots Cl$, $I\cdots N$, $I\cdots O$, $Br\cdots O$ i $Cl\cdots N$.

Simetrične halogenske veze ($I\cdots I$, $Br\cdots Br$, $Cl\cdots Cl$) mogu se dodatno podijeliti u dvije geometrijske kategorije. U prvoj, zvanoj Tip-I, kovalentne veze $C-X$, koje su dio sustava halogenske veze, $C-X\cdots X-C$, međusobno su paralelne, pri čemu kut $\angle(CXX)$ ne mora biti blizak 180° . Drugu kategoriju (zvanu Tip-II) čine halogenske veze u kojima su $C-X$ veze međusobno okomite. U takvoj vezi elektropozitivna regija jednog halogena u izravnom je kontaktu s elektronegativnom regijom drugog halogenog atoma.

Istraživanje halogenskih veza sve je aktivnije i za očekivati je da će u skoroj budućnosti postajati sve važnije oruđe kristalnog inženjerstva.

1.2.3. Dinuklearni karboksilati bakra(II), nikla(II) i mangana(II)

Bakar(II) može s karboksilatnim ionima tvoriti mono-, di- i polinuklearne kompleksne spojeve. Kod mononuklearnih kompleksa dva karboksilatna iona bidentatno su vezana na jedan bakrov(II) ion. Kod dinuklearnih spojeva karboksilatni ligand premošćuje dva bakrova iona. Specifičnu skupinu dinuklearnih spojeva čine kompleksi u kojima su dva iona bakra premoštena s četiri karboksilatna ogranka. Zbog svoje sličnosti s vodeničnim kolom (eng. *paddle wheel*) takvi su spojevi nazvani *paddlewheelima*.[†]



Slika 6. Primjer *paddlewheelske* molekule u kojoj su dva iona bakra(II) premoštena s dva acetatna i dva benzoatna aniona. U apikalnim se položajima nalaze molekule metanola.²⁶

Taj je naziv prvi puta upotrijebljen 1968. godine za opisivanje strukture kositrovog acetata te se od onda uvriježio u literaturi.²⁷

[†] Kako hrvatsko kemijsko nazivlje još nema specifičan izraz za ovu vrstu molekula, a sama fraza molekule vodeničnog kola nije prikladna, u ovom radu dalje će se koristiti pohrvaćeni izraz *paddlewheelska* građevna jedinica ili *paddlewheelska* molekula.

U bazi strukturnih podataka (*Cambridge Structural Database*, CSD) do veljače 2019. godine bilo je pohranjeno 4775 setova kristalografskih podataka za *paddlewheelske* strukture bilo kojih metala. Od toga, 3494 seta sadrži atome prijelaznih metala, a 1626 setova podataka odnosi se na *paddlewheelske* molekule koje sadrže atome bakra (od čega većina setova sadrži bakrove(II) ione, a samo desetak setova bakrove(I) ione).

Bakrovi(II) ioni u *paddlewheelskim* molekulama pogodna su mjesta za vezanje nekog nukleofila koordinacijskom vezom u tzv. apikalni položaj. Taj nukleofil najčešće je vezan preko atoma kisika (*O*-donirajući) ili preko atoma dušika (*N*-donirajući), iako u literaturi postoje i drugačiji primjeri, npr. apikalno vezani kloridni ioni.²⁸ Apikalni ligandi mogu biti premošćujući (kada povezuju *paddlewheelske* molekule) ili nepremošćujući.

Povijest *paddlewheelskih* molekula počinje 1910. godine. Njemački znanstvenik Alfred Werner objavio je rad u kojem je na temelju poznatih teorijskih podataka pretpostavio da acetatni ion može premostiti dva atoma kobalta.²⁹ Njegov rad bio je isključivo teorijski, ali je postavio izazov kristalografima.

Nešto manje od četvrt stoljeća kasnije, 1934. godine, Linus Pauling je sa svojim suradnicima uspio metodom rendgenske strukturne analize riješiti strukturu berilijevog acetata.³⁰ Bila je to prva riješena *paddlewheelska* molekulska struktura.

Bakrov(II) acetat poznat je od davnina pod nazivom *verdigris* (starofrancuski *vertegrez* = grčko zelenilo). Sve do 19. stoljeća naveliko se koristio kao pigment za izradu boja u slikarstvu te kao fungicid u vinogradarstvu.³¹ Kristalna i molekulska struktura ovog spoja riješene su 1953. godine te je ustanovljeno da i kod nje acetatni ioni premošćuju atome bakra. Bakrov(II) acetat time je postao prvi *paddlewheel* bakra(II) s poznatom molekulskom i kristalnom strukturom.⁴⁹

Novootkrivene strukture bakrovih karboksilata brzo su privukle interes zbog svojih zanimljivih magnetskih svojstava. Još su 1915. godine Lischitz i Rosenbohm objavili rezultate mjerenja molarne magnetske susceptibilnosti Curierovom metodom. Ustanovili su da je ta vrijednost kod bakrovih acetata značajno niža u odnosu na druge bakrove soli.³² Guha je 1951. ponovio mjerenja i uočio da bakrovi acetati pri sobnoj temperaturi svi imaju vrlo niski magnetski moment, a snižavanjem temperature vrijednost se drastično smanjuje.³³

Objašnjenje za taj fenomen ponuđeno je tek rješavanjem niza molekulskih i kristalnih struktura bakrovih(II) acetata. U njima se atomi bakra nalaze vrlo blizu jedan drugome, a u većini je slučajeva udaljenost manja od sume njihovih van der Waalsovih radijusa. Zbog toga se pojavilo pitanje postojanja metal-metal veze unutar *paddlewheelske*. Rezultati mjerenja magnetske susceptibilnosti bakrovih(II) acetata navodili su na zaključak da između atoma bakra postoji

slaba kovalentna veza. Rezultat je bio uzbudljiv jer, pokaže li se postavljena hipoteza ispravnom, bakrov(II) acetat bi bio prvi poznati kemijski spoj u kojem su dva atoma povezana jedino slabom δ vezom.³⁴ Postojanje takve veze dodatno je potkrijepljeno kritičkom evaluacijom spektara paramagnetske rezonancije.³⁵

U želji za boljim razumijevanjem interakcije između dva atoma bakra u narednih je nekoliko desetljeća riješen velik broj molekulskih i kristalnih struktura bakrovih(II) karboksilata, iako je fokus većine istraživanja još uvijek bio na mjerenju magnetskih svojstava.

Primjerice, Hidehiro Uekusa i njegovi suradnici su za potrebe ispitivanja utjecaja apikalno vezanih liganada riješili strukture šesnaest bakrovih(II) trikloroacetata s derivatima piridina.^[36] Iste je godine napravljeno analogno istraživanje na bakrovim(II) benzoatima s *N*-donirajućim ligandima poput kinolina i pikolina.

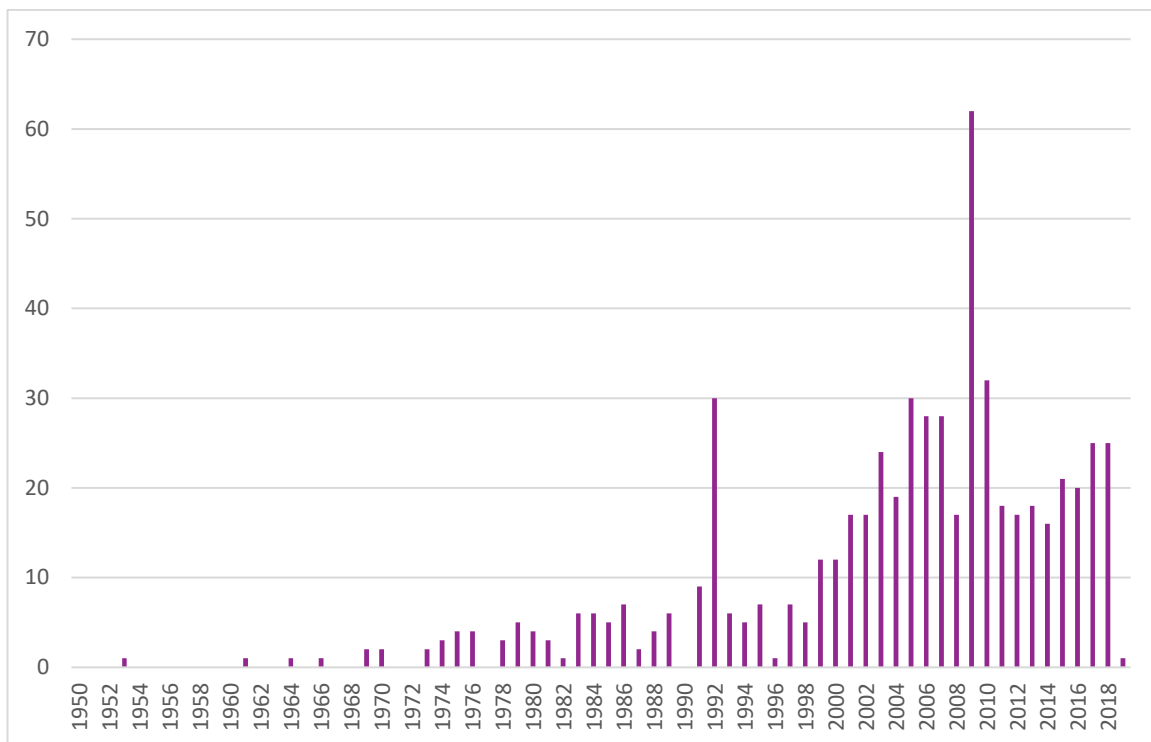
Razvojem kristalnog inženjerstva pojavio se novi interes za binuklearnim bakrovim karboksilatima. *Paddlewheelske* molekule jednostavno je sintetizirati, krute su, a njihova se svojstva mogu lako modificirati izmjenom apikalno vezanih liganada. Te ih osobine čine pogodnim građevnim jedinicama u kristalnom inženjerstvu.

Značajan doprinos popularnosti bakrovih(II) karboksilata dogodio se 1999. godine kad je objavljena struktura prve metalo-organske mreže čija je gradivna jedinica bio binuklearni kompleks bakrovog(II) benzen-1,3,5-trikarboksilata. Spoj je dobio naziv HKUST-1, a odlikovale su ga velika poroznost, fleksibilnost i stabilnost. Objavljen je u periodu rastućeg interesa za metalo-organske mreže, a njegovoj popularnosti svjedoči podatak da je izvorni rad do 2019. godine citiran gotovo 4500 puta.³⁷

Belcher je sa svojim suradnicima 2002. priredio porozni jednodimenzijski koordinacijski polimer sastavljen od bakrovog(II) acetata i apikalno vezanog 1,3-di-1,4-piridilpropana.³⁸ Jednodimenzijske polimere neobično slične strukture iste su godine priredili Yu-Bin Dong i njegovi suradnici upotrijebivši derivate oksadiazola kao ligande.³⁹

Porozni materijali imaju velik potencijal za razdvajanje i pohranu plinova. Budući da mnogi jednodimenzijski polimeri bakrovih(II) karboksilata imaju vrlo poroznu strukturu, mnogo je i pokušaja sinteze takvih struktura. U tu se svrhu najčešće koriste premošćujući apikalni ligandi, stoga ne treba iznenaditi da je upravo takvih najviše u bazi strukturnih podataka (CSD). Međutim, postoje i primjeri 1D struktura u kojima su korišteni nepremošćujući ligandi, kao trietilamonijak i dietilamonijak.⁴⁰

U dva desetljeća (u periodu od 1999. do 2019. godine) broj kristalografskih radova o bakrovim karboksilatima značajno je porastao (slika 7).



Slika 7. Broj setova kristalografskih podataka binuklearnih bakrovih karboksilata s metanskom, etanskom, benzojevom, salicilnom i halogeniranim kiselinama objavljenih u CSD-u u periodu od 1950. do veljače 2019. godine.

Najveći broj istraživanja proveden je s *O*-donirajućim ligandima. Primjer jednog takvog je ispitivanje utjecaja duljine ugljikovodičnog lanca alkohola na kristalnu strukturu bakrovog(II) benzoata.⁴¹

Osim bakra, *paddlewheelske* strukture mogu raditi i ioni nikla(II) i mangana(II), ali takvih je struktura značajno manji broj. Baza strukturnih podataka sadrži 46 setova podataka za dinuklearne niklove(II) karboksilate, od čega njih 32 ima apikalno vezan *N*-donirajući ligand, a šest *O*-donirajući. Dinuklearni manganovi(II) karboksilati sadrže ukupno 22 seta podataka.

1.3. EKSPERIMENTALNI DIO

1.3.1. Opis polaznog materijala

1.3.1.1. Osnovni materijal

Polazni spojevi uporabljeni su bez prethodnog pročišćavanja. Niže je dan pregled njihovog porijekla i čistoće.

Tablica 1. Pregled uporabljenih kemikalija i njihove čistoće.

Spoj	Proizvođač	Stupanj čistoće
bakrov(II) nitrat trihidrat	T.T.T.	p.a.
niklov(II) nitrat heksahidrat	Darmstadt Merck	p.a.
manganov(II) klorid tetrahidrat	Kemika	p.a.
2-kloro-5-nitrobenzojeva kiselina	SERVA	p.a.
metanol	Dasit group, Carlo Erba	p.a.
etanol	GRAM MOL d.o.o.	p.a.

1.3.2. Opis sintetskih postupaka

1.3.2.1. Postupak pripreve tetra- μ -2-klor-5-nitrobenzoato- κ^8 O:O'-bis(akva)bakra(II)] (A)

U 20 mL etanola otopljeno je 0,24 g bakrova(II) nitrata trihidrata (1,0 mmol), $\text{Cu}(\text{NO}_3) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Smjesa je zagrijana grijaćom kapom do 80 °C tijekom čega je nastao svjetloplavi talog koji je ofiltriran. Priređenoj bistroj otopini dodano je 10 mL etanolne otopine 0,40 g (2,0 mmol) 2-kloro-5-nitrobenzojeve kiseline. Miješanjem je dobivena tirkizna bistra otopina. Reakcijska smjesa ostavljena je hlapiti u digestoru pri sobnoj temperaturi. Nakon nekoliko dana na stijenkama čaše pojavili su se tirkizni prizmatični kristalići.

1.3.2.2. Postupak pripreve kokristala tetra- μ -2-klor-5-nitrobenzoato- κ^8 O:O'-bis(akva)bakra(II)] i tetra- μ -2-klor-5-nitrobenzoato- κ^8 O:O'-bis(metanol)bakra(II)] (B)

U 10 mL metanola otopljeno je 0,48 g (2,0 mmol) bakrova(II) nitrata trihidrata, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, dok je u 15 mL metanola otopljeno 0,80 g (4 mmol) 2-kloro-5-nitrobenzojeve kiseline. Miješanjem tih dviju otopina dobivena je zelena bistra otopina koja je ostavljena hlapiti u digestoru pri sobnoj temperaturi. Nakon nekoliko dana na stijenkama čaše pojavili su se zeleni prizmatični kristalići.

1.3.2.3. Pokušaj pripreve binuklearnog 2-klor-5-nitrobenzoata mangana(II) (C)

U 20 mL metanola otopljeno je 0,19 g manganova(II) klorida tetrahidrata, $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, dok je u 10 mL metanola otopljeno 0,48 g 2-kloro-5-nitrobenzojeve kiseline. Miješanjem otopina

nastaje svjetložuta prozirna otopina. Smjesa je ostavljena da hlapi u digestoru pri sobnoj temperaturi. Sintezom nisu dobiveni monokristalni uzorci.

1.3.2.4. Pokušaj pripreme binuklearnog 2-klor-5-nitrobenzoata nikla(II) (D)

U 20 mL metanola otopljeno je 0,18 g niklova(II) nitrata heksahidrata, $\text{NiNO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ dok je u 10 mL metanola otopljeno 0,48 g 2-kloro-5-nitrobenzojeve kiseline. Miješanjem otopina nastaje bistra zelena otopina. Smjesa je ostavljena da hlapi u digestoru pri sobnoj temperaturi. Sintezom nisu dobiveni monokristalni uzorci.

1.3.3. Difrakcijski pokusi s monokristalnim uzorcima

Kristal pogodan za difrakcijski pokus odabran je promatranjem pod svjetlosnim mikroskopom. Nakon toga, odabrani kristal pričvršćen je dvokomponentnim ljepilom na staklenu nit nosača (*holdera*) koji je učvršćen na goniometarsku glavu četverokružnog difraktometara *Oxford Diffraction Xcalibur* te je položaj kristala podešen tako da cijeli kristal tijekom snimanja stalno bude obasjan rendgenskim zračenjem i da se nalazi u središtu snopa.

Izvor rendgenskog zračenja bila je rendgenska cijev s molibdenskom anodom i grafitnim monokromatorom. Radni napon anode bio je 50 kV, jakost struje 40 mA, a valna duljina proizvedenog zračenja, $\lambda(\text{Mo K}\alpha)$, 0,71073 Å.

Detektor uređaja bio je CMOS senzor *Sapphire3*. Za upravljanje difraktometrom, optimizaciju difrakcijskog pokusa i prikupljanje podataka korišten je program *CrysAlis CCD*.⁴⁵ Parametri jediničnih ćelija određeni su programom *CrysAlis RED*⁴⁵ na temelju 2935 difrakcijskih maksimuma za spoja **A** i 3708 difrakcijskih maksimuma za spoj **B**. Prikupljeni podatci istim su programom reducirani i korigirani na apsorpciju zračenja te na Lorentzov i polarizacijski učinak. Prostorna grupa pojedinog kristala određena je pomoću programa *GRAL*, koji je sastavni dio programskog paketa *CrysAlis RED*.

Programski paket *WinGX*⁴⁶ korišten je za rješavanje i utočnjavanje strukturnih modela, a oni su određivani direktnim metodama pomoću programskog paketa *SHELXS 97*⁴⁷. Utočnjavanje strukturnih modela obavljeno je metodom najmanjih kvadrata pri čemu su korišteni kvadrati strukturnih faktora.

Položaji nevodikovih atoma pronađeni su u razlikovnoj (diferencijskoj) Fourierovoj mapi pomoću programa *SXGRAPH*⁴⁶, a koordinate vodikovih atoma koji nisu uključeni u vodikove veze generirane su u skladu sa stereokemijskim pravilima.

Za izračun strukturnih parametara na temelju atomskih koordinata uporabljen je program PARST⁴⁶. Prikazi detalja kristalnih i molekulskih struktura izrađeni su programskim paketima ORTEP-3⁴⁶, Mercury⁴², RasTop⁴³ i POVRay⁴⁴.

1.3.4. Analiza vodikovih veza i ostalih međumolekulskih kontakata

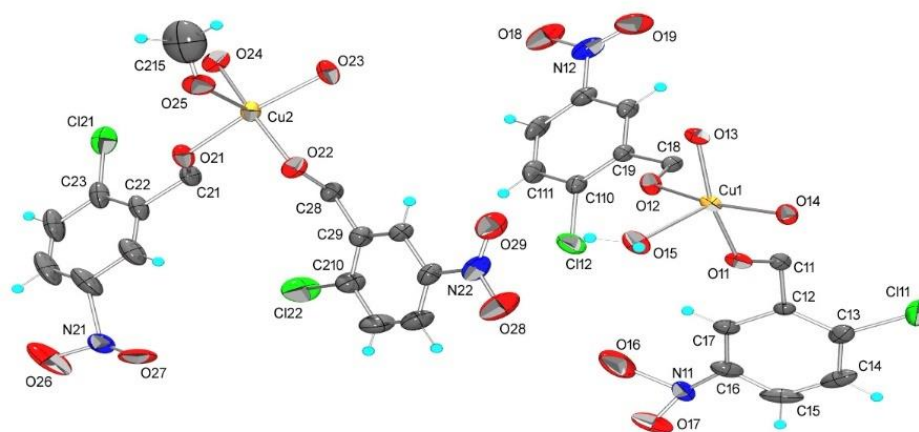
Vrijednosti van der Waalsovih radijusa uzete su kako ih je opisao Bondi,⁴⁸ ali je također uzeta u obzir i moguća korekcija van der Waalsovog radijusa atoma vodika.⁴⁵ Kao međumolekulski kontakti uzeti su samo oni slučajevi u kojima je udaljenost između dvaju atoma bila manja od sume van der Waalsovih radijusa. Na temelju literaturnih podataka vodikovim vezama može se smatrati interakcije koje zadovoljavaju sljedeće uvjete:^{46,47}

- 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.

