

# Mehanički savitljivi kristali koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida s 2(1H)-pirazinomom i 4(3H)-pirimidinomom. Pokusi na mikroskali - taložne reakcije.

---

Zozoli, Karla

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:868014>

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

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



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Karla Zozoli

**MEHANIČKI SAVITLJIVI KRISTALI  
KOORDINACIJSKIH POLIMERA KADMIJEVIH(II)  
HALOGENIDA S 2(1*H*)-PIRAZINONOM I 4(3*H*)-  
PIRIMIDINONOM  
POKUSI NA MIKROSKALI – TALOŽNE REAKCIJE**

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2021. godina.



Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijски odsjek

Karla Zozoli

**MEHANIČKI SAVITLJIVI KRISTALI  
KOORDINACIJSKIH POLIMERA  
KADMIJEVIH(II) HALOGENIDA S 2(1H)-  
PIRAZINONOM I 4(3H)-PIRIMIDINONOM  
POKUSI NA MIKROSKALI – TALOŽNE  
REAKCIJE**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre edukacije biologije i kemije

Zagreb, 2021. godina.

Ovaj diplomski rad izrađen je na Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Željke Soldin i izv. prof. dr. sc. Draginje Mrvoš-Sermek te neposrednim voditeljstvom Mateje Pisačić, mag. chem.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom „Od oblika do funkcije: Fleksibilni kristalni materijali s kontroliranim mehaničkim odzivom,, (IP-2019-04-1242).

## Zahvale

*Od srca se zahvaljujem mentoricama, prof. dr. sc. Željki Soldin i izv. prof. Draginji Mrvoš-Sermek na nesebičnoj pomoći, motivaciji, strpljenju, razumijevanju i korisnim savjetima prilikom izrade diplomskog rada.*

*Od Vas sam naučila puno i bolje mentorice nisam mogla poželjeti!*

*Puno hvala mag. chem. Mateji PISAČIĆ na pomoći i strpljenju pri realizaciji eksperimentalnog dijela diplomskog rada u laboratoriju 111, kao i na riješenoj kristalnoj strukturi jednoga spoja.*

*Zahvaljujem se i svim zaposlenicima laboratorija 111 i praktikuma metodike nastave kemije koji su mi također pomogli pri realizaciji praktičnog dijela diplomskog rada.*

*Posebno se zahvaljujem članovima moje obitelji, mami Mariji, tati Dragutinu i sestri Anji, koji su me svakoga dana podržavali i vjerovali u mene tijekom studiranja i izrade diplomskog rada.*

*Hvala i mojim divnim prijateljicama Miji F., Ivani Đ., Silviji K. i Zehri A. koje su mi davale potrebnu hrabrost i učinile su moje fakultetske dane lakšima i bogatijima...*

*Vaša Karla ♥*

## Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>VI</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>VII</b>
<b>§ 1. ISTRAŽIVAČKI DIO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Uvod .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>2</b>
1.2.1.1. <i>Vodikove veze .....</i>	2
1.2.1.2. <i>Halogenske veze .....</i>	4
1.2.2.1. <i>Koordinacijski polimeri kadmijevih(II) halogenida .....</i>	6
1.2.5.1. <i>Infracrvena spektroskopija.....</i>	16
1.2.5.2. <i>Difrakcija rendgenskog zračenja .....</i>	17
1.2.5.3. <i>Metode termičke analize.....</i>	19
<b>1.3. EKSPERIMENTALNI DIO.....</b>	<b>21</b>
1.3.2.1. <i>Infracrvena spektroskopija.....</i>	21
1.3.2.2. <i>Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku .....</i>	21
1.3.2.4. <i>Termička analiza .....</i>	22
1.3.3.1. <i>Otopinska sinteza koordinacijskih polimera 1–6 .....</i>	23
1.3.3.2. <i>Priprava jediničnih kristala koordinacijskih polimera 1–6 .....</i>	24
<b>1.4. REZULTATI I RASPRAVA.....</b>	<b>28</b>
1.4.6.1. <i>Ispitivanje prirode mehaničkog odziva kristala koordinacijskih spojeva 1, 2, 4, 5 .....</i>	34
1.4.6.3. <i>Povezanost strukture i elastičnih svojstava priređenih polimera 1, 2, 4, 5.....</i>	38
<b>1.5. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>42</b>
<b>§ 2. METODIČKI DIO.....</b>	<b>45</b>
<b>2.1. Uvod .....</b>	<b>45</b>
<b>2.2. Kemija u nastavi.....</b>	<b>45</b>
<b>2.3. Suvremene nastavne strategije, metode i postupci.....</b>	<b>46</b>
<b>2.4. Priprema za nastavnika.....</b>	<b>48</b>
2.4.1. <i>Taložne reakcije u nastavi kemije i osvrt na udžbeničku literaturu .....</i>	51
2.4.2. <i>Pogrešna shvaćanja o taložnim reakcijama .....</i>	58
2.4.3. <i>Pokusi na mikroskali – tijekom 90-minutnog nastavnog sata uz predloženi radni listić .....</i>	60
<b>2.5. Prijedlog radnog listića.....</b>	<b>63</b>
<b>2.6. Zaključak.....</b>	<b>70</b>
<b>§ 3. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>71</b>
<b>§ 4. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....</b>	<b>VIII</b>

