

Triptaminske soli-struktura i svojstva. Soli i nastava kemije

Čavlović, Adrijana

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:217:488376>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-11**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Kemijski odsjek

Adrijana Čavlović

Triptaminske soli – struktura i svojstva

Soli i nastava kemije

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre edukacije biologije i kemije

Zagreb, 2020. godina.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju pod mentorstvom izv.
prof. dr. sc. Nenada Judaša.

ZAHVALA

Hvala mojim roditeljima i sestri za neizmjereno razumijevanje.

Hvala svim mojim prijateljima na pruženoj potpori.

Hvala mag. educ. biol. et chem. Aleksandru Meštriću na svim odgovorenim pitanjima.

Hvala mentoru izv. prof. dr. sc. Nenadu Judašu na pomoći prilikom izrade diplomskog rada, brojnim udijeljenim savjetima i iznimnom strpljenju.

Hvala dragom *Bogu*.

Sadržaj

| | |
|---|--------------|
| 1. ISTRAŽIVAČKI DIO | 1 |
| 1.1. UVOD | 2 |
| 1.2. LITERATURNI PREGLED | 3 |
| 1.2.1. <i>Triptamin</i> | 3 |
| 1.2.1.1. Primjena i načini pripreve triptaminskih soli | 4 |
| 1.3. EKSPERIMENTALNI DIO | 8 |
| 1.3.1. <i>Opis polaznog materijala</i> | 8 |
| 1.3.2. <i>Difrakcijski pokusi s monokristalnim uzorcima</i> | 9 |
| 1.4. REZULTATI | 11 |
| 1.4.1. <i>Rezultati pokusa difrakcije rendgenskog zračenja na monokristalnim uzorcima</i> | 11 |
| 1.5. RASPRAVA | 15 |
| 1.5.1. <i>Opis kristalne i molekulske struktura spoja A</i> | 15 |
| 1.5.2. <i>Opis kristalne i molekulske struktura spoja B</i> | 17 |
| 1.5.3. <i>Opis kristalne i molekulske struktura spoja C</i> | 19 |
| 1.5.4. <i>Analiza konformacije triptaminskih kationa</i> | 21 |
| 1.6. ZAKLJUČAK ISTRAŽIVAČKOG DIJELA | 24 |
| 2. METODIČKI DIO | 25 |
| 2.1. SOLI | 26 |
| 2.1.1. <i>Općenito o solima</i> ^[34,35,36] | 26 |
| 2.1.2. <i>Vrste soli</i> ^[34,35,36] | 27 |
| 2.2. SOLI I NASTAVA KEMIJE | 28 |
| 2.2.1. <i>Osnovnoškolski nastavni program</i> ^[37] | 28 |
| 2.2.2. <i>Srednjoškolski nastavni program</i> ^[37] | 29 |
| 2.3. O SOLIMA U UDŽBENICIMA | 30 |
| 2.3.1. <i>Osnovnoškolski udžbenici</i> | 30 |
| 2.3.2. <i>Srednjoškolski udžbenici</i> | 31 |
| 2.4. OBJAŠNJENJE NASTAVNOG SATA | 33 |
| 2.4.1. <i>Korisnost soli</i> | 33 |
| 2.4.2. <i>Korisnost soli</i> ^[34,35,36] | 33 |
| 2.4.3. <i>Nastavni sat</i> | 33 |
| 2.4.3.1. <i>Potrebni materijali i metode za izradu nastavnog sata</i> | 33 |
| 2.4.3.2. <i>Tijek nastavnog sata</i> | 35 |
| 2.5. ZAKLJUČAK METODIČKOG DIJELA | 37 |
| 3. LITERATURNI IZVORI | 38 |
| 4. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA | 41 |
| 5. DODATAK | VII |
| 6. ŽIVOTOPIS | XXIII |



SAŽETAK

**TRIPTAMINSKE SOLI – STRUKTURA I SVOJSTVA
SOLI I NASTAVA KEMIJE**

Adrijana Čavlović

Glavni istraživački cilj ovog diplomskog rada bio je priprava nekoliko triptaminskih soli te određivanje njihovih kristalnih i molekulskih struktura. Određene su kristalne i molekulske strukture triju soli: triptaminijevog 2-klor-5-nitrobenzoata, triptaminijevog ftalata i triptaminijevog oksalata. Jedinični kristali priređeni su sporim hlapljenjem metanolnih otopina polaznih tvari. Triptaminska tijela u priređenim kristalima ostvaruju očekivane međumolekulske interakcije te time pokazuju sintonski potencijal.

Dio sadržaja osnovnoškolskog i srednjoškolskog nastavnog programa kemije već sadrži teme koje su povezane sa solima i njihovim fizikalnim i kemijskim svojstvima te njihovom uporabom. No, sadržaje navedene u oba programa valja doraditi i obogatiti dodatnim informacijama. Soli su prisutne svuda oko nas, a ne smije se zanemariti ni njihov biološki značaj. Pokusa, koji se bave solima u kemijskim udžbenicima ima, ali su to uglavnom pokusi koji se ponavljaju i pristupa im se na jednak način.

Cilj ovog diplomskog rada bio je osmišljavanje nastavne strategije koja će ponuditi drugačiji uvid u kemiju soli i temeljiti se na novim primjerima i jednostavnim lako provedivim pokusima. U tu svrhu pripremljen je potreban nastavni materijal i razrađen prijedlog jednog 90-minutnog nastavnog sata utemeljnog na nastavnoj strategiji učenja otkrivanjem, koji može poslužiti kao predložak za osvježivanje nastavnih sadržaja svakodnevne nastavne prakse.

66 (42+24) stranica, 17 slika, 26 tablica, 52 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: triptaminske soli, kristalna i molekulska struktura, organske soli, nastava kemije, 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. izv. 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: 27. veljače 2020.



University of Zagreb
Faculty of Science
Division of Chemistry

Diploma thesis

ABSTRACT

**Tryptamine salts – structure and properties
Salts and Teaching Chemistry**

Adrijana Čavlović

This thesis deals with crystal and molecular structures of tryptamonium 2-chloro-5-nitrobenzoate, tryptamonium phthalate and tryptamonium oxalate. Single crystals were obtained by slow evaporation of methanol solutions containing starting compounds. Tryptamine moieties are involved in expected intermolecular interactions proving they might be used as synthone element in supramolecular synthesis.

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

66 (42+24) pages, 17 figures, 26 tables, 52 references, original in Croatian

This thesis is deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb.

Keywords: tryptamonium salts, crystal and molecular structure, organic salts, teaching chemistry, guided inquiry learning

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

Reviewers

1. dr. sc. Nenad Judaš, Associate Professor (DC FoS UniZg)
2. dr. sc. Iva Juranović Cindrić, Associate Professor (DC FoS UniZg)
3. dr. sc. Mirela Sertić Perić, Assistant Professor (DB FoS UniZg)

Substitute: dr. sc. Petar Kružić, Associate Professor (DB FoS UniZg)

Date of exam: February, 27th 2020

1. ISTRAŽIVAČKI DIO

1.1. UVOD

Posljednjih pedesetak godina u kemiji je zasigurno obilježeno razvojem novog područja sintetske i primijenjene kemije – supramolekulskom sintezom. Interes za istraživanjima u ovom području neprestano raste, a pripremljeni ciljani materijali nalaze različitu primjenu – počevši od građevinske industrije i industrije materijala pa sve do medicinske i farmaceutske industrije. Supramolekulska sinteza u prvi plan stavlja svojstva ciljanih materijala, a time i građevnih jedinica koje ih izgrađuju. Cilj supramolekulske sinteze nije sama molekula već molekulska nakupina koja nastaje molekulskim samoudruživanjem. Živi svijet savršen je primjer učinkovitosti molekulskog samoudruživanja – uzvojita struktura molekula DNA posljedica je upravo *intramolekulskih* i *intermolekulskih* vodikovih veza.

Mala promjena u kristalnoj strukturi supramolekulske građevine često dovodi do promjene jednog ili više fizikanih ili kemijskih svojstava materijala. Kontrolirano oblikovanje organskih i anorganskih komponenti, koje će kasnije biti uprabljene za sintezu ciljanog materijala, posljedično omogućuje kontrolirano mijenjanje njegovih svojstava (primjerice magnetizma ili inkluzijskog potencijala).

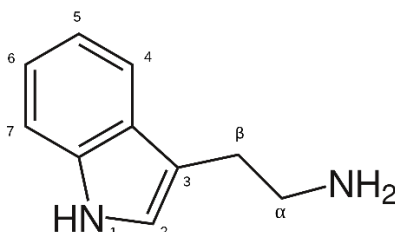
Ovaj diplomski rad predstavlja mali doprinos istraživanju supramolekulskih karakteristika molekula triptamina, tj. triptaminskih kationa kao molekula s nekoliko torzijskih stupnjeva slobode, što omogućuje njihovu konformacijsku izomerizaciju. Ovisno o vrsti međumolekulskih interakcija molekula triptamina (ili njihovog kationskog oblika), nekoliko je različitih konformacija koje se pojavljuju u *in vivo* ili *in vitro* sustavima ili u krutom stanju. Istraživanja strukture, spektroskopskih svojstava i načina djelovanja triptamina, triptaminskih derivata i triptaminskih kationa^[1] pomoći će boljem razumijevanju njihove uloge i uloge njihovih strukturnih analoga (triptofan, serotonin...) u biološkim sustavima. Takve molekule tvore donorsko-akceptorske komplekse koji su bitni u biološkim procesima – npr. povezivanje nikotinamida i flavina i triptofanskih ogranaka u enzimima, interakcije indola s nukleotidima i nukleinskim kiselinama te vezanje serotonina i halucinogenog triptamina na receptorsko mjesto.

Glavni cilj istraživačkog dijela ovog diplomskog rada bio je određivanje novih kristalnih i molekulskih struktura triptaminskih soli i analiza specifičnosti međumolekulskih interakcija triptaminskih tijela.

1.2. LITERATURNI PREGLED

1.2.1. Triptamin

Triptamin (slika 1) je biogeni, serotoninu srodan, indolamin i produkt dekarboksilacije aminokiseline triptofan.



Slika 1. Dvodimenzijski dijagram molekule triptamina s prikazom uobičajenog označavanja atoma.

Zanimljiv je zbog svoje funkcije u mnogobrojnim biološkim sustavima. Neuroaktivna je tvar, utječe na ponašanje kukaca, a u ljudskom mozgu odgovoran je za neuropsihijatrijske poremećaje kao što su stres ili anksioznost. Poznato je sedam skupina serotoninских receptora od kojih su svi triptaminski derivati. Ujedno, svi su i neurotransmitori. Halucinogene tvari imaju izražen afinitet prema pojedinim skupinama serotoninских receptora. Relativni halucinogeni potencijal različitih droga može se mjeriti gledajući njihov afinitet prema serotoninским receptorima. Molekulska struktura brojnih halucinogenih tvari slična je molekulskoj strukturi serotoninа koja je derivat molekule triptamina. Dobro je poznato da su u biološkim sustavima molekule prisutne u protoniranom obliku te je proučavanje povezanosti molekulske građe sa svojstvima triptaminijevog kationa neophodno, želimo li predvidjeti konformaciju molekule u biološkim sustavima ili u krutom stanju. Triptamin i njegov kationski oblik, molekule su s nekoliko torzijskih stupnjeva slobode što omogućuje konformacijsku izomerizaciju. Ovisno o vrsti međumolekulskih interakcija molekula triptamina (ili njihovog kationskog oblika), nekoliko je različitih konformacija u *in vivo* ili *in vitro* sustavima ili u krutom stanju. Svakako su potrebna daljnja istraživanja strukture, spektroskopskih svojstava i načina djelovanja triptamina, triptaminskih derivata i triptaminskih kationa.^[1]

Triptamin je alkaloid prisutan u biljkama i algama. Potencijalni je intermedijer u biološkom putu sinteze biljnog hormona indol-3-etanske kiseline.^[2] Također, u malim količinama zapažen je i u mozgu sisavaca, gdje vjerojatno ima ulogu neurotransmitora ili neuromodulatora.^[3] Kao relativno jaka baza ($pK_a = 10,2$) tvori soli s brojnim organskim kiselinama. Kako bi se dokučile

sve interakcije (posebice vodikove veze) koje će se pojaviti u čvrstim fazama triptaminijskih soli, priređuju se monokristalni uzorci triptamina i različitih organskih kiselina.^[4]

Indoli su široko rasprostranjeni u biološkim sustavima, primarno kao triptofanski ogranci u proteinima ili kao triptaminski derivati. Derivati indola tvore različite donorsko-akceptorske komplekse s mnogim aromatskim elektron-akceptorima. Također, interakcije tipa donor-akceptor bitne su u biološkim procesima poput: vezanja nikotinamida i flavina na ostatke triptofana u enzimima, interakcije indola s nukleotidima i nukleinskim kiselinama te vezanje serotonina i halucinogenog triptamina na receptorsko mjesto.^[5]

Triptaminijev dihidrogenfosfat biološki je aktivna aminska sol, a značajna je jer se smatra da živi organizmi asimiliraju dihidrogenfosfate bioaktivnih spojeva ili droga.^[6]

Triptamin je prvo izoliran iz izbojaka i cvijeća vrsta roda *Acacia*, a polazni je materijal u biosintezi alkaloida koji u svojoj strukturi imaju indolni prsten. Kako bi se povezalo molekulsku strukturu i farmakološku aktivnost, nužno je poznavati prostornu građu molekule.^[7]

Triptofanski indolni ogranak je amfifilan pa može sudjelovati u različitim interakcijama (vodikovim vezama, N–H $\cdots\pi$, C–H $\cdots\pi$ i elektrostatskim interakcijama kvadrupola aromatskog prstena) te ima značajnu ulogu u uvijanju enzima i oblikovanju prostora njihovih aktivnih mjesta. Triptofanski indolni prsten povećava hidrofobnost svoje okoline pa se često nalazi blizu katalitičkog mjesta ili blizu mjesta na kojem se prepoznaje molekule supstrata. Primjerice, u aktivnom mjestu nukleozidne hidrolaze parazita *Trypanosoma vivax*, nukleinska baza supstrata smješta se između aromatskih bočnih lanaca dviju molekula triptofana.

Paralelno slaganje indolskih prstena potiče protoniranje nukleobaza i opravdava katalitičku ulogu triptofana. Fluorescentna svojstva triptofanskih ogranaka ovisna su o karakteristikama njihove neposredne okoline pa se koriste u istraživanju dinamike strukturnih promjena proteina izazvanih vezanjem liganada.^[8]

1.2.1.1. Primjena i načini priprave triptaminskih soli

Triptaminske soli istražuje se iz više razloga. Jedan od njih je uloga triptamina i triptaminskih analoga u biokemijskim putovima te uloga u međumolekulskim interakcijama proteina i nukleinskih kiselina (koje nukleinske baze preferiraju triptofanske ogranke). Primjerice, triptofanski ogranci bitni su za selektivno prepoznavanje protoniranih ili metiliranih gvanina u nukleinskim kiselinama. Aromatske aminoiseline vežu se na nukleinske baze π – π naslagivanjem što je posljedica π -elektron donirajućeg karaktera indolnog prstena.^[9] Kako bi

se bolje razumjelo ulogu triptofanskih ogranaka u povezivanju proteina i nukleinskih kiselina. Ishida i Inoue proučili su povezivanje četiriju nukleinskih baza s triptofanom.^[10]

Ovome još valja dodati istraživanja u kojima su izučavane interakcije indolnog prstena s molekulama poput piridina i izoaloksazina pri čemu su priređeni kompleksi s prijenosom naboja. Slično se događa i u molekulskim kompleksima indol-NAD⁺ te indol-FAD. Analiza kristalne strukture triptaminijevog adenin-9-iletanata hemihidrata pomogla je razjašnjavanju međumolekulskih interakcija između indolnog i adeninskog prstena.^[11] Nakon prethodne obrade gvanozinske baze na anionskom izmjenjivaču, priređen je triptaminijev 7-metilgvanozin 5'-monofosfat, hlapljenjem otopine reaktanata u smjesi etanola i vode.^[10] Uporabom anionskog izmjenjivača također su priređeni triptaminijev 1-timinilacetat i triptaminijev adenin-9-acetat hidrat.^[11] U oba slučaja, sporim hlapljenjem matičnice pri sobnoj temperaturi dobiveni su pločasti kristali.

Drugi razlog za istraživanje triptaminskih soli je njihova moguća uporaba u apsolutnoj asimetričnoj sintezi pri čemu se uporabom triptamina značajno povećava mogućnost pripreve kiralnih kristala iz akiralnih molekula. Na tom području istaknuo se Koshima sa suradnicima^[12] uspješno dizajniravši asimetrične dvokomponentne kristale povezujući vodikovim vezama akiralne molekule s rotacijski fleksibilnim triptaminskim molekulama.^[12] Osim toga, kiralne kristale dobivene iz akiralnog materijala koristili su kao reaktante (*template*) za daljnje apsolutne asimetrične sinteze. Kiralni materijali bitni su za razvoj novih nelinearno optičkih materijala.^[13] Uspoređena je uspješnost različitih postupaka pripreve kristalnih triptaminskih soli, posebice kristalizacijom iz otopina i mehanokemijski (miješanjem komponenti u tarioniku ili u različitim vrstama mlinova).

Soli triptamina s 2-tiofenkarboksilnom kiselinom, 3-indolacetatnom kiselinom i 3-indolpropanskom kiselinom priređene su miješanjem ekvimolarnih metanolnih otopina navedenih komponenti.^[12] Kiralni kristali triptaminijevog *trans*-cinaminata dobiveni su hlapljenjem metanol-acetonitrilne matičnice (1 : 1) u natkrivenoj posudi pri sobnoj temperaturi.^[13] Kiralni kristali soli s bifenilkarboksilnom kiselinom dobiveni su miješanjem metanolnih otopina reaktanata. Na isti način pripremljeni su i kompleksi s različitim akiralnim karboksilnim kiselinama (klorbenzojeva kiselina, benzojeva kiselina, metilbenzojeva kiselina). Hlapljenjem pri sobnoj temperaturi iz stehiometrijskih otopina dvaju reaktanata u metanolu priređeni su dvokomponentni kristali.^[14,15] Sol s 4-klorbenzojevom kiselinom isto je dobivena iz metanolne matičnice.^[16]

Pripravu potencijalnih senzorskih materijala i terapijskih sustava za *pametnu isporuku aktivnih tvari* (eng. *smart drug delivery systems*) istraživali su Danylyuk i Fedin^[8] priredivši kristale triptaminijevih soli s kukurbit[6]jurilom (CB6) zasebno s triptofanom i triptaminom. Kristali su priređeni hlapljenjem vodenih otopina koje su sadržavale CB6 molekule, magnezijev klorid i triptofan ili triptamin.

Treći razlog istraživanja triptaminskih soli je fotoreaktivnost tih dvokomponentnih kristala i mogućnost kontrolirane sinteze novih cikličkih molekula – a poznato je da primjera selektivne fotociklodimerizacije u krutom stanju još uvijek nema mnogo. U krutom stanju moguće je provesti strogo selektivne biomolekulske reakcija, koje nije moguće provesti u otopini. Dobar primjer ovakvog istraživanja fotoreaktivnosti triptaminskih soli proveli su Ito i Fujita, pri čemu se od niza uporabljenih analoga samo sol triptamina s 3-nitrocinaminskom kiselinom pokazala fotoreaktivnom.^[17] Sinteze su provođene tako da je uzorak triptaminske soli usitnjen i stavljen između dva komada Pyrex-stakla i potom obasjavan živinom lampom u inertoj atmosferi.