1.4. REZULTATI

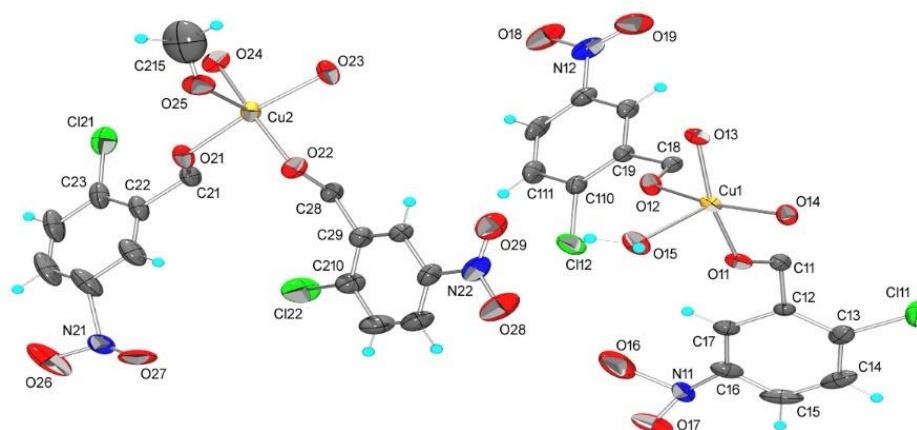
1.4.1. Rezultati pokusa difrakcije rendgenskog zračenja na monokristalnim uzorcima

Monokristalni uzorci dvaju bakrovih(II) karboksilata – kokristal tetra- μ -2-klor-5-nitrobenzoato- $\kappa^6O:O'$ -bis[(aqua)bakra(II) tetra- μ -2-klor-5-nitrobenzoato- $\kappa^6O:O'$ -bis[(metanol)bakra(II) (**A**) te kompleksni spoj tetra- μ -2-klor-5-nitrobenzoato- $\kappa^6O:O'$ -bis[(aqua)bakar(II) (**B**) dobiveni su otopinskim sintezama. Oba spoja izgrađuju bineuklearne *paddlewheelske* građevne jedinice. Molekulska struktura spoja **A**, zajedno sa shemom označavanja atoma, prikazana je na slici 8, a njegovi opći i kristalografski podatci dani su u tablici 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 dodatku (Dodatak, Tablice D5 – D10., str. 16 – 20).



Slika 8. Crtež asimetrične jedinice spoja **A** s prikazanom shemom označavanja nevodikovih atoma. Vibracijski elipsoidi nevodikovih atoma odgovaraju 30 % vjerojatnosti elektronske gustoće. Vodikovi atomi prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa. Crtež je izrađen u programima ORTEP³⁴⁵ i POV-Ray⁴⁴.

Molekulska struktura spoja **B** i shema označavanja atoma prikazani su na slici 9, a njegovi opći i kristalografski podatci dani su u tablici 3 (str. 20). 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 (Dodatak, Tablice D11 – D15, str. 20 – 24)



Slika 9. Crtež asimetrične jedinice spoja **B** s prikazanom shemom označavanja nevodikovih atoma. Vibracijski elipsoidi nevodikovih atoma odgovaraju 30 % vjerojatnosti elektronske gustoće. Vodikovi atomi prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa. Crtež je izrađen u programima ORTEP3⁴⁵ i POV-Ray⁴⁴.

Tablica 2. Opći i kristalografski podatci za spoj **A**.

Bruto formula	$\text{Cu}_4\text{C}_{58}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_{36}\text{Cl}_8$
Molarna masa, $M / \text{g mol}^{-1}$	1958,77
Kristalni sustav i prostorna grupa	Trikliniski, $P \bar{1}$
Parametri jedinične ćelije:	
$a / \text{Å}$	7,5634(2)
$b / \text{Å}$	11,2045(4)
$c / \text{Å}$	21,4236(5)
$\alpha / ^\circ$	90,671(1)
$\beta / ^\circ$	99,998(2)
$\gamma / ^\circ$	93,707(3)
$V / \text{Å}^3$	1783,73(9)
Broj formulskih jedinica po ćeliji (Z)	2
Linearni apsorpcijski faktor (μ / mm^{-1})	1,579
Temperatura pokusa, T / K	293
Dimenzije kristala / mm	(0,13 x 0,03 x 0,01) mm ³
Metoda pretraživanja difrakcijskih maksimuma	ω
Strukturni faktor difrakcijskih maksimuma, $F(000)$	980
Broj neovisnih difrakcijskih maksimuma	11 856
Broj parametara	528
Faktor nepouzdanosti, $R, [(F^2) > 2\sigma(F^2)]$	0,0482
Težinski faktor nepouzdanosti, $wR(F^2)$	0,0973
Faktor slaganja, S	0,935
Minimalna elektronske gustoće u mapi, ($e \text{ Å}^{-3}$)	-0,58
Maksimum elektronske gustoće u mapi, ($e \text{ Å}^{-3}$)	0,55

Tablica 3. Opći i kristalografski podatci za spoj **B**.

Bruto formula	$\text{Cu}_4\text{C}_{58}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_{36}\text{Cl}_8$
Molarna masa, $M / \text{g mol}^{-1}$	1958,77
Kristalni sustav i prostorna grupa	Trikliniski, $P \bar{1}$
Parametri jedinične ćelije:	
$a / \text{Å}$	7,5634(2)
$b / \text{Å}$	11,2045(4)
$c / \text{Å}$	21,4236(5)
$\alpha / ^\circ$	90,671(1)
$\beta / ^\circ$	99,998(2)
$\gamma / ^\circ$	93,707(3)
$V / \text{Å}^3$	1783,73(9)
Broj formulskih jedinki po ćeliji (Z)	2
Linearni apsorpcijski faktor (μ / mm^{-1})	1,579
Temperatura pokusa, T / K	293
Dimenzije kristala / mm	(0,13 x 0,03 x 0,01) mm^3
Metoda pretraživanja difrakcijskih maksimuma	ω
Strukturni faktor difrakcijskih maksimuma, $F(000)$	980
Broj neovisnih difrakcijskih maksimuma	11 856
Broj parametara	528
Faktor nepouzdanosti, $R, [(F^2) > 2\sigma(F^2)]$	0,0482
Težinski faktor nepouzdanosti, $wR(F^2)$	0,0973
Faktor slaganja, S	0,935
Minimalna elektronske gustoće u mapi, (e Å^{-3})	-0,58
Maksimum elektronske gustoće u mapi, (e Å^{-3})	0,55

1.5. RASPRAVA

1.5.1. Opis kristalne i molekulske struktura spoja A

Spoj A je kokristal koji kristalizira u triklinskom sustavu (prostorna grupa $P\bar{1}$), a njegova jedinična ćelija sadrži dvije *paddlewheelske* molekule, jednu koja u apikalnim položajima ima vezane dvije molekule vode i drugu koja u apikalnim položajima ima vezane dvije molekule metanola.

Baze koordinacijskih piramida bakrovih(II) iona čine po četiri atoma kisika iz karboksilatnih liganada koji premošćuju metalna središta. Vrhove koordinacijskih piramida čine atomi kisika iz molekula vode i molekula metanola. Koordinacijski poliedar prvog bakrovog(II) iona, atom Cu1, čine atomi kisika O11, O12, O13, O14 i O15, a koordinacijski poliedar drugog bakrovog(II) iona, atom Cu2, čine atomi O21, O22, O23, O24 i O25 (slika 8, str. 18).

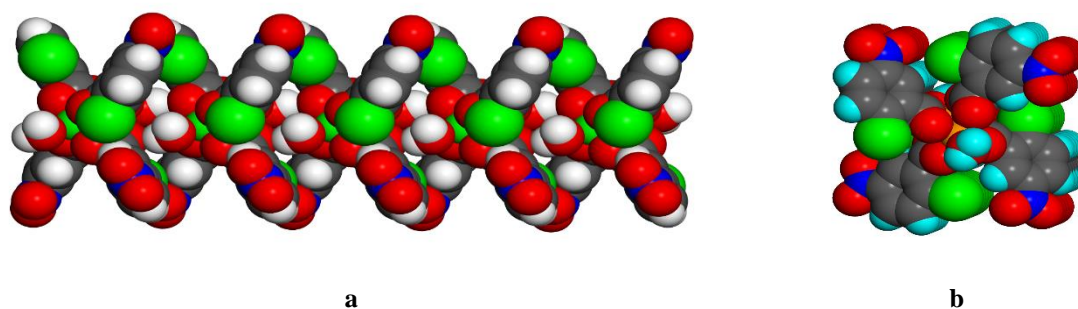
Duljine veza, $d(\text{Cu}-\text{O})$, prema atomima kisika koji čine baze koordinacijskih piramida u obje molekule kreću se u rasponu od 1,950(2) Å do 1,982(2) Å i u skladu su s analognim vezama u srodnim spojevima. Duljine veza prema apikalno vezanim atomima kisika molekula vode i metanola nešto su dulje, $d(\text{Cu1}-\text{O51}) = 2,150(2)$ Å i $d(\text{Cu2}-\text{O25}) = 2,113(3)$ Å, ali i dalje u skladu s duljinama analognih veza u srodnim spojevima. Udaljenost između bakrovih(II) iona u *paddlewheelskoj* građevnoj jedinici s apikalno vezanim molekulama vode je 2,648(1) Å, a u onoj s apikalno vezanim molekulama metanola 2,632(1) Å.

Paddlewheelske građevne jedinice povezuju se u lance vodikovim vezama vrste $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ i to:

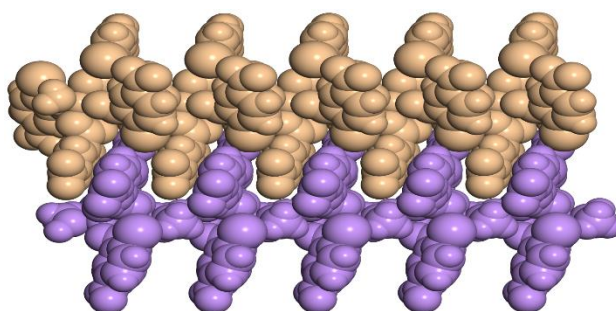
- koordinacijske jedinice s molekulama vode vodikovim vezama $\text{O15}-\text{H2}\cdots\text{O13}^i$,
- koordinacijske jedinice s molekulama metanola vodikovim vezama $\text{O25}-\text{H225}\cdots\text{O21}^{ii}$

(Tablica 4, str. 23).

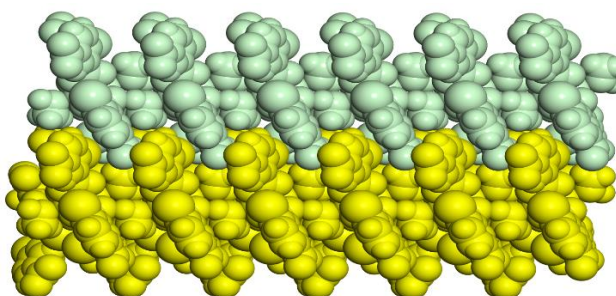
Tako nastali štapići (lančasti molekularni polimeri, slika 10) međusobno su povezani vodikovim vezama $\text{O15}-\text{H1}\cdots\text{O29}$ (Tablica 4, str. 23). Dodatno, kako je svaki štapić sa strane nazubljen, tj. iz svakog lanca strše ogranci kiselinskih liganada, štapići su naslagani jedan pokraj drugoga tvoreći kristalni sloj motivom zubaca patentnog zatvarača (slika 11, str. 22). U konačnici na tako nastali sloj, po istom principu, naslaguje se sljedeći te nastaje blago porozna struktura kristala (slika 12, str. 22).



Slika 10. Prikaz jednog lanca molekula u kristalnoj strukturi spoja **A**, pogled s boka (**a**) i pogled duž lanca (**b**) Atomi su prikazani kao kuglice van der Waalsovog radijusa standardnih boja [kisik – crveno, ugljik – crno (sivo), dušik – plavo, klor – zeleno i vodik – bijelo (tirkizno)]. Atomi bakra ne vide se u prikazu. Crtež je napravljen pomoću programa *Mercury 2.3*.⁴², *RasTOP*⁴³ i *POV-Ray*⁴⁴.



Slika 11. Prikaz dvaju susjednih lanca molekula u kristalnoj strukturi spoja **A**. Radi zornosti, atomi jednog lanca obojani su bež, a drugog ljubičasto čime je naglašen motiv slaganja patentnog zatvarača. Na mjestima gdje kiselinski ogranak jednog lanca doseže sredinu susjednog lanca nalaze se vodikove veze O15–H1...O29. Atomi su prikazani kao kuglice van der Waalsovog radijusa, a crtež je napravljen pomoću programa *Mercury 2.3*.⁴², *RasTOP*⁴³ i *POV-Ray*⁴⁴.



Slika 12. Prikaz dvaju susjednih slojeva molekula u kristalnoj strukturi spoja **A**. Radi zornosti, atomi jednog sloja obojani su žuto, a drugog zeleno. Atomi su prikazani kao kuglice van der Waalsovog radijusa, a crtež je napravljen pomoću programa *Mercury 2.3*.⁴², *RasTOP*⁴³ i *POV-Ray*⁴⁴.

1.5.2. Opis kristalne i molekulske struktura spoja B

Spoj **B** kristalizira u triklinskom sustavu (prostorna grupa $P\bar{1}$), a njegova jedinična ćelija sadrži dvije simetrijski neovisne *paddlewheelske* molekule u općem položaju koje imaju apikalno vezane molekule vode. Baze koordinacijskih piramida bakrovih(II) iona čine po četiri atoma kisika iz karboksilatnih skupina koje premošćuju metalna središta, a vrhove koordinacijskih piramida čine atomi kisika molekula vode. Koordinacijski poliedar prvog bakrovog(II) iona, atom Cu1, čine atomi kisika O11, O12, O13, O14 i O5, a koordinacijski poliedar drugog bakrovog(II) iona, atom Cu2, čine atomi O21, O22, O23, O24 i O25. Duljine veza, $d(\text{Cu}-\text{O})$, prema atomima kisika koji čine baze koordinacijskih piramida u obje molekule kreću se u rasponu od 1,954(1) Å do 1,988(1) Å i u skladu su s analognim vezama u srodnim karboksilatima bakra(II). Duljine veza prema apikalno vezanim atomima kisika nešto su dulje, $d(\text{Cu1}-\text{O51}) = 2,140(2)$ Å i $d(\text{Cu2}-\text{O25}) = 2,134(2)$ Å, ali i dalje u skladu s duljinama analognih veza u srodnim spojevima. Udaljenost između bakrovih(II) iona u *paddlewheelskim* građevnim jedinicama su 2,643(1) Å i 2,656(1) Å. *Paddlewheelske* građevne jedinice međusobno se povezuju u lance vodikovim vezama $\text{O15}-\text{H2}\cdots\text{O13}^{iii}$ i $\text{O25}-\text{H2}\cdots\text{O24}^{iv}$ (Tablica 4, str. 23). Tako nastali štapići (lančasti polimeri) međusobno su povezani vodikovim vezama $\text{O15}-\text{H1}\cdots\text{O29}^{vi}$ (Tablica 4) te zbog svoje nazubljenosti uliježu jedni pored drugih i motivom patentnog zatvarača tvore kristalni sloj. U konačnici se na tako nastale slojeve, po istom principu, naslaguju sljedeći te tako nastaje trodimenzijska struktura kristala. Kao i kod spoja **A** zamjetljiva blaga poroznost kristalne strukture, a kako je molekulsko povezivanje i slaganje gotovo identično kao i kod spoja **A** te slike mogu poslužiti za dočaravanje prostornih odnosa u spoju **B**.

Tablica 4. Pregled vodikovih veza u spojevima **A** i **B**.

Vodikova veza	D–H	H \cdots A	D \cdots A	<(DHA)
Vodikove veze spoja A				
O15–H11 \cdots O29	0,75	2,38(3)	3,122(4)	169(4)
O15–H12 \cdots O13 ⁱ	0,883	2,044(17)	2,889(3)	160(4)
O25–H22 \cdots O21 ⁱⁱ			2,928(4)	
Vodikove vez spoja B				
O15–H11 \cdots O27 ^v	0,893(6)	2,270(15)	3,089(2)	152(3)
O15–H12 \cdots O13 ⁱⁱⁱ	0,66(2)	2,22(2)	2,8716(19)	167(3)
O25–H22 \cdots O24 ^{iv}	0,882(8)	2,095(12)	2,9337(18)	159(2)
$i = -x+2, -y+1, -z+1$		$ii = 2-x, 1-y, -z$		$iii = -x, -y+1, -z$
$iv = -x+2, -y+1, -z+1$		$v = -x+1, -y+1, -z+1$		

Definira li se *paddlewheel*skim jedinicama prostorna usmjerenost pravcima koji prolaze atomima $O_{\text{apikalni}}-\text{Cu}-\text{Cu}-O_{\text{apikalni}}$, tj. definiraju apikalni smjer, njihova međusobna orijentacija u kristalu spoja **A** je $60,34(9)^\circ$, a u kristalu spoja **B** $63,74(5)^\circ$. Taj odnos u skladu je s usmjerenošću (orijentacijom) *paddlewheel*skih jedinica kristalnim strukturama srodnih spojeva.

1.6. ZAKLJUČAK ISTRAŽIVAČKOG DIJELA

Opisane su kristalne i molekulske strukture tetra- μ -2-klor-5-nitrobenzoato- $\kappa^8 O:O'$ -bis(akva)bakra(II)] (**A**) i njegovog kokristala s tetra- μ -2-klor-5-nitrobenzoato- $\kappa^8 O:O'$ -bis(metanol)bakrom(II)] (**B**).

Obje strukture izgrađuju molekulski lanci koji nastaju povezivanjem *paddlewheelskih* molekula O–H \cdots O vodikovim vezama kojih su donori apikalno vezane molekule vode i etanola. Molekulski lanci su ravni, štapićasti, ali im je površina nazubljena zbog rasporeda benzoatnih ogranaka koji su usmjereni gotovo okomito na srži molekulskih lanca kojima pripadaju. Zbog toga se molekulski štapići naslaguju jedni do drugih pri čemu se benzoatni ogranci umeću jedni do drugih tvoreći motiv patentnog zatvarača. Taj strukturni motiv javlja se i kod drugih analognih spojeva, ali su u ovom slučaju molekulski lanci dodatno približeni vodikovim vezama apikalno vezanih molekula s nitro-skupinama benzoatnih ogranaka.

Definira li se prostorna usmjerenost pojedine *paddlewheelske* molekule smjerom njezine apikalnom osi (smjer O_{apikalni} \cdots Cu \cdots C \cdots O'_{apikalni}), kutovi između tih osi za molekule susjednih lanaca su 60,34(9)° u kristalu spoja **A** i 63,74(5)° u kristalu spoja **B**. S obzirom na to da je takav prostorni odnos *paddlewheelskih* molekula čest i u srodnih *paddlewheelskim* kristalima bakra(II) potencijalno bi ga se moglo iskoristiti kao sintonski element u budućim supramolekulskim sintezama.

2. METODIČKI DIO

2.1. MANGAN

2.1.1. Općenito o manganu

Mangan je prijelazni metal sedme skupine i četvrte periode periodnog sustava elemenata. U prirodi se pojavljuje u više oksidacijskih stanja (II, III, IV, VI, VII), a u mineralima je načešće prisutan u kombinaciji sa željezom. Osim što je esencijalni element koji se pojavljuje kao kofaktor mnogih enzima, mangan je također i gospodarski važan metal. Procjenjuje se da se godišnje iskopa više od 25 milijuna tona ruda koje sadrže mangan.⁵⁰

Elementarni mangan prvi je izolirao švedski kemičar i metalurg Johan Gottlieb Gahn 1774. godine reduciranjem manganovog(IV) oksida iz piroluzita ugljikom. Vrijedi spomenuti da je Gahn taj eksperiment proveo nakon što je Carl Wilhelm Scheele konstatirao da piroluzit vjerojatno sadrži nepoznati kemijski element, ali ga on sam nije uspio izolirati.

2.1.1.1. Rasprostranjenost u Zemljinoj kori

Mangan je dvanaesti najzastupljeniji kemijski element u Zemljinoj kori. U tlu može biti prisutan u koncentracijama čak i do 9000 ppm, a najčešće je prisutan u obliku oksida ili hidroksida.

Najveće zalihe mangana nalaze se na morskom dnu, osobito na sjeveroistočnom djelu Tihog oceana. Procjenjuje se da morska dna sadrže oko deset milijuna tona mangana u obliku grumena, a godišnje se još nataloži više od deset milijuna tona. Pokazalo se da su ti grumeni formirani oko zuba morskih pasa, a otkriveni su sasvim slučajno tijekom ekspedicije čiji je cilj bio određivanje mjesta potonuća sovjetskih nuklearnih podmornica. Zbog velike dubine i drugih problema, upitno je hoće li se te zalihe mangana ikada moći iskorištavati.