---

<b>§ 5. DODATAK.....</b>	<b>IX</b>
5.1. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku .....	ix
5.2. IR spektroskopija.....	xii
5.3. Termička analiza.....	xv
5.4. Kristalografski podaci .....	xviii
5.5. Kvantifikacija mehaničkog odziva kristala spojeva 1, 2, 4, 5 .....	xix
5.6. Metodički dio .....	xxviii
<b>§ 6. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>XXXI</b>



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Diplomski rad

## SAŽETAK

### MEHANIČKI SAVITLJIVI KRISTALI KOORDINACIJSKIH POLIMERA KADMIJEVIH(II) HALOGENIDA S 2(1H)-PIRAZINONOM I 4(3H)-PIRIMIDINONOM POKUSI NA MIKROSKALI – TALOŽNE REAKCIJE

Karla Zozoli

U istraživačkom dijelu istražena je poveznica između strukturnih karakteristika i mehaničkih svojstva kristala koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida s 2(1H)-pirazinonom (2-pyz) i 4(3H)-pirimidinom (4-pym). Priređeno je šest spojeva:  $[\text{CdCl}_2(2\text{-pyz})_2]_n$  (**1**),  $[\text{CdBr}_2(2\text{-pyz})_2]_n$  (**2**),  $[\text{CdI}_2(2\text{-pyz})_2]_n$  (**3**),  $[\text{CdCl}_2(4\text{-pym})_2]_n$  (**4**),  $[\text{CdBr}_2(4\text{-pym})_2]_n$  (**5**),  $[\text{CdI}_2(4\text{-pym})_2]_n$  (**6**), koji su identificirani infracrvenom spektroskopijom, simultanom TGA/DSC analizom te difrakcijom rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku. Kristalna i molekulska struktura spoja **4** određena je rendgenskom strukturnom analizom. Istražena je priroda mehaničkog odziva kristala priređenih spojeva te je kvantificiran stupanj savitljivosti kristala spojeva **1**, **2**, **4** i **5** koji su dali elastičan odgovor uslijed primjene mehaničke sile. Kristali spojeva **3** i **6** nisu bili zadovoljavajuće kvalitete za ispitivanje mehaničkog odziva. Uočeno je da stupanj mehaničkog odziva kristala priređenih spojeva ovisi o smjeru primjene mehaničke sile i kemijskom sastavu, odnosno povezan je s geometrijom i jakosti međumolekulskih interakcija ostvarenih u kristalnom pakiranju. U metodičkom dijelu naslova „*Pokusi na mikroskali–taložne reakcije*“ predložena je priprema za nastavnika utemeljena na pokusima na mikroskali koji integriraju principe 'zelene kemije' u nastavu i nastavnoj strategiji učenja otkrivanjem, primjerene uzrastu učenika trećeg razreda gimnazije. Načinjen je pregled gimnazijske udžbeničke literature, postavljeni odgojno-obrazovni ishodi te predložen radni listić.