Kao četvrti razlog istraživanja triptaminskih soli može se navesti primjena u pripravi različitih fluorescentnih bojila. U tu svrhu priređeni su spojevi sa skvarinskom kiselinom. U prvom koraku priređen je kondenzacijski produkt triptamina i skvarinske kiseline* koji je kasnije uporabljen za pripravu soli s dinitroaromatskim kiselinama (3,5-dinitrobenzojeva kiselina, 3,5-dinitrosalicilna kiselina i 2,4-dinitrofenol). Ovi spojevi predstavljaju indol-nitroaromatske parove s prijenosom naboja.^[18] Ista skupina autora priredila je i analoge s mononitroaromatskim kiselinama (2-nitrofenol, 4-nitrofenol, 5-nitroizokinolin).^[19]

Osim navedenog, važno je i razumjeti međumolekulske interakcije, poput vodikovih i halogenskih veza i ostalih van der Waalsovih interakcija između aktivne tvari i pomoćnih sastojaka u pripravi lijekova. Takve interakcije mogu utjecati na fizikalno-kemijska svojstva aktivne tvari kao što su polimorfizam, kemijska reaktivnost i topljivost i time popraviti ili pokvariti kvalitetu pripravka. Za takva istraživanja poslužili su dvokomponentni kristali triptamina i benzojeve kiseline.^[20] Proučavane su i protolitičke reakcije između karboksilnih kiselina ili fenola i heterocikličkog dušikovog atoma ili supstituirane amino skupine. U tu svrhu kristali su dizajnirani uporabom ciljanih vodikovih veza, ionskih interakcija i interakcija s π elektronskim sustavima. U nekim slučajevima, prilikom nastajanja ciljane kristalne strukture, pojavila bi se barem dva načina udruživanja molekula. Lynch i suradnici dizajnirali su ternarni

* bis-(2-(1H-indol-3-il)etanaminij)-2,4-bis-(3,3-dimetil-(1-propan-3-sulfonat)-2-indolinildenemetil)ciklobuten-1,3-diol kiselina

sustav triptaminijev 3,5-dinitrobenzoat · kinolin · voda koristeći i vodikove veze i π - π prijenos naboja.^[19]

Triptaminijev pikrat dobiva se u obliku crvenih prizmatičnih kristala prekrizacijom produkta dobivenog miješanjem vodenih otopina triptamina i pikrinske kiseline.^[5]

Triptaminijev benzoat pripravljen je hlapljenjem matičnice nakon miješanja ekvimolarnih otopina polaznih spojeva u metanolu.^[20]

Triptaminijev hidrogentartarat sintetiziran je miješanjem stehiometrijskih količina triptamina i *S,S*-tartarske kiseline koji su bili otopljeni u 10 mL smjese otapala (1 : 1 H₂O/CH₃OH) uz neprekidno 24-satno miješanje. Dobiveni produkt filtriran je i sušen na zraku. Bezbojni monokristali, prikladni za difrakcijsku analizu, narasli su iz otopine pri sobnoj temperaturi hlapljenjem tijekom tri dana.^[1]

Hidratni adicijski spoj triptaminijevog 3,5-dinitrobenzoata s kinolinom pripravljen je u dva koraka. Prvo je, otapanjem stehiometrijskih količina 3,5-dinitrobenzojeve kiseline i kinolina u smjesi etanola i vode uz zagrijavanje, priređen međuprodukt, koji je potom otopljen u smjesi etanola i vode te mu je dodana stehiometrijska količina triptamina. Hlapljenjem pri sobnoj temperaturi dobiveni su maleni, prizmatični i žuti kristali adicijskog spoja.^[19]

Sol s CH-kiselinom[†] dobivena je miješanjem otopine triptamina u smjesi etanola i vode i otopine kiseline u kloroformu te su dobiveni igličasti kristalići.^[22]

Soli s (2,4-diklorfenoksi)etanskom kiselinom i (3,5-diklorfenoksi)etanskom kiselinom priređene su isparavanjem prethodno zagrijanih etanolnih matičnica pri sobnoj temperaturi. U oba slučaja dobiveni su bezbojni, igličasti kristalići.^[23]

Sol s feniletanskom kiselinom pripremljena je otapanjem reaktanata u 50 %-tnom etanolu. Hlapljenjem pri sobnoj temperaturi, dobiveni su pločasti kristali produkta.^[24] U slučaju dodatka vodene otopine triptamina vodenoj suspenziji 7,8-dimetilaloksazina-10-etanske kiseline (DIA) dolazi do povećanja topljivosti kiseline. Nastaje obojena otopina čijim se hlapljanjem izlučuju crvenkasti kristali hidratne soli sastava tpa · DIA · 4 H₂O.^[10] Triptaminijev 3,4-dimetoksibenzoat dobiven je kristalizacijom iz dimetilsulfoksida^[25], a kristali triptaminijeva hidroklorida dobiveni su hlapljenjem vodene otopine reaktanata.^[26]

[†] 1,3-dimetil-2,4,6-trioksoperhidro-pirimidin-5-spiro-6'-{4'-meotksi-7'-(1,3-dimetil-2,4,6-trioksoperhidropirimidin-5-il)-5',6',7',8',-tetrahydro[1,3]diokso[4,5-g]naftalen}

1.3. EKSPERIMENTALNI DIO

1.3.1. Opis polaznog materijala

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 |
|----------------------------------|-------------------------|-------------------|
| acetone | Kemika | p.a. |
| metanol | Dasit group, Carlo Erba | p.a. |
| propan-1-ol | PanReac AppliChem | za sintezu |
| 2-aminobenzojeva kiselina | Kemika | p.a. |
| 2-klor-5-nitrobenzojeva kiselina | SERVA | p.a. |
| 3-aminobenzojeva kiselina | nepoznat | – |
| 4-aminobenzojeva kiselina | nepoznat | – |
| adipinska kiselina | Kemika | purum |
| ftalna kiselina | Riedel-de Haën A.-G. | za kromatografiju |
| fumarna kiselina | nepoznat | – |
| glutarna kiselina | nepoznat | – |
| limunska kiselina | Kemika | p.a. |
| maleinska kiselina | nepoznat | – |
| monokloroetena kiselina | Buna | – |
| oksalna kiselina dihidrat | Kemika | p.a. |
| sukcinska kiselina | Riedel-de Haën A.-G. | purum |
| triptamin | T.T.T. | p.a. |

Sve polazne otopine pripravljene su otapanjem 1 mmola triptamina u 5 mL otapala te 1 mmola potrebne kiseline u 5 mL otapala (uzorak fumarne kiseline, 3– ABK, je, zbog slabije topljivosti, otapan u 10 mL propanola ili acetona). Polazne otopine su pomiješane, a dobivene matičnice ostavljene hlapiti tijekom nekoliko dana. Ukupno je provedeno 20 sinteza. Na stijenkama nekih čaša pojavili su se kristalići prikladni za difrakcijski pokus, u drugima praškasti produkti, a u trećima skrtnuti *lakovi*. Otopine, u čijoj pripremi se kao otapalo koristio propanol, zagrijavane su električnom grijalicom pola sata pri 60 °C.

Tablica 2. Pregled kombinacija sinteza soli, otapala korištenih u pripremi otopina reaktanata uz simbolički opis kristalnosti, konzistencije i boje dobivenog produkta.

| Kiselina | MeOH | CH ₃ OCH ₃ | PrOH |
|----------------------------------|-----------|----------------------------------|-----------|
| 2-ABK | + P, O | | |
| 3-ABK | | + L | |
| 4-ABK | + P, B | + L | |
| Kloroctena kiselina | + P, B | + P, O | |
| 2-klor-5-nitrobenzojeva kiselina | + P, Z | + P, Z | |
| Ftalna kiselina | + P, O | + P, O | |
| Aspirin | + L | | |
| Glutarna kiselina | + L | | |
| Fumarna kiselina | + P, B | | + P, O |
| Maleinska kiselina | + P, O | | + P, O |
| Oksalna kiselina | + P, B | | + P, B |
| Adipinska kiselina | + P, O | | |
| Jantarna kiselina | + P, O | | |
| Limunska kiselina | + L | | |

Objašnjenje oznaka:

+ – korišteno otapalo u pripremi otopine kiseline i otopine triptamina,

M – monokristalni uzorak,

P – sitni prah,

L – lak (skrutnuti produkt koji podsjeća na stvrdnuti lak),

O – oker,

B – blijedo ružičast,

Z – žućkast

1.3.2. 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.

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*.²⁷ Parametri jediničnih ćelija određeni su programom *CrysAlis RED*²⁸ na temelju 1611 difrakcijskih maksimuma za spoj **A**, 3862 difrakcijska maksimuma za spoj **B** i 4987 difrakcijskih maksimuma za spoj **C**. 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 WinGX²⁹ korišten je za rješavanje i utočnjavanje strukturnih modela, a oni su određivani direktnim metodama pomoću programskog paketa SHELXS 97³⁰. 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 SXGRAPH²⁹, 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 PARST²⁹. Prikazi detalja kristalnih i molekulskih struktura izrađeni su programskim paketima *ORTEP-3*²⁹, *Mercury*³¹, *RasTop*³² i *POVRay*³³.

1.4. REZULTATI

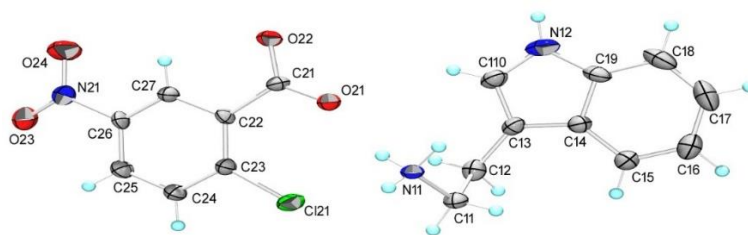
1.4.1. Rezultati pokusa difrakcije rendgenskog zračenja na monokristalnim uzorcima

Monokristalni uzorci triju triptaminskih soli: triptaminijevog 2-klor-5-nitrobenzoata (spoj **A**), triptaminijevog ftalata (spoj **B**) i triptaminijevog oksalata (spoj **C**) dobiveni su otopinskim sintezama.

Molekulska struktura spoja **A**, zajedno sa shemom označavanja atoma, prikazana je na slici 2 (str. 12), a njegovi opći i kristalografski podatci dani su u tablici 3. 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 D9 – D14, str. VIII – X).

Tablica 3. Opći i kristalografski podatci za spoj **A**, 2-(1H-indol-3-il)etilamonijev · 2-klor-5-nitrobenzoat, **tpa** · **2Cl5NO₂BzO**.

| | |
|--|---|
| Bruto formula | C ₁₇ H ₁₆ Cl ₁ N ₃ O ₄ |
| Molarna masa, <i>M</i> / g mol ⁻¹ | 361,63 |
| Kristalni sustav i prostorna grupa | Trikliniski, <i>P</i> $\bar{1}$ |
| Parametri jedinične ćelije: | |
| <i>a</i> / Å | 6,712(1) |
| <i>b</i> / Å | 8,118(1) |
| <i>c</i> / Å | 15,294(2) |
| α / ° | 81,18(1) |
| β / ° | 84,16(1) |
| γ / ° | 76,93(1) |
| <i>V</i> / Å ³ | 800,2(2) |
| Broj formulskih jedinki po ćeliji (<i>Z</i>) | 2 |
| Linearni apsorpcijski faktor (μ / mm ⁻¹) | 0,27 |
| Temperatura pokusa, <i>T</i> / K | 298 |
| Dimenzije kristala / mm | 0,12 x 0,31 x 0,09 mm ³ |
| Metoda pretraživanja difrakcijskih maksimuma | ω |
| Strukturni faktor difrakcijskih maksimuma, <i>F</i> (000) | 376 |
| Broj neovisnih difrakcijskih maksimuma | 1322 |
| Broj parametara | 253 |
| Faktor nepouzdanosti, <i>R</i> , [(<i>F</i> ²) > 2σ(<i>F</i> ²)] | 0,0713 |
| Težinski faktor nepouzdanosti, <i>wR</i> (<i>F</i> ²) | 0,129 |
| Faktor slaganja, <i>S</i> | 1,249 |
| Minimalna elektronske gustoće u mapi, (e Å ⁻³) | -0,19 |
| Maksimum elektronske gustoće u mapi, (e Å ⁻³) | 0,17 |

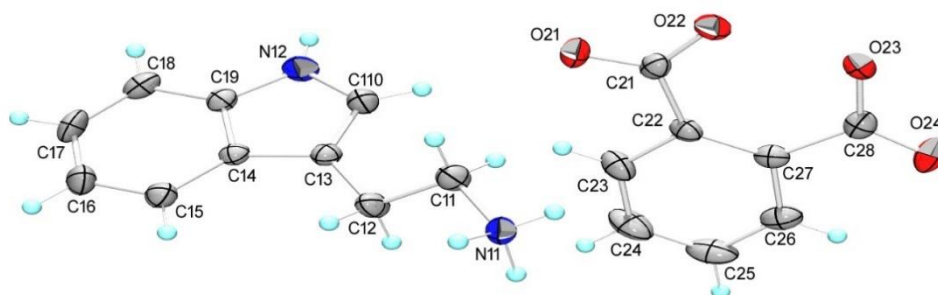


Slika 2. Crtež asimetrične jedinice spoja **A** s prikazanom shemom označavanja nevodikovih atoma. Vibracijski elipsoidi nevodikovih atoma odgovaraju 30 % vjerojatnosti elektronske gustoće. Vodikovi atomi prikazani su kao kuglice proizvoljnog radijusa. Crtež je izrađen u programima ORTEP³⁹ i POV-Ray³³.

Molekulska struktura spoja **B**, zajedno sa shemom označavanja atoma, prikazana je na slici 3 (str. 13), a njegovi opći i kristalografski podatci dani su u tablici 4. 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 D15 – D20, str. XI – XIIIV).

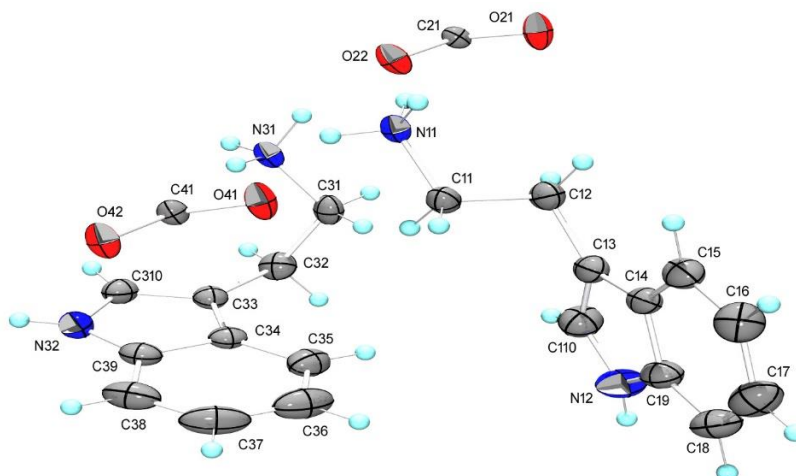
Tablica 4. Opći i kristalografski podatci za **B** 2-(1H-indol-3-il)etilamonijev ftalat, **tpa** · **ftl**.

| | |
|--|----------------------------------|
| Bruto formula | $C_{18}H_{17}N_2O_4$ |
| Molarna masa, $M / g \text{ mol}^{-1}$ | 325,33 |
| Kristalni sustav i prostorna grupa | Monoklinski, $C2/c$ |
| Parametri jedinične ćelije: | |
| $a / \text{Å}$ | 18,804(3) |
| $b / \text{Å}$ | 5,778(1) |
| $c / \text{Å}$ | 29,434(5) |
| $\alpha / ^\circ$ | 90 |
| $\beta / ^\circ$ | 90,53(1) |
| $\gamma / ^\circ$ | 90 |
| $V / \text{Å}^3$ | 3197,8(9) |
| Broj formulskih jedinica po ćeliji (Z) | 8 |
| Linearni apsorpcijski faktor (μ / mm^{-1}) | 0,10 |
| Temperatura pokusa, T / K | 298 |
| Dimenzije kristala / mm | 0,23 x 0,14 x 0,11 mm^3 |
| Metoda pretraživanja difrakcijskih maksimuma | ω |
| Strukturalni faktor difrakcijskih maksimuma, $F(000)$ | 1376 |
| Broj neovisnih difrakcijskih maksimuma | 3862 |
| Broj parametara | 233 |
| Faktor nepouzdanosti, $R, [(F^2) > 2\sigma(F^2)]$ | 0,09 |
| Težinski faktor nepouzdanosti, $wR(F^2)$ | 0,197 |
| Faktor slaganja, S | 1,026 |
| Minimalna elektronske gustoće u mapi, ($e \text{ Å}^{-3}$) | −0,34 |
| Maksimum elektronske gustoće u mapi, ($e \text{ Å}^{-3}$) | 0,29 |



Slika 3. 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 ORTEP3^[29] i POV-Ray^[33].

Molekulska struktura spoja **C**, zajedno sa shemom označavanja atoma, prikazana je na slici 4, a njegovi opći i kristalografski podatci dani su u tablici 5 (str. 14). 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 D21 – D26, str. XIIV – XVII).



Slika 4. Crtež asimetrične jedinice spoja **C** 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 ORTEP3^[29] i POV-Ray^[33].

Tablica 5. Opći i kristalografski podatci za C (2-(1H-indol-3-il)etilamonijev oksalat, tpa · ox.

| | |
|--|---|
| Bruto formula | C ₂₂ H ₂₆ N ₄ O ₄ |
| Molarna masa, $M / \text{g mol}^{-1}$ | 410,47 |
| Kristalni sustav i prostorna grupa | Trikliniski, $P \bar{1}$ |
| Parametri jedinične ćelije: | |
| $a / \text{Å}$ | 7,786(1) |
| $b / \text{Å}$ | 10,855(1) |
| $c / \text{Å}$ | 12,9287(1) |
| $\alpha / ^\circ$ | 80,41(1) |
| $\beta / ^\circ$ | 82,83(1) |
| $\gamma / ^\circ$ | 85,30(1) |
| $V / \text{Å}^3$ | 1066,9(1) |
| Broj formulskih jedinki po ćeliji (Z) | 2 |
| Linearni apsorpcijski faktor (μ / mm^{-1}) | 0,09 |
| Temperatura pokusa, T / K | 298 |
| Dimenzije kristala / mm | 0,27 x 0,19 x 0,08 mm ³ |
| Metoda pretraživanja difrakcijskih maksimuma | ω |
| Strukturni faktor difrakcijskih maksimuma, $F(000)$ | 436 |
| Broj neovisnih difrakcijskih maksimuma | 3560 |
| Broj parametara | 303 |
| Faktor nepouzdanosti, $R, [(F^2) > 2\sigma(F^2)]$ | 0,0451 |
| Težinski faktor nepouzdanosti, $wR(F^2)$ | 0,1142 |
| Faktor slaganja, S | 1,016 |
| Minimalna elektronske gustoće u mapi, ($e \text{ Å}^{-3}$) | -0,15 |
| Maksimum elektronske gustoće u mapi, ($e \text{ Å}^{-3}$) | 0,20 |

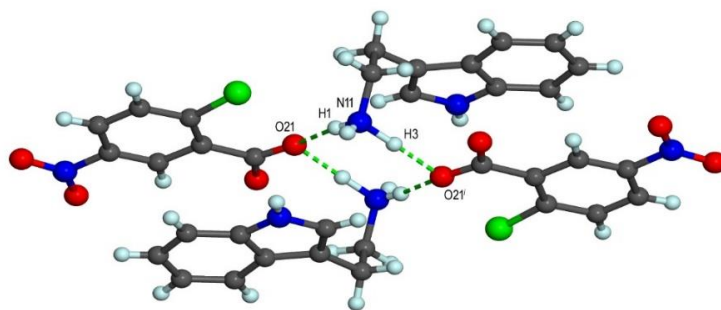
1.5. RASPRAVA

1.5.1. Opis kristalne i molekulske struktura spoja A

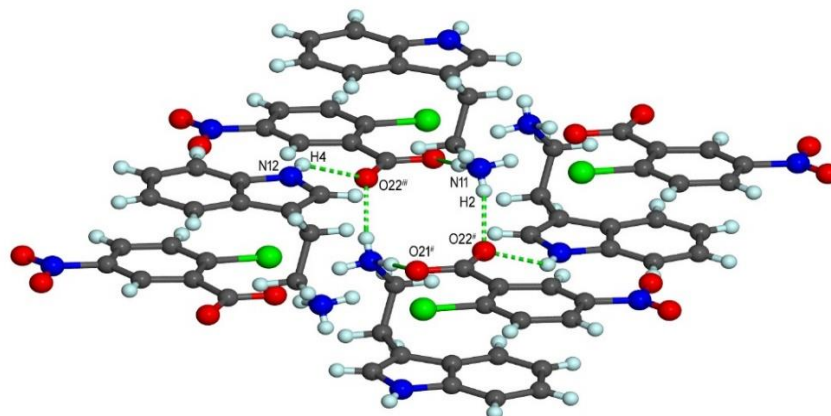
Spoj A je sol koja kristalizira u triklinskom sustavu (prostorna grupa $P\bar{1}$), a njezina jedinična ćelija sadrži dva ionska para, tj. dvije formulske jedinice soli, u općem položaju. Ionski par čine triptaminijev kation i 2-klor-5-nitrobenzoatni anion. Ionski parovi nastaju protolitičkim reakcijama između neutralnih molekula amina i molekula kiseline, tj. Brønsted-Lowryevom neutralizacijom. Duljine veza unutar kationskih i anionskih molekula ne odstupaju od analognih veza u srodnim spojevima.