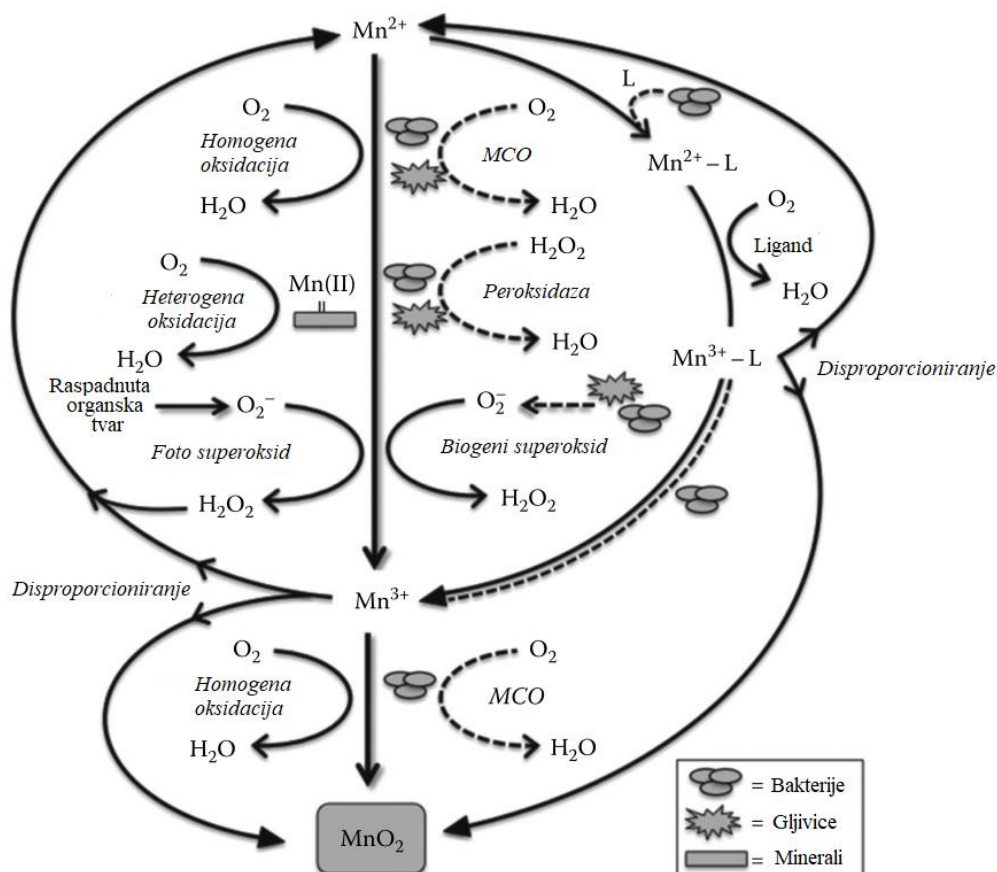
Mangan se u prirodi pojavljuje u velikom broju spojeva od kojih su najčešći manganovi(IV) oksidi i karbonati, prisutni u mineralima piroluzitu i rodokrozitu. Ostali najčešći minerali su braunit (koji je po kemijskom sastavu manganov(III) oksid, Mn_2O_3), hausmanit (manganov(II) manganov(III) oksid, Mn_3O_4) i psilomelan (manganov(II) oksid u smjesi s barijevim spojevima). Manganske rude nakupile su se u većim količinama na relativno malo mjesta na Zemlji. Najviše ih ima u Rusiji, Indiji, Gani, Južnoafričkoj Republici, Maroku, Brazilu i Kubi.⁵¹

2.1.1.2. Ciklus kruženja mangana

Ciklus kruženja mangana u prirodi je veoma složen i nemoguće ga je promatrati neovisno o ciklusima kruženja ostalih kemijskih elemenata. Štoviše, kruženje mangana povezano je s

kruženjima gotovo svih ostalih elemenata u Zemljinoj kori, od nutrijenata do radionuklida; zahvaća gotovo sve ekološke niše, od tla do oceanskih dna, te uključuje sve domene živih bića. Sve donedavno smatralo se da su količine mangana u prirodi premalene, a koncentracije preniske da bi značajno utjecale na ekosustave, osobito uspoređujemo li mangan sa željezom. To uvjerenje pokazalo se pogrešnim.⁵³ U posljednjih je desetak godina otkriveno da je o manganu ovisan proces raspadanja lišća značajan izvor atmosferskog ugljikovog dioksida, da je mangan u oceanima iznimno važan za uklanjanje radikalnih spojeva kisika, da goleme količine manganovog(IV) oksida nakupljene na morskom dnu vjerojatno imaju veze s evolucijom fotosinteze itd. Sva su ta otkrića pobudila interes biogeokemičara za manganom, no, unatoč desetljećima napora, ciklus kruženja ovog kemijskog elementa još uvijek nije u potpunosti razjašnjen. Ono što je sigurno jest da je glavni pokretač tog ciklusa manganova šarolika kemijska promjenjivost i sposobnost da postoji u velikom broju oksidacijskih stanja. Mangan u prirodi najčešće dolazi u obliku minerala piroluzita, koji je po kemijskom sastavu uglavnom manganov(IV) oksid. To je, uz okside mangana(III), jedan od najjačih prirodnih oksidansa i odgovoran je za oksidaciju mnogih organskih spojeva. Neke vrste gljivica koje se hrane raspadnutim drvom mogu metabolički razgraditi lignin upravo zahvaljujući kelatnim spojevima mangana(III) koje proizvode. Osim organskih spojeva, manganovi oksidi mogu također oksidirati krom iz oksidacijskog stanja (III) u (IV) pa čak i prevesti slabo topljivi uranov(IV) oksid (uranit) u dobro topljive uranove(VI) spojeve te su na taj način uključeni u cikluse kruženja tih elemenata. Čestice manganovih oksida mogu imati i veliku aktivnu površinu na koju mogu vezati velike količine metala poput olova, nikla, kobalta, bakra i cinka. Mnogi mikroorganizmi mogu katalizirati oksidaciju mangana(II). Fiziološki razlozi za to još su uvijek nepoznati. Pretpostavlja se da neki organizmi oksidaciju mangana provode u sprezi s nekom drugom biološki važnom funkcijom, kao što je sinteza ATP-a. Druga pretpostavka je da organizmi imaju neizravnu korist od nastalih manganovih oksida koji reagiraju s tvarima iz okoline i čine neke druge kemijske elemente dostupnijima. Kakav god razlog bio, postoji velik broj mehanizama oksidacije mangana(II). Neki organizmi oksidaciju provode u jednom koraku, dok drugi koriste zaobilazne metaboličke putove, ali svi provode oksidaciju do mangana(IV). Ovaj je proces u velikoj mjeri još uvijek enigma. Nejasno je zašto neke vrste bakterija proizvode enzime specifične za oksidaciju mangana(II) iako od tog procesa nemaju energetske koristi. Osim oksidacije, velik broj mikroorganizama može i reducirati spojeve mangana. Pri tome se uglavnom misli na redukciju manganovog(IV) oksida, iako neke bakterije mogu reducirati i

manganov(III) oksid u anaerobnim uvjetima. U većini proučavanih bakterija manganov(IV) oksid je završni akceptor elektrona, a taj se metabolički put odvija paralelno s oksidacijom ugljika. (Slika x)



Slika 13. Shematski prikaz glavnih metaboličkih putova oksidacije mangana(II), uključujući i one katalizirane enzimima, abiotske reakcije s biogenim superoksidima, fotokemijski potaknute reakcije s raspadnutom organskom materijom i oksidacije pospješene ligandima (L). Abiotske reakcije također uključuju homogenu oksidaciju kisikom u lužnatom mediju i heterogenu oksidaciju kataliziranu adsorpcijom mangana(II) na površinu minerala. Abiotski putevi oksidacije prikazani su punom crnom linijom, a biološki potpomognuti putevi isprekidanom linijom.

2.1.1.3. Biološka uloga mangana

Mangan je esencijalni element za sve poznate vrste živih bića. Većina bakterija (kao i eukariotski mitohondriji) posjeduju enzim superoksid-dismuzatu (SOD) koji u aktivnom mjestu sadrži ion mangana(II), a smatra ga se i jednim od najvažnijih antioksidansa u ljudskom organizmu. Antioksidansi pomažu u borbi protiv radikalnih kemijskih vrsta, reaktivnih

molekula koje oštećuju stanice ljudskoga tijela.⁵³ Radikale se smatra odgovornima za ubrzan proces starenja, razvoj srčanih bolesti i neke oblike karcinoma. SOD pomaže smanjenju negativnih učinaka radikalnih kemijskih vrsta pretvorbom superoksida (jedne od najopasnijih radikalnih kemijskih vrsta) u manje opasne molekule. Mangan ima ulogu i u smanjenju upalnih procesa u organizmu. Uloga tog enzima je uklanjanje štetnih superoksidnih ($\cdot\text{O}_2^-$) radikala. Bakterije poput nekih laktobacila nemaju taj enzim, ali se protiv superoksidnih radikala bore kompleksnim spojevima koji također sadrže mangan(II). Svi evolucijski odvedeniji organizmi (arheje i eukarioti) naslijedili su manganovu(II) superoksid-dismutazu. Zbog toga se smatra da je mangan imao važnu ulogu u razvoju aerobnih organizama.

Osim superoksidnih radikala, mangan(II) je efikasan za uklanjanje drugih reaktivnih spojeva kisika (eng. *reactive oxygen species*, ROS) kao što su vodikov peroksid (H_2O_2) i hidroksidni radikal ($\cdot\text{OH}^-$). Posebno je zanimljiv primjer bakterija *Deinococcus radiodurans* koja je jedan od najpoznatijih poliekstremofila. Smatra se da je njena iznimna otpornost na ionizirajuće zračenje upravo posljedica nakupljanja mangana u visokim koncentracijama.

Mangan je važan također i za fotosintetski aktivne organizme jer je dio metaloenzimskog kompleksa koji čini fotosistem II. Ioni mangana su se tijekom evolucije pokazali najprikladnijima za ovu ulogu jer mogu postojati u različitim oksidacijskim stanjima (Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{5+}) i tvoriti kemijske veze sa spojevima koji sadržavaju kisik.^[Stryer] Mangansko središte zaslužno je za završnu fotooksidaciju vode u kisik. Biljke uglavnom dobro podnose visoku koncentraciju mangana u tlu, ali su osjetljive na njegov nedostatak. Zbog toga mnoga umjetna gnojiva sadrže u sebi i spojeve mangana.

U ljudskom organizmu (kao i u organizmu većine sisavaca) mangan je sastavni dio većeg broja metaloenzima. Nejednoliko je rasprostranjen u ljudskom organizmu, a najviše koncentracije mangana nalaze se u kostima, jetri i limfnim čvorovima.^{Kirk-Othmen, Encyclopedia od chemical technology}

Važan je za normalan rast i razvoj, za rad imunološkog i živčanog sustava, a sastavni je dio i enzima protuoksidacijskog djelovanja čija je zadaća uklanjanje reaktivnih spojeva kisika. Višestruku ulogu ima u mozgu gdje je sastavni dio enzima koji sintetiziraju neurotransmitere i pomaže razvoju astrocita, jer je također i sastavni dio enzima glutamin sintetaze u tim stanicama. Ljudsko tijelo sadrži u prosjeku oko 12 miligrama mangana, a hranom se dnevno unosi prosječno oko 4 miligrama. Uravnoteženom prehranom u organizam se unosi i više mangana nego što je potrebno. Zbog toga su rijetki opisani slučajevi deficijencije mangana. Budući da je važan dio mnogih enzima, nedostatak mangana u organizmu može se očitovati na

veliki broj načina. Nedostatak mangana u ranom razvoju dovodi do poremećaja rasta i razvoja, smanjene plodnosti, nepravilnog oblikovanja kostiju i poremećenog metabolizma lipida, proteina i ugljikohidrata. Nekoliko slučajeva nedostatka mangana zabilježeno je u suvremenoj medicini. Zabilježeni simptomi uljučivali su dermatitis, usporeni rast kose i noktiju, sniženu koncentraciju kolesterola, ali povišene koncentracije kalcija i fosfora u krvnom serumu te sniženu koncentracija proteina zgrušavanja.

Višak mangana u organizmu može uzrokovati poremećaj manganizam. U takvom slučaju dolazi do nakupljanja mangana u područjima mozga koja su bogata dopaminergičkim neuronima. Posljedica je oksidacija neurotransmitera iz skupine katekolamina, uključujući dopamin te narušavanje homeostaze u zahvaćenim dijelovima mozga. U početnoj fazi poremećaja povećava se nastajanje dopamina koje se očituje u obliku psihotičnih epizoda. Kako trovanje napreduje, tako se koncentracija dopamina snižava i pojavljuju se simptomi slični onima kod Parkinsonove bolesti.⁵⁴ U ranim stadijima poremećaja prestanak unošenja mangana može ukloniti simptome, no uznapreduje li trovanje do faze kad se pojavljuju motoričke smetnje manganizam postaje ireverzibilan.

2.1.1.4. Dobivanje mangana i upotreba

Elementarni mangan može se dobiti redukcijom bilo kojeg od prethodno spomenutih oksida aluminotermijom ili silikotermijom. Riječ je o egzotermnoj redukciji metalnih oksida u smjesi s aluminijskim prahom. Postupak je u metalurgiju 1894. godine uveo njemački kemičar Hans Goldschmidt, a proces se primjenjuje kao završni korak u dobivanju teškoreducirajućih metala visokog tališta poput kroma, mangana, vanadija ili primjerice kobalta iz njihovih ruda. Mangan visoke čistoće (99,95 %) dobiva se naknadnom elektrolizom vodene otopine manganovog sulfata. Na olovnoj anodi (s dodatkom 1 % srebra) izlučuje se kisik, a na titanijevoj ili čeličnoj katodi izlučuje se mangan. Anodni prostor odvojen je od katodnog polupropusnom membranom, a elektroliza se provodi pri temperaturi od 35 do 40 °C.

Najveće količine manganovih ruda prerađuju se u legure mangana sa željezom: *feromangan* (do 80 % Mn) i *zrcalno željezo* (25 % Mn).⁵⁵ Spomenute legure dobivaju se redukcijom ruda mangana i željeza koksom u električnim pećima, odnosno u visokim pećima. U velikim količinama se troše u metalurgiji čelika. S ciljem dobivanja *umirenog* ili *dezoksidiranog* (reduciranog) čelika, čelika koji u svojoj mikrostrukturi nema razvijene mjehuriće plinovitih produkata, rastaljenom čeliku dodaju se male količine mangana. Naime, i vrlo male količine

mangana u čeliku djeluju kao snažno deoksidacijsko sredstvo koje uspješno uklanja mjehuriće plina kisika ili sumpora čime se smanjuje lomljivost čelika. Mangan, dodan u većoj količini (do 14 %) izvanredno povećava čeliku tvrdoću i otpornost na trošenje. Manganski čelik se upravo iz tih razloga upotrebljava za izradu raznih valjaka, kugli za mlinove, čeljusti za drobilice i za izradu željezničke tračnice. Mangan se legira sa raznim metalima kojima povećava čvrstoću, kovnost i ljevačka svojstva.

2.1.1.5. *Ostale legure mangana, njihova svojstva i uporaba*

Legura s bakrom i niklom (s 72 % Mn) koristi se za izradu bimetalne trake termoelektričnih prekidača zbog dobre električne vodljivosti, temperaturne postojanosti te velikog koeficijenta termičkog rastezanja mangana.

Mangan legiran s bakrom (20 do 40 % Cu) koristi se za izradu prigušnih opruga, jer legura dobro apsorbira vibracije. Bakrene legure s manganom (do 15 % Mn) imaju specifična električna svojstva pa se rabe u elektrotehnici. Upotrebljavaju se kao metali za otpornike i za konstrukcijske dijelove koji moraju zadržati čvrstoću pri višim temperaturama; u mnogim lakim legurama aluminija i magnezija male količine mangana bitna su sastojina.

Manganin je slitina bakra (84 do 86 %), mangana (12 %) i nikla (2 do 4 %). Rabi se za izradu preciznih otpornika i mjernih instrumenata, jer se njezina električna otpornost s promjenom temperature gotovo ne mijenja, a slitina sa 72 % mangana, 18 % bakra i 10 % nikla ima vrlo velik koeficijent toplinskoga rastezanja, pa se rabi kao bimetal za električne kontakte, mjerenje i regulaciju temperature u termostatima.

Slitine aluminija sa samo do 2 % mangana veće su čvrstoće i otpornosti na trošenje i koroziju od čistog aluminija.

Manganova bronca je slitina 58 % Cu, 39 % Zn, 2 % Fe, 1 % Sn s tragovima mangana. Legura je visokootporna na korozijsko trošenje i kavitaciju, proces razvijanja mjehurića plina koji nastaju isparavanjem tekućine zbog kojeg dolazi do oštećenja materijala čime se smanjuje djelotvornost uređaja i nastajanja kvara. Koristi se za izradu brodskih propelera i rotora pumpi i vodnih turbina.

2.1.1.6. Spojevi mangana

Mangan kemijski reagira s razrijeđenim kiselinama uz razvijanje vodika. Reaktivan je kad je čist, pa reagira s vodom i u njoj se sporo otapa, a na zraku površinski oksidira stvarajući smeđu prevlaku. S kisikom izgara u svoj najpostojaniji oksid, Mn_3O_4 .

Manganovi spojevi pokrivaju niz oksidacijskih stanja od +II do +VII, a većina ih je obojena i paramagnetična. Spojevi nižih oksidacijskih stanja bazičniji su i imaju izraženiji ionski karakter, dok su kiselost i kovalentni karakter osobine spojeva mangana viših oksidacijskih stanja. Oksid oksidacijskog stanja +IV, manganov dioksid, je amfoterman.⁵⁵

Manganovi spojevi koriste se kao dodatak hrani i aditivi gnojivima. Tehnički su važni osobito ovi spojevi:

Manganov(II) klorid tetrahidrat ($MnCl_2 \cdot 4 H_2O$) najstabilniji je halogenid mangana. Dobiva se otapanjem piroluzita u kloridnoj kiselini i potom kristalizacijom iz otopine u obliku ružičastih hidrata s dvije, četiri ili šest molekula vode po formulskoj jedinki. Upotrebljava se u proizvodnji opeke, u proizvodnji baterija kao dodatak elektrolitu za povećanje vodljivosti, u metalurgiji kao sredstvo koje pospješuje legiranje mangana s metalima i drugim legurama, za izradu antidetonatora te za dobivanje drugih manganskih soli.

Manganov(II) nitrat heksahidrat [$Mn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$], bijela je sol, a dobiva se otapanjem manganovog(II) karbonata (uz neko redukcijsko sredstvo) u dušičnoj kiselini. Dodaje se bojama za porculan, upotrebljava se i za dodavanje potrebnih tragova mangana tlu (*katalitičko gnojivo*).

Manganov(II) oksid (MnO) je sivozelen do tamnozelen spoj netopljiv u vodi, ali topljiv u kiselinama. Upotrebljava se kao polazni spoj za sintezu ostalih spojeva dvovalentnog mangana (kao npr. umjetnog gnojiva) i reagens u analitičkoj kemiji, a MnO visoke čistoće upotrebljava se u elektrotehnici za izradu posebnih keramičkih elemenata.

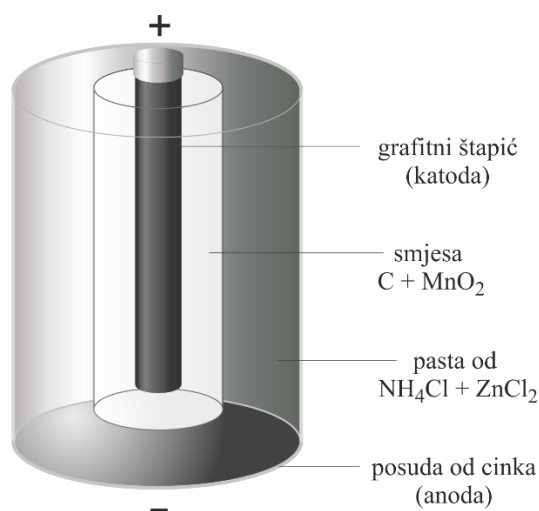
Manganov(III) oksid (Mn_2O_3) se nalazi u prirodi kao *braunit*. Dobiva se žarenjem manganova nitrata. Upotrebljava se u proizvodnji magnetskoga materijala i poluvodiča, te kao keramička boja i sikativ.

Manganov(II, III) oksid (Mn_3O_4) javlja se u prirodi kao *hausmanit*. U vrlo čistom obliku rabi se u proizvodnji poluvodiča i magnetskih materijala te kao keramička boja i sikativ.

Manganov(II) sulfat tetrahidrat ($MnSO_4 \cdot 4H_2O$) najstabilniji je manganov spoj i topljiv je u vodi. Dobiva se reakcijom piroluzita i sulfatne kiseline. Bezvodan je kristal (na zraku gube vodu) bijele do blago ružičaste boje. Upotrebljava se za dobivanje čistoga mangana elektrolitičkim postupkom, kao umjetno gnojivo za tlo siromašno manganom, za proizvodnju

fungicida, u staklarskoj industriji za proizvodnju staklenih boca, za uklanjanje sumporovodika iz otpadnih voda u kožarskoj industriji, u proizvodnji boja, za dobivanje drugih soli mangana i manganovih pigmenata, u medicini kao dodatak solima željeza, itd..