(105 stranica, 74 slike, 24 tablice, 69 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: kadmij(II), koordinacijski polimeri, poučavanje kemije, savitljivost kristala, taložne reakcije, učenje otkrivanjem, vodikove veze

Mentori: prof. dr. sc. Željka Soldin i izv. prof. dr. sc. Draginja Mrvoš-Sermek

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Željka Soldin
2. izv. prof. dr. sc. Draginja Mrvoš-Sermek
3. doc. dr. sc. Mirela Sertić Perić

Zamjena: izv. prof. dr. sc. Jasna Lajtner

Datum diplomskog ispita: 14. srpnja 2021.





University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### MECHANICALLY FLEXIBLE CRYSTALS OF CADMIUM(II) HALIDE COORDINATION POLYMERS WITH 2(1*H*)-PYRAZINONE AND 4(3*H*)- PYRIMIDINONE MICROSCALE CHEMISTRY EXPERIMENTS – PRECIPITATION REACTIONS

Karla Zozoli

In the research part, the connection between the structural characteristics and mechanical properties of crystalline coordination polymers of cadmium(II) halides with 2(1*H*)-pyrazinone (2-pyz) and 4(3*H*)-pyrimidinone (4-pym) was investigated. The following six compounds were prepared:  $[\text{CdCl}_2(2\text{-pyz})_2]_n$  (**1**),  $[\text{CdBr}_2(2\text{-pyz})_2]_n$  (**2**),  $[\text{CdI}_2(2\text{-pyz})_2]_n$  (**3**),  $[\text{CdCl}_2(4\text{-pym})_2]_n$  (**4**),  $[\text{CdBr}_2(4\text{-pym})_2]_n$  (**5**),  $[\text{CdI}_2(4\text{-pym})_2]_n$  (**6**) and identified by infrared spectroscopy, simultaneous TGA/DSC analysis and X-ray powder diffraction. The crystal and molecular structure of compound **4** was determined by single crystal X-ray structural analysis. Nature of the mechanical response was examined and the extent of elastic response was quantified for crystals of compounds **1**, **2**, **4** and **5**. The crystals of compounds **3** and **6** were not of satisfactory quality for testing the mechanical responsiveness. It was observed that the degree of mechanical response of the crystals of the prepared compounds depends on the direction of application of mechanical force and chemical composition, i.e. are correlated with geometry and strength of intermolecular interactions achieved in the crystal package. In the methodological part of the title "*Microscale chemistry experiments–precipitation reactions*" teacher preparation based on microscale experiments that integrate the principles of 'green chemistry' in teaching and teaching strategy of inquiry learning, appropriate to the age of third grade high school students, is proposed. A review of high school textbook literature was made, educational outcomes were set and a worksheet was proposed.

(105 pages, 74 figures, 24 tables, 69 references, original in croatian)

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

Keywords: cadmium(II), coordination polymers, chemistry teaching, crystal flexibility, precipitation reactions, inquiry learning, hydrogen bonds

Mentors: Dr. Željka Soldin, Professor  
Dr. Draginja Mrvoš-Sermek, Associate Professor

Reviewers:  
1. Dr. Željka Soldin, Professor  
2. Dr. Draginja Mrvoš-Sermek, Associate Professor  
3. Dr. Mirela Sertić Perić, Assistant Professor  
Substitute: Dr. Jasna Lajtner, Associate Professor

Date of exam: July 14<sup>th</sup>, 2021

## § 1. ISTRAŽIVAČKI DIO

### 1.1. Uvod

Dizajn i sinteza kristalnih tvari željenih fizikalnih i kemijskih svojstava predstavlja temelj istraživanja u kristalnom inženjerstvu.<sup>1,2</sup> Svojstva tvari u čvrstom stanju usko su povezana s načinom na koji se gradbene jedinice slažu te međusobno povezuju u kristalu. Iz literature je poznato da kadmijevi(II) halogenidi najčešće tvore 1D koordinacijske polimere u kojima je središnji kadmijev ion oktaedarski koordiniran.<sup>3</sup> Kristalna struktura ovakvih spojeva temelji se i na koordinacijskoj vezi i na mnogo slabijim nekovalentnim interakcijama. U svrhu pripreme koordinacijskih polimera željenih svojstava koriste se ligandi koji uz koordiniranje na metalni centar mogu ostvarivati i međumolekulske interakcije i to najčešće vodikove i halogenske veze. Iz rezultata nedavnih istraživanja kristalnih koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida poznato je da primjenom vanjske mehaničke sile kristali ovih spojeva pokazuju neočekivani fleksibilni odziv.<sup>4</sup> Ustanovljeno je da male razlike u jakosti i usmjerenosti nekovalentnih interakcija mogu značajno utjecati na stupanj mehaničkog odziva kristala koordinacijskih polimera. Mehanički odziv kristala organskih spojeva relativno je dobro opisan u literaturi, dok je fleksibilni odziv kristala metalo-organskih spojeva još uvijek bitno manje istražen. Upravo zbog toga rezultati ovog diplomskog rada predstavljaju značajan doprinos razumijevanju utjecaja molekuskog organiziranja i povezivanja u kristalnoj strukturi metalo-organskih spojeva na stupanj mehaničkog odziva njihovih kristala.