Molekula aniona praktički je potpuno planarna, prosječno kvadratno odstupanje (rms) za atome O21, O22, O23, O24A, C21, C22, C23, C24, C25, C26, C27, C121 i N21 je 0,0426 Å. Planarnost anionskog tijela neznatno umanjuje strukturalna nepravilnost (*disorder*) kisikovog atoma nitro-skupine O24. Etilamonijev ogranak je, načelno, okomit na ravninu indolnog prstena, a njegov položaj opisuju torzijski kutovi $\angle(\text{C110 C13 C12 C11})$ i $\angle(\text{C13 C12 C11 N11})$ od -111° i 63° .

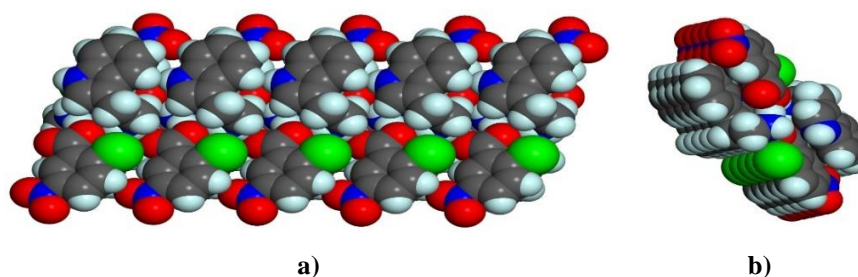
Molekulski kationi i anioni u kristalu međusobno su povezani vodikovim vezama vrste N–H \cdots O. Vodikove veze N11–H1 \cdots O21 i N11–H3 \cdots O21ⁱ povezuju po dva kationa i dva aniona u tetramere (Slika 5 i tablica 6, str. 17), koji se onda dalje povezuju vodikovim vezama N11–H2 \cdots O22ⁱⁱ i N12–H4 \cdots O22ⁱⁱⁱ u molekulske lance (Slika 6, str. 16). Vodikove veze C18–H18 \cdots O24Aⁱⁱⁱ dodatnu učvršćuju strukturu molekulskih lanaca koji su u slojeve povezani vodikovim vezama C25–H25 \cdots O23^{iv} (Slika 9, str. 17, tablica 6, str. 17). Molekulski slojevi dodatno su povezani vodikove veze C16–H16 \cdots O23^v, a preostale međumolekulske interakcije su slabe van der Waalsove.



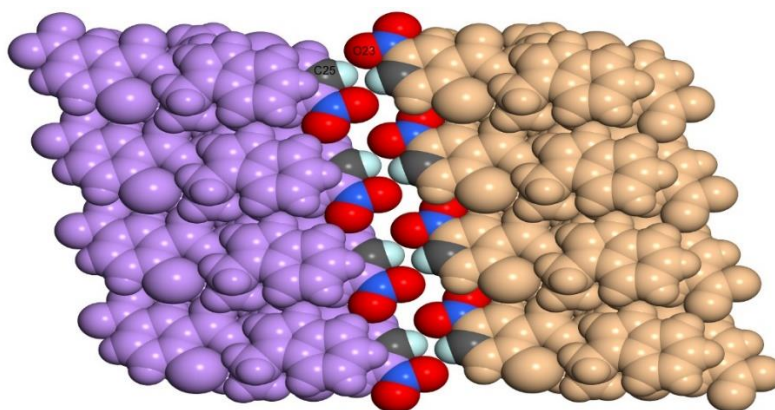
Slika 5. Prikaz povezivanja ionskih parova vodikovim vezama u kristalnoj strukturi spoja A. Dva kationa i dva aniona čine tetramer povezan vodikovim vezama N11–H1 \cdots O21 i N11–H3 \cdots O21ⁱ. Atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnih radijusa standardnih boja [kisik – crveno, ugljik – crno (sivo), dušik – plavo, klor – zeleno i vodik – bijelo (tirkizno)]. Crtež je napravljen pomoću programa *Mercury* 2.3.^[31], *RasTOP*^[32] i *POV-Ray*^[33].



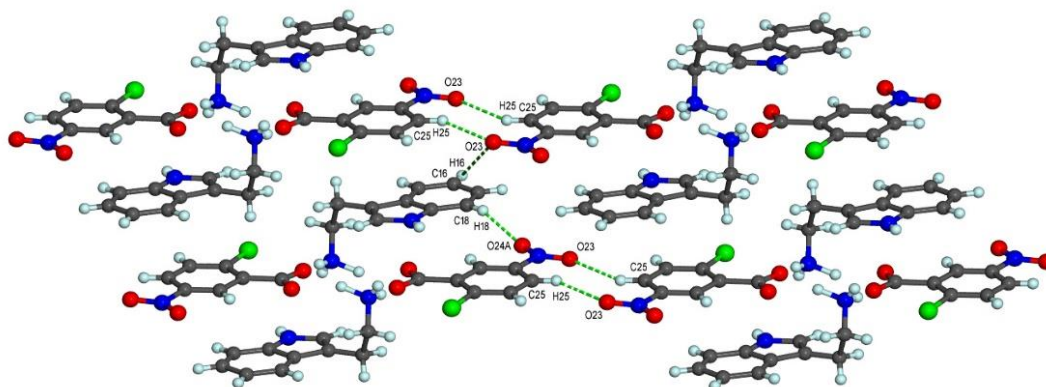
Slika 6. Prikaz povezivanja tetramernih nakupina u kristalnoj strukturi spoja **A**. Molekulski tetrameri povezani su u lance vodikovim vezama $N11-H2 \cdots O22^{ii}$ i $N12-H4 \cdots O22^{ii}$. Atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa standardnih boja [kisik – crveno, ugljik – crno (sivo), dušik – plavo, klor – zeleno i vodik – bijelo (tirkizno)]. Crtež je napravljen pomoću programa *Mercury 2.3*.^[31], *RasTOP*^[32] i *POV-Ray*^[33].



Slika 7. Prikaz molekulskih lanaca u kristalnoj strukturi spoja **A**. Atomi su prikazani kao kuglice van der Waalsovog radijusa standardnih boja [kisik – crveno, ugljik – crno (sivo), dušik – plavo, klor – zeleno i vodik – bijelo (tirkizno)]. Crtež je napravljen pomoću programa *Mercury 2.3*.^[31], *RasTOP*^[32] i *POV-Ray*^[33].



Slika 8. Prikaz povezivanja molekulskih lanaca u slojeve u kristalnoj strukturi spoja **A**. Atomi jednog lanca obojani su ljubičasto, a drugog oker-bež i prikazani kao kuglice van der Waalsovog radijusa. Samo su atomi uključeni povezivanje lanaca vodikovim vezama $C25-H25 \cdots O23^{iv}$ obojani standardnim bojama [kisik – crveno, ugljik – crno (sivo), dušik – plavo i vodik – bijelo (tirkizno)]. Crtež je napravljen pomoću programa *Mercury 2.3*.^[31], *RasTOP*^[32] i *POV-Ray*^[33].



Slika 9. Prikaz sustava međulančanih i unutarlančanih C–H···O vodikovih veza u kristalnoj strukturi spoja **A**. Atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa i obojani standardnim bojama [kisik – crveno, ugljik – crno (sivo), dušik – plavo i vodik – bijelo (tirkizno)]. Crtež je napravljen pomoću programa *Mercury 2.3*,^[31] *RasTOP*^[32] i *POV-Ray*^[33].

Tablica 6. Pregled vodikovih veza u kristalnoj strukturi spoja **A**.

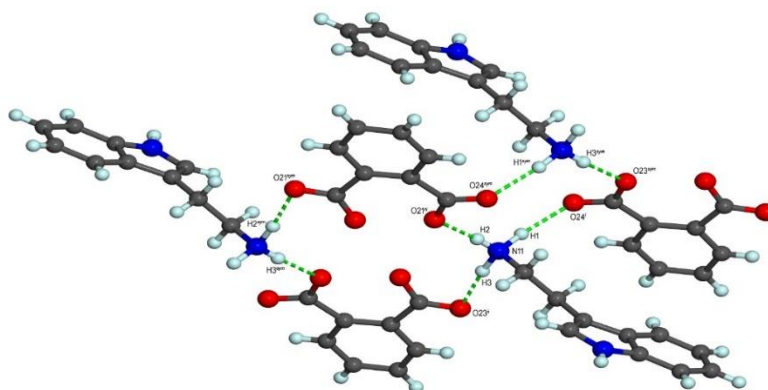
| Vodikova veza | D–H | H···A | D···A | ∠(DHA) |
|-------------------------------|----------|----------|----------|--------|
| N11–H1···O21 | 0,85(6) | 2,03(6) | 2,864(6) | 166(6) |
| N11–H3···O21 ⁱ | 1,14(11) | 1,64(11) | 2,775(8) | 176(7) |
| N11–H2···O22 ⁱⁱ | 0,73(6) | 2,12(6) | 2,805(7) | 157(8) |
| N12–H4···O22 ⁱⁱⁱ | 0,84(10) | 2,37(10) | 3,048(8) | 138(7) |
| C25–H25···O23 ^{iv} | 0,93 | 2,55 | 3,340 | 143 |
| C16–H16···O23 ^v | 0,93 | 2,62 | 3,528 | 166 |
| C18–H18···O24A ⁱⁱⁱ | 0,93 | 2,46 | 3,33 | 156 |

1.5.2. Opis kristalne i molekulske struktura spoja **B**

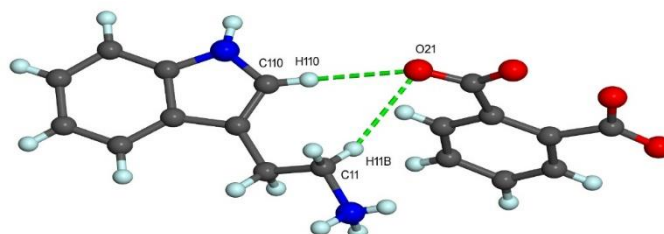
Spoj **B** je sol koja kristalizira u monoklinskom sustavu (prostorna grupa $C2/c$), a njezina jedinična ćelija sadrži osam ionskih parova, tj. osam formulskih jedinici soli, u općem položaju. Ionski par čine triptaminijev kation i ftalatni anion, (2-karboksi)benzoat. Duljine veza unutar kationskih i anionskih molekula ne odstupaju od analognih veza u srodnim spojevima.

Molekula aniona praktički je potpuno planarna, prosječno kvadratno odstupanje (rms) za atome O21, O22, O23, O24, C21, C22, C23, C24, C25, C26, C27 i C28 je 0,0664 Å. Položaj etilamonijevog ogranka prema ravnini indolnog prstena opisuju torzijski kutovi $\angle(C110-C13-C12-C11)$ i $\angle(C13-C12-C11-N11)$ od 28° i -179° . Te vrijednosti pokazuju da je konformacija triptaminijevog kationa u spoju **A** značajno različita u odnosu na spoj **B**. Dok je etilamonijev ogranak u spoju **A** gotovo okomit na ravninu indolnog prstena, u spoju **B** on je gotovo paralelan s njom.

Vodikove veze $N11-H1 \cdots O24^i$ i $N11-H3 \cdots O23^{ii}$ povezuju po dva kationa i dva aniona u tetramere (Slika 10, str. 18 i tablica 7, str. 18), koji su dalje vodikovom vezom $N11-H2 \cdots O21^{iii}$ povezani u molekulske lance (Slika 10, tablica 7, str. 18). Amino skupina indolnog tijela, $N12-H4$, u ovoj kristalnoj strukturi usmjerena je na π -sustav indolnog tijela susjednog lanca interakcijom $N12-H4 \cdots \pi^{iv}$ (Slika 12, str. 19) čime se ostvaruje povezivanje lanaca u slojeve. Nastali slojevi dalje se naslaguju jedni na druge i poveznici su samo slabim van der Waalsovima silama (Slika 13, str. 19).



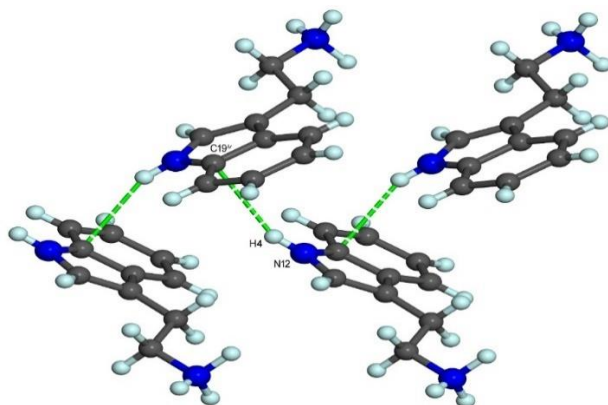
Slika 10. Prikaz sustava vodikovih veza u kristalnoj strukturi spoja **B** koje povezuju molekulske ione u slojeve. Atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa standardnih boja [kisik – crveno, ugljik – crno (sivo), dušik – plavo i vodik – bijelo (tirkizno)]. Crtež je napravljen pomoću programa *Mercury 2.3*,^[31] *RasTOP*^[32] i *POV-Ray*^[33].



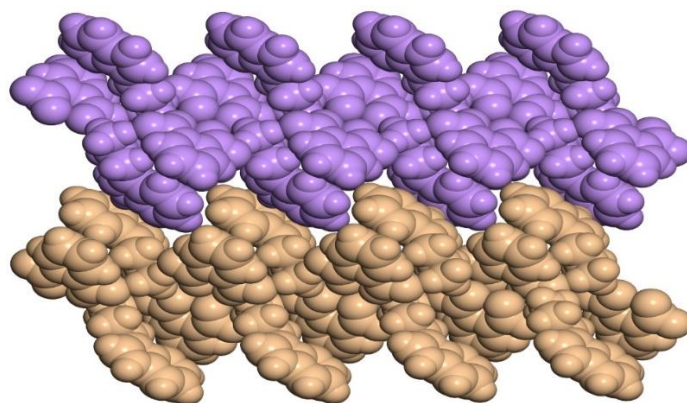
Slika 11. Prikaz C–H \cdots O vodikovih veza u kristalnoj strukturi spoja **B** koje dodatno učvršćuju molekulske slojeve. Atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa standardnih boja [kisik – crveno, ugljik – crno (sivo), dušik – plavo i vodik – bijelo (tirkizno)]. Crtež je napravljen pomoću programa *Mercury 2.3*,^[31] *RasTOP*^[32] i *POV-Ray*^[33].

Tablica 7. Pregled vodikovih veza u kristalnoj strukturi spoja **B**.

| Vodikova veza | D–H | H \cdots A | D \cdots A | \angle (DHA) |
|-----------------------------|---------|--------------|--------------|----------------|
| $N11-H1 \cdots O24^i$ | 1,01(5) | 1,91(5) | 2,880(5) | 159(3) |
| $N11-H3 \cdots O23^{ii}$ | 0,88(4) | 1,94(4) | 2,802(4) | 167(3) |
| $N12-H4 \cdots O22^{iii}$ | 1,10(6) | 1,80(4) | 2,891(4) | 173(4) |
| $C25-H25 \cdots O23^{iv}$ | 0,93 | 2,55 | 3,340 | 143 |
| $C16-H16 \cdots O23^v$ | 0,93 | 2,62 | 3,528 | 166 |
| $C18-H18 \cdots O24A^{iii}$ | 0,93 | 2,46 | 3,33 | 156 |



Slika 12. Prikaz povezivanja molekulskih slojeva u kristalnoj strukturi spoja **B** interakcijama $N12-H4 \cdots \pi^{iv}$ (obojane zeleno). Atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa standardnih boja [ugljik – crno (sivo), dušik – plavo i vodik – bijelo (tirkizno)]. Crtež je napravljen pomoću programa *Mercury 2.3*.^[31], *RasTOP*^[32] i *POV-Ray*^[33].



Slika 13. Prikaz naslagivanja molekulskih slojeva u kristalnoj strukturi spoja **B**. Atomi su prikazani kao kuglice van der Waalsovog radijusa. Svi atomi jednog sloja obojani su jednako. Crtež je napravljen pomoću programa *Mercury 2.3*.^[31], *RasTOP*^[32] i *POV-Ray*^[33].

1.5.3. Opis kristalne i molekulske struktura spoja C

Spoj **C** je sol koja kristalizira u triklinskom sustavu (prostorna grupa $P \bar{1}$), a njezina jedinična ćelija sadrži četiri triptaminijeva kationa i dva oksalatna aniona. Duljine veza unutar kationskih i anionskih molekula ne odstupaju od analognih veza u srodnim spojevima.

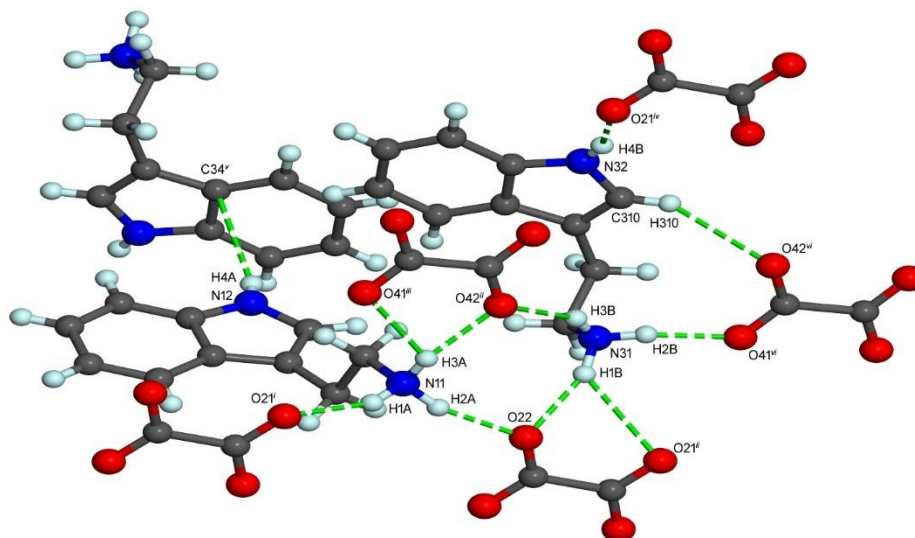
Potpuno planarni oksalati smješteni su na centrima inverzije. Položaj etilamonijevog ogranka u odnosu na ravninu indolnog prstena u prvom kationskom tijelu opisuju torzijski kutovi $\angle(C110-C13-C12-C11)$ i $\angle(C13-C12-C11-N11)$ od 79° i 171° , a u drugom torzijski kutovi $\angle(C310-C33-C32-C31)$ i $\angle(C33-C32-C31-N31)$ od 108° i -60° . Te vrijednosti pokazuju da je i u ova dva slučaja položaj etilamonijevog ogranka različit u odnosu na one u spojevima **A** i

B, iako se, kao i u spoju **A**, u jednom kationskom tijelu položaj etilamonijevog ogranka može smatrati okomitim na ravninu indolnog prstena.