Manganov(IV) oksid ili manganov dioksid (MnO_2), javlja se u prirodi kao mineral *piroluzit* i *psilomelan*, *suhi kamen*, a jedan je od najvažnijih spojeva mangana. Amfoteran je, a otapanjem u lužinama ili taljenjem s bazičnim oksidima daje manganite (MnO_3^-), soli manganaste kiseline. Nastaje anodnom oksidacijom iz sulfatnih otopina, redukcijom permanganata ili termičkom razgradnjom nitrata. Otapanjem u kiselinama trebale bi nastati manganove(IV) soli, međutim obično dolazi do redukcije u stabilniji ion Mn^{2+} . Upotrebljava se za dobivanje feromangana i mangana, u staklarstvu za oksidaciju leukobaza (obezbojenje stakla), u bojadisarstvu (u industriji uljanih boja, jer katalizira sušenje lanenog ulja), u slikarstvu se često koristi kao pigment i sredstvo za uklanjanje boje staklene. Manganov dioksid sastavni je dio Leclanchéovog članka, neobnovljivog izvora električne energije. Francuski inženjer Georges Leclanché 1868. godine galvanski članak napona 1,5 V čiju, poboljšanu inačicu koristimo i 150 godina kasnije. Zbog svoje veličine prikladan je za napajanje prijenosnih svjetiljki, radijskih prijatelja, daljinskih upravljača i drugih elektroničkih uređaja.⁵⁶



Slika 14. Leclancheov članak primarni je članak koji se sastoji od grafitne katode okružene smjesom ugljika i manganova dioksida. Članak je smješten u posudicu od cinka koja je ispunjena pastom amonijeva i cinkova klorida kao elektrolitom. Elektromotorna sila ovog članka iznosi 1.5 V. Izumio ga je 1866. francuski inženjer Georges Leclanché (1839.-1882.)
izvor: <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=suhi+%C4%8Dlanak>

Manganati (MnO_4^{2-}), su spojevi stabilni samo u lužnatom mediju, vodena otopina u kojoj se nalaze manganati je zelena. U kiselom mediju disproporcioniraju na spojeve u kojima mangan ima oksidacijski broj +VII (permanganate, kemijske formule MnO_4^-) i +IV (hidratiziran manganov dioksid, MnO_2).

Permanganati (MnO_4^-), za razliku od manganata, stabilni su u širokom području pH-vrijednosti otopina i jaka su oksidacijska sredstva. U kiselim otopinama Mn(VII) reducira se do Mn(II), u neutralnim i slabo lužnatim otopinama reducira se do MnO_2 , a u jako lužnatim otopinama do manganata, MnO_4^{2-} . Svjetlost djeluje kao katalizator raspada pa se otopine ovih spojeva moraju čuvati u tamnim bocama, a pH-vrijednost otopine treba biti nešto iznad 7. Najvažniji spoj je kalijev permanganat kemijske formule KMnO_4 , kojega čine tamnocrveni kristali koji često postaju ljubičasti zbog površinske redukcije. Dobiva se taljenjem piroluzita s kalijevim hidroksidom te elektrolitičkom oksidacijom otopine nastalog manganata. Kalijev permanganat dobro se otapa u vodi i organskim otapalima kao što su piridin, octena kiselina, metanol i aceton. Jako je oksidacijsko sredstvo pa se primjenjuje za čišćenje etanola i octene kiseline, za pročišćavanje voda i onečišćenog zraka, za uklanjanje raznih primjesa iz organskih otapala, za bijeljenje svile, pamuka, lana, slame, kože i kudjelje, zatim za obezbojivanje ulja, voskova i masti, pročišćavanje vode, za čišćenje ugljikovog dioksida pri proizvodnji soda-vode, kao dezinfekcijsko sredstvo u medicini, nadalje u fotografiji i kemijskoj analizi, dezinfekcijsko sredstvo u medicini, nadalje u fotografiji i kemijskoj analizi.

2.2. MANGAN I NASTAVA KEMIJE

2.2.1. Osnovnoškolski nastavni program

Glavni cilj prirodoslovnog odgoja i obrazovanja je uspostaviti prirodoznanstveno opismenjeno društvo. Pojam *prirodoznanstveno pismen* uključuje, između ostalog, usvajanje znanstvenih koncepata, metoda, postupaka i načela u donošenju odluka te korisnim usmjeravanjem stečenih znanja i vještina.⁵⁷

Kemija je jedna od temeljnih prirodnih znanosti, a proučava sastav, građu, svojstva i pretvorbe tvari. U Hrvatskoj se kemija poučava kao zaseban i obvezni nastavni predmet u 3., 4. i 5. odgojno-obrazovnom ciklusu, tj. od 7. razreda osnovne škole to 4. razreda gimnazije.⁵⁷

Odgojno-obrazovni ciljevi učenja i poučavanja Kemije, definirani Nacionalnim kurikulumom, su sljedeći:

- a) stjecanje iskustava koja će pobuditi znatiželju, pozitivan stav i interes za kemiju i prirodoslovlje,
- b) razumijevanje i komuniciranje o temeljnim konceptima kemije,
- c) usvajanje i primjena kemijske terminologije i simbolike,
- d) razumijevanje principa znanstvenog i etičkog pristupa istraživanju te rješavanju kemijskih problema i
- e) stjecanje metakognitivnog znanja kao preduvjeta za razvijanje samostalnosti, samopouzdanja, inovativnosti, odgovornosti i kreativnosti.

Nacionalni kurikulum nastavnog predmeta Kemija ne spominje mangan. Učenik, međutim, kroz mnoge nastavne cjeline stječe određena predznanja koja će mu u višim razredima osnovnoškolskog, a pogotovo srednjoškolskog i fakultetskog obrazovanja omogućiti razumijevanje sadržaja te će s vremenom moći prepoznati važnost mangana, njegova svojstva i upotrebu u svakodnevnom životu.

Poučavanje kemije temelji se na pokusu. Pokus omogućuje da učenik dolazi do spoznaja aktivnim metodama učenja te da pritom svoje sposobnosti razvija praktičnim i misaonim djelovanjem. Pokus je također glavna sastavnica učenja otkrivanjem, a nastavna je praksa pokazala da je upravo ta metoda rada najuspješnija u poučavanju kemije.

Učenik se s nastavnim predmetom Kemija susreće u sedmom razredu osnovne škole. Predmetnim kurikulumom propisani su odgojno-obrazovni ishodi koje učenik treba savladati,

a nastavniku je dano na odabir kojim će pokusima i temama ostvariti te ishode. Mangan se može iskoristiti za ostvarenje bilo kojeg propisanog ishoda.

Primjerice, odgojno-obrazovni ishod A.7.1. *Istražuje svojstva, sastav i vrstu tvari*⁵⁷ učenik može ostvariti u velikoj mjeri na svojstvima elementarnog mangana i manganovog(IV) oksida. U ostvarenja ishoda A.8.2. *Povezuje građu tvari s njihovim svojstvima* učenik stječe temeljne predodžbe o građi tvari, o građi atoma, upoznaje imena i kemijske simbole najvažnijih kemijskih elemenata, uviđa da postoji zakonitost prema kojoj su kemijski elementi poredani u periodnom sustavu elemenata, tj. da se na lijevoj strani i u sredini periodnog sustava elemenata nalaze metali, a na desnoj nemetali.

Ishodi C.7.1. *Analiza izmjene energije između sustava i okoline*, C.7.2. *Povezuje promjenne energije unutar promatranog sustava s makroskopskim promjenama*. i C.8.1. *Analiza izmjene energije pri fizikalnim i kemijskim promjenama na čestičnoj razini* su važni jer se učenik upoznaje s činjenicom da kemijske reakcije uvijek prate promjene energije između promatranoga reakcijskog sustava i okoline, uočava da sustav može preuzeti ili osloboditi energiju u obliku topline, svjetlosti, električne energije ili rada.

Ishodi B.8.1. *Primjenjuje kemijsku terminologiju i simboliku za opisivanje promjena* i B.8.2. *Analizira vrste kemijskih reakcija* se približavaju manganu jer, kao metal, mangan sudjeluje u reakcijama koje su u kurikulumu navedene u preporukama za ostvarenje ishoda (oksidacija metala, dobivanje lužine iz metalnih oksida, reakcije metala i kiselina te metalnih oksida i lužina).

S obzirom na važnost mangana i njegovu raznovrsnu upotrebu u metalurgiji čelika, kao i u svakodnevnom životu, bilo bi korisno kada bi se, barem na dodatnoj nastavi kemije, u izbornim temama poput *Stijene, rude i minerali* obradili nastavni sadržaji kojima bi se proširila znanja o manganu. Nastavnom satu je moguće pristupiti interdisciplinarno u suradnji s učiteljem iz geografije. Također, na nastavnom satu *Kemija hrane* zajedno s učiteljem biologije učenici bi mogli saznati više o ulozi mangana kao biogenog kemijskog elementa u živom organizmu.

Pregledom osnovnoškolskog nastavnog programa učenici u šestom razredu na nastavi Prirode stječu potrebna predznanja za razumijevanje nastavnih sadržaja biologije u višim razredima. Učenik se upoznaje s građom organizama živih bića, prepoznaje važnost hrane za život organizma, upoznaje se s građom biljaka i biljnih organa, susreće se s procesom fotosinteze i otkriva važnost tog procesa za život na Zemlji. Učenici u sedmom razredu stječu predodžbu o razvoju života na Zemlji i upoznaju se s raznolikošću biljnih i životinjskih vrsta. U osmom

razredu produbljuje se znanje o građi i funkciji ljudskog organizma u nastavnim cjelinama poput *Građa i funkcija ljudskog organizma, Kostii veze među kostima, Izmjena tvari, protok energije i zdrava prehrana*. U svakoj od ovih nastavnih cjelina može se spomenuti mangan kao jedan od biogenih kemijskih elemenata koji najčešće unosimo hranom te bi se mogle navesti sve koristi od njega kao i posljedice za ljudski organizam ako ne unosimo dovoljno mangana. Nažalost, mangan se ne spominje.

Osnovnoškolski program nastave fizike uključuje temeljne sadržaje kojima učenici trebaju ovladati da bi razumjeli pojave u prirodi i primijenili ih u svakodnevnom životu. Za očekivati je da osnovnoškolski program nastave fizike ne spominje konkretno mangan i njegova svojstva, međutim sadržava niz izrazito važnih nastavnih cjelina koje će učeniku pomoći i omogućiti mu razumijevanje svojstava materijala, legura koje mangan tvori s drugim metalima. U sedmom razredu, *Energija, Pretvorba energije i Toplinsko širenje tijela*, neke su od nastavnih cjelina koje će učeniku otvoriti vrata u svijet fizikalno-kemijskih svojstava materijala. U nastavnim cjelinama koje se obrađuju u osmom razredu, *Strujni krug i njegovi elementi, Električni vodič i izolator, Učinci električne struje i Elektroni, pokretljivi ion i električna struja* učenik stječe važna znanja koja će mu primjerice omogućiti na koji način dolazi do pretvorbe energije u električnim izvorima poput alkalnih baterija s manganovim dioksidom.

2.2.2. Srednjoškolski nastavni program

Pregledom srednjoškolskog nastavnog programa kemije, mangan i kemija mangana se ne spominju u prvom i četvrtom razredu srednje škole. Mangan se počinje spominjati u drugom razredu srednje škole u nastavnim cjelinama *Kiseline, baze i soli*, te u *Elektrokemijskim procesima*. Spominje se još i u trećem razredu srednje škole.

Srednjoškolski nastavni program biologije proširen je u odnosu na osnovnoškolski. Ovog puta se mangan navodi kao biogeni ultramikroelement, međutim ne navode se njegove konkretne uloge. Nažalost, ni prilikom učenja o fotosintezi mu se ne pridaje preveliko značenje.

Srednjoškolski program fizike spominje mangan u kontekstu galvanskih članaka, točnije alkalne baterije s manganovim dioksidom.

2.3. KEMIJA MANGANA U UDŽBENICIMA

2.3.1. Osnovnoškolski udžbenici

Pregledom aktualnih i starijih osnovnoškolskih udžbenika kemije ustanovljeno je da se spojevi mangana često pojavljuju kao reagensi u pokusima.

Mangan se prvi put najčešće spominje u zadacima koji se tiču računanja broja subatomske čestice u atomima. U takvim se zadacima od učenika najčešće traži da prepoznaju kemijski simbol za mangan, pronađu ga u periodnom sustavu elemenata i izračunaju broj subatomske čestice na temelju zadanih podataka.

U jednom udžbeniku koristi se kalijev permanganat za prikazivanje difuzije.^{59,60} Zrnca kalijevog permanganata ubaci se u epruvetu s vodom. Tekućina, koja je u početku bila bistra i bezbojna, nakon nekog vremena u cijelosti postaje ljubičasta. Od učenika se očekuje da na temelju vlastitog opažanja zaključe da intenzitet boje otopine ovisi o koncentraciji čestica otopljene tvari. Što je boja intenzivnija, to je i koncentracija čestica otopljene tvari u njoj veća. Na temelju opažene promjene boje otopine učenici mogu zaključiti da čestice otopljene tvari "putuju", tj. difundiraju s mjesta veće koncentracije prema mjestu manje koncentracije. Učenici otkrivaju kako su čestice vode i otopljene tvari u stalnom gibanju. Pokus je izrazito jednostavan i primjeren uzrastu učenika. Uz upute za izvođenje pokusa nalazi se kratak tekst koji učenike informira o ljekovitim svojstvima kalijeva permanganata, točnije da se 1 % otopina kalijeva permanganata koristi kao antiseptik te da je dostupan u svakoj ljekarni. Kalijev permanganat, osim što je relativno bezopasan, vrlo je pogodna kemikalija za ovaj pokus zbog toga što njegovim otapanjem nastaje vrlo intenzivna ljubičasta otopina.^{59,60}

Manganov(IV) oksid se u većini udžbenika^{59,60,61,62,63} pojavljuje u pokusu katalitičkog raspada vodikovog peroksida. Taj se pokus spominje u dva različita konteksta. Prvi puta kao pokus dobivanja kisika⁶³ u kojem je cilj prirediti kisik i ispitati njegova svojstva, a drugi puta za ispitivanje utjecaja katalizatora na brzinu kemijske reakcije.^{61,62} U ovom drugom slučaju je naglašena katalitička uloga manganovog(IV) oksida.

U udžbenicima za 8. razred se po prvi puta pojavljuje kalijev permanganat u ulozi oksidansa. Otopina kalijevog permanganata se koristi kao test na nezasićenost kod ugljikovodika te masti i ulja.^{64,65} Kod ugljikovodika se test na nezasićenost uglavnom radi s etenom. Upuhivanjem plina u razrijeđenu otopinu kalijevog permanganata dolazi do obezbojenja otopine. Usporedbe radi, neki udžbenici spominju sličan pokus s benzenom i benzinom u kojima ne dolazi do

promjene boje. Cilj pokusa je da učenici prepoznaju da su zasićeni ugljikovodici vrlo postojani spojevi koji neće reagirati s kalijevim permanganatom koji je jako oksidacijsko sredstvo.^{64,65,66,67} Dok primjerice, u reakciji nezasićenog spoja i kalijevog permanganata dolazi do obezbojenja otopine iz čega se da naslutiti da je ipak došlo do kemijske reakcije između dva navedena spoja. Isti je pokus iskorišten i za ispitivanje nezasićenosti masti i ulja. Čini se kako se otopini kalijevog permanganata daje prednost pred bromnom vodom u testovima na nezasićenost, vjerojatno zbog toga što autori udžbenika uzimaju u obzir otrovnost broma.^{64,65} Na kraju osnovnoškolskog obrazovanja učenik će steći znanja o barem dva spoja mangana. Otopinu kalijevog permanganata će moći prepoznati po karakterističnom obojenju i bit će upoznat s njenim jakim oksidacijskim djelovanjem. Manganov(IV) oksid će poznavati kao slabo topljivi smeđ ili crn spoj koji katalizira raspad vodikovog peroksida.

2.3.2. Srednjoškolski udžbenici

U srednjoškolskim udžbenicima za drugi razred mangan se najčešće spominje u nastavnim cjelinama *Kiseline, baze i soli* i *Elektrokemijski procesi*.

U prvoj nastavnoj cjelini⁷⁰ opisani su različiti načini dobivanja soli – neutralizacija, taložne reakcije i djelovanje kiselina na metalne okside. U zadnjem načinu dobivanja soli, manganovi ioni, Mn^{2+} i Mn^{3+} , navode se kao primjeri kationa prijelaznih elemenata koji čine sol. Na kraju istoimenog poglavlja nalazi se zadatak u kojem se od učenika traži da odredi oksidacijske brojeve atoma u formulskoj jedinki kalijeva permanganata, $KMnO_4$.

U drugoj nastavnoj cjelini, *Elektrokemijski procesi*, kemijski element mangan spominje se u kontekstu baterije, neobnovljivog galvanskog članka. Opisan je primjer alkalne baterije s manganovim dioksidom. Priložena je jednostavna shema na temelju koje se učenik može upoznati s građom alkalne baterije. Navedene su i neke prednosti alkalne baterije s manganovim dioksidom u odnosu na Leclanchéov članak pa je tako primjerice spomenuto da takva baterija ima bolja svojstva i nešto je skuplja od Leclanchéovog članka, da joj je napon 1,50 V, a da se pri radu ne razvijaju plinovi. Priložena je jednadžba kemijske reakcije koja opisuje promjene na anodi i katodi. Navedeno je kako za gotovo isti napon ta baterija ima mnogo veći kapacitet, manje samopražnjenje od obične baterije, može podnijeti veća strujna opterećenja i radi i pri nižim temperaturama.⁷⁰ Velika prednost je što je obujam takve baterije vrlo malen, tako da se rabi primjerice u satovima ili džepnim računalima. Na kraju odlomka autori napominju kako se

baterije ne mogu obnoviti i stoga se bacaju. Međutim napominju kako baterije sadrže otrovne tvari opasne za okoliš popu kadmija, olova i žive te ih stoga svaki savjesni građanin neće odbaciti u kućni otpad, već u predviđene spremnike. Upotreba ovog primjera u nastave kemije mangana je vrlo korisna, jer učenik, osim što se upoznaje s građom alkalne baterije i njezinim svojstvima, uviđa da postoji i opasnost od neodgovornog zbrinjavanja baterija, te se podiže njegova svijest o očuvanju okoliša.

Kemija mangana nastavlja se u trećem razredu srednje škole. Količina informacija je vrlo oskudna.⁷¹ Mangan se spominje Profilovom udžbeniku *Anorganska kemija* u cjelini *Tehnički važni metali* u kontekstu slitina koje tvori sa željezom i s aluminijem. Manganov čelik opisan je vrlo kratko i sažeto kao vrsta čelika koja je otporna na habanje, dok je duraluminij opisan kao slitina aluminija s bakrom, magnezijem, manganom i silicijem čiji je ukupni maseni udio od 3,5 do 10 %. Slitina koja sadržava mangan ima bolja svojstva od samog aluminija. Tvrđa je, otpornija na udarce i rabi se za izradu prijevoznih sredstava. Na ovom primjeru učenik se upoznaje sa sastavom i svojstvima pojedinih slitina koji u današnje doba čine nezamjenjive materijale u primjerice automobilskoj, željezničkoj ili zrakoplovnoj industriji.

Manganovi spojevi spominju se i koriste se u pokusima u nastavnoj cjelini *Halkogeni elementi*, konkretnije *Kisik*. Prilikom obrađivanja nastavne teme o kisiku, predložen je niz pokusa koji uključuju upotrebu kalijeva permanganata, KMnO_4 i manganova(IV) oksida, MnO_2 . Učenici na temelju vlastitih zapažanja i prethodnog znanja dolaze do zaključka kako se i iz kojih tvari u laboratoriju može dobiti kisik.

Na kraju knjige nekoliko je stranica posvećeno metalima d-bloka. Mangan je opisan kao srebrnosiv, krt, tvrd materijal kojeg ima u biljnim i životinjskim stanicama, također da se legira s mnogim metalima. U dijelu *Ponovimo kemijski račun* jednadžbom kemijske reakcije opisana je kemijska promjena do koje dolazi reakcijom kalijeva permanganata i klorovodične kiseline. Reakcija je izjednačena ion-naboj metodom.

U udžbenicima kemije za prvi i četvrti razred srednje škole, mangan se ne spominje.

U prvom razredu srednje škole u nastavi biologije, mangan se spominje kao biogeni kemijski element, točnije kao ultramikroelement, kao kemijski element kojeg ima manje od 0,01 % u ljudskom tijelu. Spomenuto je kako je mangan sastavni dio biokatalizatora.