U svrhu istraživanja poveznice između strukturnih karakteristika i mehaničkih svojstava polimernih kristalnih materijala pripremljeni su koordinacijski polimeri kadmijevih(II) halogenida (klorida, bromida i jodida) s 2(*1H*)-pirazinom i 4(*3H*)-pirimidinom. Spojevi su pripremljeni klasičnom otopinskom sintezom, a za pripravu igličastih kristala, pogodnih za ispitivanje mehaničkih svojstava, korištena je tehnika tekućinske difuzije. Pripremljeni kompleksi kadmija(II) okarakterizirani su IR spektroskopijom, metodama termičke analize (TGA/DSC) te difrakcijom rendgenskih zraka u polikristalnom uzorku. Metodom rendgenske strukturne analize određena je kristalna i molekulska struktura jednog do sada strukturno neokarakteriziranog spoja. Priroda mehaničkog odziva kristala priređenih spojeva ispitana je metodom savijanja u tri točke, a stupanj fleksibilnog odziva kvantificiran je za kristale koji su dali elastičan odgovor. Mehanički odzivi kristala (određene prirode i stupnja) korelirani su sa strukturnim značajkama pripremljenih spojeva.

## 1.2. LITERATURNI PREGLED

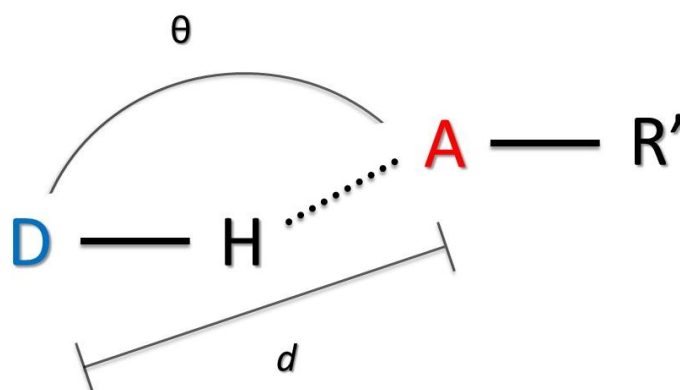
### 1.2.1. Međumolekulske interakcije

Cilj kristalnog inženjerstva je dizajn i sinteza novih kristalnih materijala željenih svojstava kao što su primjerice magnetska, optička, mehanička i termička svojstva. Svojstva kristalnih materijala usko ovise o njihovom sastavu, ali i o načinu na koji se molekulske komponente povezuju u kristalnoj strukturi. Ključnu ulogu u organizaciji molekula u kristalu imaju međumolekulske interakcije. Od različitih nekovalentnih interakcija svakako kao jedne od najvažnijih treba spomenuti relativno jake, usmjerene i dovoljno selektivne vodikove i halogenske veze koje omogućavaju predviđanje načina slaganja molekula u kristalnoj strukturi.<sup>1</sup>

#### 1.2.1.1. Vodikove veze

Vodikove veze privlačne su interakcije između atoma vodika (H) koji je kovalentno vezan na atom donora (D) u fragmentu D–H i atoma akceptora (A) ili atomske skupine (A–R') u istoj ili različitoj molekuli. Opći oblik vodikove veze može se prikazati kao D–H...A–R', u kojoj je fragment D–H donor vodikove veze, pri čemu je D elektronegativniji od H. Atom A ili atomska skupina A–R' akceptor je vodikove veze. Najčešći donori vodikove veze su atomi elektronegativniji od vodika, poput F, O, N, C, S, Cl, Br i I. Akceptor vodikove veze karakterizira područje bogato elektronima poput slobodnog elektronskog para ili  $\pi$ -elektrona A–R' skupine.<sup>5,6</sup>