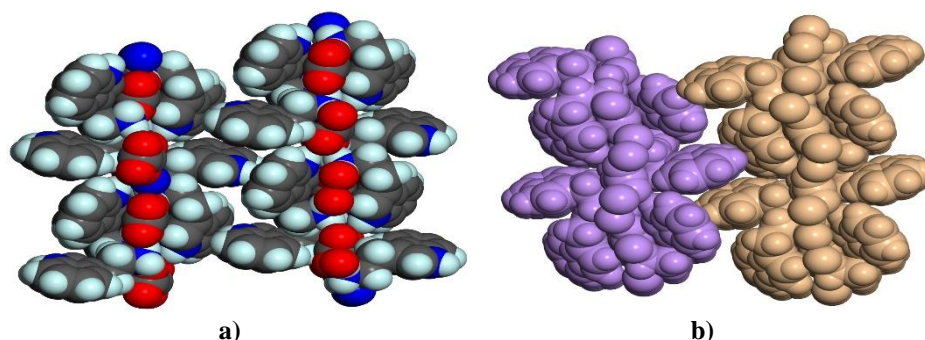
Kationska i anionska tijela povezana su nizom N–H \cdots O vodikovih veza (Slika 14, str. 21, Tablica 8). Svaki oksalatni anion je osmerostruki akceptor vodikovih veza. Amonijeva skupina prvog kationskog tijela čini dvije vodikove veze, N11–H2A \cdots O22 i N11–H1A \cdots O21ⁱ te jedan bifurkirani sustav N11–H3A \cdots O42ⁱⁱ i N11–H3A \cdots O41, u kojem druga komponenta, usmjerena prema O41, ima izražen ionski karakter. Amonijeva skupina drugog kationskog tijela, ima sličnu okolinu pa tvori dvije vodikove veze, N31–H3B \cdots O42ⁱⁱ i N31–H2B \cdots O41ⁱⁱⁱ, te jedan bifurkirani sustav N31–H1B \cdots O22 i N31–H1B \cdots O21^{vi}, s također izraženim ionskim karakterom druge komponente. Tako povezana ionska tijela čine molekulski lanac koji je još dodatno ojačan vodikovim vezama N32–H4B \cdots O21^{iv} i C310–H310 \cdots C42^{vi}. Amino skupina prvog indolnog tijela, usmjerena je na π -sustav kationskog tijela susjednog molekuskog lanca i tako ih povezuje interakcijom vrste N–H \cdots π , koja je u tablici 8 navedena kao N12–H4A \cdots C35^v. Preostale između molekulskih slojeva su slabe van der Waalsove interakcije (Slika 15, str. 21).

Tablica 8. Pregled vodikovih veza u kristalnoj strukturi spoja **A**.

| Vodikova veza | D–H | H \cdots A | D \cdots A | <(DHA) |
|--------------------------------------|-----------|--------------|--------------|-----------|
| N11–H2A \cdots O22 | 0,940(17) | 1,888(17) | 2,8022(15) | 163,6(14) |
| N11–H1A \cdots O21 ⁱ | 0,911(19) | 1,951(19) | 2,8081(16) | 156,1(15) |
| N11–H3A \cdots O42 ⁱⁱ | 0,91(2) | 1,92(2) | 2,7453(16) | 150,6(16) |
| N11–H3A \cdots O41 | 0,91(2) | 2,255(19) | 2,8250(15) | 120,2(14) |
| N12–H4A \cdots C35 ^v | 0,82(2) | 2,78(2) | 3,458(2) | 141(2) |
| N31–H3B \cdots O42 ⁱⁱ | 0,891(18) | 2,025(18) | 2,8426(15) | 151,9(15) |
| N31–H2B \cdots O41 ⁱⁱⁱ | 0,949 | 1,787 | 2,717 | 165,9 |
| N31–H1B \cdots O22 | 0,944(18) | 1,934(18) | 2,8312(16) | 158,0(14) |
| N31–H1B \cdots O21 ^{vi} | 0,944(18) | 2,624(17) | 3,2880(17) | 127,8(12) |
| N32–H4B \cdots O21 ^{iv} | 0,84(2) | 2,13(2) | 2,9309(19) | 158,8(19) |
| C310–H310 \cdots C42 ^{vi} | 0,93 | 2,62 | 3,4345(19) | 146,4 |



Slika 14. Prikaz sustava vodikovih veza u kristalnoj strukturi spoja **C**. Atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa standardnih boja [ugljik – crno (sivo), dušik – plavo, kisik – crveno i vodik – bijelo (tirkizno)]. Crtež je napravljen pomoću programa *Mercury 2.3*,^[31] *RasTOP*^[32] i *POV-Ray*^[33].



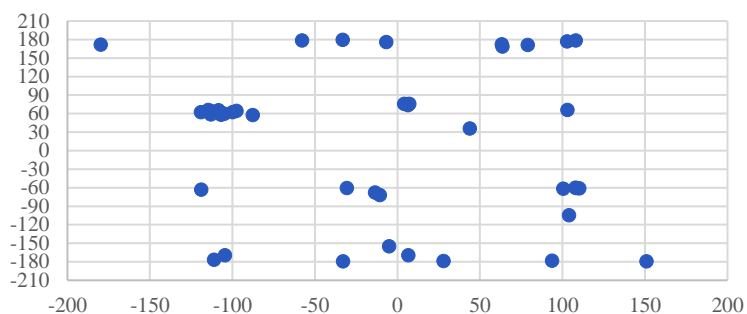
Slika 15. Prikaz naslagivanja molekularnih slojeva u kristalnoj strukturi spoja **C**. **a)** Atomi su prikazani kao kuglice van der Waalsovog radijusa standardnih boja [ugljik – crno (sivo), dušik – plavo, kisik – crveno i vodik – bijelo (tirkizno)]. **b)** Atomi jednog sloja obojani su ljubičasto, a atomi drugog sloja bež. Crteži su napravljeni pomoću programa *Mercury 2.3*,^[31] *RasTOP*^[32] i *POV-Ray*^[33].

1.5.4. Analiza konformacije triptaminskih kationa

Triptaminski kationi sastoje se od dva prostorna dijela – od planarnog indolnog tijela (atomi C13, C14, C15, C16, C17, C18, C19, N12 i C110) i etilamonijevog ogranka (atomi N11, C11 i C12). Položaj etilamonijevih ogranaka u odnosu na indolni dio molekule opisuju torzijski kutovi C110–C13–C12–C11 i C13–C12–C11–N11. Podatci koji su dostupni u setovima kristalografskih podataka, koji su pohranjeni u kristalografskoj bazi podataka CSD^[51,52], zajedno s podacima koji su prikupljeni tijekom izrade ovog diplomskog rada čine ukupno 45

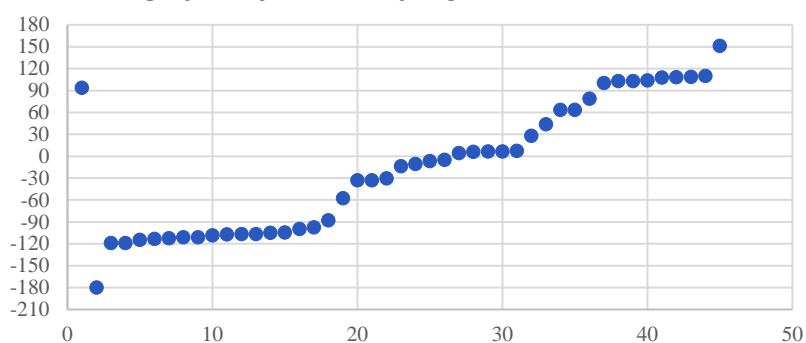
parova torzijskih kutova. Vrijednosti tih kutova dane su u Dodatku (tablica D27, str. XVI), a raspodjela vrijednosti tih kutova prikazana je grafovima u slici 16.

Ovisnost vrijednosti torzijskog kuta N11–C11–C12–C13
o vrijednosti torzijskog kuta C11–C12–C13–C110



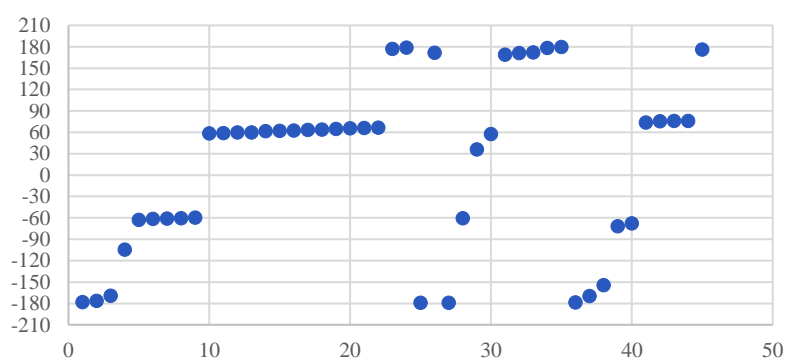
a)

Raspodjela vrijednosti torzijskog kuta C11–C12–C13–C110



b)

Raspodjela vrijednosti torzijskog kuta N11–C11–C12–C13



c)

Slika 16. Prikaz raspodjele vrijednosti torzijskih kutova C110–C13–C12–C11 i C13–C12–C11–N11. a) Prikaz ovisnosti vrijednosti kuta C13–C12–C11–N11 o vrijednosti kuta C110–C13–C12–C11. b) Prikaz raspodjele vrijednosti torzijskog kuta C110–C13–C12–C11. c) Prikaz raspodjele vrijednosti torzijskog kuta C13–C12–C11–N11.

Za torzijski kut C110–C13–C12–C11 javljaju se sve četiri moguće konformacije, ali može se reći da prevladava antiklinalna (raspodjela konformacija je 24 *ac*, 2 *ap*, 9 *sc* i 10 *sp*).

S druge strane, za torzijski kut C13–C12–C11–N11 prevladava sinklinalna konformacija (raspodjela konformacija je 17 *ap*, 1 *ac* i 27 *sc*). U ovom drugom slučaju nema sinperiplanarne konformacije i samo je jedan slučaj antiklinalne, dok se u slučaju prvog torzijskog kuta javljaju samo dvije antiperiplanarne konformacije.

Ako se gleda kombinacije konformacija oba torzijska kuta u 7 je slučajeva ona anti-anti, 18 anti-sin, 11 sin-anti i 9 sin-sin. Gledano u detaljnijem opisu konformacija raspodjela je ovakva: 1 *ac-ac*, 5 *ac-ap*, 18 *ac-sc*, 2 *ap-ap*, 6 *sc-ap*, 3 *sc-sc*, 4 *sp-ap* i 6 *sp-sc* pa je očito da prevladava antiklinalno-sinklinalna kombinacija, tj. ako je vrijednost torzijskog kuta C110–C13–C12–C11 u rasponu od -90° do -150° ili 90° do 150° , velika je vjerojatnost da će vrijednost torzijskog kuta C13–C12–C11–N11 biti u rasponu od -30° do -90° ili 30° do 90° .

1.6. ZAKLJUČAK ISTRAŽIVAČKOG DIJELA

Analiza karakteristika tri nove kristalne i molekulske strukture triptaminijskih soli (triptaminijevog 2-klor-5-nitrobenzoata, triptaminijevog ftalata i triptaminijevog oksalata) te njihova usporedba s podacima iz 41 seta strukturnih podataka o triptaminskim solima koji su pohranjeni u CSD^[51,52] ukazuje na sljedeće tri činjenice:

- u sintonskom smislu molekule triptamina odlikuju dva vezna mjesta – amino skupina alkilnog ogranka (N11) i amino skupina indolnog tijela (N12),
- amino skupina alkilnog ogranka (N11) u svim je solima dvostruki donor i monoakceptor vodikovih veza te
- amino skupina indolnog tijela u svim je slučajevima donor vodikove veze prema atomu kisika iz susjednog aniona, osim u dva slučaja kada je usmjerena na π -sustav susjednog indolnog tijela (jedan od ta dva slučaja je triptaminijev oksalat, tj. spoj C iz ovog diplomskog rada).

Dva vezivna mjesta triptaminskih molekula nisu u strogo definiranom prostornom odnosu, jer jednostruke veze između atoma C11 i C12 te C12 i C13 dozvoljavaju potpunu rotaciju alkilamonijevog ogranka.

Prema tome, molekule triptamina su dobre topološke prenosnice – pouzdano će premostiti dva akceptora vodikovih veza. Međutim, topološko premoštavanje neće ujedno biti i strogo usmjereno (prostorno određeno).

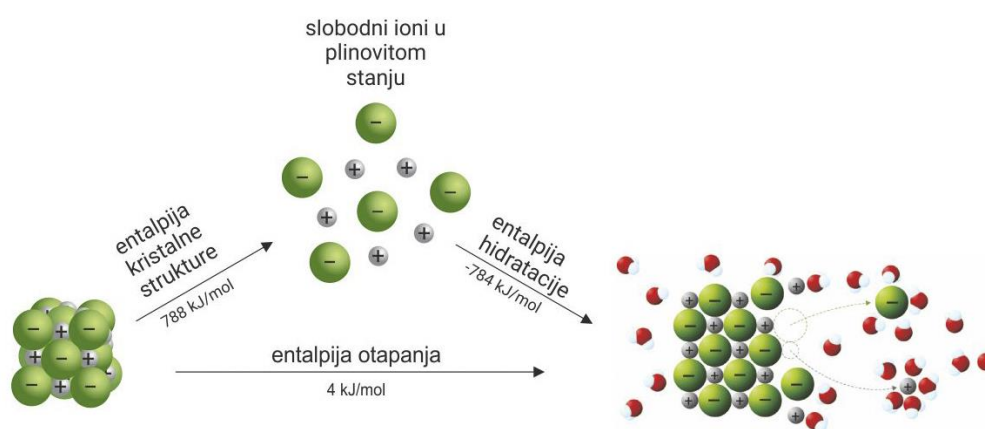
Dostupni skupovi strukturnih podataka u određenoj mjeri omogućuju predviđanje konformacije triptaminskih kationa, ali još uvijek ne omogućuju prepoznavanje parametra koji utječu na prostorno usmjerenje, tj. određuju torzijske kutove C13–C12–C11–N11 i C110–C13–C12–C11. U tom smislu potrebno je povećati broj poznatih strukturnih podataka, tj. prirediti monokristalne uzorke novih soli i odrediti njihove kristalne i molekulske strukture.

2. METODIČKI DIO

2.1. SOLI

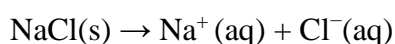
2.1.1. Općenito o solima^[34,35,36]

Soli su važni kemijski spojevi. To su čvrste tvari većinom sastavljene od kationa metala i aniona (kiselinskih ostataka). Prilikom otapanja soli u vodi nestaje kristalna struktura, ioni se *razilaze* i *slobodno* kreću otopinom. Pri prijelazu iona u vodenu otopinu doći će do različitih interakcija iona s molekulama vode – neke vodikove veze među molekulama vode će puknuti, a ioni će se s njima povezati i time dobiti hidratacijski plašt.



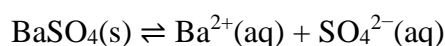
Slika 17. Shematski prikaz otapanja natrijevog klorida. Preuzeto iz literaturnog navoda 48.

Simbolički opis elektrolitičke disocijacije natrijeva klorida je:



Za razliku od natrijeva klorida, koji je dobro topljiv u vodi, barijev sulfat, iako je sol, to nije. Tvar će se u nekom otapalu otapati sve dok se ne postigne zasićenje pa to vrijedi i za soli. Tijekom otapanja soli, ako je se dovoljno doda u zadani volumen otapala, uspostaviti će se dinamička ravnoteža pa se topljivost soli može opisati posebnom konstantom ravnoteže, tzv. produktom topljivosti.

Stanje dinamičke ravnoteže pri otapanju barijeva sulfata može se opisati sljedećim izrazom:



Na temelju tog zapisa može se napisati i izraz za koncentracijsku konstantu ravnoteže otapanja barijeva sulfata:

$$K_c = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}],$$

gdje K_c označava konstantu ravnoteže definiranu ravnotežnim množinskim koncentracijama, a uglate zagrade definiraju da su u pitanju ravnotežne množinske koncentracije kationa i aniona. Ovu vrstu konstante ravnoteže uobičajeno nazivamo produkt topljivosti, K_{pt} (eng. K_{sp} , *solubility product constant*).

Općenito produkt topljivosti definiran je sljedećim izrazom:

$$K_c = [\text{K}^{n+}]^{v(\text{Kn}^+)}[\text{A}^{n-}]^{v(\text{An}^-)},$$

gdje su K^{n+} i A^{n-} općenite oznake kationa i aniona, dok v označava njihov stehiometrijski koeficijent.

Produkt topljivosti ovisi o temperaturi, ali i o brojevnom odnosu pojedinih iona u otopini. Zbog toga produkti topljivosti različitih soli imaju različite mjerne jedinice (pa se njihove topljivosti ne mogu jednostavno uspoređivati na temelju brojčanih vrijednosti produkata topljivosti).

Primjerice,

$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,1 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

$$K_s(\text{CaF}_2) = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 3,5 \times 10^{-11} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$$

Iako je produkt topljivosti srebrovog klorida veći po iznosu od produkta topljivosti kalcijevog fluorida, on je slabije topljiva sol. U litri vode, pri istoj temperaturi, otopit će se $1,6 \cdot 10^{-5}$ mola formulskih jedinki srebrovog klorida, ali $3,25 \cdot 10^{-4}$ formulskih jedinki kalcijevog fluorida, dakle kalcijev fluorid je topljiviji od srebrovog klorida. Ipak, načelno se može reći da što je manja vrijednost produkta topljivosti soli to je ona manje topljiva u vodi.

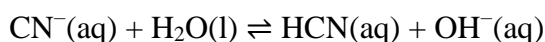
Iz produkta topljivosti soli, mogu se izračunati koncentracije disociranih iona i topljivost soli pri određenoj temperaturi i sastavu.

2.1.2. Vrste soli^[34,35,36]

Fizička i kemijska svojstva soli posljedica su karakteristika ionske veze. Što je jače privlačenje između suprotno nabijenih iona to je i ionska veza jača te je potrebno uložiti veću energiju da je nadvladamo. Ioni soli u pravilu tvore visoko uređene čvrste faze, koje se može opisati pojedinim vrstama kristalnih struktura (ili kristalnih rešetki).

Kristalne tvari ujedno su i čvrste i krhke zbog snažnog ionskog vezivanja među ionima. Soli uglavnom imaju visoka tališta i vrelišta. Soli su elektroliti, jer njihove taljevine i vodene otopine dobro provode električnu struju. Neke soli građene su od iona koji nakon otapanja soli u vodi,

nakon elektrolitičke disocijacije, ulaze u protolitičke reakcije s molekulama vode pa su im vodene otopine kisele (reakcije kationa) ili lužnate (reakcije aniona). Takve reakcije primjeri su Brønsted-Lowryevih neutralizacija, zbog čega će vodene otopine tih soli biti kisele, lužnate ili neutralne. Anioni jakih kiselina i kationi jakih baza ne ulaze u protolitičke reakcije, već dolazi samo do njihove hidratacije. Primjerice, vodena otopina natrijevog klorida bit će neutralna, jer kation potječe od jake kiseline, a anion od jake baze. Za razliku od toga, vodena otopina natrijevog cijanida bit će lužnata, jer je cijanovodična kiselina disocijacijski slaba pa će doći do protolitičkih reakcija cijanidnih iona i molekula vode.



Kada su kiselina i baza podjednako slabe disocijacijske moći, otopina će bez obzira na protolitičke reakcije biti praktički neutralna, npr. pH-vrijednost vodene otopine amonijevog acetata bit će približno 7.

2.2. SOLI I NASTAVA KEMIJE

2.2.1. Osnovnoškolski nastavni program^[37]

U sedmom i osmom razredu osnovne škole kemijski nastavni sadržaji raspoređeni su unutar četiri koncepta predmetnog kurikulumu: *Tvari*, *Promjene i procesi*, *Energija* i *Prirodnoznanstveni pristup*. Unutar koncepta *Tvari* odgojno-obrazovni ishodi koji se mogu povezati s pojmom soli su:

- istraživanje svojstava i vrste tvari,
- primjena kemijskog nazivlja i simbolike za opisivanje sastava tvari te
- kritičko razmatranje uporabe tvari i njihovog utjecaja na čovjekovo zdravlje i okoliš.

U predmetnom kurikulumu, uz odgojno-obrazovne ishode, navode se sadržaji na razini koncepta za pojedinu godinu učenja. Sadržaj je kratak opis onog što je nužno učiti i poučavati i neophodan je za postizanje boljeg razumijevanja koncepta predmetnog kurikulumu.

U sedmom razredu za koncept *Tvari* nastavni sadržaji koji se dotiču ili bave solima su:

- čiste tvari,
- kemijski elementi i kemijski spojevi,
- heterogene i homogene smjese,
- fizikalna i kemijska svojstva tvari te
- svojstva anorganskih tvari.

Ishodi poučavanja koje valja ostvariti su:

- razvrstati čiste tvari na elementarne tvari i kemijske spojeve,
- usporediti postupke razdvajanja smjesa tvari na sastojke,
- navesti fizikalna i kemijska svojstva tvari te
- biološko djelovanje anorganskih tvari.