U trećem razredu srednje škole na nastavi biologije mangan se ne spominje u kontekstu fotosinteze, iako su manganovi ioni tijekom evolucije postali sastavni dio središta fotosustava II (iz razloga što imaju sposobnost opstanka u različitim oksidacijskim stanjima Mn^{2+} , Mn^{3+} ,

Mn⁴⁺, Mn⁵⁺). Mangansko središte u FII u reduciranom obliku oksidira dvije molekule vode dajući jednu molekulu kisika.

U udžbenicima biologije za drugi i četvrti razred srednje škole, mangan se ne spominje.

U Profilovim udžbenicima *Fizika 1*, *Fizika 2*, *Fizika 3* te u Alfinom udžbeniku *Fizka 2*, mangan, kao ni njegova upotreba, se ne spominju.

2.3.3. Ostala literatura

U priručniku za nastavnike kemije⁷² navedeni su pokusi koji su opisani poglavljima 2.3.1 *Osnovnoškolski udžbenici* i 2.3.2 *Srednjoškolski udžbenici*. U pokusu *Dobivanje kisika raspadom vodikova peroksida* u kojem je manganov dioksid usipavan u Erlenmeyerovu tikvicu s otopinom vodikova peroksida, autor predlaže da učenici izvedu ovaj pokus na način da umjesto manganova dioksida upotrijebe komadić pileće jetre ili slinu s ciljem boljeg razumijevanja uloge manganova dioksida u pokusu, te kako bi uočili da je za raspad vodikova peroksida potreban katalizator.

Prilikom obrade nastavne teme *Galvanski članci ili električne baterije* nastavnicima se savjetuje da potaknu znatiželjne učenike da rastave bateriju kako bi vidjeli njezinu unutarnju građu i povezali je s načinom rada. Manganov dioksid je sastavni dio baterija kojim se danas služimo stoga učenicima upravo ova tema može biti povod za zanimljivo učeničko istraživanje literature.

Zbirka kemijskih pokusa za osnovnu i srednju školu⁷³ sadržava sljedeće pokuse u kojima su spojevi mangana polazne kemikalije; *Vizualno određivanje koncentracije kalijeva permanganata*, *Oksidacijska stanja mangana*, *Oksidacija manganovog iona u permanganatni ion*, *Oksidacija permanganatnog iona u manganatni ion*, *Putovanje iona II*, *Reakcija između kalijeva permanganata i glicerola*.

2.4. OBJAŠNENJE NASTAVNOG SATA

2.4.1. Korisnost poučavanja o manganu

Mangan je esencijalni kemijski element za sve poznate vrste živih bića. Većina bakterija (kao i eukariotski mitohondriji) posjeduju enzim superoksid-dismuzatu (SOD). Enzim u svom aktivnom mjestu sadrži ion mangana(II), a smatra ga se i jednim od najvažnijih antioksidansa u ljudskom organizmu. Antioksidansi pomažu u borbi protiv radikalnih kemijskih vrsta, reaktivnih molekula koje oštećuju stanice ljudskoga tijela. Sastavni je dio manganskog središta fotosustava II u reakciji fotosinteze.

Mangan je iznimno važan dodatak legurama sa željezom. Njegova je uloga posebno značajna u metalurgiji, prometnoj industriji i u industriji građevinskih materijala. Manganov dioksid sastavni je dio Leclanchéovog članka, neobnovljivog izvora električne energije čijom se inačicom koristimo i danas u različitim elektroničkim uređajima.

U nastavi kemije, mangan je nažalost vrlo malo zastupljen i ne pridaje mu se posebna pozornost. Zbog svoje raznovrsne upotrebe i važnosti u svakodnevnom životu, kemija mangana bi mogla biti prikazana na mnogo kreativniji način. Pristupi li se određenoj nastavnoj temi interdisciplinarno, ona postaje vrijedan izvor informacija i plodno tlo za razumijevanje različitih koncepata.

2.4.2. Nastavni sat

2.4.2.1. *Potrebni materijali i metode za izradu nastavnog sata*

Pokus: Panta rhei

Pribor: stalak za epruvete, tri epruvete

Kemikalije: otopina **X** (koncentrirana sumporna kiselina), otopina **Y** (25%-tna vodena otopina vodikovog peroksida), otopina **Z** (natrijeva lužina, $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol dm}^{-3}$), otopina **M** (vodena otopina kalijevog permanganata, $c(\text{KMnO}_4) = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$), vodena otopina kalijeva sulfita

Ključna opažanja tijekom pokusa: Dodatkom otopina sumporne kiseline i vodikova peroksida dolazi do obezbojenja otopine kalijevog permanganata i razvijanja mjehurića plina, dodatkom vodikova peroksida u neutralnu vodenu otopinu kalijevog permanganata nastaje

smeđe obojenje, dodatkom vodene otopine sulfita u lužnatu otopinu permanganata javlja se zeleno obojenje.

Glavni nastavni ciljevi:

Učenici se kroz pokuse i opažanja upoznaju s različitim oksidacijskim stanjima mangana. Analizirajući informacije o biološkim procesima povezuju kemijska svojstva mangana i njegovu biološku ulogu te prepoznaju evolucijsku važnost mangana kao biogenog kemijskog elementa koji se nalazi u enzimu superoksid dismutaza.

Razred: 3. razred srednje škole, gimnazija

Oblik rada: grupni rad (do 5 po skupini)

Nastavna cjelina: Prijelazni metali

Nastavna tema: Mangan

Prethodno potrebne vještine, znanja i sposobnosti:

Rukovati kemijskim posuđem i kemikalijama

Predvidjeti fizikalna i kemijska svojstva kemijskog elementa na temelju njegovog položaja u PSE i poznavanja elektronske strukture pojedinog atoma

Napisati kemijske formule i kemijske nazive traženih kemijskih vrsta

Napisati jednadžbu kemijske reakcije s ispravno pripisanim agregacijskim stanjima

Povezati pojmove oksidacije i redukcije s promjenom oksidacijskog broja

Objasniti ulogu enzima u živim organizmima

Objasniti tvorbu nazivlja enzima

Analizirati ulogu manganovog iona u enzimu superoksid dismutaza

Procjena opasnosti i rizika:

Potreban je oprez prilikom rukovanja s koncentriranom sumpornom kiselinom i natrijevom lužinom.

Povezane nastavne jedinice (pokusi):

Fizika:

Električki neutralne i nabijene atomske i molekulske vrste

Kationi i anioni

Biologija:

Kemijski sastav živih bića (biogeni elementi, djelovanje enzima)

Fotosinteza (mangansko središte u Fotosustavu II)

Kemija:

Metali (kristalne strukture metala, metalna veza, svojstva metala, primjena u svakodnevnom životu, biološka važnost)

Tehnički važni metali i njihove legure (proizvodnja, fizikalna i kemijska svojstva metala i njihova primjena u industriji)

Mangan u svakodnevnoj primjeni:

Istražiti uloge mangana za normalnu funkciju živog organizma, istražiti ulogu manganovog iona u fotosintezi (središte fotosustava II), istražiti sastav manganovih legura i njihovu primjenu u svakodnevnom životu

2.4.2.2. Tijek nastavnog sata

Učenici su podijeljeni u skupine. Svaki učenika ima radni listić, a svaka skupina jedan pribor za izvođenje pokusa. Na početku nastavnog sata učenici moraju utvrditi da imaju sav potreban pribor i kemikalije što se postiže čitanjem uvodnog dijela radnog lista. Pri tome valja diskutirati moguće rizike i potrebne mjere opreza. Nakon toga valja izabrati učenika koji će uputu za izvođenje pokusa pročitati naglas, a potom utvrditi da nasumce izabran učenik može objasniti kako izvesti pokus bez gledanja u napatuk. Kad je priprema obavljena, učenici u skupinama započinju izvođenjem pokusa.

Cilj KORAKA 1, KORAKA 2 i KORAKA 3 je razvijanje učenikove sposobnosti pozornog promatranja i razvijanje vještine rukovanja kemijskim priborom i kemikalijama.

Da bi odgovorili na PITANJE 1, PITANJE 2 i PITANJE 3 učenici trebaju primijeniti već usvojena znanja i iskustva i samostalno otkriti identitet otopina uporabljenih u provedenom dijelu pokusa – moraju razlikovati pojmove atomski ili protonski broj, nukleonski ili maseni broj te iščitati relativnu molekulsku masu kemijskog elementa u periodnom sustavu elemenata. Nakon što identificiraju uporabljene tvari moraju ih imenovati u skladu s kemijskim nazivljem.

Nakon PITANJA 3, slijedi upisivanje dobivenih rezultata u tablicu kako bi se utvrdilo da svi učenici imaju točna rješenja. Prilikom upisivanja rezultata u tablicu od učenika se traži da samostalno opiše način na koji je otkrio identitet neke kemijske vrste, jer ako je identitet pogrešan valja ga usmjeriti na ispravan rezultat. Tijekom komunikacije učenici se moraju pravilno kemijski izražavati.

Cilj PITANJA 4 je opisati građu identificiranih tvari na atomsko-molekularnoj razini i imenovati kemijske vrste prisutne u sustavu. Da bi zadatak bio ispravno riješen, učenik mora razlikovati ionske od neionskih tvari, ispravno napisati kemijske formule navedenih kemijskih vrsta i pravilno ih imenovati (prema IUPAC-ovoj nomenklaturi.)

PITANJE 5 omogućuje identifikaciju reaktanta (permanganatni ion) te se očekuje da učenici na temelju prethodnog znanja i opaženog obezbojenja otopine pretpostave da se permanganatni ioni reduciraju u manganove(II) ione. Odgovarajući na PITANJE 6 učenici, na temelju prethodnog znanja i provedenog testa gorivih svojstava plina (bezbojan plin koji podržava gorenje), prepoznaju drugi produkt, tj. kisik.

U PITANJU 7 učenici trebaju kemijsku promjenu opaženu u epruveti E1 opisati simboličkim jezikom, tj. primijeniti ion-naboj metodu i napisati jednadžbu kemijske reakcije u kojoj valja navesti i agregacijska stanja reaktanata i produkata. Ion-naboj metoda temelji se na primjeni zakona o očuvanju mase i zakona o očuvanju naboja.

Nakon PITANJA 7, s učenicima valja prodiskutirati opaženu kemijsku promjenu te naglasiti promjenu oksidacijskog stanja atoma mangana, $\text{Mn(VII)} \rightarrow \text{Mn(II)}$.

U KORACIMA 4, 5 i 6 reaktanti su iste kemijske vrste, ali zbog različite pH-vrijednosti sustava redukcija permanganata ide do manganovog(IV) oksida, $\text{Mn(VII)} \rightarrow \text{Mn(IV)}$. Odgovarajući na PITANJE 8 i PITANJE 9 učenici otkrivaju identitet produkata, da bi u PITANJU 10 mogli primijeniti ion-naboj metodu i u konačnici simboličkim jezikom opisati kemijsku promjenu koja se zbila u epruveti E2. Na kraju ovog dijela sata učenici trebaju prepoznati da se u ovom slučaju permanganat reducira do manganova dioksida i povezati to s pH-vrijednosti medija (neutralan).

Tijekom KORAKA 7 i KORAKA 8 provodi se redukcija permanganata do manganata, $\text{Mn(VII)} \rightarrow \text{Mn(VI)}$. Odgovarajući na PITANJE 11, PITANJE 12 i PITANJE 13 učenici saznaju identitet reaktanata i produkata te sumiraju građu sustava na atomsko-molekularnoj razini. U PITANJU 14 primjenjuju ion-naboj metodu i u konačnici opisuju kemijsku promjenu koja se zbila u

epruveti E3 simboličkim jezikom. Ponovo je potrebno reakcijski ishod povezati s pH-vrijednosti medija.

U sljedećem dijelu nastavnog sata učenici trebaju povezati kemijska svojstva mangana s njegovom biološkom ulogom. Taj dio nastavnog sata započinje PITANJEM 15 u kojem se učenici trebaju prisjetiti metaboličkog puta oksidacijske fosforilacije, tj. respiracijskog lanca, te ga povezati s elektronskim afinitetom kisika. PITANJEM 16 i PITANJEM 17 učenike se upoznaje s kisikovim radikalnim kemijskim vrstama, a PITANJEM 18 i PITANJEM 19 s enzimom superoksid dismutazom i kemijskom promjenom koju katalizira. Da bi odgovorili na PITANJE 20 učenici moraju primijeniti svoje znanje o tvorbi nazivlja enzima te objasniti biološku funkciju superoksid dismutaze. PITANJEM 21 i PITANJEM 22 odgonetava se uloga manganovih iona u enzimu, a za to je potrebno povezati opažene promjene oksidacijskih stanja mangana s kemijskom promjenom koju enzim katalizira (P18 i P19). Na kraju nastavnog sata PITANJEM 23 povezuje se stečene kemijske spoznaje sa zdravim načinom života i tjelovježbom.

Ukupni cilj predloženog nastavnog sata je upoznati učenike s činjenicom da je mangan, upravo zbog svojih kemijskih svojstava, konkretno s mogućnošću da se pojavljuje u različitim oksidacijskim stanjima, evolucijski *odabran* u aktivno mjesto enzima superoksid dismutaze, metaloproteina koji ima ulogu antioksidansa u našem organizmu – učenici će *otkriti* evolucijsku važnost mangana kao biogenog kemijskog elementa i biološku ulogu koju obavlja.

2.5. ZAKLJUČAK METODIČKOG DIJELA

Ovaj rad pokazuje mogućnosti uključivanja kemije mangana u nastavu kemije, ali kao korelirajućeg i integrirajućeg elementa prema nastavi biologije i fizike. Baveći se kemijom mangana učenici mogu proširiti i povezati znanja stečena u sva tri nastavna predmeta.

Na žalost, ni osnovnoškolska, ni srednjoškolska nastavna praksa ne rabe kemiju mangana, osim u nekoliko pokusa kojima se, iako uključuju spojeve mangana, želi postići sasvim druge nastavne ciljeve.

Činjenica je da učenici u svakom uzrastu imaju dovoljno znanja, dovoljno usvojenih obrazovnih ishoda, da savladaju za njih dizajnirane probleme povezane s kemijom mangana te da pri tome mogu integrirati i korelirati znanja iz kemije, fizike i biologije, ali ih i povezati sa znanjima iz geografije, povijesti i drugih nastavnih predmeta te na taj način proširiti svoju opću kulturu.

Hoće li predloženi nastavni sadržaj biti uporabljen u nastavi i kada, uglavnom ovisi o praktičarima i njihovoj procjeni mogućnosti njihovih učenika. U tom smislu to može biti nastavni sadržaj za redovnu ili za dodatnu nastavu.

Osmišljeni nastavni sat i pokusi iz ovog rada ne zahtijeva mnogo novca, svi su materijali dostupni te ih svaki nastavnik može lako nabaviti i pokuse ponoviti desetke puta. Predviđeno trajanje osmišljenog nastavnog sata je 90 minuta.

3. LITERATURNI IZVORI

1. Jean-Marie Lehn *Science* 5115 (1993) 1762–1763.
2. E. J. Corey *Pure and Applied Chemistry*. 14 (1967) 30–37.
3. G. R. Desiraju *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 2311–2327
4. M. Simard, D. Su, J. D. Wuest *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 4696–4698.
5. J. Perry IV, J. Perman, M. Zaworotko *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1400 – 1417.
6. J. Long, O. Yaghi *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1213–1214.
7. J. Y. Lee, O. Farha, J. Roberts, K. Scheidt, S. B. Nguyen, J. Hupp *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1450–1459
8. N. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O. Yaghi *Science* 300 (2003) 1127 – 1129.
9. S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams *Science* 283 (1999) 1148 – 1150.
10. L. Kreno, K. Leong, O. Farha, M. Allendorf, R. Van Duyne, J. Hupp *Chem. Rev.* 112 (2012) 1105–1125.
11. G. Férey *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 191–214.
12. H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. Yaghi *Nature* 402 (1999) 276–279.
13. D. Braga, F. Grepioni, *Crystal Engineering: From Molecules and Crystals to Materials*, NATO Science Series (Series C: Mathematical and Physical Sciences), Vol. 538 (1999) Springer, Dordrecht
14. J. Abendroth, O. S. Bushuyev, P. S. Weiss, C. J. Barrett *ACS Nano* 9 (2015) 7746–7768.
15. M. A. Garcia Garibay *PNAS* 102 (2005) 10771–10776.
16. V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 3348–3391.
17. A. Credi *Angew. Chem. Int. Edit.* 58 (2019) 4108–4110.
18. S. Ikejiri, Y. Takashima, M. Osaki, H. Yamaguchi, A. Harada *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 17308–1731
19. L. Zhang, V. Marcos, D. A. Leigh *PNAS* 115 (2018) 9397–9404.
20. Nobel Prize, The Nobel Prize in Chemistry 2016, preuzeto 16. 9. 2019. s internetske stranice: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2016/summary/>
21. S. M. Douglas, I. Bachelet, G. M. Church *Science* 335 (2012) 831–834.
22. D. Grdenić, *Molekule i kristali*, Školska knjiga, Zagreb, 1973

23. E. Meštrović, Interakcije između molekula, preuzeto 20. 6. 2011. s internetske stranice: http://prelog.chem.pmf.hr/~ernest/3302/povezivanje_II.pdf.
24. N. Raos, G. Pavlović *Kem. Ind.* 53 (2004) 485–493.
25. P. Politzer, P. Lane, M. Concha, Y. Ma, J. Murray *J. Mol. Model.* 13 (2007) 305–311.
26. D. Wang, S.-X. Liu *Jiegou Huaxue* 25 (2006) 1461.
27. N. W. Alcock, R. E. Timms *J. Chem. Soc. A* 0 (1968) 1876–1878.
28. M. Iqbal, J. Raftery, P. Quayle *Acta Cryst.* E71 (2015) m148–m149.
29. A. Werner *Liebigs Ann. Chem.* 375 (1910) 1–144.
30. L. Pauling, J. Sherman *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 6 (1934) 340–345.
31. Pigments through the Ages, Verdigris, preuzeto 12. 9. 2019. s internetske stranice: www.webexhibits.org/pigments/indiv/overview/verdigris.html
32. J. Lifschitz, E. Rosenbohm *Z. Elektrochem.* 21/22 (1915) 499–501.
33. B. C. Guha *Proc. R. Soc. Lond.* A206 (1951) 353–373.
34. B. N. Figgis, R. L. Martin *J. Chem. Soc.* 0 (1956) 3837–3846.
35. J. Long, O. Yaghi *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1213–1214.
36. H. Uekusa, S. Ohba, T. Tokii, Y. Muto, M. Kato, S. Husebye, O. W. Steward, S.-C. Chang, J. P. Rose, J. F. Pletcher, I. Suzuki *Acta Crystallogr.* B48 (1992) 650.
37. S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams *Science* 283 (1999) 1148 – 1150.
38. W. J. Belcher, C. A. Longstaff, M. R. Neckenig, J. W. Steed *Chem. Commun.* 15 (2002) 1602–1603.
39. Y.-B. Dong, J.-P. Ma, M. D. Smith, R.-Q. Huang, B. Tang, D. Chen, H.-C. zur Loye *Solid State Sci.* 4 (2002) 1313–1320.
40. L. Rigamonti, S. Carlino, Y. Halibi, F. Demartin, C. Castellano, A. Ponti, R. Pievo, A. Pasini *Polyhedron* 53 (2013) 157–165.
41. F. Katzsch, A. S. Munch, F. O. R. L. Mertens, E. Weber *J. Mol. Struct.* 1064 (2014) 122–129.
42. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van der Streek, *J. Appl. Cryst.* 2006, 39, 453–457
43. Valadon, P. (2004) RasTop 2.0.3.; La Jolla, CA (available at www.geneinfinity.org/rastop/)
44. POV-Ray; Persistence of Vision TM Raytracer, Pty. Ltd.: Wiliamstown, Australia, 2004.