Jakost vodikove veze određena je sljedećim geometrijskim parametrima: duljinom veze D...A( $d$ ), H...A i veličinom kuta  $\theta$  (slika 1). Za jake vodikove veze udaljenost  $d$  znatno je kraća od zbroja van der Waalsovih polumjera atoma D i A, a kut  $\theta$  blizak je  $180^\circ$ .<sup>7</sup>



Slika 1. Shematski prikaz važnih geometrijskih parametra vodikove veze

Navedeni geometrijski parametri utječu na energiju veze, ona je veća za kraće veze i za kuteve bliže  $180^\circ$ . Energija vodikove veze ovisi i o elektronegativnosti proton donora (D) i proton akceptora (A). Što je elektronegativnost veća to je i energija veze veća. Vodikove veze s obzirom na njihovu jakost možemo podijeliti na slabe, jake i vrlo jake (tablica 1). Za neutralne molekule se tipične vrijednosti energija vodikovih veza mogu opaziti u rasponu od 10 do 65 kJ mol<sup>-1</sup>. Navedene energije veće su od energija van der Waalsovih sila, ali manje od energija karakterističnih za kovalentne veze. Ukoliko je u formiranje vodikove veze uključena ionska vrsta (vodikova veza je potpomognuta nabojem), jakost veze se može povećati na 80–120 kJ mol<sup>-1</sup>. Najjače vodikove veze svojim energijama odgovaraju slabijim kovalentnim vezama.

Tablica 1. Svojstva vodikove veze.<sup>6</sup>

Vodikova veza D–H···A	Slaba	Jaka	Vrlo jaka
Vrsta interakcije	Elektrostatska	Uglavnom elektrostatska	Uglavnom kovalentna
Duljina veze / Å			
H···A	3,2–2,2	2,2–1,5	1,5–1,2
D···A	4,0–3,2	3,2–2,5	2,5–2,2
$\theta / ^\circ$	90–150	130–180	165–180
Energija veze / kJ mol <sup>-1</sup>	4–16	16–60	60–185
Primjeri veza	C–H···O	–O–H, =N–H	[=O–H] <sup>+</sup> , [≡N–H] <sup>+</sup>

	C–H···N D–H···X–C (X=Cl, Br, I) D–H···π	=O:, ≡N:, P=O: –O–H···O= –O–H···N≡ –N–H···O= –N–H···N≡	[F···H···F] <sup>–</sup> [RCOO···H···OOCR] <sup>–</sup> [O <sub>3</sub> SO···H···OSO <sub>3</sub> ] <sup>–</sup> [H <sub>2</sub> O···H···OH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
--	--	--	--

Dokazi o uspostavljanju vodikove veze vidljivi su i u IR spektrima. Naime, nastanak vodikove veze uzrokuje slabljenje kovalentne veze D–H pri čemu se vrpca vibracije istezanja veze pomiče prema manjim valnim brojevima. Vodikove veze uzrokuju povećanje intenziteta i proširenje vrpce u IR spektrima.<sup>5</sup>

#### 1.2.1.2. Halogenske veze

Halogenske veze su privlačne međumolekulske interakcije koje nastaju između elektrofilnog područja molekule (polariziranog atoma halogena) i nukleofilnog područja molekule. Opći oblik halogenske veze je R–X···Y (slika 2), u kojoj je fragment R–X donor halogenske veze, a fragment Y je zbog elektronskog para ili viška elektronske gustoće akceptor halogenske veze. X je elektrofilni atom halogena kovalentno vezan na R, dok Y može biti atom halogena, halogenidni ion ili drugi kovalentno vezan atom.