Za koncept *Promjene i procesi* nastavni sadržaj kojeg se može povezati sa solima su povratne i nepovratne reakcije. Za koncept *Prirodoznanstveni pristup* važna je sposobnost prikazivanja podataka tablično i grafički (primjerice dijagram topljivosti različitih soli) te uporaba metoda odjeljivanja sastojaka iz smjese (primjerice prekrystalizacija).

U osmom razredu u konceptu *Tvari* obrađuju se anorganski spojevi metala i nemetala (soli), ali je važno istaknuti i važnost soli u svakodnevnom životu. Koncept *Promjene i procesi* podrazumijeva reakcije nastajanja soli (primjerice reakcijom metala i nemetala, metala i kiseline...). Koncept *Prirodoznanstveni pristup* pretpostavlja povezivanje zaključaka i rezultata istraživanja s konceptualnim spoznajama te uočavanje zakonitosti analiziranjem podataka prikazanih tekstem, crtežom, grafom ili nekim drugim načinom.

2.2.2. Srednjoškolski nastavni program^[37]

U srednjoj školi kemijski nastavni sadržaji također su ponovo raspoređeni unutar četiri koncepta: *Tvari*, *Promjene i procesi*, *Energija* i *Prirodoznanstveni pristup*. U prvom razredu sa solima se konceptu *Tvari* može povezati fizikalna svojstva čistih tvari (talište, vrelište, gustoća...) te nomenklaturu anorganskih spojeva (soli, kiseline, baze...).

U drugom razredu za isti koncept vežu se analiza svojstava, sastava i vrsta tvari, primjena kemijskog nazivlja i simbolike za opisivanje sastava tvari te kritičko razmatranje uporabe tvari i njihov utjecaj na okoliš. Koncept *Promjene i procesi* analizira kemijske promjene anorganskih tvari te se na temelju rezultata pokusa zaključuje o utjecaju tvari i produkata na okoliš. U trećem razredu koncept *Tvari* povezuje se sa solima različitih kemijskih elemenata (Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Al, H, Cl, O, S, C, N, P) i njihovim svojstvima kao i u prethodnoj godini školovanja, ali se tome dodaje ponašanje soli u vodenim otopinama (protolitičke reakcije) što je ujedno i temelj za uvođenje Brønsted-Lowryeve teorije kiselina i baza. Koncept *Promjene i procesi* analizira kemijske promjene na primjerima anorganskih tvari (ponovo protolitičke reakcije u vodenim otopinama soli). Koncept *Energija*, opisujući elektrolizne i galvanske članke, često koristi sustave koji se sastoje od vodenih otopina soli. U konceptu *Prirodoznanstveni pristup* može se povezati nastavni sadržaj o iskorištenju reakcije s množinom na elektrodama razmijenjenih

elektrona ili s promjenom masa elektroda tijekom elektrolize. Moguće je i predviđanje razlika potencijala ciljanih galvanskih članaka na temelju tabličnog prikaza standardnih redukcijskih potencijala (nastavnik odabire tvari i elektrode najpovoljnije za ostvarivanje ishoda).

2.3. O SOLIMA U UDŽBENICIMA

2.3.1. Osnovnoškolski udžbenici

Neki autori^[38,39,40,42] nastavnu cjelinu *Ioni i ionski spojevi* predstavlja u sedmim razredima. Jedna od značajnijih informacija koju se može pronaći je da se svi atomi međusobno ne povezuju na isti način. U pravilu, povezivanjem atoma metala i atoma nemetala nastaju ionski spojevi. Ako neutralni atom (ili molekula) izgubi jedan elektron, nastat će jedinka jediničnog pozitivnog naboja – kation. Obratno, ako atom (ili molekula) primi jedan elektron, nastat će jedinka jediničnog negativnog naboja – anion. Soli su izgrađene od kationa i aniona pa za tvari koje su izgrađene od iona kažemo da su ionske građe. Dani su opis i model kristalne strukture natrijevog klorida iz kojih se vidi da je svaki natrijev kation okružen sa šest kloridnih aniona i obratno.

Navodi se da su soli pri sobnoj temperaturi krutine, da mogu imati visoka tališta te mogu biti dobro topljive u vodi (no nastavna praksa ne bi smjela zanemariti činjenicu da mnoge soli i nisu dobro topljive u vodi). Učeci o solima valja naučiti da su njihove taljevine i vodene otopine dobri vodiči električne struje. U okvirima simboličkog jezika valja se prisjetiti da valencija iona odgovara njegovom naboju te da je to ključ za ispisivanje kemijskih formula soli. Primjerice, barijev kation je dvovalentan, a jodidni ion jednovalentan pa će kemijska formula barijevog jodida biti BaI_2 .

Analiza kristalnih struktura ionskih spojeva nedvojbeno pokazuje da su tvari poput natrijevog klorida izgrađene od iona i da nema izdvojenih molekula $NaCl$. Zbog toga nije primjereno govoriti o molekulama natrijevog klorida u čvrstom stanju već se pri izražavanju koristi višerodni pojam formulska jedinka.

U sedmom razredu, tijekom obrade nastavne cjeline *Smjese* i nabiranja metoda odjeljivanja sastojaka smjese, kao moguća metoda navodi se i kristalizacija soli iz vodene otopine. Neizravno, soli se spominju i tijekom obrade nastavne cjeline *Otopine i vrste otopina*. Autori jednog udžbenika^[41] nastavnu jedinicu *Soli* smještaju u sedmi razred osnovne škole. Dotiču se

ključnih pojmova: ioni i formulska jedinka. Navode načine dobivanja soli i predlažu pokuse koji se mogu provesti.

U udžbenicima za osmi razred^[43,44,45], autori također predviđaju nastavnu jedinicu *Soli*. Navedeni su načini dobivanja soli te je za svaki način dobivanja predložen mogući pokus koji se može provesti tijekom nastave kemije. U jednom udžbeniku^[43] metode dobivanja soli razvrstane su u četiri kategorije:

- a) reakcija metala i nemetala,
- b) reakcija metala i kiseline,
- c) reakcija oksida metala i kiseline te
- d) neutralizacija.

Za svaku metodu također je vezan i pokus te je dana skupina zadataka. Učenici moraju napisati potrebne jednadžbe kemijskih reakcija, imenovati reaktante i produkte te zabilježiti opažanja.

U udžbenicima su navedena glavna svojstva i izvori važnijih soli (kuhinjska, kamena, morska...). Objasnen je i pojam hidratnih (solvatnih) soli te je predložen pokus dokazivanja vode u solima. Autori navode da su soli najzastupljeniji spojevi u prirodi.

2.3.2. Srednjoškolski udžbenici

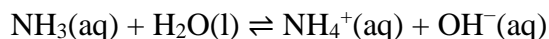
U prvom razredu srednje škole nastava kemije sadržajno je slična nastavi kemije u sedmom razredu, samo su nastavni sadržaji detaljniji. Tako nastavna jedinica *Ioni* u udžbenicima sadrži nezaobilazne pojmove: formulska jedinka, valencija, ionska veza, ionski spoj i ion-dipol interakcija. Istaknute su i razlike između otopina ovisno o zasićenosti s obzirom na tvar koja se otapa, čega nema u nastavnim sadržajima kemije u osnovnoj školi.^[45-50]

U drugom razredu srednje škole soli se spominju u kontekstu nastavne cjeline *Kiseline, baze i soli*. Reakcija kiselina i baza je reakcija neutralizacije pri čemu, kao jedan od produkata, nastaje sol. Detaljno se obrađuju tri kiselinsko-bazne teorije: Arrheniusova, Brønsted-Lowryeva i Lewisova.^[48]

Prema Arrheniusovoj teoriji kiseline su one tvari koje povećavaju broj oksonijevih iona u vodenim otopinama, a baze one koje povećavaju broj hidroksidnih iona. Primjerice, plin klorovodik, HCl, je Arrheniusova kiselina, a natrijev hidroksid, NaOH, Arrheniusova baza.

Brønsted-Lowryeva teorija kiselina i baza je sveobuhvatnija od Arrheniusove te kiseline definira na atomsko-molekularnoj razini kao kemijske vrste koja su donori *protona*, a baze kao

kemijske vrste koje su akceptori *protona*. Primjerice, molekula amonijaka, NH_3 , je u protolitičkoj reakciji s molekulom vode Brønsted-Lowryeva baza, a molekula vode, H_2O , Brønsted-Lowryeva kiselina.



I Arrheniusova i Brønsted-Lowryeva neutralizacija, u principu, dovode do nastajanja soli.

Istaknuto je da su soli jedna od najvažnijih skupina anorganskih spojeva, ali ne i da mogu biti i organskog podrijetla. Definirane su kao ionske krutine koje se sastoje od kationa metala i aniona kiselinskog ostatka.

Otapanje soli u vodi opisano je kao proces koji se može podijeliti u dva stupnja: *razaranje* (raspad) kristalne strukture te hidrataciju slobodnih iona (uglavnom kao nastajanje ion-dipol interakcija s molekulama vode). Ne spominje se da je tijekom procesa otapanja soli u vodi nužno i pokidati vodikove veze između molekula vode (što može utjecati na topljivost).

Navedeno je da se soli razlikuju po topljivosti koja se može izraziti konstantom produkta topljivosti, K_{sp} , pri određenoj temperaturi. Definirano je i pet načina dobivanja soli:

- a) neutralizacijom (1. reakcija baze i kiseline, 2. reakcija anhidrida kiseline i baze, 3. reakcija anhidrida baze i kiseline),
- b) reakcijom dvostruke izmjene iona, tj. *reakcijom* dviju soli,
- c) reakcijom soli i kiseline,
- d) reakcijom soli i baze te
- e) redoks reakcijom (1. reakcija nemetala i metala, 2. reakcija metala i kiseline).^[48]

Na žalost, govori se o sklonosti soli prema *hidrolizi* (umjesto o protolitičkim reakcijama), tj. kemijskoj reakciji aniona slabih kiselina ili kationa slabih baza s molekulama vode. Ta kemijska reakcija bi trebala biti opisana u okvirima Brønsted-Lowryeve teorije kiselina i baza.

Drugi udžbenik^[49] ne spominje tri kiselinsko–bazne teorije niti detaljno navodi metode dobivanja soli, već samo ukratko opisuje taložne reakcije (reakcije dvostruke izmjene), reakcije neutralizacije i redoks reakcije.

Treći udžbenik^[50] ukratko predstavlja tri kiselinsko–bazne teorije. U usporedbi s prvo opisanim udžbenikom^[48] nedostaju sljedeći načini dobivanja soli:

- reakcijom soli i kiseline te
- reakcijom soli i baze.

2.4. OBJAŠNJENJE NASTAVNOG SATA

2.4.1. Korisnost soli

2.4.2. Korisnost soli^[34,35,36]

Soli su kemijski spojevi kristalne građe s ionskom vezom između kationa i aniona. Omjer njihovih polumjera određuje vrstu kristalne rešetke. Koordinacijski broj iona u kristalnoj strukturi je broj iona suprotnog naboja koji ga neposredno okružuju.

Da bi između dva neutralna atoma nastala ionska veza, jedan od njih mora postati pozitivno nabijen ion (gubitkom određenog broja elektrona), a drugi bi trebao primiti te elektrone i postati negativno nabijen ion. Zbog jakih privlačnih sila između iona, tališta i vrelišta soli često su visoka. Otapanjem u vodi ioni se okružuju molekulama vode, tj. nastaje hidratacijski plašt. Taljevine ionskih spojeva dobro provode električnu struju zbog slobodnog gibanja iona, dok je ionski spojevi u čvrstom stanju ne provode.

Uzorci kristala su određenog geometrijskog oblika, a kutovi među odgovarajućim plohama iste vrste kristala neke tvari su konstantni, tj. karakteristični za tu vrstu kristalne tvari. Kristali se mogu kalati čime nastaju ravne površine. Razumijevanje karakteristika kristala (kristalnih struktura) neophodno je za razumijavanje kristalnog inženjerstva.

Soli imaju veliku biološku važnost. Natrijev klorid bitan je u prehrani, ali mu se podiže vrijednost (osim dodatkom i drugih vrsta soli) dodatkom kalijevog jodida (također soli) radi zaštite populacije od bolesti gušavost. Soli su neophodne u farmaceutskoj industriji, u industriji kože, tekstila, stakla, papira i sapuna. U kemijskoj industriji polazne su sirovine za proizvodnju mnogih spojeva. Na fakultetima, u sklopu praktikumske nastave, nužne su za izvođenje pojedinih vježbi.

2.4.3. Nastavni sat

2.4.3.1. Potrebni materijali i metode za izradu nastavnog sata

Pokus: „Doviđenja otopini, pozdrav prašku.”

Pribor: 3 čaše 100 mL, menzura, vaga, satno staklo, kapalica, kartuša, spatula, drvena hvataljka, šibice

Kemikalije: triptamin, oksalna kiselina, metanol

Ključna opažanja tijekom pokusa:

- miješanjem uzorka triptamina i metanola nastaje narančasta otopina

- miješanjem uzorka oksalne kiseline i metanola nastaje bezbojna otopina
- miješanjem dviju prethodno pripremljenih otopina nastaje blago narančasta otopina
- hlapljenjem par kapljica te otopine dobije se žućkasti prah

Glavni nastavni cilj: opisati difraktograme te prepoznati kemijsku promjenu uspoređujući difraktograme reaktanata i produkata

Razred: 4. razred gimnazije

Oblik rada: rad u skupini (4 učenika po skupini)

Nastavna cjelina: Elektromagnetsko zračenje – difrakcija rendgenskog zračenja u praškastom uzorku

Nastavna tema: Soli

Soli u svakodnevnoj primjeni

Soli se primjenjuju u kućanstvu, u farmaceutskoj industriji, u industriji kože, tekstila, stakla, papira i sapuna. U kemijskoj industriji polazne su sirovine za proizvodnju mnogih spojeva.

Prethodno potrebne vještine, znanja i sposobnosti:

- rukovati kemijskim posuđem
- razlikovati teorije kiselina i baza
- objasniti Brønsted-Lowryevu teoriju kiselina i baza
- interpretirati grafičke podatke – difraktograme
- na temelju danih opisa tvari, pridati im kemijsko nazivlje, simboliku i nacrtati strukturne formule
- primjenjivati matematička znanja i vještine
- povezivati rezultate pokusa s konceptualnim spoznajama
- prepoznati reakciju neutralizacije
- opisati metodu dobivanja soli

Izlazni ishodi:

- analizirati difraktograme
- prepoznati kemijsku reakciju uspoređujući difraktograme različitih tvari

Procjena opasnosti i rizika: Držati satno staklo visoko iznad plamena tijekom zagrijavanja tekućine.

Povezane nastavne jedinice (pokusi)

Veze s nastavom fizike

Elektromagnetsko zračenje i difrakcija. Učenici će dobiti kratak uvod u difrakciju rendgenskog zračenja koja se događa u kristalnoj strukturi (ova pojava analogna je difrakciji vidljivog zračenja na optičkoj rešetki pri čemu je kristalna struktura prikladna optička rešetka).

Veze s ostatkom nastave kemije

Brønsted-Lowryeva teorija kiselina i baza. Učenici će prepoznati Brønsted-Lowryeva kiselinu ili bazu u provedenim kemijskim reakcijama.

2.4.3.2. Tijek nastavnog sata

Učenici su podijeljeni u skupine. Svaki učenik ima radni listić, a svaka skupina jedan pribor za izvođenje pokusa. Radni list (Dodatak, str. XVIII do XXII) je organiziran tako da i učenike i nastavnika vodi kroz nastavni sat. 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 nastavnik odabire učenika koji će uputu za izvođenje pokusa pročitati naglas, nakon čega drugi nasumce izabran učenik treba moći objasniti kako izvesti pokus bez gledanja u naputak. Kad je priprema obavljena, učenici u skupinama izvode pokus. Svrha KORAKA 1 – KORAKA 5 je priprema uzorka kojem se može snimiti difraktogram. Rješavajući ZADATAK 1 – ZADATAK 3 učenici će identificirati tvari koje su korištene u pripremi otopine iz koje je hlapljenjem dobiven produkt **W**. Da bi riješili te zadatke učenici moraju nacrtati alkilamonijev ogranak, benzenski prsten, indolni prsten i dikarboksilna kiselina i potom ih povezati u logične cjeline (logične prema opisima molekulskih struktura koji su dani u tekstu zadatka). U ZADATKU 4 učenici dobivaju difraktograme triptamina i oksalne kiseline. Učenici će ih izanalizirati uspoređujući difrakcijske maksimume pri različitim vrijednostima difrakcijskih kutova, 2θ , i intenzitete rendgenskog zračenja, I . U ZADATKU 5, učenici trebaju, uspoređujući difraktograme triptamina, oksalne kiseline i produkta **W**, spoznati da je u difraktogramu produkta **W** prisutan novi difrakcijski maksimum (kojeg nema u difraktogramima reaktanata). Odgovor na PITANJE 1 daje objašnjenje o podrijetlu produkta **W** (nastao je Brønsted-Lowryevom neutralizacijom). Za to je potrebno povezati kemijska svojstva triptamina i oksalne kiseline i prepoznati produkt **W** kao sol organskog podrijetla. U ZADATKU 6 učenici dobivaju difraktograme triju različitih kiselina i produkta **R** koji je dobiven isparavanjem otopine pripremljene miješanjem metanolnih otopina dviju od tri navedene kiseline. U zadatku je naglašeno da te kiseline kemijske ne reagiraju. Učenici trebaju analizirati dobivene difraktograme, unijeti u tablicu

vrijednosti karakterističnih difrakcijskih maksimuma (2θ i pripadajući intenzitet rendgenskog zračenja, I) i na temelju toga zaključiti koje dvije kiseline su pomiješane. U ZADATKU 7 ponuđeni su difraktogrami dviju kiselina. Potrebno je skicirati difraktogram produkta koji je dobiven isparavanjem metanolne otopine dviju kiselina (kiseline također kemijski ne reagiraju). Na grafičkom prikazu treba ucrtati pet karakterističnih difrakcijskih maksimuma.

2.5. ZAKLJUČAK METODIČKOG DIJELA

Uobičajena osnovnoškolska i srednjoškolska nastava pojmu soli pristupa na tradicijski način. O atomsko-molekulske građi soli uglavnom se uči na tipičnim primjerima anorganskih soli poput natrijevog klorida. Načini dobivanja uvijek se svode na postupke kojima se dobivaju anorganski produkti ili natrijske soli jednostavnih organskih kiselina poput metanske ili etanske kiseline neutralizacijskim reakcijama Arrheniusovih kiselina i baza.

Osmišljeni nastavni sat osvježava nastavnu praksu time što se sol dobiva Brønsted-Lowryevom neutralizacijom, a pokus je jednostavan i lako provediv. Prijedlog je zamišljen kao 90-minutni nastavni sat koji se temelji na nastavnoj strategiji učenja otkrivanjem pri čemu se korelira i integrira nastava kemije i fizike.

U četvrtom razredu srednje škole učenici posjeduju dovoljno znanja fizike (i kemije) da mogu relativno lako svladati temeljnu ideju identifikacije tvari difrakcijom rendgenskog zračenja na praškastim uzorcima. Nije potrebno ulaziti u detalje difrakcijske fizike, dovoljno je temeljiti razmišljanje na posljedicama fenomena što omogućuje identifikaciju tvari.

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.