45. *CrysAlis CCD V171.34*, Oxford Diffraction (2003). Oxford Diffraction Ltd. Abingdon, Oxfordshire, UK
46. L. J. Farrugia. *J. Appl. Cryst.* **45** (2012) 849–854.
47. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst* **45** (2012) 112–122
48. A. Bondi, *J. Phys. Chem* **68** (1964) 441–451
49. J. N. van Niekerk, F. R. L. Schoening *Acta Cryst.* **6** (1953) 227–232.
50. J. Emsley, *Vodič kroz elemente*, Izvori, Zagreb, 2005.
51. R. E. Krebs, *The History and Use of our Earth's Chemical Elements: A Reference Guide*, 2nd Edition, Greenwood Press, London, 2006.
52. H. L. Ehrlich, D. K. Newman, A. Kappler, *Ehrlich's Geomicrobiology*, 6th Edition, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2016.
53. D. S. Avila, R. L. Puntel *Met. Ions Life Sci.* **13** (2013) 199-227.
54. Chen, P. i sur. Manganese homeostasis in the nervous system. *J Neurochem.* 2015 Aug;134(4):601-10.
55. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1978.
56. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Galvanski članak, preuzeto 22. 9. 2019. s internetske stranice: <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=21150>
57. Nacionalni okvirni kurikulum za predškolski odgoj i obrazovanje te opće obvezno i srednjoškolsko obrazovanje, Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa, Zagreb, 2010.
58. Nacionalni kurikulum nastavnoga predmeta kemija: prijedlog, veljača 2016
59. M. Bukovac, D. Magdalenić, M. Sikirica, *Kemija otkrivanjem: udžbenik za 7. razred*, Školska knjiga, Zagreb, 2003
60. M. Bukovac, D. Magdalenić, M. Sikirica, *Kemija otkrivanjem: radna bilježnica za 7. razred*, Školska knjiga, Zagreb, 2003
61. D. Mrvoš-Sermek, *Kemija 7: udžbenik iz kemije za sedmi razred osnovne škole*, Alfa, Zagreb, 2014
62. D. Mrvoš-Sermek, *Kemija 7: radna bilježnica iz kemije za sedmi razred osnovne škole*, Alfa, Zagreb, 2014
63. I. Planinić, I. Filipović, M. Bukovac, *Svijet kemije 1: Udžbenik za VII. razred osnovne škole*, Školska knjiga, 1991, Zagreb
64. M. Bukovac, D. Magdalenić, M. Sikirica, *Kemija otkrivanjem: udžbenik za 8. razred*, Školska knjiga, Zagreb 2003

-
65. M. Bukovac, D. Magdalenić, M. Sikirica, Kemija otkrivanjem: radna bilježnica za 8. razred, Školska knjiga, Zagreb, 2003
 66. M. Sikirica, Kemija 2: udžbenika za 8. razred osnovne škole, Školska knjiga, Zagreb, 2003
 67. M. Sikirica, Kemija 2: radna bilježnica za 8. razred osnovne škole, Školska knjiga, Zagreb, 2003
 68. D. Mrvoš-Sermek, Kemija 8: udžbenik iz kemije za osmi razred osnovne škole, Alfa, Zagreb, 2014
 69. D. Mrvoš-Sermek, Kemija 8: radna bilježnica iz kemije za osmi razred osnovne škole, Alfa, Zagreb, 2014
 70. D. Nothing Hus, M. Herak, F. Novosel, Opća kemija 2, udžbenik za drugi razred gimnazije, Školska knjiga, 2009
 71. S. Habuš, D. Stričević, V. Tomašić, Anorganska kemija, udžbenik iz kemije z treći razred gimnazije, Profil, 2009
 72. M. Sikirica, Metodika nastave kemije: priručnik za nastavnike kemije, Školska knjiga, Zagreb, 2003
 73. M. Sikirica, Zbirka kemijskih pokusa za osnovnu i srednju školu, Školska knjiga, Zagreb, 2011

4. DODATAK

Tablica D5. Položajni parametri i ekvivalentni izotropni koeficijenti U_{eq} ($\times 10^4 \text{ \AA}^2$) nevodikovih atoma za $[\text{Cu}_2(2\text{-Cl-5-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot [\text{Cu}_2(2\text{-Cl-5-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COO})_4(\text{MeOH})_2]$, spoj **A**.

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu1	0,6519(5)	0,5474(3)	0,4852(2)	314(1)	C15	0,2193(5)	1,0620(4)	0,4999(3)	731(20)
Cu2	0,6629(5)	0,4626(4)	0,0039(2)	405(2)	C16	0,2757(5)	1,0051(3)	0,4509(2)	525(15)
O11	0,5305(3)	0,6932(2)	0,4965(1)	422(9)	C17	0,3276(4)	0,8907(3)	0,4550(2)	413(13)
O12	0,5216(3)	0,5347(2)	0,3979(9)	449(8)	C18	0,3591(5)	0,4986(3)	0,3848(2)	359(12)
O13	0,7280(3)	0,3829(2)	0,4781(1)	405(8)	C19	0,2703(4)	0,4966(3)	0,3164(1)	350(11)
O14	0,7377(3)	0,5401(2)	0,5765(1)	425(8)	C110	0,2874(5)	0,5878(3)	0,2744(2)	448(14)
O15	0,8986(3)	0,6329(2)	0,4657(2)	493(11)	C112	0,4052(2)	0,7232(9)	0,3005(5)	690(4)
N11A	0,2882(7)	1,0697(4)	0,3923(2)	922(21)	C111	0,2058(5)	0,5792(4)	0,2112(2)	571(17)
O16	0,3509(7)	1,0194(4)	0,3521(2)	1295(23)	C112	0,1056(5)	0,4775(4)	0,1891(2)	619(17)
O17A	0,2302(7)	1,1675(3)	0,3884(2)	1714(25)	C113	0,0860(5)	0,3859(3)	0,2304(2)	487(15)
N12	-0,0208(5)	0,2737(4)	0,2071(2)	709(17)	C114	0,1635(4)	0,3955(3)	0,2936(2)	428(13)
O18	-0,0687(4)	0,2603(3)	0,1500(2)	999(16)	C21	0,5762(5)	0,6559(3)	-0,0765(2)	497(15)
O19	-0,0535(5)	0,2010(3)	0,2460(2)	933(16)	C22	0,6148(5)	0,7511(4)	-0,1218(2)	548(17)
O21	0,7034(3)	0,5915(2)	-0,0551(1)	531(10)	C23	0,5431(5)	0,7422(4)	-0,1856(2)	665(18)
O22	0,7374(3)	0,5798(2)	0,0736(1)	510(9)	C121	0,4175(2)	0,6143(1)	-0,2169(5)	818(5)
O23	0,5758(3)	0,3510(2)	0,0627(1)	560(10)	C24	0,5733(7)	0,8334(5)	-0,2268(2)	883(24)
O24	0,5418(3)	0,3610(2)	-0,0678(1)	552(11)	C25	0,6741(7)	0,9326(5)	-0,2047(3)	954(26)
O25	0,9101(4)	0,3838(3)	0,00500(2)	660(12)	C26	0,7437(6)	0,9425(5)	-0,1414(3)	843(23)
N21A	0,8528(7)	1,0502(5)	-0,1163(3)	1251(26)	C27	0,7183(5)	0,8516(4)	-0,0994(2)	718(18)
O26	0,8518(5)	1,1386(4)	-0,1496(2)	1444(20)	C28	0,6223(5)	0,6442(3)	0,0896(2)	444(14)
O27A	0,9379(7)	1,0484(5)	-0,0639(3)	2406(34)	C29	0,6923(5)	0,7370(3)	0,1410(2)	464(13)
N22	0,9062(5)	0,7455(4)	0,3108(2)	641(14)	C210	0,6789(5)	0,8579(4)	0,1315(2)	614(17)
O28	0,9699(5)	0,8203(3)	0,3516(1)	1011(15)	C211	0,7462(6)	0,9421(4)	0,1790(2)	981(5)
O29	0,9017(4)	0,6380(3)	0,3202(1)	791(12)	C212	0,8211(6)	0,9064(4)	0,2374(2)	763(20)
C11	0,3785(4)	0,7027(3)	0,5099(1)	332(11)	C213	0,8311(5)	0,7869(4)	0,2475(2)	678(17)
C12	0,3156(4)	0,8259(3)	0,5087(2)	295(11)	C214	0,7705(4)	0,7014(3)	0,2002(2)	507(16)
C13	0,2512(4)	0,8797(3)	0,5575(2)	484(15)	C215	0,9155(8)	0,2826(8)	-0,0126(3)	439(12)
Cl11	0,2311(2)	0,8042(1)	0,6257(5)	892(6)	Cl22	0,5853(2)	0,9080(1)	0,0578(5)	1561(41)
C14	0,2089(5)	0,9994(4)	0,5532(2)	691(18)					

Tablica D6. Računate koordinate vodikovih atoma za



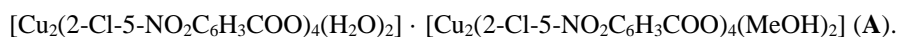
$[d(\text{C}_{ar}\text{-H}) = 0,93 \text{ \AA}], [d(\text{C}_{metilen}\text{-H}) = 0,96 \text{ \AA}]$ i $[d(\text{C}_{metil}\text{-H}) = 0,97 \text{ \AA}]$

Atom	x	y	z
H1	0,9125(4)	0,6306(3)	0,4320(2)
H2	1,0067(3)	0,6416(4)	0,4893(2)
H225	1,0493(9)	0,4026(5)	0,0402(3)
H14	0,1729	1,0368	0,5874
H15	0,1890	1,1411	0,4969
H17	0,3712	0,8563	0,4215
H111	0,2194	0,6423	0,1843
H112	0,0511	0,4697	0,1467
H114	0,1439	0,3339	0,3208
H24	0,5236	0,8256	-0,2696
H25	0,6964	0,9936	-0,2319
H27	0,7711	0,8594	-0,0568
H211	0,7400	1,0232	0,1709
H212	0,8647	0,9621	0,2699
H214	0,7824	0,6206	0,2082
H15A	0,9317	0,2317	0,0235
H15B	1,0142	0,2770	-0,0350
H15C	0,8049	0,2579	-0,0402

Tablica D7. Međuatomske udaljenosti (Å) za



Cu1–O11	1,9577(21)	Cu2–O21	1,9746(24)
Cu1–O12	1,9569(19)	Cu2–O22	1,9594(22)
Cu1–O13	1,9783(21)	Cu2–O23	1,9508(25)
Cu1–O14	1,9549(21)	Cu2–O24	1,9571(22)
Cu1–O15	2,1502(27)	Cu2–O25	2,1155(32)
O11–C11	1,2424(39)	O21–C21	1,2648(45)
O12–C18	1,2515(39)	O22–C28	1,2551(46)
C11–C12	1,4881(44)	O25–C215	1,1955(93)
C12–C13	1,3770(50)	C21–C22	1,4993(56)
C12–C17	1,3815(47)	C22–C23	1,3811(56)
C13–C111	1,7211(39)	C22–C27	1,3621(58)
C13–C14	1,3990(58)	C23–C121	1,7272(43)
C14–C15	1,3577(75)	C23–C24	1,3907(72)
C15–C16	1,3659(70)	C24–C25	1,3387(78)
C16–N11A	1,4701(66)	C25–C26	1,3663(78)
C16–C17	1,3641(50)	C26–N21A	1,4586(69)
N11A–O17A	1,2041(62)	C26–C27	1,3926(72)
N11A–O16	1,2042(72)	O26–N21A	1,2267(70)
C18–C19	1,5012(42)	N21A–O27A	1,1945(78)
C19–C110	1,3844(47)	C28–C29	1,5079(47)
C19–C114	1,3802(44)	C29–C210	1,3793(57)
C110–C112	1,7435(34)	C29–C214	1,3773(46)
C110–C111	1,3860(47)	C210–C122	1,7314(39)
C111–C112	1,3598(57)	C210–C211	1,3864(58)
C112–C113	1,3808(58)	C211–C212	1,3578(63)
C113–N12	1,4829(52)	C212–C213	1,3632(60)
C113–C114	1,3785(47)	C213–N22	1,4691(49)
N12–O18	1,2177(53)	C213–C214	1,3837(49)
N12–O19	1,2166(57)	N22–O28	1,2176(48)
		N22–O29	1,2237(56)

Tablica D8a. Anizotropni temperaturni faktori ($\times 10^4 \text{ \AA}^2$) nevodikovih atoma za

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	269(2)	305(2)	357(3)	79(2)	30(2)	-2(2)
O11	328(12)	306(12)	647(16)	65(11)	120(12)	30(10)
O12	381(13)	631(16)	328(14)	102(11)	38(11)	29(12)
O13	379(12)	338(13)	497(15)	74(11)	82(11)	-19(10)
O14	436(13)	527(15)	297(14)	52(11)	36(11)	-12(11)
O15	304(14)	619(18)	543(21)	153(16)	63(14)	-56(12)
C11	318(18)	382(20)	273(19)	35(15)	-20(15)	26(15)
C12	260(16)	266(17)	341(20)	-19(15)	14(14)	-12(13)
C13	350(19)	550(25)	541(25)	-114(19)	90(18)	-70(17)
Cl11	1143(10)	1013(10)	572(7)	-136(6)	423(7)	-248(8)
C14	393(22)	600(30)	1042(39)	-411(27)	61(24)	14(21)
C15	444(23)	286(23)	1327(46)	-18(28)	-226(27)	36(18)
C16	418(21)	356(22)	693(30)	71(22)	-181(20)	-55(17)
N11A	1071(36)	468(28)	946(40)	290(27)	-535(30)	-185(25)
O17A	2489(54)	555(24)	1667(38)	498(25)	-848(35)	52(30)
O16	1823(45)	1053(37)	909(33)	576(26)	57(30)	-253(32)
C17	376(19)	350(20)	456(22)	15(17)	-65(16)	-36(15)
C18	436(21)	357(20)	274(21)	28(15)	11(17)	89(16)
C19	373(18)	390(20)	282(20)	13(16)	9(15)	113(15)
C110	546(22)	481(23)	346(22)	47(18)	113(18)	158(18)
Cl12	851(8)	546(6)	667(7)	185(5)	133(6)	-32(6)
C111	716(27)	706(29)	304(24)	145(21)	54(20)	222(23)

Tablica D8b. Anizotropni temperaturni faktori ($\times 10^4 \text{ \AA}^2$) nevodikovih atoma za
$$[\text{Cu}_2(2\text{-Cl-5-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot [\text{Cu}_2(2\text{-Cl-5-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COO})_4(\text{MeOH})_2] (\text{A}).$$

C112	741(29)	850(33)	252(22)	-83(23)	-58(20)	355(26)
C113	510(22)	548(25)	384(24)	-107(20)	-27(18)	185(19)
N12	642(24)	773(30)	651(31)	-268(24)	-99(22)	210(22)
O18	1070(26)	1168(28)	623(22)	-437(20)	-269(19)	265(21)
O19	1084(27)	694(23)	888(26)	-225(19)	-106(21)	-135(20)
C114	474(21)	515(23)	297(21)	60(17)	21(17)	162(18)
Cu2	386(3)	533(3)	307(3)	63(2)	66(2)	88(2)
O21	498(15)	683(18)	441(15)	259(13)	112(12)	133(13)
O22	435(14)	651(17)	420(15)	-81(12)	-3(12)	80(13)
O23	479(15)	713(18)	533(16)	288(13)	162(13)	137(13)
O24	448(15)	710(18)	460(15)	-101(13)	-50(12)	125(13)
O25	498(17)	549(19)	933(24)	34(17)	88(16)	126(15)
C21	523(24)	610(26)	369(23)	150(19)	91(19)	58(20)
C22	453(22)	758(30)	490(27)	311(22)	174(20)	170(21)
C23	596(26)	935(35)	566(30)	325(26)	274(23)	284(24)
Cl21	803(8)	1122(10)	584(7)	130(7)	196(6)	266(7)
C24	711(33)	1426(51)	616(33)	566(35)	291(27)	280(34)
C25	690(33)	1348(52)	920(44)	836(38)	290(31)	260(33)
C26	491(26)	986(39)	1062(43)	614(33)	136(27)	25(26)
O26	1337(33)	1211(32)	1742(39)	1049(30)	163(29)	-125(27)
N21A	988(35)	1250(44)	1351(46)	716(37)	-132(32)	-376(33)
O27A	2341(61)	2127(56)	1986(50)	1322(44)	-1193(47)	-1605(48)
C27	560(26)	884(34)	736(31)	473(27)	132(23)	122(25)
C28	480(23)	556(25)	276(21)	25(18)	-6(18)	69(19)
C29	455(21)	566(25)	367(22)	3(19)	41(17)	78(18)
C210	695(27)	560(27)	562(27)	32(22)	-4(21)	163(22)
Cl22	1400(12)	751(8)	715(8)	206(6)	-129(8)	300(8)
C211	958(35)	472(26)	827(35)	-64(26)	46(29)	128(25)
C212	758(30)	591(30)	628(31)	-177(23)	-37(24)	72(23)
C213	516(23)	645(28)	360(24)	-67(20)	46(18)	146(20)
N22	601(22)	849(28)	456(25)	-129(23)	8(18)	171(21)
O28	1189(28)	1163(29)	552(20)	-373(19)	-199(19)	142(22)
O29	981(23)	894(24)	482(18)	34(17)	8(16)	258(20)
C214	447(20)	470(22)	400(23)	-38(18)	62(17)	86(17)
C215	842(45)	2209(92)	1560(65)	143(66)	28(43)	24(58)

Tablica D9a. Valentni kutovi ($^\circ$) za
$$[\text{Cu}_2(2\text{-Cl-5-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot [\text{Cu}_2(2\text{-Cl-5-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COO})_4(\text{MeOH})_2] (\text{A}).$$

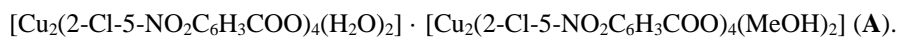
O11-Cu1-O12	88,6(1)	O21-Cu2-O23	168,0(1)
O11-Cu1-O13	167,9(1)	O21-Cu2-O24	89,8(1)
O11-Cu1-O14	91,2(1)	O21-Cu2-O25	96,8(1)
O11-Cu1-O15	97,2(1)	O22-Cu2-O23	89,7(1)
O12-Cu1-O13	90,2(1)	O22-Cu2-O24	168,3(1)
O12-Cu1-O14	167,9(1)	O22-Cu2-O25	99,3(1)
O12-Cu1-O15	97,6(1)	O23-Cu2-O24	90,2(1)
O13-Cu1-O14	87,5(1)	O23-Cu2-O25	95,3(1)
O13-Cu1-O15	94,8(1)	O24-Cu2-O25	92,4(1)
O14-Cu1-O15	94,5(1)	Cu2-O21-C21	119,6(2)
Cu1-O11-C11	128,5(2)	Cu2-O22-C28	119,0(2)
Cu1-O12-C18	122,0(2)	Cu2-O25-C215	121,6(3)
O11-C11-C12	115,9(3)	O21-C21-C22	117,0(4)
C11-C12-C13	124,7(3)	C21-C22-C23	122,0(4)
C11-C12-C17	116,8(3)	C21-C22-C27	119,4(4)
C13-C12-C17	118,4(3)	C23-C22-C27	118,6(4)
C12-C13-C111	121,1(3)	C22-C23-C121	123,0(3)

Tablica D9b. Valentni kutovi (°) za



C12–C13–C14	119,8(3)	C22–C23–C24	121,5(3)
C11–C13–C14	119,1(3)	C121–C23–C24	118,2(4)
C13–C14–C15	121,3(3)	C23–C24–C25	112,0(5)
C14–C15–C16	117,9(4)	C24–C25–C26	118,8(5)
C15–C16–N11A	119,6(4)	C25–C26–N21A	119,7(5)
C15–C16–C17	122,3(4)	C25–C26–C27	122,4(5)
N11A–C16–C17	118,1(4)	N21A–C26–C27	118,0(4)
C16–N11A–O17A	116,7(3)	C26–N21A–O26	118,7(5)
C16–N11A–O16	117,4(4)	C26–N21A–O27A	118,3(5)
O17A–N11A–O16	125,9(5)	O26–N21A–O27A	123,0(6)
C12–C17–C16	120,2(3)	C22–C27–C26	118,7(4)
O12–C18–C19	117,7(3)	O22–C28–C29	115,8(3)
C18–C19–C110	125,2(3)	C28–C29–C210	122,4(3)
C18–C19–C114	117,4(3)	C28–C29–C214	119,7(3)
C110–C19–C114	117,4(3)	C210–C29–C214	118,0(3)
C19–C110–C112	120,6(3)	C29–C210–C122	120,0(3)
C19–C110–C111	122,5(4)	C29–C210–C211	121,6(4)
C112–C110–C111	116,9(3)	C122–C210–C211	118,3(4)
C110–C111–C112	119,3(4)	C210–C211–C212	120,1(4)
C111–C112–C113	119,0(3)	C211–C212–C213	118,5(3)
C112–C113–N12	119,9(4)	C212–C213–N22	119,6(4)
C112–C113–C114	121,8(3)	C212–C213–C214	122,4(4)
N12–C113–C114	118,4(3)	N22–C213–C214	117,9(4)
C113–N12–O18	117,5(4)	C213–N22–O28	118,3(4)
C113–N12–O19	118,0(4)	C213–N22–O29	118,7(4)
O18–N12–O19	124,6(4)	O28–N22–O29	123,0(3)
C19–C114–C113	120,0(3)	C29–C214–C213	119,3(4)
O21–Cu2–O22	87,9(1)		