Slika 2. Shematski prikaz halogenske veze (R = X, C, N, X = F, Cl, Br, I, Y = N, O, S, Se, Cl<sup>–</sup>, Br<sup>–</sup>, I<sup>–</sup>, X)

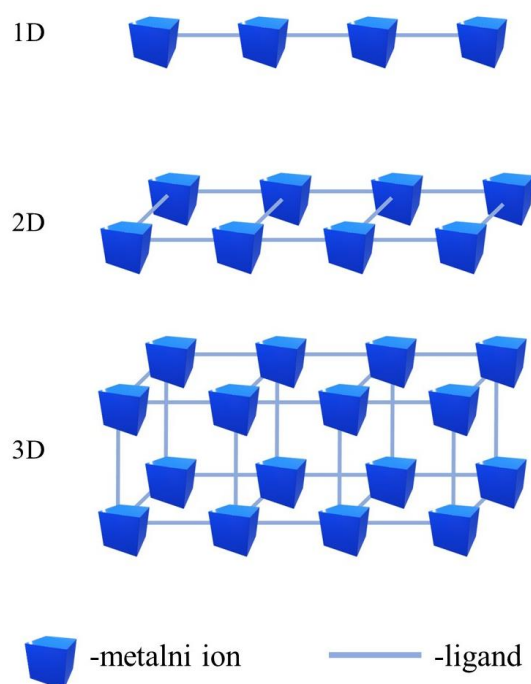
Jakost donora halogenske veze ovisi o polarizabilnosti halogenog atoma (F << Cl << Br < I). Elektron-odvlačeća svojstva atoma ili dijela molekule na koji je vezan donor halogenske veze pojačavaju jakost halogenske veze. Ove nekovalentne interakcije pokrivaju vrlo široko područje jakosti od 10 do 200 kJ mol<sup>–1</sup>.

Jakost vodikovih i halogenskih veza je slična, ali je važno naglasiti jaču usmjerenost halogenske veze koja je uzrokovana anizotropnom raspodjelom elektronske gustoće oko halogenog atoma. Kut R–X···Y u halogenskoj vezi stoga iznosi približno 180°. Halogenske

veze su zbog većeg radijusa i veće polarizabilnosti halogenih atoma osjetljivije na steričke smetnje od vodikovih veza.<sup>8-11</sup>

### 1.2.2. Koordinacijski polimeri

Koordinacijski polimeri se na najjednostavniji način mogu definirati kao beskonačni nizovi metalnih iona povezanih premošćujućim anorganskim i/ili organskim ligandima. Od anorganskih premošćujućih liganada svakako treba spomenuti halogenide dok se kao organski ligandi često koriste polikarboksilati i dipiridilni heterociklički spojevi. U ovakvim beskonačnim strukturama ostvaruje se kovalentna veza između metalnih iona i premošćujućih liganada. Različiti metali pri tome poprimaju različitu koordinacijsku geometriju. Koordinacijski polimeri nastaju proširivanjem u različitim smjerovima u prostoru tvoreći strukture različite dimenzionalnosti. Ukoliko se struktura širi u prostoru u samo jednom smjeru nastaju jednodimenzijski (1D) koordinacijski polimeri. Dvodimenzijske mreže (2D) nastaju širenjem u dva, a trodimenzijske mreže (3D) u tri različita smjera u prostoru (slika 3).<sup>12-14</sup>

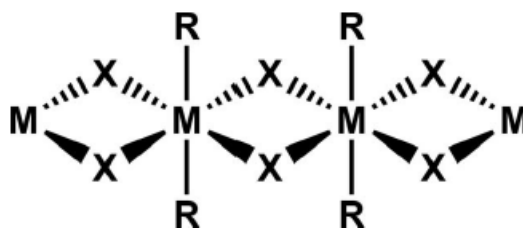


Slika 3. Podjela koordinacijskih polimera s obzirom na dimenzionalnost (prilagođeno prema [https://media.springernature.com/lw685/springer-static/image/art%3A10.1038%2Fs41578-018-0054-3/MediaObjects/41578\\_2018\\_54\\_Fig1\\_HTML.png](https://media.springernature.com/lw685/springer-static/image/art%3A10.1038%2Fs41578-018-0054-3/MediaObjects/41578_2018_54_Fig1_HTML.png), pristupljeno 4.05.2021.)