3. LITERATURNI IZVORI

1. B. B. Koleva, T. Kolev, H. Mayer–Figge, R. W. Seidel, M. Spitteller, W. S. Sheldrick, *Struct Chem* **2008**, *19*, 147.
2. N. Takahashi, *In Chemistry of Plant Hormones*, CRC Press, Florida, **1986**.
3. R. S. G. Jones, *Prog. Neurobiol.* **1982**, *19*, 117.
4. G. Smith, D. E. Lynch, *Acta Cryst.* **2015**, *E71*, 671.
5. G. L. Gartland, G. R. Freeman, C. E. Bugg, *Acta Cryst.* **1974**, *B30*, 1841.
6. T. Kolev, M. Spitteller, T. Van Almsick, H. Mayer–Figge, W. S. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, o179.
7. A. Wakahara, T. Fujiwara, K. Tomita, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1973**, *46*, 2481.
8. O. Danylyuk, V. P. Fedin, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *12*, 550.
9. T. Ishida, M. Doi, H. Ueda, M. Inoue, G. M. Scheldrick, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2286.
10. T. Ishida, M. Inoue, *Acta Cryst.* **1979**, *B35*, 1642.
11. T. Ishida, M. Inoue, S. Senda, K. Tomita, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1979**, *52*, 2953.
12. H. Koshima, S. Honke, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 790.
13. H. Koshima, M. Miyauchi, *Cryst. Growth Des.* **2001**, *1*, 355.
14. H. Koshima, S. I. Khan, M. A. Garcia–Garibay, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 1851.
15. H. Koshima, S. Honke, J. Fujita, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3916.
16. H. Koshima, M. Nagano, T. Asahi, *J. Org. Chem.* **2005**, *127*, 2455.
17. Y. Ito, H. Fujita, *Chem. Lett.* **2000**, 288.
18. D. E. Lynch, M. Cox, G. Smith, *Dyes and Pigments xxx* **2015**, *1-9*
19. D. E. Lynch, M. Cox, P. M. King, G. Smith, *The Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2016**, *324*, 87.
20. A. Terakita, H. Matsunaga, T. Ueda, T. Eguchi, M. Echigoya, K. Umemoto, M. Godo, *Chem. Pharm. Bull.* **2004**, *52*, 546.
21. D. E. Lynch, G. Smith, T. D. Keene, P. N. Horton, *Acta Cryst.* **2016**, *C72*, 738.
22. V. N. Khrustalev, K. A. Krasnov, T. V. Timofeeva, *J. Mol. Struct.* **2008**, *878*, 40.
23. G. Smith, D. E. Lynch, *Acta Cryst.* **2015**, *E71*, 671.
24. M. Inoue, T. Sakaki, T. Fujiwara, K. Tomita, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1978**, *51*, 1123.
25. S. Siripaisarnpipat, S. Larsen, *Acta Cryst. Scand.* **1987**, *A41*, 539.
26. A. Wakahara, T. Fujiwara, K. Tomita, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1973**, *46*, 2481.
27. *CrysAlis CCD V171.34*, Oxford Diffraction (2003). Oxford Diffraction Ltd. Abingdon, Oxfordshire, UK
28. *CrysAlis RED V171.34*, Oxford Diffraction (2003). Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK
29. L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **45** (2012) 849.
30. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst* **45** (2012) 112.
31. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, nJ. van der Streek, *J. Appl. Cryst.* **2006**, *39*, 453.
32. Valadon, P. (2004) RasTop 2.0.3.; La Jolla, CA (available at www.geneinfinity.org/rastop/)
33. POV-Ray; Persistence of Vision TM Raytracer, Pty. Ltd.: Wiliamstown, Australia, 2004.
34. <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/15cf791a-4c97-4f29-84d9-17c1b47ceccc/kemija-2/m04/j04/index.html> (pristupljeno 20. veljače 2020.)
35. <https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/593163fa-8109-4185-8fd6-0b899459a79c/kemija-8/m01/j03/index.html> (pristupljeno 20. veljače 2020.)
36. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, 1988.
37. <https://narodne-novine.nn.hr/search.aspx?sortiraj=4&kategorija=1&godina=2019&broj=10&rpp=10&qtype=1&pretraga=da> (pristupljeno 20. veljače 2020.)
38. M. Sikirica, *Kemija 7*, Školska knjiga, 2003.
39. M. Bukovac, D. Magdalenčić, M. Sikirica, *Kemija otkrivanjem 7*, Školska knjiga, 2004.

40. A. Battistutti Pecha, Ž. Mrklič, M. Petković, *Svijet tvari 1*, Profil, 2006.
41. A. Battistutti Pecha, Ž. Mrklič, M. Petković, N. Štiglic *U svijetu kemije 7*, Profil, 2015.
42. S. Lukić, I. Marić Zerdun, N. Trenčevska, M. Varga, *Kemija 7*, Školska knjiga, 2019.
43. D. Mrvoš-Sermek, N. Ribarić, *Kemija 8*, Alfa, 2014.
44. S. Lukić, M. Varga, S. Krmpotić-Gržančić, I. Marić Zerdun, D. Maričević, *Kemija 8*, Školska knjiga, 2015.
45. M. Bukovac, D. Magdalenić, M. Sikirica, *Kemija otkrivanjem 8*, Školska knjiga, 2004.
46. M. Luetić, V. Petrović Peroković, T. Preočanin, S. Rupčić Petelinc, D. Turčinović, *Kemija 1*, Školska knjiga, 2019.
47. M. Barić Tominac, A. Habuš, S. Libar, R. Vladušić, *Kemija 1*, Profil, 2019.
48. G. Pavlović, Lj. Kovačević, *Kemija 2*, Alfa, 2010.
49. D. Nöthig Hus, M. Herak, F. Novosel, *Opća kemija 2*, Školska knjiga, 2001.
50. A. Habuš, D. Stričević, S. Liber, *Opća kemija 2*, Profil, 2007.
51. Allen, F. H. (2002). *Acta Cryst.*, B58, 380.
52. Bruno, I. J., Cole, J. C., Edgington, P. R., Kessler, M., Macrae, C. F., McCabe, P., Pearson, J., and Taylor, R. (2002). *Acta Crystallogr.*, B58, 389

4. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

| | |
|--------------------------|--|
| tpa | triptamin |
| DIA | 7,8-dimetilaloksazin-10-etanska kiselina |
| NAD ⁺ | nikotinamid-adenin-dinukleotid |
| FAD | lavin-adenin-dinukletid |
| CB6 | kukurbit[6]uril |
| p.a. | pro analysi |
| 2-ABK | 2-aminobenzojeva kiselina |
| 3-ABK | 3-aminobenzojeva kiselina |
| 4-ABK | 4-aminobenzojeva kiselina |
| 2Cl5NO ₂ BzOH | 2-klor-5-nitrobenzojeva kiselina |
| ftl | ftalna kiselina |
| ox | oksalna kiselina |
| K _c | konstanta ravnoteže množinskih koncentracija |

5. DODATAK

Tablica D9. Položajni parametri i ekvivalentni izotropni koeficijenti U_{eq} ($\times 10^4 \text{ \AA}^2$) nevodikovih atoma za **tpa** · **2Cl5NO₂BzO**, spoj **A**.

| Atom | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | U_{eq} |
|------|---------------|---------------|--------------|----------|
| N11 | 0,72568(82) | 0,12479(82) | 0,01222(44) | 383(23) |
| C11 | 0,62639(93) | 0,28602(86) | -0,04055(43) | 446(27) |
| C12 | 0,78372(102) | 0,38574(90) | -0,08654(44) | 492(28) |
| C13 | 0,92679(88) | 0,29457(83) | -0,15253(41) | 420(25) |
| C14 | 0,88033(91) | 0,25585(85) | -0,23513(43) | 436(27) |
| C15 | 0,70174(102) | 0,29276(90) | -0,27992(46) | 501(28) |
| C16 | 0,70593(136) | 0,23960(107) | -0,36096(55) | 667(40) |
| C17 | 0,89006(176) | 0,14915(120) | -0,39886(59) | 781(52) |
| C18 | 1,06990(140) | 0,11220(109) | -0,35674(63) | 706(46) |
| C19 | 1,06285(102) | 0,16585(93) | -0,27504(55) | 496(34) |
| N12 | 1,21416(100) | 0,15165(98) | -0,21764(54) | 643(29) |
| C110 | 1,12999(98) | 0,22864(97) | -0,14568(54) | 528(31) |
| Cl21 | 0,74064(26) | 0,34808(28) | 0,17097(12) | 661(9) |
| O21 | 1,09612(63) | 0,13781(61) | 0,08627(29) | 488(19) |
| O22 | 1,40298(59) | 0,07541(62) | 0,13792(29) | 501(19) |
| C21 | 1,21526(80) | 0,14094(76) | 0,14392(41) | 364(24) |
| C22 | 1,13274(83) | 0,22788(76) | 0,22439(39) | 322(22) |
| C23 | 0,93404(87) | 0,31849(83) | 0,24228(42) | 393(25) |
| C24 | 0,87581(102) | 0,39570(91) | 0,31826(46) | 472(29) |
| C25 | 1,01328(99) | 0,38338(90) | 0,38057(46) | 477(30) |
| C26 | 1,20946(97) | 0,29258(89) | 0,36387(43) | 403(24) |
| C27 | 1,26897(88) | 0,21647(79) | 0,29047(43) | 378(26) |
| N21 | 1,36002(106) | 0,27724(106) | 0,43090(46) | 590(31) |
| O23 | 1,30814(91) | 0,35823(86) | 0,49285(40) | 804(31) |
| O24A | 1,53897(398) | 0,19508(399) | 0,41323(265) | 988(82) |
| O24B | 1,48919(1523) | 0,16316(1404) | 0,43705(604) | 749(226) |

Tablica D10. Koordinate vodikovih atoma pronađenih u mapi elektronske gustoće i računane koordinate vodikovih atoma za **tpa** · **2Cl5NO₂BzO**, spoj **A**. [$d(C_{ar}-H) = 0,93 \text{ \AA}$] i [$d(C_{metilen}-H) = 0,96 \text{ \AA}$]

| Atom | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> |
|------|----------|----------|-----------|
| H1 | 5,829(7) | 1,161(6) | 0,630(6) |
| H2 | 4,689(7) | 0,798(6) | 0,752(7) |
| H3 | 5,295(8) | 0,109(9) | -0,426(8) |
| H4 | 8,836(1) | 0,382(9) | -3,375(8) |
| H11A | 4,2186 | 2,8108 | -0,0271 |
| H11B | 4,0270 | 1,8837 | -1,2783 |
| H12A | 5,5053 | 3,6698 | -1,7502 |
| H12B | 6,4753 | 3,1540 | -0,6335 |
| H15 | 4,1462 | 2,2715 | -3,8435 |
| H16 | 3,8138 | 1,2826 | -5,8945 |
| H17 | 5,4784 | -0,0322 | -6,8417 |
| H18 | 7,4996 | -0,3611 | -5,7660 |
| H110 | 8,3484 | 1,6598 | -1,4776 |
| H24 | 6,3272 | 4,2801 | 4,9317 |
| H25 | 8,0174 | 4,3180 | 6,5127 |
| H27 | 10,1421 | 1,8047 | 4,2693 |

Tablica D11. Međuatomske udaljenosti (Å) za **tpa · 2Cl₅NO₂BzO**, spoj **A**.

| | | | |
|----------|-------------|----------|-------------|
| N11-C11 | 1,4831(84) | O21-C21 | 1,2558(80) |
| C11-C12 | 1,5252(99) | O22-C21 | 1,2519(63) |
| C12-C13 | 1,4829(89) | C21-C22 | 1,5068(87) |
| C13-C14 | 1,4276(99) | C22-C23 | 1,3922(75) |
| C13-C110 | 1,3562(84) | C22-C27 | 1,4096(91) |
| C14-C15 | 1,3920(95) | C23-C24 | 1,3842(99) |
| C14-C19 | 1,4096(89) | C24-C25 | 1,3702(104) |
| C15-C16 | 1,3692(117) | C25-C26 | 1,3758(86) |
| C16-C17 | 1,4060(129) | C26-C27 | 1,3458(96) |
| C17-C18 | 1,3774(149) | C26-N21 | 1,4840(103) |
| C18-C19 | 1,3779(133) | N21-O23 | 1,2131(102) |
| C19-N12 | 1,3830(113) | N21-O24A | 1,2599(266) |
| N12-C110 | 1,3586(114) | N21-O24B | 1,1158(956) |
| Cl21-C23 | 1,7317(67) | | |

Tablica D12. Anizotropni temperaturni faktori ($\times 10^4 \text{ \AA}^2$) nevodikovih atoma za **2Cl₅NO₂BzO**, spoj **A**.

| <i>Atom</i> | <i>U₁₁</i> | <i>U₂₂</i> | <i>U₃₃</i> | <i>U₂₃</i> | <i>U₁₃</i> | <i>U₁₂</i> |
|-------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| N11 | 264(25) | 446(40) | 426(40) | -138(34) | -33(23) | 4(30) |
| C11 | 383(34) | 441(45) | 473(46) | -89(34) | -57(26) | 26(35) |
| C12 | 588(44) | 432(47) | 469(49) | -30(36) | -86(32) | -134(41) |
| C13 | 351(31) | 457(45) | 456(48) | -17(35) | -87(29) | -97(34) |
| C14 | 381(32) | 461(45) | 447(47) | -49(34) | -31(28) | -60(34) |
| C15 | 454(36) | 553(49) | 475(51) | -47(37) | -64(30) | -68(37) |
| C16 | 762(59) | 717(64) | 527(62) | 1(49) | -221(42) | -146(54) |
| C17 | 1268(98) | 730(73) | 377(70) | -128(51) | 37(53) | -289(72) |
| C18 | 790(63) | 575(63) | 634(76) | -116(51) | 308(46) | -32(50) |
| C19 | 449(38) | 424(50) | 520(60) | -64(42) | 122(34) | 35(37) |
| N12 | 329(30) | 650(50) | 845(61) | 60(41) | 23(32) | -22(34) |
| C110 | 362(33) | 623(54) | 584(54) | 7(42) | -86(32) | -109(38) |
| Cl21 | 406(9) | 903(16) | 703(15) | -423(11) | -188(8) | 78(10) |
| O21 | 395(24) | 625(33) | 462(33) | -262(26) | -87(19) | 2(25) |
| O22 | 308(22) | 693(35) | 511(33) | -213(25) | 7(18) | -55(25) |
| C21 | 268(27) | 360(40) | 454(47) | -79(34) | -55(26) | -17(30) |
| C22 | 351(29) | 335(38) | 293(41) | -121(31) | 17(24) | -66(30) |
| C23 | 349(30) | 468(44) | 377(44) | -111(34) | -57(26) | -72(33) |
| C24 | 413(36) | 552(49) | 430(52) | -188(39) | -21(29) | 18(36) |
| C25 | 480(39) | 537(48) | 429(49) | -233(36) | -16(29) | -35(38) |
| C26 | 444(35) | 517(46) | 270(44) | -158(35) | -29(26) | -80(35) |
| C27 | 327(30) | 410(42) | 386(45) | -94(34) | -16(25) | -35(31) |
| N21 | 488(39) | 831(56) | 485(53) | -185(42) | -128(33) | -104(43) |
| O23 | 742(42) | 1154(54) | 563(44) | -416(39) | -249(29) | -10(41) |
| O24A | 430(71) | 1638(151) | 921(147) | -484(110) | -67(81) | -57(125) |
| O24B | 398(268) | 1420(432) | 232(319) | -578(234) | -211(207) | 609(255) |

Tablica D13. Valentni kutovi ($^{\circ}$) za **tpa · 2Cl₅NO₂BzO**, spoj A.

| | | | |
|--------------|--------------|---------------|--------------|
| N11-C11-C12 | 111,63(0,55) | C21-C22-C23 | 127,45(0,54) |
| C11-C12-C13 | 113,48(0,56) | C21-C22-C27 | 117,44(0,53) |
| C12-C13-C14 | 127,63(0,58) | C23-C22-C27 | 115,10(0,54) |
| C12-C13-C110 | 126,52(0,61) | Cl21-C23-C22 | 123,20(0,47) |
| C14-C13-C110 | 105,84(0,58) | Cl21-C23-C24 | 114,31(0,49) |
| C13-C14-C15 | 133,18(0,61) | C22-C23-C24 | 122,48(0,60) |
| C13-C14-C19 | 107,82(0,60) | C23-C24-C25 | 120,71(0,64) |
| C15-C14-C19 | 118,97(0,61) | C24-C25-C26 | 117,20(0,64) |
| C14-C15-C16 | 119,64(0,68) | C25-C26-C27 | 122,98(0,64) |
| C15-C16-C17 | 120,09(0,77) | C25-C26-N21 | 117,89(0,62) |
| C16-C17-C18 | 121,72(0,99) | C27-C26-N21 | 119,12(0,60) |
| C17-C18-C19 | 117,46(0,84) | C22-C27-C26 | 121,50(0,59) |
| C14-C19-C18 | 122,11(0,73) | C26-N21-O23 | 117,96(0,65) |
| C14-C19-N12 | 106,44(0,62) | C26-N21-O24A | 116,40(1,48) |
| C18-C19-N12 | 131,44(0,79) | C26-N21-O24B | 119,07(5,22) |
| C19-N12-C110 | 108,83(0,71) | O23-N21-O24A | 125,18(1,68) |
| C13-C110-N12 | 111,06(0,65) | O23-N21-O24B | 119,41(5,37) |
| O21-C21-O22 | 123,05(0,53) | O24A-N21-O24B | 25,61(5,73) |
| O21-C21-C22 | 119,62(0,54) | N21-O24A-O24B | 62,25(11,21) |
| O22-C21-C22 | 117,33(0,52) | N21-O24B-O24A | 92,15(13,04) |

Tablica D14 Torzijski kutovi ($^{\circ}$) za za **tpa · 2Cl₅NO₂BzO**, spoj A.

| | | | |
|------------------|---------------|-------------------|----------------|
| N11-C11-C12-C13 | 63,29(0,74) | O22-C21-C22-C23 | 175,43(0,60) |
| C11-C12-C13-C14 | 67,96(0,87) | O22-C21-C22-C27 | -5,27(0,83) |
| C11-C12-C13-C110 | -111,11(0,78) | C21-C22-C23-Cl21 | -0,36(0,93) |
| C12-C13-C14-C15 | 2,66(1,22) | C21-C22-C23-C24 | -179,01(0,62) |
| C12-C13-C14-C19 | -179,16(0,65) | C27-C22-C23-Cl21 | -179,67(0,47) |
| C110-C13-C14-C15 | -178,12(0,76) | C27-C22-C23-C24 | 1,67(0,92) |
| C110-C13-C14-C19 | 0,06(0,77) | C21-C22-C27-C26 | 178,88(0,59) |
| C12-C13-C110-N12 | 179,22(0,67) | C23-C22-C27-C26 | -1,73(0,91) |
| C14-C13-C110-N12 | -0,01(0,84) | Cl21-C23-C24-C25 | -179,81(0,56) |
| C13-C14-C15-C16 | 178,78(0,75) | C22-C23-C24-C25 | -1,05(1,05) |
| C19-C14-C15-C16 | 0,76(1,06) | C23-C24-C25-C26 | 0,34(1,03) |
| C13-C14-C19-C18 | -178,93(0,73) | C24-C25-C26-C27 | -0,42(1,05) |
| C13-C14-C19-N12 | -0,09(0,80) | C24-C25-C26-N21 | -179,70(0,65) |
| C15-C14-C19-C18 | -0,44(1,12) | C25-C26-C27-C22 | 1,17(1,05) |
| C15-C14-C19-N12 | 178,40(0,65) | N21-C26-C27-C22 | -179,56(0,61) |
| C14-C15-C16-C17 | -0,39(1,22) | C25-C26-N21-O23 | -6,63(1,05) |
| C15-C16-C17-C18 | -0,33(1,43) | C25-C26-N21-O24A | -179,18(1,81) |
| C16-C17-C18-C19 | 0,64(1,42) | C25-C26-N21-O24B | 151,97(6,10) |
| C17-C18-C19-C14 | -0,25(1,28) | C27-C26-N21-O23 | 174,06(0,70) |
| C17-C18-C19-N12 | -178,77(0,89) | C27-C26-N21-O24A | 1,52(1,97) |
| C14-C19-N12-C110 | 0,08(0,87) | C27-C26-N21-O24B | -27,33(6,15) |
| C18-C19-N12-C110 | 178,77(0,87) | C26-N21-O24A-O24B | -102,67(12,67) |
| C19-N12-C110-C13 | -0,05(0,92) | O23-N21-O24A-O24B | 85,39(12,77) |
| O21-C21-C22-C23 | -4,14(0,95) | C26-N21-O24B-O24A | 90,98(11,95) |
| O21-C21-C22-C27 | 175,17(0,56) | O23-N21-O24B-O24A | -110,73(11,00) |

Tablica D15. Položajni parametri i ekvivalentni izotropni koeficijenti U_{eq} ($\times 10^4 \text{ \AA}^2$) nevodikovih atoma za **tpa · oxal**, spoj **B**.