Tablica D10a. Torzijski kutovi (°) za

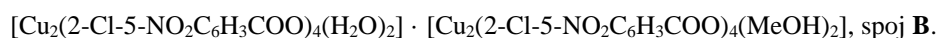


O12–Cu1–O11–C11	83,4(3)	O24–Cu2–O21–C21	79,1(3)
O13–Cu1–O11–C11	–0,7(6)	O25–Cu2–O21–C21	171,5(3)
O14–Cu1–O11–C11	–84,4(3)	O21–Cu2–O22–C28	85,8(2)
O15–Cu1–O11–C11	–179,1(3)	O23–Cu2–O22–C28	–82,4(2)
O11–Cu1–O12–C18	–76,4(2)	O24–Cu2–O22–C28	7,2(6)
O13–Cu1–O12–C18	91,6(2)	O25–Cu2–O22–C28	–177,7(2)
O14–Cu1–O12–C18	12,7(6)	O21–Cu2–O25–C215	–119,0(5)
O15–Cu1–O12–C18	–173,5(2)	O22–Cu2–O25–C215	152,1(5)
Cu1–O11–C11–C12	–173,8(2)	O23–Cu2–O25–C215	61,5(5)
Cu1–O12–C18–C19	177,9(2)	O24–Cu2–O25–C215	–28,9(5)
O11–C11–C12–C13	–127,8(3)	Cu2–O21–C21–C22	–179,2(2)
O11–C11–C12–C17	5,5(4)	Cu2–O22–C28–C29	–176,6(2)
C11–C12–C13–C111	–2,1(5)	O21–C21–C22–C23	108,3(4)
C11–C12–C13–C14	175,0(3)	O21–C21–C22–C27	–74,1(5)
C17–C12–C13–C111	179,6(3)	C21–C22–C23–C121	–4,6(6)
C17–C12–C13–C14	–3,3(5)	C21–C22–C23–C24	177,2(4)
C11–C12–C17–C16	–178,7(3)	C27–C22–C23–C121	177,7(3)
C13–C12–C17–C16	–0,3(5)	C27–C22–C23–C24	–5,0(6)
C12–C13–C14–C15	4,1(6)	C21–C22–C27–C26	–176,1(4)
C111–C13–C14–C15	–178,7(4)	C23–C22–C27–C26	1,7(6)
C13–C14–C15–C16	–1,2(7)	C22–C23–C24–C25	0,1(8)
C14–C15–C16–N11A	179,8(4)	C121–C23–C24–C25	–178,2(4)
C14–C15–C16–C17	–2,6(6)	C23–C24–C25–C26	–0,8(8)
C15–C16–N11A–O17A	–7,1(7)	C24–C25–C26–N21A	–179,6(5)
C15–C16–N11A–O16	174,7(5)	C24–C25–C26–C27	2,1(8)
C17–C16–N11A–O17A	175,1(4)	C25–C26–N21A–O26	13,8(8)

Tablica D10b. Torzijski kutovi (°) za



C17-C16-N11A-O16	-3,0(6)	C25-C26-N21A-O27A	-166,9(6)
C15-C16-C17-C12	3,4(6)	C27-C26-N21A-O26	-167,7(5)
N11A-C16-C17-C12	-179,0(4)	C27-C26-N21A-O27A	11,5(8)
O12-C18-C19-C110	-45,0(5)	C25-C26-C27-C22	-2,5(7)
O12-C18-C19-C114	134,8(3)	N21A-C26-C27-C22	179,1(4)
C18-C19-C110-Cl12	-5,1(5)	O22-C28-C29-C210	119,3(4)
C18-C19-C110-C111	178,2(3)	O22-C28-C29-C214	-61,7(5)
C114-C19-C110-Cl12	175,1(3)	C28-C29-C210-Cl22	-2,1(5)
C114-C19-C110-C111	-1,6(5)	C28-C29-C210-C211	-179,1(4)
C18-C19-C114-C113	-176,7(3)	C214-C29-C210-Cl22	178,9(3)
C110-C19-C114-C113	3,2(5)	C214-C29-C210-C211	1,9(6)
C19-C110-C111-C112	-4,0(6)	C28-C29-C214-C213	-178,7(3)
Cl12-C110-C111-C112	-177,2(3)	C210-C29-C214-C213	4,0(5)
C110-C111-C112-C113	0,8(6)	C29-C210-C211-C212	-2,7(7)
C111-C112-C113-N12	-179,3(4)	Cl22-C210-C211-C212	-179,8(4)
C111-C112-C113-C114	0,7(6)	C210-C211-C212-C213	1,2(7)
C112-C113-N12-O18	9,3(6)	C211-C212-C213-N22	-178,0(4)
C112-C113-N12-O19	-171,3(4)	C211-C212-C213-C214	1,1(6)
C114-C113-N12-O18	-170,7(4)	C212-C213-N22-O28	-5,3(6)
C114-C113-N12-O19	8,7(6)	C212-C213-N22-O29	174,6(4)
C112-C113-C114-C19	-2,8(6)	C214-C213-N22-O28	175,6(4)
N12-C113-C114-C19	177,2(3)	C214-C213-N22-O29	-4,6(5)
O22-Cu2-O21-C21	-89,4(3)	C212-C213-C214-C29	-1,9(6)
O23-Cu2-O21-C21	-10,8(6)	N22-C213-C214-C29	177,2(3)

Tablica D11. Položajni parametri i ekvivalentni izotropni koeficijenti U_{eq} ($\times 10^4 \text{ \AA}^2$) nevodikovih atoma za

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu1	0,6519(5)	0,5474(3)	0,4852(2)	314(1)	C15	0,2193(5)	1,0620(4)	0,4999(3)	731(20)
Cu2	0,6629(5)	0,4626(4)	0,0039(2)	405(2)	C16	0,2757(5)	1,0051(3)	0,4509(2)	525(15)
O11	0,5305(3)	0,6932(2)	0,4965(1)	422(9)	C17	0,3276(4)	0,8907(3)	0,4550(2)	413(13)
O12	0,5216(3)	0,5347(2)	0,3979(9)	449(8)	C18	0,3591(5)	0,4986(3)	0,3848(2)	359(12)
O13	0,7280(3)	0,3829(2)	0,4781(1)	405(8)	C19	0,2703(4)	0,4966(3)	0,3164(1)	350(11)
O14	0,7377(3)	0,5401(2)	0,5765(1)	425(8)	C110	0,2874(5)	0,5878(3)	0,2744(2)	448(14)
O15	0,8986(3)	0,6329(2)	0,4657(2)	493(11)	Cl12	0,4052(2)	0,7232(9)	0,3005(5)	690(4)
N11A	0,2882(7)	1,0697(4)	0,3923(2)	922(21)	C111	0,2058(5)	0,5792(4)	0,2112(2)	571(17)
O16	0,3509(7)	1,0194(4)	0,3521(2)	1295(23)	C112	0,1056(5)	0,4775(4)	0,1891(2)	619(17)
O17A	0,2302(7)	1,1675(3)	0,3884(2)	1714(25)	C113	0,0860(5)	0,3859(3)	0,2304(2)	487(15)
N12	-0,0208(5)	0,2737(4)	0,2071(2)	709(17)	C114	0,1635(4)	0,3955(3)	0,2936(2)	428(13)
O18	-0,0687(4)	0,2603(3)	0,1500(2)	999(16)	C21	0,5762(5)	0,6559(3)	-0,0765(2)	497(15)
O19	-0,0535(5)	0,2010(3)	0,2460(2)	933(16)	C22	0,6148(5)	0,7511(4)	-0,1218(2)	548(17)
O21	0,7034(3)	0,5915(2)	-0,0551(1)	531(10)	C23	0,5431(5)	0,7422(4)	-0,1856(2)	665(18)
O22	0,7374(3)	0,5798(2)	0,0736(1)	510(9)	Cl21	0,4175(2)	0,6143(1)	-0,2169(5)	818(5)
O23	0,5758(3)	0,3510(2)	0,0627(1)	560(10)	C24	0,5733(7)	0,8334(5)	-0,2268(2)	883(24)
O24	0,5418(3)	0,3610(2)	-0,0678(1)	552(11)	C25	0,6741(7)	0,9326(5)	-0,2047(3)	954(26)
O25	0,9101(4)	0,3838(3)	0,00500(2)	660(12)	C26	0,7437(6)	0,9425(5)	-0,1414(3)	843(23)
N21A	0,8528(7)	1,0502(5)	-0,1163(3)	1251(26)	C27	0,7183(5)	0,8516(4)	-0,0994(2)	718(18)
O26	0,8518(5)	1,1386(4)	-0,1496(2)	1444(20)	C28	0,6223(5)	0,6442(3)	0,0896(2)	444(14)
O27A	0,9379(7)	1,0484(5)	-0,0639(3)	2406(34)	C29	0,6923(5)	0,7370(3)	0,1410(2)	464(13)
N22	0,9062(5)	0,7455(4)	0,3108(2)	641(14)	C210	0,6789(5)	0,8579(4)	0,1315(2)	614(17)
O28	0,9699(5)	0,8203(3)	0,3516(1)	1011(15)	C211	0,7462(6)	0,9421(4)	0,1790(2)	981(5)
O29	0,9017(4)	0,6380(3)	0,3202(1)	791(12)	C212	0,8211(6)	0,9064(4)	0,2374(2)	763(20)
C11	0,3785(4)	0,7027(3)	0,5099(1)	332(11)	C213	0,8311(5)	0,7869(4)	0,2475(2)	678(17)
C12	0,3156(4)	0,8259(3)	0,5087(2)	295(11)	C214	0,7705(4)	0,7014(3)	0,2002(2)	507(16)
C13	0,2512(4)	0,8797(3)	0,5575(2)	484(15)	C215	0,9155(8)	0,2826(8)	-0,0126(3)	439(12)
Cl11	0,2311(2)	0,8042(1)	0,6257(5)	892(6)	Cl22	0,5853(2)	0,9080(1)	0,0578(5)	1561(41)
C14	0,2089(5)	0,9994(4)	0,5532(2)	691(18)					

Tablica D12. Računate koordinate vodikovih atoma za

$$[\text{Cu}_2(2\text{-Cl-5-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot [\text{Cu}_2(2\text{-Cl-5-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COO})_4(\text{MeOH})_2] \text{ (B)}.$$

$$[d(\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}) = 0,93 \text{ \AA}], [d(\text{C}_{\text{metilen}}\text{-H}) = 0,96 \text{ \AA}] \text{ i } [d(\text{C}_{\text{metil}}\text{-H}) = 0,97 \text{ \AA}]$$

Atom	x	y	z
H1	0,9125(4)	0,6306(3)	0,4320(2)
H2	1,0067(3)	0,6416(4)	0,4893(2)
H225	1,0493(9)	0,4026(5)	0,0402(3)
H14	0,1729	1,0368	0,5874
H15	0,1890	1,1411	0,4969
H17	0,3712	0,8563	0,4215
H111	0,2194	0,6423	0,1843
H112	0,0511	0,4697	0,1467
H114	0,1439	0,3339	0,3208
H24	0,5236	0,8256	-0,2696
H25	0,6964	0,9936	-0,2319
H27	0,7711	0,8594	-0,0568
H211	0,7400	1,0232	0,1709
H212	0,8647	0,9621	0,2699
H214	0,7824	0,6206	0,2082
H15A	0,9317	0,2317	0,0235
H15B	1,0142	0,2770	-0,0350
H15C	0,8049	0,2579	-0,0402

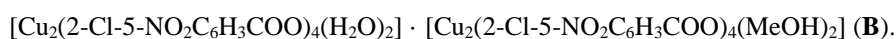
Tablica D13. Međuatomske udaljenosti (Å) za

$$[\text{Cu}_2(2\text{-Cl-5-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot [\text{Cu}_2(2\text{-Cl-5-NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COO})_4(\text{MeOH})_2] \text{ (B)}.$$

Cu1-O11	1,9577(21)	Cu2-O21	1,9746(24)
Cu1-O12	1,9569(19)	Cu2-O22	1,9594(22)
Cu1-O13	1,9783(21)	Cu2-O23	1,9508(25)
Cu1-O14	1,9549(21)	Cu2-O24	1,9571(22)
Cu1-O15	2,1502(27)	Cu2-O25	2,1155(32)
O11-C11	1,2424(39)	O21-C21	1,2648(45)
O12-C18	1,2515(39)	O22-C28	1,2551(46)
C11-C12	1,4881(44)	O25-C215	1,1955(93)
C12-C13	1,3770(50)	C21-C22	1,4993(56)
C12-C17	1,3815(47)	C22-C23	1,3811(56)
C13-C111	1,7211(39)	C22-C27	1,3621(58)
C13-C14	1,3990(58)	C23-C121	1,7272(43)
C14-C15	1,3577(75)	C23-C24	1,3907(72)
C15-C16	1,3659(70)	C24-C25	1,3387(78)
C16-N11A	1,4701(66)	C25-C26	1,3663(78)
C16-C17	1,3641(50)	C26-N21A	1,4586(69)
N11A-O17A	1,2041(62)	C26-C27	1,3926(72)
N11A-O16	1,2042(72)	O26-N21A	1,2267(70)
C18-C19	1,5012(42)	N21A-O27A	1,1945(78)
C19-C110	1,3844(47)	C28-C29	1,5079(47)
C19-C114	1,3802(44)	C29-C210	1,3793(57)
C110-C112	1,7435(34)	C29-C214	1,3773(46)
C110-C111	1,3860(47)	C210-C122	1,7314(39)
C111-C112	1,3598(57)	C210-C211	1,3864(58)
C112-C113	1,3808(58)	C211-C212	1,3578(63)
C113-N12	1,4829(52)	C212-C213	1,3632(60)
C113-C114	1,3785(47)	C213-N22	1,4691(49)
N12-O18	1,2177(53)	C213-C214	1,3837(49)
N12-O19	1,2166(57)	N22-O28	1,2176(48)
		N22-O29	1,2237(56)

Tablica D14a. Anizotropni temperaturni faktori ($\times 10^4 \text{ \AA}^2$) nevodikovih atoma za

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	269(2)	305(2)	357(3)	79(2)	30(2)	-2(2)
O11	328(12)	306(12)	647(16)	65(11)	120(12)	30(10)
O12	381(13)	631(16)	328(14)	102(11)	38(11)	29(12)
O13	379(12)	338(13)	497(15)	74(11)	82(11)	-19(10)
O14	436(13)	527(15)	297(14)	52(11)	36(11)	-12(11)
O15	304(14)	619(18)	543(21)	153(16)	63(14)	-56(12)
C11	318(18)	382(20)	273(19)	35(15)	-20(15)	26(15)
C12	260(16)	266(17)	341(20)	-19(15)	14(14)	-12(13)
C13	350(19)	550(25)	541(25)	-114(19)	90(18)	-70(17)
Cl11	1143(10)	1013(10)	572(7)	-136(6)	423(7)	-248(8)
C14	393(22)	600(30)	1042(39)	-411(27)	61(24)	14(21)
C15	444(23)	286(23)	1327(46)	-18(28)	-226(27)	36(18)
C16	418(21)	356(22)	693(30)	71(22)	-181(20)	-55(17)
N11A	1071(36)	468(28)	946(40)	290(27)	-535(30)	-185(25)
O17A	2489(54)	555(24)	1667(38)	498(25)	-848(35)	52(30)
O16	1823(45)	1053(37)	909(33)	576(26)	57(30)	-253(32)
C17	376(19)	350(20)	456(22)	15(17)	-65(16)	-36(15)
C18	436(21)	357(20)	274(21)	28(15)	11(17)	89(16)
C19	373(18)	390(20)	282(20)	13(16)	9(15)	113(15)
C110	546(22)	481(23)	346(22)	47(18)	113(18)	158(18)
Cl12	851(8)	546(6)	667(7)	185(5)	133(6)	-32(6)
C111	716(27)	706(29)	304(24)	145(21)	54(20)	222(23)

Tablica D15a. Anizotropni temperaturni faktori ($\times 10^4 \text{ \AA}^2$) nevodikovih atoma za

C112	741(29)	850(33)	252(22)	-83(23)	-58(20)	355(26)
C113	510(22)	548(25)	384(24)	-107(20)	-27(18)	185(19)
N12	642(24)	773(30)	651(31)	-268(24)	-99(22)	210(22)
O18	1070(26)	1168(28)	623(22)	-437(20)	-269(19)	265(21)
O19	1084(27)	694(23)	888(26)	-225(19)	-106(21)	-135(20)
C114	474(21)	515(23)	297(21)	60(17)	21(17)	162(18)
Cu2	386(3)	533(3)	307(3)	63(2)	66(2)	88(2)
O21	498(15)	683(18)	441(15)	259(13)	112(12)	133(13)
O22	435(14)	651(17)	420(15)	-81(12)	-3(12)	80(13)
O23	479(15)	713(18)	533(16)	288(13)	162(13)	137(13)
O24	448(15)	710(18)	460(15)	-101(13)	-50(12)	125(13)
O25	498(17)	549(19)	933(24)	34(17)	88(16)	126(15)
C21	523(24)	610(26)	369(23)	150(19)	91(19)	58(20)
C22	453(22)	758(30)	490(27)	311(22)	174(20)	170(21)
C23	596(26)	935(35)	566(30)	325(26)	274(23)	284(24)
Cl21	803(8)	1122(10)	584(7)	130(7)	196(6)	266(7)
C24	711(33)	1426(51)	616(33)	566(35)	291(27)	280(34)
C25	690(33)	1348(52)	920(44)	836(38)	290(31)	260(33)
C26	491(26)	986(39)	1062(43)	614(33)	136(27)	25(26)
O26	1337(33)	1211(32)	1742(39)	1049(30)	163(29)	-125(27)
N21A	988(35)	1250(44)	1351(46)	716(37)	-132(32)	-376(33)
O27A	2341(61)	2127(56)	1986(50)	1322(44)	-1193(47)	-1605(48)
C27	560(26)	884(34)	736(31)	473(27)	132(23)	122(25)
C28	480(23)	556(25)	276(21)	25(18)	-6(18)	69(19)
C29	455(21)	566(25)	367(22)	3(19)	41(17)	78(18)
C210	695(27)	560(27)	562(27)	32(22)	-4(21)	163(22)
Cl22	1400(12)	751(8)	715(8)	206(6)	-129(8)	300(8)
C211	958(35)	472(26)	827(35)	-64(26)	46(29)	128(25)
C212	758(30)	591(30)	628(31)	-177(23)	-37(24)	72(23)

Tablica D14a. Valentni kutovi (°) za

[Cu₂(2-Cl-5-NO₂C₆H₃COO)₄(H₂O)₂] · [Cu₂(2-Cl-5-NO₂C₆H₃COO)₄(MeOH)₂] (B).