| Atom | x | y | z | U_{eq} |
|------|--------------|-------------|--------------|-----------------|
| N11 | -0,47990(15) | 0,33963(11) | 0,42442(9) | 367(4) |
| C11 | -0,46009(19) | 0,33482(13) | 0,31015(12) | 476(5) |
| C12 | -0,52258(20) | 0,45732(14) | 0,24734(12) | 532(5) |
| C13 | -0,42640(17) | 0,56582(12) | 0,26208(10) | 424(4) |
| C14 | -0,24795(18) | 0,58641(13) | 0,22732(11) | 439(5) |
| C15 | -0,11676(21) | 0,52420(16) | 0,16806(13) | 614(6) |
| C16 | 0,04474(25) | 0,56949(24) | 0,14897(16) | 846(9) |
| C17 | 0,08036(25) | 0,67500(26) | 0,18756(18) | 892(9) |
| C18 | -0,04472(26) | 0,73928(19) | 0,24559(15) | 741(8) |
| C19 | -0,21073(20) | 0,69443(14) | 0,26514(12) | 508(6) |
| N12 | -0,35961(19) | 0,73787(13) | 0,31821(11) | 560(5) |
| C110 | -0,48716(20) | 0,65945(14) | 0,31695(12) | 499(5) |
| N31 | -0,00300(15) | 0,18410(11) | 0,46306(9) | 361(4) |
| C31 | 0,05490(18) | 0,20851(12) | 0,34899(11) | 441(5) |
| C32 | 0,06673(21) | 0,09518(13) | 0,29541(12) | 517(5) |
| C33 | 0,15246(20) | 0,12707(13) | 0,18508(11) | 499(5) |
| C34 | 0,33395(20) | 0,11193(13) | 0,15123(11) | 459(5) |
| C35 | 0,47741(22) | 0,05349(14) | 0,19926(13) | 555(6) |
| C36 | 0,63657(24) | 0,05385(18) | 0,14111(15) | 701(7) |
| C37 | 0,65855(25) | 0,11087(19) | 0,03537(16) | 764(8) |
| C38 | 0,52102(25) | 0,16820(18) | -0,01372(14) | 701(6) |
| C39 | 0,36021(22) | 0,16846(15) | 0,04465(12) | 556(6) |
| N32 | 0,20157(21) | 0,21485(15) | 0,01608(12) | 705(6) |
| C310 | 0,07840(24) | 0,18950(16) | 0,10023(13) | 644(7) |
| C21 | 0,10155(14) | 0,49604(11) | 0,49497(10) | 307(4) |
| O21 | 0,17646(10) | 0,39674(8) | 0,47356(8) | 464(4) |
| O22 | 0,17273(10) | 0,59002(8) | 0,50883(8) | 442(3) |
| C41 | -0,39957(14) | 0,00286(10) | 0,49107(9) | 299(4) |
| O23 | -0,31427(11) | -0,09027(9) | 0,46382(9) | 530(4) |
| O24 | -0,33913(11) | 0,09980(8) | 0,50691(8) | 472(4) |

Tablica D16. Međuatomske udaljenosti (Å) za **tpa · oxal**, spoj **B**.

| | | | |
|----------|------------|----------|------------|
| C13-C110 | 1,3557(21) | C33-C310 | 1,3570(22) |
| C14-C15 | 1,3965(21) | C34-C35 | 1,4005(22) |
| C14-C19 | 1,4072(23) | C34-C39 | 1,4091(20) |
| C15-C16 | 1,3663(27) | C35-C36 | 1,3667(24) |
| C16-C17 | 1,3837(39) | C36-C37 | 1,3994(27) |
| C17-C18 | 1,3707(30) | C37-C38 | 1,3659(27) |
| C18-C19 | 1,3971(26) | C38-C39 | 1,3788(24) |
| C19-N12 | 1,3625(20) | C39-N32 | 1,3659(23) |
| N12-C110 | 1,3632(22) | N32-C310 | 1,3645(22) |
| N31-C31 | 1,4737(18) | C21-O21 | 1,2389(15) |
| C31-C32 | 1,5004(21) | C21-O22 | 1,2483(16) |
| C32-C33 | 1,4952(20) | C41-O23 | 1,2400(15) |
| C33-C34 | 1,4306(21) | C41-O24 | 1,2441(15) |

Tablica D17 Koordinate vodikovih atoma pronađenih u mapi elektronske gustoće i računate koordinate vodikovih atoma za **tpa · oxal**, spoj **B**. [$d(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}) = 0,93 \text{ \AA}$] i [$d(\text{C}_{\text{metilen}}-\text{H}) = 0,96 \text{ \AA}$]

| Atom | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> |
|------|------------|----------|-----------|
| H1A | -0,594(2) | 0,369(1) | 0,447(1) |
| H2A | -0,460(2) | 0,259(2) | 0,464(1) |
| H3A | -0,403(2) | 0,387(1) | 0,442(1) |
| H4A | -0,375(2) | 0,793(2) | 0,358(1) |
| H1B | -0,104(2) | 0,141(1) | 0,479(1) |
| H2B | 0,0800(2) | 0,138(1) | 0,499(1) |
| H3B | -0,0295(2) | 0,259(2) | 0,486(1) |
| H4B | 0,182(3) | 0,245(2) | -0,044(2) |
| H11A | -0,52568 | 0,26784 | 0,29713 |
| H11B | -0,33892 | 0,31631 | 0,28655 |
| H12A | -0,50890 | 0,44974 | 0,17302 |
| H12B | -0,64516 | 0,47349 | 0,26875 |
| H15 | -0,13900 | 0,45297 | 0,14197 |
| H16 | 0,13241 | 0,52863 | 0,10927 |
| H17 | 0,19192 | 0,70299 | 0,17378 |
| H18 | -0,01994 | 0,81030 | 0,27108 |
| H110 | -0,60005 | 0,66886 | 0,34922 |
| H31A | 0,16799 | 0,24298 | 0,33869 |
| H31B | -0,02502 | 0,27129 | 0,31527 |
| H32A | 0,13348 | 0,02733 | 0,33399 |
| H32B | -0,04853 | 0,06801 | 0,29419 |
| H35 | 0,46461 | 0,01514 | 0,26944 |
| H36 | 0,73244 | 0,01533 | 0,17252 |
| H37 | 0,76856 | 0,10970 | -0,00208 |
| H38 | 0,53535 | 0,20577 | -0,08409 |
| H310 | -0,03940 | 0,21181 | 0,09953 |

Tablica D18a. Anizotropni temperaturni faktori ($\times 10^4 \text{ \AA}^2$) nevodikovih atoma za **tpa · oxal**, spoj **B**.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| N11 | 268(5) | 293(6) | 549(7) | -73(5) | -63(5) | -27(5) |
| C11 | 446(8) | 432(8) | 591(9) | -188(6) | -48(7) | -72(6) |
| C12 | 521(9) | 608(9) | 498(9) | -87(7) | -153(7) | -80(7) |
| C13 | 437(8) | 432(7) | 388(7) | -3(6) | -82(6) | -4(6) |
| C14 | 439(8) | 470(8) | 366(7) | 57(6) | -68(6) | -5(6) |
| C15 | 570(10) | 661(10) | 531(10) | 38(8) | -29(8) | 110(8) |
| C16 | 503(11) | 1155(18) | 705(13) | 198(12) | 29(9) | 128(11) |
| C17 | 461(11) | 1252(19) | 816(15) | 381(14) | -119(10) | -222(12) |
| C18 | 738(12) | 793(12) | 680(12) | 197(9) | -272(10) | -331(10) |
| C19 | 556(9) | 513(8) | 428(8) | 87(6) | -121(7) | -112(7) |
| N12 | 751(10) | 447(7) | 491(8) | -76(6) | -81(7) | -61(7) |
| C110 | 505(8) | 512(8) | 445(8) | -15(6) | -25(7) | 12(7) |
| N31 | 278(5) | 315(6) | 500(7) | -103(5) | -18(5) | -42(5) |
| C31 | 436(8) | 390(7) | 490(8) | -66(6) | -7(6) | -62(6) |
| C32 | 624(10) | 454(8) | 491(9) | -109(6) | -39(7) | -110(7) |
| C33 | 626(10) | 450(8) | 434(8) | -85(6) | -77(7) | -54(7) |
| C34 | 621(9) | 416(7) | 369(7) | -79(6) | -106(7) | -86(7) |

Tablica D18b. Anizotropni temperaturni faktori ($\times 10^4 \text{ \AA}^2$) nevodikovih atoma za **tpa · oxal**, spoj **B**.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| C35 | 694(11) | 549(9) | 448(9) | -80(7) | -155(8) | -52(8) |
| C36 | 620(11) | 796(12) | 729(13) | -157(9) | -206(10) | -30(9) |
| C37 | 642(12) | 944(14) | 721(13) | -168(10) | 33(10) | -233(10) |
| C38 | 794(12) | 815(12) | 481(10) | -10(8) | -19(9) | -242(10) |
| C39 | 674(10) | 574(9) | 425(8) | -37(7) | -86(8) | -124(8) |
| N32 | 811(11) | 820(11) | 441(8) | 88(7) | -186(8) | -11(8) |
| C310 | 638(10) | 718(11) | 573(10) | -70(8) | -134(9) | 11(9) |
| C21 | 227(6) | 307(6) | 392(7) | -60(5) | -36(5) | -31(5) |
| O21 | 249(4) | 372(5) | 804(7) | -212(4) | -57(4) | 19(4) |
| O22 | 244(4) | 376(5) | 750(7) | -190(4) | -58(4) | -61(4) |
| C41 | 252(6) | 285(6) | 357(7) | -16(5) | -65(5) | -19(5) |
| O23 | 305(5) | 494(6) | 849(8) | -290(5) | -116(5) | 93(4) |
| O24 | 312(5) | 339(5) | 780(7) | -73(4) | -93(4) | -95(4) |

Tablica D19. Valentni kutovi ($^\circ$) za **tpa · oxal**, spoj **B**.

| | | | |
|--------------|------------|--------------|------------|
| N11-C11-C12 | 111,73(12) | C31-C32-C33 | 109,19(12) |
| C11-C12-C13 | 112,75(12) | C32-C33-C310 | 127,04(14) |
| C12-C13-C14 | 126,61(12) | C34-C33-C310 | 106,19(14) |
| C12-C13-C110 | 127,02(13) | C33-C34-C35 | 134,33(15) |
| C14-C13-C110 | 106,24(12) | C33-C34-C39 | 107,26(13) |
| C13-C14-C15 | 133,97(14) | C35-C34-C39 | 118,39(14) |
| C13-C14-C19 | 106,84(12) | C34-C35-C36 | 118,79(16) |
| C15-C14-C19 | 119,19(14) | C35-C36-C37 | 121,49(17) |
| C14-C15-C16 | 119,04(16) | C36-C37-C38 | 121,06(18) |
| C15-C16-C17 | 121,27(20) | C37-C38-C39 | 117,71(18) |
| C16-C17-C18 | 121,62(23) | C34-C39-C38 | 122,56(15) |
| C17-C18-C19 | 117,70(18) | C34-C39-N32 | 106,96(14) |
| C14-C19-C18 | 121,17(15) | C38-C39-N32 | 130,44(17) |
| C14-C19-N12 | 107,58(13) | C39-N32-C310 | 109,33(15) |
| C18-C19-N12 | 131,25(16) | C33-C310-N32 | 110,26(14) |
| C19-N12-C110 | 108,83(14) | O21-C21-O22 | 126,12(11) |
| C13-C110-N12 | 110,50(13) | O23-C41-O24 | 125,93(11) |
| N31-C31-C32 | 114,29(12) | | |

Tablica D20. Torzijski kutovi ($^{\circ}$) za za **tpa · oxal**, spoj **B**.

| | | | |
|------------------|-------------|---------------------|-------------|
| N11-C11-C12-C13 | 59,56(16) | C19-N31-C31-C32-C33 | -171,19(12) |
| C11-C12-C13-C14 | 67,47(18) | C31-C32-C33-C34 | 91,94(17) |
| C11-C12-C13-C110 | -107,69(17) | C31-C32-C33-C310 | -79,38(19) |
| C12-C13-C14-C15 | 4,39(26) | C32-C33-C34-C35 | 9,45(28) |
| C12-C13-C14-C19 | -175,67(14) | C32-C33-C34-C39 | -172,47(14) |
| C110-C13-C14-C15 | -179,63(17) | C310-C33-C34-C35 | -177,75(18) |
| C110-C13-C14-C19 | 0,31(16) | C310-C33-C34-C39 | 0,33(17) |
| C12-C13-C110-N12 | 176,48(14) | C32-C33-C310-N32 | 172,38(15) |
| C14-C13-C110-N12 | 0,52(17) | C34-C33-C310-N32 | -0,34(19) |
| C13-C14-C15-C16 | -179,63(17) | C33-C34-C35-C36 | 178,04(17) |
| C19-C14-C15-C16 | 0,43(24) | C39-C34-C35-C36 | 0,13(23) |
| C13-C14-C19-C18 | 179,20(15) | C33-C34-C39-C38 | -178,37(16) |
| C13-C14-C19-N12 | -1,03(17) | C33-C34-C39-N32 | -0,19(18) |
| C15-C14-C19-C18 | -0,84(23) | C35-C34-C39-C38 | 0,07(24) |
| C15-C14-C19-N12 | 178,93(14) | C35-C34-C39-N32 | 178,25(14) |
| C14-C15-C16-C17 | 0,29(30) | C34-C35-C36-C37 | -0,09(27) |
| C15-C16-C17-C18 | -0,64(35) | C35-C36-C37-C38 | -0,14(30) |
| C16-C17-C18-C19 | 0,22(33) | C36-C37-C38-C39 | 0,33(29) |
| C17-C18-C19-C14 | 0,51(27) | C37-C38-C39-C34 | -0,29(27) |
| C17-C18-C19-N12 | -179,20(19) | C37-C38-C39-N32 | -178,00(18) |
| C14-C19-N12-C110 | 1,36(18) | C34-C39-N32-C310 | -0,01(19) |
| C18-C19-N12-C110 | -178,90(18) | C38-C39-N32-C310 | 177,97(18) |
| C19-N12-C110-C13 | -1,20(18) | C39-N32-C310-C33 | 0,23(20) |

Tablica D21. Položajni parametri i ekvivalentni izotropni koeficijenti U_{eq} ($\times 10^4 \text{ \AA}^2$) nevodikovih atoma za **tpa · ftal**, spoj **C**.

| Atom | x | y | z | U_{eq} |
|------|--------------|--------------|-------------|----------|
| N11 | 0,17673(21) | -0,49755(56) | 0,04456(12) | 442(13) |
| N12 | 0,25079(17) | 0,06497(55) | 0,20016(11) | 508(13) |
| O21 | 0,09109(14) | 0,17501(39) | 0,09428(9) | 632(10) |
| O22 | 0,01992(12) | 0,28464(36) | 0,03874(9) | 556(10) |
| O23 | -0,09543(14) | 0,20413(39) | 0,01111(9) | 654(11) |
| O24 | -0,17938(14) | -0,06128(43) | 0,01431(9) | 649(10) |
| C14 | 0,30532(17) | -0,27407(49) | 0,18907(11) | 366(12) |
| C19 | 0,30470(19) | -0,07303(54) | 0,21627(11) | 394(13) |
| C13 | 0,24883(17) | -0,25259(50) | 0,15639(11) | 378(14) |
| C23 | 0,00808(20) | -0,17357(62) | 0,12301(13) | 564(17) |
| C12 | 0,22911(20) | -0,42601(52) | 0,12062(11) | 491(13) |
| C22 | -0,01621(18) | -0,04188(51) | 0,08634(12) | 409(13) |
| C21 | 0,03490(20) | 0,15151(54) | 0,07273(13) | 435(14) |
| C15 | 0,35704(19) | -0,44285(56) | 0,19767(13) | 472(14) |
| C27 | -0,08047(19) | -0,10708(51) | 0,06511(12) | 405(13) |
| C28 | -0,12184(21) | 0,01769(62) | 0,02762(13) | 470(14) |
| C110 | 0,21762(20) | -0,04470(55) | 0,16460(12) | 486(14) |
| C18 | 0,35350(21) | -0,03676(62) | 0,25101(13) | 527(15) |
| C11 | 0,19596(19) | -0,32168(52) | 0,07942(11) | 490(14) |
| C17 | 0,40307(21) | -0,20780(71) | 0,25883(14) | 644(17) |
| C26 | -0,11443(20) | -0,30566(57) | 0,08060(14) | 551(14) |
| C16 | 0,40498(20) | -0,40773(63) | 0,23216(14) | 617(17) |
| C25 | -0,08790(26) | -0,43609(64) | 0,11621(16) | 687(19) |
| C24 | -0,02689(26) | -0,36524(70) | 0,13818(15) | 734(20) |

Tablica D22. Koordinate vodikovih atoma pronađenih u mapi elektronske gustoće i računate koordinate vodikovih atoma za **tpa · ftal**, spoj **C**. [$d(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}) = 0,93 \text{ \AA}$] i [$d(\text{C}_{\text{metilen}}-\text{H}) = 0,96 \text{ \AA}$]

| Atom | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> |
|------|----------|-----------|----------|
| H1 | 0,224(3) | -0,558(6) | 0,033(1) |
| H2 | 0,143(3) | -0,627(8) | 0,061(2) |
| H3 | 0,151(2) | -0,425(6) | 0,024(1) |
| H4 | 0,237(2) | 0,186(6) | 0,215(1) |
| H23 | 0,04984 | -0,12899 | 0,13775 |
| H12A | 0,27154 | -0,50955 | 0,11177 |
| H12B | 0,19626 | -0,53706 | 0,13347 |
| H15 | 0,35877 | -0,57683 | 0,18021 |
| H110 | 0,17913 | 0,01470 | 0,14833 |
| H18 | 0,35283 | 0,09771 | 0,26836 |
| H11A | 0,22880 | -0,21130 | 0,06633 |
| H11B | 0,15348 | -0,23807 | 0,08812 |
| H17 | 0,43597 | -0,18994 | 0,28236 |
| H26 | -0,15649 | -0,35214 | 0,06645 |
| H16 | 0,43957 | -0,51913 | 0,23799 |
| H25 | -0,11106 | -0,57044 | 0,12523 |
| H24 | -0,00959 | -0,44708 | 0,16314 |

Tablica D23. Međuatomske udaljenosti (Å) za **tpa · ftal**, spoj **C**.

| | | | |
|----------|------------|---------|------------|
| N11-C11 | 1,4864(46) | C23-C22 | 1,3941(50) |
| O22-C21 | 1,2910(43) | C23-C24 | 1,3651(56) |
| O24-C28 | 1,2348(47) | C12-C11 | 1,4862(46) |
| O21-C21 | 1,2349(46) | C22-C21 | 1,5296(47) |
| O23-C28 | 1,2836(44) | C22-C27 | 1,4067(49) |
| N12-C19 | 1,3709(46) | C15-C16 | 1,3666(54) |
| N12-C110 | 1,3690(47) | C27-C28 | 1,5254(51) |
| C14-C19 | 1,4109(43) | C27-C26 | 1,3919(47) |
| C14-C13 | 1,4319(45) | C18-C17 | 1,3764(55) |
| C14-C15 | 1,3987(46) | C17-C16 | 1,3973(56) |
| C19-C18 | 1,3836(51) | C26-C25 | 1,3805(59) |
| C13-C12 | 1,4976(44) | C25-C24 | 1,3742(67) |
| C13-C110 | 1,3595(44) | | |

Tablica D24. Anizotropni temperaturni faktori ($\times 10^4 \text{ \AA}^2$) nevodikovih atoma za **tpa · ftal**, spoj **C**.

| Atom | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| N11 | 401(23) | 495(20) | 430(22) | -18(16) | -70(18) | 27(17) |
| O22 | 538(18) | 509(15) | 619(19) | 212(13) | -20(14) | -47(12) |
| O24 | 355(17) | 913(18) | 677(20) | -86(15) | -28(15) | -100(14) |
| O21 | 419(17) | 693(16) | 781(21) | 120(14) | -188(16) | -86(14) |
| O23 | 676(20) | 519(15) | 760(22) | 186(14) | -281(16) | -45(14) |
| N12 | 582(24) | 425(19) | 516(22) | -108(17) | -2(18) | 61(17) |
| C14 | 344(21) | 358(19) | 397(22) | 8(16) | 38(17) | -48(16) |
| C19 | 367(23) | 426(20) | 389(23) | -5(17) | 35(19) | -54(17) |
| C13 | 403(23) | 367(20) | 365(22) | 25(15) | -2(18) | -40(16) |
| C23 | 452(26) | 669(25) | 573(29) | 170(21) | 70(22) | 143(20) |
| C12 | 633(28) | 415(20) | 422(24) | 9(17) | -116(21) | 33(18) |
| C22 | 380(23) | 387(19) | 461(24) | 63(16) | 68(19) | 71(17) |
| C21 | 344(23) | 449(21) | 511(26) | -64(18) | 21(20) | 14(17) |
| C15 | 398(24) | 465(21) | 551(26) | -41(18) | -2(20) | -16(18) |
| C27 | 409(24) | 368(19) | 441(23) | -2(16) | 126(19) | 12(16) |
| C28 | 397(26) | 545(24) | 469(27) | -99(19) | 40(21) | 10(19) |
| C110 | 488(25) | 461(22) | 507(27) | 3(18) | -63(21) | 34(18) |
| C18 | 507(27) | 557(23) | 518(26) | -108(19) | 23(22) | -162(20) |
| C11 | 561(27) | 465(21) | 442(25) | -37(17) | -44(21) | 34(18) |
| C17 | 463(27) | 805(29) | 662(30) | -94(24) | -196(23) | -148(23) |
| C26 | 546(28) | 455(22) | 655(30) | -77(20) | 165(23) | -37(19) |
| C16 | 389(26) | 639(26) | 820(33) | -83(23) | -137(24) | 48(20) |
| C25 | 765(35) | 487(25) | 818(36) | 141(24) | 420(28) | 28(23) |
| C24 | 749(35) | 730(31) | 728(34) | 360(25) | 233(29) | 177(26) |

Tablica D25. Valentni kutovi ($^\circ$) za **tpa · ftal**, spoj **C**.

| | | | |
|--------------|----------|--------------|----------|
| C19-N12-C110 | 109,0(3) | O21-C21-C22 | 118,9(3) |
| C19-C14-C13 | 107,5(3) | C14-C15-C16 | 118,9(3) |
| C19-C14-C15 | 118,7(3) | C22-C27-C28 | 128,7(3) |
| C13-C14-C15 | 133,8(3) | C22-C27-C26 | 118,0(3) |
| N12-C19-C14 | 107,0(3) | C28-C27-C26 | 113,2(3) |
| N12-C19-C18 | 130,6(3) | O24-C28-O23 | 122,1(3) |
| C14-C19-C18 | 122,4(3) | O24-C28-C27 | 119,6(3) |
| C14-C13-C12 | 126,3(3) | O23-C28-C27 | 118,3(3) |
| C14-C13-C110 | 106,0(3) | N12-C110-C13 | 110,5(3) |
| C12-C13-C110 | 127,7(3) | C19-C18-C17 | 117,3(4) |
| C22-C23-C24 | 122,7(4) | N11-C11-C12 | 112,6(3) |
| C13-C12-C11 | 113,7(3) | C18-C17-C16 | 121,4(4) |
| C23-C22-C21 | 113,5(3) | C27-C26-C25 | 122,3(3) |
| C23-C22-C27 | 118,2(3) | C15-C16-C17 | 121,3(4) |
| C21-C22-C27 | 128,2(3) | C26-C25-C24 | 119,3(4) |
| O22-C21-O21 | 120,8(3) | C23-C24-C25 | 119,4(4) |
| O22-C21-C22 | 120,3(3) | | |

Tablica D26. Torzijski kutovi ($^{\circ}$) za za tpa · ftal, spoj C.

| | | | |
|------------------|-----------|-----------------|-----------|
| C110-N12-C19-C14 | 0,9(4) | C22-C23-C24-C25 | 1,3(6) |
| C110-N12-C19-C18 | 178,9(4) | C13-C12-C11-N11 | -179,8(3) |
| C19-N12-C110-C13 | -0,6(4) | C23-C22-C21-O22 | 178,7(3) |
| C13-C14-C19-N12 | -0,9(4) | C23-C22-C21-O21 | -0,0(5) |
| C13-C14-C19-C18 | -179,1(3) | C27-C22-C21-O22 | 2,6(5) |
| C15-C14-C19-N12 | 178,4(3) | C27-C22-C21-O21 | -176,1(3) |
| C15-C14-C19-C18 | 0,2(5) | C23-C22-C27-C28 | 174,0(3) |
| C19-C14-C13-C12 | -179,6(3) | C23-C22-C27-C26 | -2,9(5) |
| C19-C14-C13-C110 | 0,53(4) | C21-C22-C27-C28 | -10,1(6) |
| C15-C14-C13-C12 | 1,33(6) | C21-C22-C27-C26 | 173,0(3) |
| C15-C14-C13-C110 | -178,6(4) | C14-C15-C16-C17 | 0,6(6) |
| C19-C14-C15-C16 | 0,22(5) | C22-C27-C28-O24 | -177,0(4) |
| C13-C14-C15-C16 | 179,2(4) | C22-C27-C28-O23 | 2,5(6) |
| N12-C19-C18-C17 | -178,7(4) | C26-C27-C28-O24 | 0,2(5) |
| C14-C19-C18-C17 | -0,9(5) | C26-C27-C28-O23 | 179,5(3) |
| C14-C13-C12-C11 | -151,5(3) | C22-C27-C26-C25 | 1,2(6) |
| C110-C13-C12-C11 | 28,4(5) | C28-C27-C26-C25 | -176,2(4) |
| C14-C13-C110-N12 | 0,0(4) | C19-C18-C17-C16 | 1,3(6) |
| C12-C13-C110-N12 | -179,9(3) | C18-C17-C16-C15 | -1,00(6) |
| C24-C23-C22-C21 | -174,8(4) | C27-C26-C25-C24 | 1,8(6) |
| C24-C23-C22-C27 | 1,8(6) | C26-C25-C24-C23 | -3,0(7) |

Tablica D27. Pregled vrijednosti torzijskih kutova C11–C12–C13–C110 (α) i N1–C11–C12–C13 (β) koji opisuju položaj etilamonijevih ogranaka u odnosu na indolna tijela za setove kristalografskih podataka koji su dostupni u bazi CSD i u kristalnim strukturama spojeva iz ovog diplomskog rada.

| Kristalna struktura | $\alpha / ^{\circ}$ | $\beta / ^{\circ}$ | Kristalna struktura | $\alpha / ^{\circ}$ | $\beta / ^{\circ}$ |
|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| AWIDAN | 94 | -178 | QIYGOV | -88 | 57 |
| COQBIU | -180 | 172 | SOCMED | -33 | 179 |
| DAMNAH | 104 | -105 | SOCMED01 | 151 | -179 |
| DASSOH | -111 | -177 | SOCMED02 | -33 | -179 |
| DOTXUF10 | -5 | -155 | TIFLAV | -112 | 63 |
| DOZYUO | 108 | 179 | TIFLAV01 | -100 | 62 |
| DUBMAQ | -11 | -72 | TPATAA | 4 | 76 |
| DUBMEU | -104 | -170 | TRADAA | -108 | 66 |
| DUBMIY | 63 | 172 | TRPAC | -107 | 60 |
| ENAYID | 109 | -61 | TRYPIC | 100 | -62 |
| FINZIM | 44 | 36 | WODTUE | 7 | 74 |
| DUBMOE | 103 | 66 | WODVAM | -107 | 58 |
| DUBMUK | -119 | -63 | WODVEQ | 110 | -61 |
| GANFOQ | 64 | 169 | WODVIU | -105 | 60 |
| IJEGIP | 103 | 177 | WODVOA | 6 | 75 |
| IJIHEY | -58 | 178 | WODUVG | -98 | 64 |
| IJIYIL | -31 | -61 | WUFBOQ | -113 | 59 |
| ISXTRA | -115 | 66 | WUFBUW | 7 | 76 |
| JOZCOQ | -7 | 176 | spoj A | -111 | 63 |
| LACLOQ | 7 | -170 | spoj B | 28 | -179 |
| LACPUA | -119 | 62 | spoj C | 79 | 171 |
| LACQAH | -107 | 61 | | 108 | -60 |
| | -14 | -68 | | | |

POKUS Doviđenja otopini, pozdrav prašku

Pribor: 3 čaše 100 mL, menzura, vaga, satno staklo, kapalica, plinski plamenik, spatula, drvena hvataljka, šibice

Kemikalije: tvar X, tvar Y, tvar Z

KORAK 1 U čaši 1 nalazi se uzorak tvari X, u čaši 2 uzorak tvari Y, a u čaši 3 uzorak tvari Z. **Zabilježi opažanja.**

Tvar X je narančasti prah.

Tvar Y su slijepjeni bijeli kristalići.

Tvar Z je bezbojna otopina karakterističnog oštrog mirisa.

KORAK 2 Dodaj po pola volumena tvari Z u čašu 1 i u čašu 2 i promiješaj njihove sadržaje. **Zabilježi opažanja.**

Č1: _____
Tvar X se otapa i otopina poprima narančasto obojenje.

Č2: _____
Tvar Y se otapa, a otopina ostaje bezbojna.

KORAK 3 Prebaci sadržaj čaše 2 u čašu 1 i promiješaj dobivenu smjesu. **Zabilježi opažanja.**

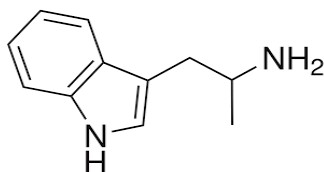
Novonastala otopina je narančasto obojena.

KORAK 4 Na satno staklo dodaj 5 kapi tekućine iz čaše 1, uhvati staklo drvenom hvataljkom te zagrijavaj visoko iznad plamena. **Zabilježi opažanja.**

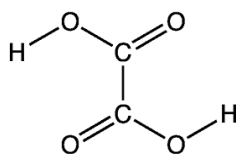
Tekućina zagrijavanjem na satnom staklu hlapi te nastaje smečkasto-narančasti prah.

KORAK 5 Spatulom sastruži uzorak produkta W sa satnog stakla. Tako je pripremljen uzorak kojem je kasnije snimljen difraktogram.

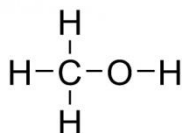
ZADATAK 1 Tvar X je alkaloid, prekursor aminokiseline triptofana. Strukturu te tvari čine dva dijela: indolni prsten te alkilamonijev ogranak. Indolni prsten ima bicikličku strukturu – građen je od benzenskog prstena povezanog s peteročlanim pirolom prstenom. Relativna molekulska masa alkilamonijevog ogranaka je 44,06. U strukturi spoja X, s obzirom na strukturu triptofana, nedostaje karboksilna skupina. Nacrtaj strukturnu formulu tvari X.



ZADATAK 2 Tvar **Y** jest najjednostavnija dikarboksilna kiselina. Nacrtaj strukturnu formulu tvri **Y**.

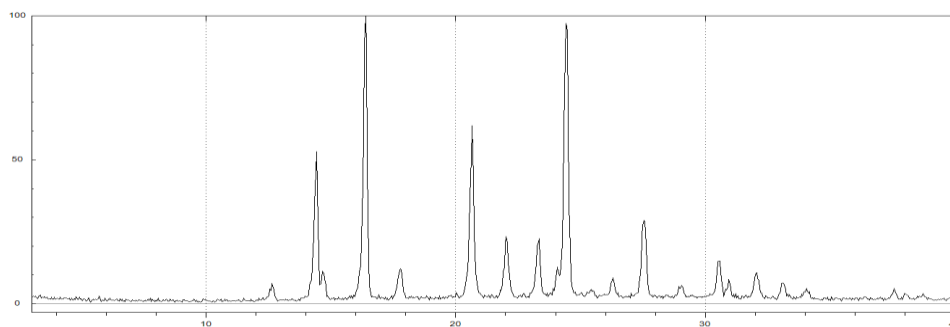


ZADATAK 3 Tvar **Z** je organsko otapalo. Zapaljiva je i gori plavim plamenom. Jedan od načina njenog dobivanja je suha destilacija drveta. Nacrtaj strukturnu formulu tvri **Z**.

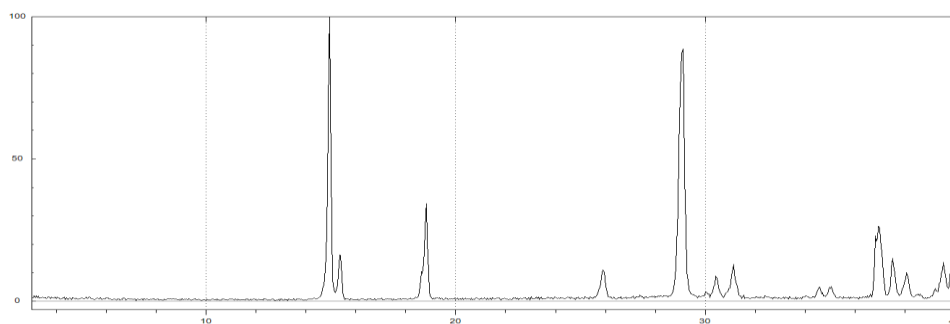


ZADATAK 4 Redom su prikazani difraktogrami tvri **X** (slika 1.a) i tvri **Y** (slika 1.b). Ordinate označavaju intenzitet difraktiranog rendgenskog zračenja (I je izražen kao broj impulsa), a apscise označavaju vrijednost difrakcijskog kuta, 2θ (podijeljenu s kutnim stupnjem, $^\circ$).

Svaki kristalični materijal ima svojstveni difraktogram: položaji difrakcijskih maksimuma ovise o parametrima jedinične ćelije, a njihov intenzitet o broju, vrsti i položaju atoma u njoj. Usporedi difraktograme tvri **X** i **Y**.



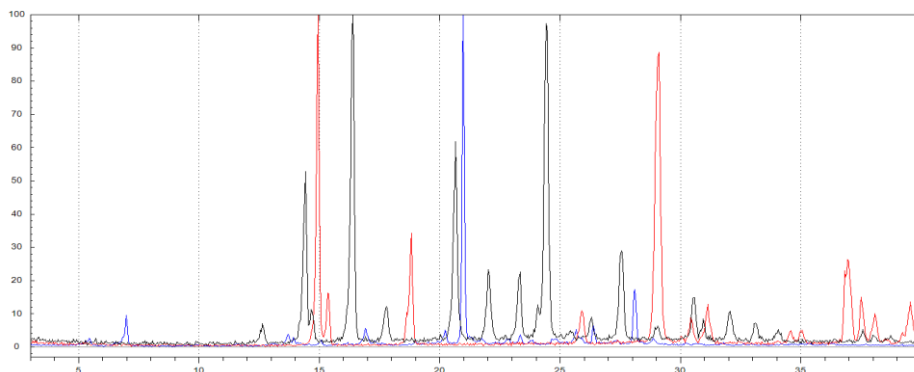
Slika 1.a



Slika 1.b

Na slici 1.a. vidljivo je više difrakcijskih maksimuma nego na slici 1.b. Istaknuti difrakcijski maksimumi prisutni su pri vrijednostima difrakcijskog kuta $2\theta \approx 16^\circ$, 21° i 25° . Na slici 1.b. ističu se dva difrakcijska maksimuma pri vrijednostima difrakcijskog kuta $2\theta \approx 15^\circ$ i 29° .

ZADATAK 5 Na slici 2 prikazani su difraktogrami tvari **X** (crni), tvari **Y** (crveni) te produkta isparavanja **W** (plavi), koji je dobiven u KORAKU 5. Što zaključuješ na temelju danih difraktograma?



Slika 2.

Opaza se novi difrakcijski maksimum pri vrijednosti difrakcijskog kuta $2\theta \approx 22^\circ$. Pripremom otopine tijekom KORAKA 3 nastao je novi produkt.

PITANJE 1 Kakva kemijska promjena se dogodila tijekom KORAKA 4? **Objasni!**

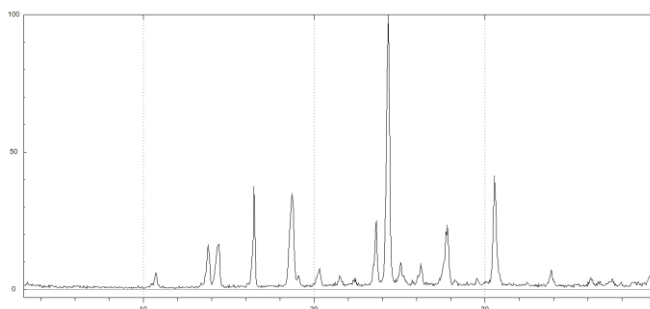
Molekula triptamina je Brønsted-Lowryeva baza, molekula oksalne kiseline dvostruka Brønsted-Lowryeva kiselina, dolazi do protolitičke reakcije (neutralizacije) te nastaje ionski par.

ZADATAK 6 Prikazani su difraktogrami 2-klor-5-nitrobenzojeve kiseline (slika 3.a), ftalne kiseline (slika 3.b), jantarne kiseline (slika 3.c) te tvari **R** (slike 3.d) koja je dobivena isparavanjem otopine pripremljene miješanjem metanolnih otopina dvije od tri navedene kiseline. Navedene kiseline međusobno kemijski ne reagiraju. Koje kiseline čine tvar **R**?

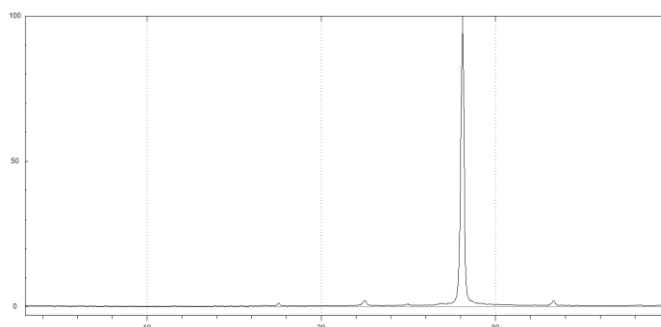
Ispuni tablicu 1 te za svaku tvar izdvoji pet (tamo gdje je moguće) karakterističnih difrakcijskih maksimuma, 2θ , i njima pripadajuće intezitete rendgenskog zračenja, I .

Usporedba položaja i inteziteta difrakcijskih maksimuma u difraktogramima 3.a, 3.b, 3.c i 3.d ukazuje da je tvar R smjesa 2-klor-5-nitrobenzojeve i ftalne kiseline.

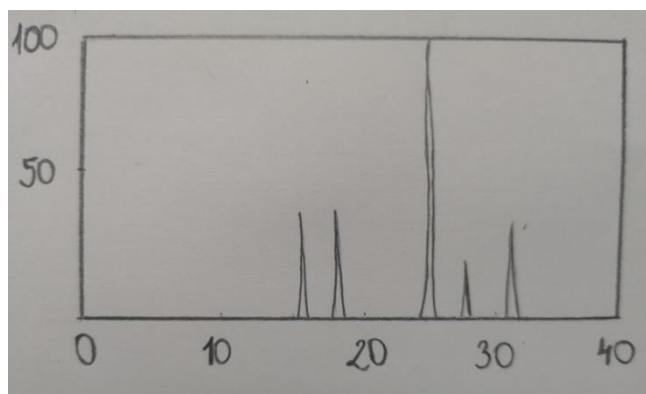
ZADATAK 7 Prikazani su difraktogrami 2-ABK (slika 4.a) i maleinske kiseline (slika 4.b). Skiciraj difraktogram „produkta“ dobivenog isparavanjem metanolne otopine ovih dviju kiselina koje kemijski međusobno ne reagiraju.



Slika 4.a.



Slika 4.b.



6. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Adrijana Čavlović

Datum rođenja: 9. veljače 1996.

Mjesto rođenja: Karlovac

Obrazovanje

2002–2010 Osnovna škola Braće Seljan

2010–2014 Gimnazija Karlovac

2014–danas Integrirani prediplomski i diplomski sveučilišni studij biologije i kemije

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

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

2019. – 2020. Voditeljica radionica za projekt *E*-škola kemije

Ostalo

Tijekom studija, pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Nenada Judaša, vodila je radionice *E*-škole kemije koje su održane u Osijeku i Varaždinu. Sudjelovala je u praktikumskoj nastavi studijskog smjera *Znanosti o okolišu* pod vodstvom doc. dr. sc. Ivica Đilovića i izv. prof. dr. sc. Nenada Judaša.