O11–Cu1–O12	88,6(1)	O21–Cu2–O23	168,0(1)
O11–Cu1–O13	167,9(1)	O21–Cu2–O24	89,8(1)
O11–Cu1–O14	91,2(1)	O21–Cu2–O25	96,8(1)
O11–Cu1–O15	97,2(1)	O22–Cu2–O23	89,7(1)
O12–Cu1–O13	90,2(1)	O22–Cu2–O24	168,3(1)
O12–Cu1–O14	167,9(1)	O22–Cu2–O25	99,3(1)
O12–Cu1–O15	97,6(1)	O23–Cu2–O24	90,2(1)
O13–Cu1–O14	87,5(1)	O23–Cu2–O25	95,3(1)
O13–Cu1–O15	94,8(1)	O24–Cu2–O25	92,4(1)
O14–Cu1–O15	94,5(1)	Cu2–O21–C21	119,6(2)
Cu1–O11–C11	128,5(2)	Cu2–O22–C28	119,0(2)
Cu1–O12–C18	122,0(2)	Cu2–O25–C215	121,6(3)
O11–C11–C12	115,9(3)	O21–C21–C22	117,0(4)
C11–C12–C13	124,7(3)	C21–C22–C23	122,0(4)
C11–C12–C17	116,8(3)	C21–C22–C27	119,4(4)
C13–C12–C17	118,4(3)	C23–C22–C27	118,6(4)
C12–C13–C111	121,1(3)	C22–C23–C121	123,0(3)
C12–C13–C14	119,8(3)	C22–C23–C24	121,5(3)
C11–C13–C14	119,1(3)	C121–C23–C24	118,2(4)
C13–C14–C15	121,3(3)	C23–C24–C25	112,0(5)
C14–C15–C16	117,9(4)	C24–C25–C26	118,8(5)
C15–C16–N11A	119,6(4)	C25–C26–N21A	119,7(5)
C15–C16–C17	122,3(4)	C25–C26–C27	122,4(5)
N11A–C16–C17	118,1(4)	N21A–C26–C27	118,0(4)
C16–N11A–O17A	116,7(3)	C26–N21A–O26	118,7(5)
C16–N11A–O16	117,4(4)	C26–N21A–O27A	118,3(5)
O17A–N11A–O16	125,9(5)	O26–N21A–O27A	123,0(6)
C12–C17–C16	120,2(3)	C22–C27–C26	118,7(4)
O12–C18–C19	117,7(3)	O22–C28–C29	115,8(3)
C18–C19–C110	125,2(3)	C28–C29–C210	122,4(3)
C18–C19–C114	117,4(3)	C28–C29–C214	119,7(3)
C110–C19–C114	117,4(3)	C210–C29–C214	118,0(3)
C19–C110–C112	120,6(3)	C29–C210–C122	120,0(3)
C19–C110–C111	122,5(4)	C29–C210–C211	121,6(4)
C12–C110–C111	116,9(3)	C122–C210–C211	118,3(4)
C110–C111–C112	119,3(4)	C210–C211–C212	120,1(4)
C111–C112–C113	119,0(3)	C211–C212–C213	118,5(3)
C112–C113–N12	119,9(4)	C212–C213–N22	119,6(4)
C112–C113–C114	121,8(3)	C212–C213–C214	122,4(4)
N12–C113–C114	118,4(3)	N22–C213–C214	117,9(4)
C113–N12–O18	117,5(4)	C213–N22–O28	118,3(4)
C113–N12–O19	118,0(4)	C213–N22–O29	118,7(4)
O18–N12–O19	124,6(4)	O28–N22–O29	123,0(3)
C19–C114–C113	120,0(3)	C29–C214–C213	119,3(4)
O21–Cu2–O22	87,9(1)		

Tablica D15a. Torzijski kutovi (°) za



O12-Cu1-O11-C11	83,4(3)	O24-Cu2-O21-C21	79,1(3)
O13-Cu1-O11-C11	-0,7(6)	O25-Cu2-O21-C21	171,5(3)
O14-Cu1-O11-C11	-84,4(3)	O21-Cu2-O22-C28	85,8(2)
O15-Cu1-O11-C11	-179,1(3)	O23-Cu2-O22-C28	-82,4(2)
O11-Cu1-O12-C18	-76,4(2)	O24-Cu2-O22-C28	7,2(6)
O13-Cu1-O12-C18	91,6(2)	O25-Cu2-O22-C28	-177,7(2)
O14-Cu1-O12-C18	12,7(6)	O21-Cu2-O25-C215	-119,0(5)
O15-Cu1-O12-C18	-173,5(2)	O22-Cu2-O25-C215	152,1(5)
Cu1-O11-C11-C12	-173,8(2)	O23-Cu2-O25-C215	61,5(5)
Cu1-O12-C18-C19	177,9(2)	O24-Cu2-O25-C215	-28,9(5)
O11-C11-C12-C13	-127,8(3)	Cu2-O21-C21-C22	-179,2(2)
O11-C11-C12-C17	5,5(4)	Cu2-O22-C28-C29	-176,6(2)
C11-C12-C13-C111	-2,1(5)	O21-C21-C22-C23	108,3(4)
C11-C12-C13-C14	175,0(3)	O21-C21-C22-C27	-74,1(5)
C17-C12-C13-C111	179,6(3)	C21-C22-C23-C121	-4,6(6)
C17-C12-C13-C14	-3,3(5)	C21-C22-C23-C24	177,2(4)
C11-C12-C17-C16	-178,7(3)	C27-C22-C23-C121	177,7(3)
C13-C12-C17-C16	-0,3(5)	C27-C22-C23-C24	-5,0(6)
C12-C13-C14-C15	4,1(6)	C21-C22-C27-C26	-176,1(4)
C111-C13-C14-C15	-178,7(4)	C23-C22-C27-C26	1,7(6)
C13-C14-C15-C16	-1,2(7)	C22-C23-C24-C25	0,1(8)
C14-C15-C16-N11A	179,8(4)	C121-C23-C24-C25	-178,2(4)
C14-C15-C16-C17	-2,6(6)	C23-C24-C25-C26	-0,8(8)
C15-C16-N11A-O17A	-7,1(7)	C24-C25-C26-N21A	-179,6(5)
C15-C16-N11A-O16	174,7(5)	C24-C25-C26-C27	2,1(8)
C17-C16-N11A-O17A	175,1(4)	C25-C26-N21A-O26	13,8(8)
C17-C16-N11A-O16	-3,0(6)	C25-C26-N21A-O27A	-166,9(6)
C15-C16-C17-C12	3,4(6)	C27-C26-N21A-O26	-167,7(5)
N11A-C16-C17-C12	-179,0(4)	C27-C26-N21A-O27A	11,5(8)
O12-C18-C19-C110	-45,0(5)	C25-C26-C27-C22	-2,5(7)
O12-C18-C19-C114	134,8(3)	N21A-C26-C27-C22	179,1(4)
C18-C19-C110-C112	-5,1(5)	O22-C28-C29-C210	119,3(4)
C18-C19-C110-C111	178,2(3)	O22-C28-C29-C214	-61,7(5)
C114-C19-C110-C112	175,1(3)	C28-C29-C210-C122	-2,1(5)
C114-C19-C110-C111	-1,6(5)	C28-C29-C210-C211	-179,1(4)
C18-C19-C114-C113	-176,7(3)	C214-C29-C210-C122	178,9(3)
C110-C19-C114-C113	3,2(5)	C214-C29-C210-C211	1,9(6)
C19-C110-C111-C112	-4,0(6)	C28-C29-C214-C213	-178,7(3)
C112-C110-C111-C112	-177,2(3)	C210-C29-C214-C213	4,0(5)
C110-C111-C112-C113	0,8(6)	C29-C210-C211-C212	-2,7(7)
C111-C112-C113-N12	-179,3(4)	C122-C210-C211-C212	-179,8(4)
C111-C112-C113-C114	0,7(6)	C210-C211-C212-C213	1,2(7)
C112-C113-N12-O18	9,3(6)	C211-C212-C213-N22	-178,0(4)
C112-C113-N12-O19	-171,3(4)	C211-C212-C213-C214	1,1(6)
C114-C113-N12-O18	-170,7(4)	C212-C213-N22-O28	-5,3(6)
C114-C113-N12-O19	8,7(6)	C212-C213-N22-O29	174,6(4)
C112-C113-C114-C19	-2,8(6)	C214-C213-N22-O28	175,6(4)
N12-C113-C114-C19	177,2(3)	C214-C213-N22-O29	-4,6(5)
O22-Cu2-O21-C21	-89,4(3)	C212-C213-C214-C29	-1,9(6)
O23-Cu2-O21-C21	-10,8(6)	N22-C213-C214-C29	177,2(3)

POKUS 1 Panta rhei

Pribor: stalak za epruvete, 3 epruvete, čaša od 100 mL

Kemikalije: otopina **X** (koncentrirana sumporna kiselina), otopina **Y** (25%-tna vodena otopina vodikovog peroksida), otopina **Z** (natrijeva lužina, $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol dm}^{-3}$), otopina **M** (vodena otopina kalijevog permanganata, $c(\text{KMnO}_4) = 0,02 \text{ mol dm}^{-3}$), vodena otopina kalijeva sulfita

KORAK 1 U epruvetu **E1** ulij otopinu **M** do oznake. **Zabilježi opažanja.**

Otopina **M** je ljubičasta i bistra.

KORAK 2 U epruvetu **E1** dodaj tri kapi otopine **X**, zatim dodaj tri kapi otopine **Y**. **Zabilježi opažanja.**

Otopina u epruveti se obezbojila, nastaju mjehurići bezbojnog plina.

KORAK 3 Tinjajuću treščicu unesi u epruvetu **E1**. **Zabilježi opažanje.**

Tinjajuća treščica plane.

PITANJE 1 Otopina **M** je vodena otopina tvari kemijske formule ABC_4 . Atomski broj atoma vrste **A** je 19, relativna atomska masa atoma vrste **B** je 54,94, a nukleonski broj atoma vrste **C** je 16. Identificiraj atome koji izgrađuju formulsku jedinku ABC_4 , napiši odgovarajuću kemijsku formulu spoja i njegov kemijski naziv.

Tvar izgrađuju atomi kalija, mangana i kisika, kemijska formula mu je KMnO_4 , a kemijski naziv kalijev permanganat.

PITANJE 2 Otopina **X** je bezbojna tekućina i jedan je od najvažnijih proizvoda kemijske industrije. Izrazito je nagrizaјуća i ima snažno dehidratijsko djelovanje. U dodiru s njom plavi lakmus-papir pocrveni. Riječ je o tvari kemijske formule D_2EC_4 . Atomski ili redni broj atoma vrste **D** je 1, a relativna atomska masa atoma vrste **E** je 32,07. Vrsta atoma **C** jednaka je kao i u PITANJU 1. Identificiraj atome koji čine formulsku jedinku D_2EC_4 , napiši odgovarajuću kemijsku formulu spoja i imenuj ga.

Atomi vrste **D** u atomi vodika, atomi vrste **E** su atomi sumpora, kemijska formula tvari je H_2SO_4 , a kemijski naziv sumporna kiselina.

PITANJE 3 Otopina **Y** često se upotrebljava za izbjeljivanje kose i kao antiseptik. Riječ je o vodenoj otopini tvari kemijske formule D_2E_2 sastavljene od dvije vrste atoma koji su identificirani u PITANJU 1 i PITANJU 2. Identificiraj atome koji čine formulsku jedinku D_2E_2 , napiši kemijsku formulu spoja i imenuj ga.

Kemijska formula spoja je H_2O_2 , a kemijski naziv vodikov peroksid.

RADNI LIST

Popuni tablicu:

	Otopina M (ABC ₄)	Otopina X (D ₂ EC)	Otopina Y (D ₂ E ₂)
Kemijska formula	KMnO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ O ₂
Kemijski naziv	kalijev permanganat.	sumporna kiselina	vodikov peroksid.

PITANJE 4 Navedi kemijske oznake glavnih kemijskih vrsta prisutnih u otopinama **M**, **X** i **Y**. Napiši njihove kemijske nazive.

Kemijske vrste: _____
 K⁺, MnO₄⁻, H₃O⁺, SO₄²⁻, H₂O₂, H₂O

Kemijski naziv: _____

kalijevi ioni, permanganatni ioni, oksonijevi ioni, sulfatni ioni, molekule vodikovog peroksida, molekule vode

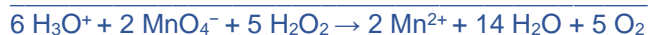
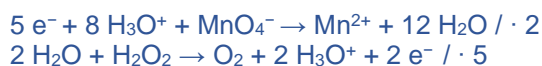
PITANJE 5 Što na temelju opažanja iz KORAKA 2 zaključuješ, koja kemijska vrsta nastaje? Imenuj kemijsku vrstu i napiši njezinu kemijsku formulu.

Nastaje manganov(II) ion, Mn²⁺.

PITANJE 6 Koji je produkt dokazan tinjajućom treščicom u KORAKU 3?

Dokazan je kisik.

PITANJE 7 Jednažbom kemijske reakcije opiši kemijsku promjenu koja se dogodila u epruveti **E1** i izjednači je ion-naboj metodom.



KORAK 4 U epruvetu **E2** ulij otopinu **M** do oznake. **Zabilježi opažanja.**

Otopina M je ljubičasta i bistra.

KORAK 5 U epruvetu **E2** dodaj 5 kapi otopine **Y**. **Zabilježi opažanja.**

Reakcija je burna, otopina mijenja boju iz ljubičaste u smeđu.

KORAK 6 Tinjajuću treščicu unesi u epruvetu **E2**. **Zabilježi opažanja.**

Tinjajuća treščica plane.

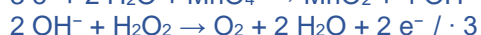
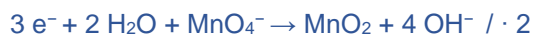
PITANJE 8 Što na temelju opažanja iz KORAKA 5 zaključuješ, što je produkt? Imenuj taj produkt i napiši njegovu kemijsku formulu.

Nastaje MnO_2 , manganov dioksid.

PITANJE 9 Koji je produkt dokazan tinjajućom treščicom u KORAKU 6?

Dokazan je kisik.

PITANJE 10 Jednažbom kemijske reakcije opiši kemijsku promjenu koja se dogodila u epruveti **E2** i izjednači je ion-naboj metodom.



KORAK 7 U epruvetu **E3** ulij otopinu **M** do oznake. **Zabilježi opažanja.**

Otopina **M** je ljubičasta i bistra.

KORAK 8 U epruvetu **E3** dodaj 5 kapi otopine **Z**, a zatim 5 kapi otopine kalijeva sulfita. **Zabilježi opažanja.**

Otopina mijenja boju iz ljubičaste u zelenu.

PITANJE 11 Otopina **Z** je vodena otopina hidroksida kemijskog elementa iz prve skupine periodnog sustava elemenata. Ioni tog kemijskog elementa sastavni su dio elektrolita u izvanstaničnom prostoru, te su uz kalijeve ione odgovorni za održavanje osmotske ravnoteže u tijelu. Atomski broj traženog tih iona je 11. Koje kemijske vrste čine otopinu **Z**? Napiši njihove kemijske oznake i kemijske nazive.

Kemijske vrste: _____
 $\text{Na}^+, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$

Kemijski nazivi: _____
 natrijevi ioni, hidroksidni ioni, molekule vode

PITANJE 12 Što na temelju opažanja iz KORAKA 8 zaključuješ o produktu kemijske promjene, koja kemijska vrsta nastaje? Imenuj kemijsku vrstu i napiši njezinu kemijsku formulu.

Nastaju MnO_4^{2-} ioni, tj. manganatni ioni.

PITANJE 13 Navedi kemijske oznake glavnih kemijskih vrsta prisutnih u otopinama **M**, **Y**, **Z** i u otopini kalijeva sulfita. Napiši njihove kemijske nazive.

Kemijske vrste: _____
 $\text{K}^+, \text{MnO}_4^-, \text{H}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-, \text{Na}^+, \text{SO}_3^{2-}$

Kemijski nazivi: _____

kalijevi ioni, permanganatni ioni, molekule vodikova peroksida, molekula vode, hidroksidni ioni, natrijevi ioni, sulfiti

PITANJE 14 Jednažbom kemijske reakcije opiši kemijsku promjenu koja se dogodila u epruveti **E3** i izjednači je ion-naboj metodom.



PITANJE 15 Prisjeti se oksidacijske fosforilacije i lanca prijenosa elektrona. U ciklusu limunske kiseline oslobađa se negativni naboj i energija pohranjuje u obliku molekula NADH i FADH₂. Taj negativni naboj i energija prenose se kroz respiracijski lanac kojeg pokreću različite protonske crpke, a metabolički put završava redukcijom molekula kisika. Objasni zašto je molekulski kisik idealni krajnji akceptor elektrona (negativnog naboja)?

Molekulski kisik je idealni krajnji akceptor elektrona zbog svojeg visokog elektronskog afiniteta.

PITANJE 16 Jedna od reakcija u lancu prijenosa elektrona je prijenos četiri negativna naboja i nastajanje neštetnih produkata – molekulama vode. Međutim, djelomična redukcija molekula kisika može rezultirati nastankom štetnih kemijskih vrsta. Jednažbom kemijske reakcije opiši nastajanje štetne kemijske vrste koja će nastati prijenosom jednog negativnog naboja na molekulu kisika. Imenuj tako nastalu kemijsku vrstu.

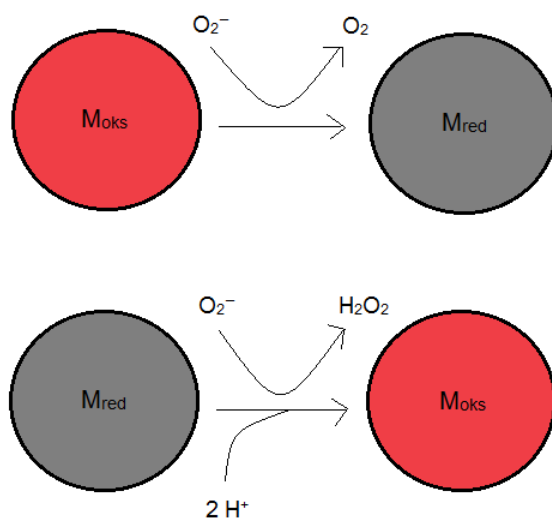


PITANJE 17 Jednažbom kemijske reakcije opiši kemijsku vrstu koja će nastati prijenosom dvaju negativnih naboja na molekulu kisika. Imenuj tu kemijsku vrstu.



PITANJE 18 Radikalne kemijske vrste, (eng. *radical oxygen species*, ROS), uzrokuju oksidacijska oštećenja. Smatra ih se odgovornima za starenje te su uzrok mnogim bolestima poput dijabetesa, ateroskleroze, akutnog zatajenja bubrega i cerebrovaskularnih poremećaja. Jedna obrambena strategija koju stanica upotrebljava protiv nastanka oksidacijskih oštećenja je enzim koji sadržava mangan i nalazi se u mitohondrijima.

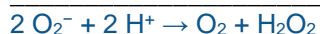
Na slici 1. shematski je prikazan mehanizam tog enzima. Promotri sliku i svojim riječima opiši mehanizam rada enzima.



Slika 1. Shematski prikaz zadaća koje obavlja superoksid-dismutaza.

Oksidirani oblik enzima (M_{oks}) kemijski reagira s jednim superoksidnim ionom te nastaje jedna molekula kisika, O_2 , a enzim prelazi u reducirani oblik (M_{red}). Enzim se regenerira što njegov reducirani oblik reagira s drugim superoksidnim ionom pri čemu dolazi do vezanja dvaju protona te nastaju molekula vodikovog peroksida i regenerirani oksidirani oblik enzima.

PITANJE 19 Napiši jednadžbu kemijske reakcije koja opisuje kemijsku funkciju enzima prikazanog na Slici 1.



PITANJE 20 Slikom 1 opisana je funkcija superoksid-dismutaze (SOD). Dismutacija je sinonim za reakciju disproporcioniranja. Uzevši u obzir ulogu enzima objasni podrijetlo njegova imena.

Dio superoksid dobiva zato jer kemijski reagira sa superoksidnim radikalima, a pojam dismutaza objašnjava činjenicu da dolazi do disproporcioniranja reagirajućih vrsta (superoksidnih iona), tj. iz njih nastaju dva različita produkta – molekule kisika i molekule vodikovog peroksida.

PITANJE 21 Razmisli o svojstvima mangana koja su dočarana pokusom i objasni ulogu manganovih iona u enzimu?

Manganovi ioni, u metaloproteinskom kompleksu SOD, sastavni su dio aktivnog mjesta gdje primaju negativne naboje sa superoksidnih iona (reduciraju se), a kasnije otpuštaju te elektrone (oksidiraju se) te na taj način omogućuju pretvorbu štetnih radikalnih kemijskih vrsta u neštetne ili manje štetne kemijske vrste poput molekula kisika i molekula vodikova peroksida.

PITANJE 23 Koje kemijsko svojstvo manganovih atoma ih čini prikladnim za tu funkciju?

Manganovi ioni mogu postojati u različitim oksidacijskim stanjima.

PITANJE 21 Znanstvena istraživanja pokazuju da je jedna od dugoročnih koristi tjeleovježbe povećanje količine superoksid-dismutaze u stanicama. Zbog čega dolazi do povećanja količine enzima u tijelu?

Povećanje aerobnog metabolizma pri vježbanju dovodi do nastajanja više štetnih reaktivnih kisikovih kemijskih vrsta. Kao odgovor na to, stanice sintetiziraju više zaštitnih enzima. Konačni rezultat je pojačana zaštita organizma.

5. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Maria Brckan

Datum rođenja: 3. lipnja 1993.

Mjesto rođenja: Karlovac

Obrazovanje

2000–2008 Osnovna škola „Braća Seljan“, Karlovac

2008–2012 Gimnazija Karlovac, Karlovac

2013–2019 Integrirani prediplomski i diplomski sveučilišni studij biologije i kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2015. Smotra Sveučilišta u Zagrebu za Kemijski odsjek PMF-a SuZ (Kemijski odsjek Prirodoslovno-matematičkog fakulteta primio je *Priznanje za komunikativnost i susretljivost.*)

2016. Noć biologije

2018. Otvoreni dan kemije (Dan i noć PMF-a), Održavanje radionica u sklopu studentskog projekta „Znanstvene čarolije“, Sudjelovanje na Znanstvenom pikniku

2019. Otvoreni dan kemije (Dan i noć PMF-a)

Ostalo

Tijekom studija, pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Nenada Judaša, počela je voditi radionice *E*-škole kemije koje su održavane u Varaždinu, Pazinu, Požegi i Osijeku.

Sudjelovala je u praktikumskoj nastavi studijskog smjera *Znanosti o okolišu* pod vodstvom dr. sc. Ivice Đilovića i izv. prof. dr. sc. Nenada Judaša.

Voditelj je radionica u sklopu projekta *Centar izvrsnosti u kemiji* u Bjelovaru.