Provode se brojna istraživanja koordinacijskih polimera prijelaznih metala zbog njihove potencijalne primjene u različitim područjima. Ovakvi spojevi mogu pokazivati poboljšana svojstva poput katalitičkih, optičkih, električne vodljivosti, magnetizma i poroznosti.<sup>15</sup>

#### 1.2.2.1. Koordinacijski polimeri kadmijevih(II) halogenida

Kadmij je prijelazni metal 12. skupine periodnog sustava s elektronskom konfiguracijom valentne ljuske  $4d^{10}5s^2$ . Upravo je zbog popunjene 4d-orbitale oksidacijsko stanje II kod kadmija najzastupljenije i najstabilnije. Poznato je da u čvrstom stanju halogenidi kadmija(II),  $CdX_2$  ( $X=Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ), formiraju 1D koordinacijske polimere u kojima halogenidni ioni premošćuju ione kadmija. Oktaedarska koordinacija kadmija(II) se u ovakvim spojevima postiže vezanjem dva dodatna liganda (R) u aksijalni položaj (slika 4). U dizajnu koordinacijskih polimera se kao ligandi u aksijalnom položaju najčešće koriste organski spojevi s funkcijskim skupinama koje mogu putem nekovalentnih interakcija (najčešće vodikovih veza) povezivati u 1D, 2D i 3D arhitekture.<sup>11, 12, 16-18</sup>

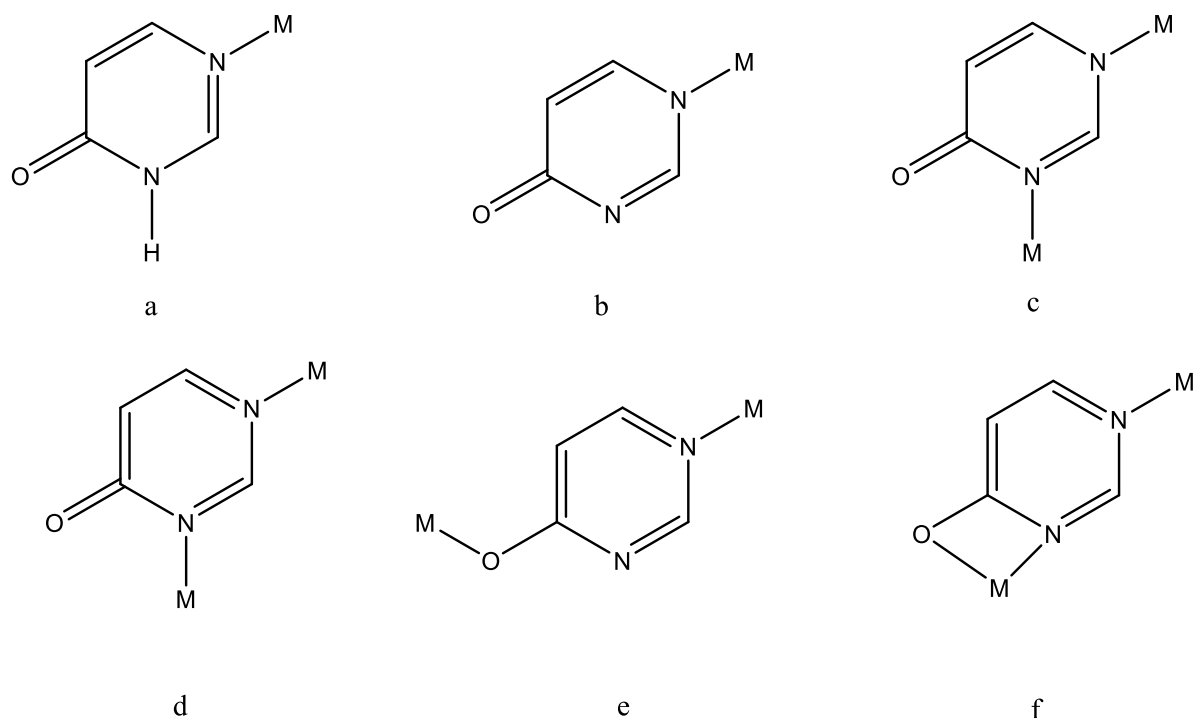


Slika 4. Oktaedarska koordinacija kadmija(II) u halogenidnim koordinacijskim polimerima (preuzeto iz literaturnog izvora<sup>3</sup>)



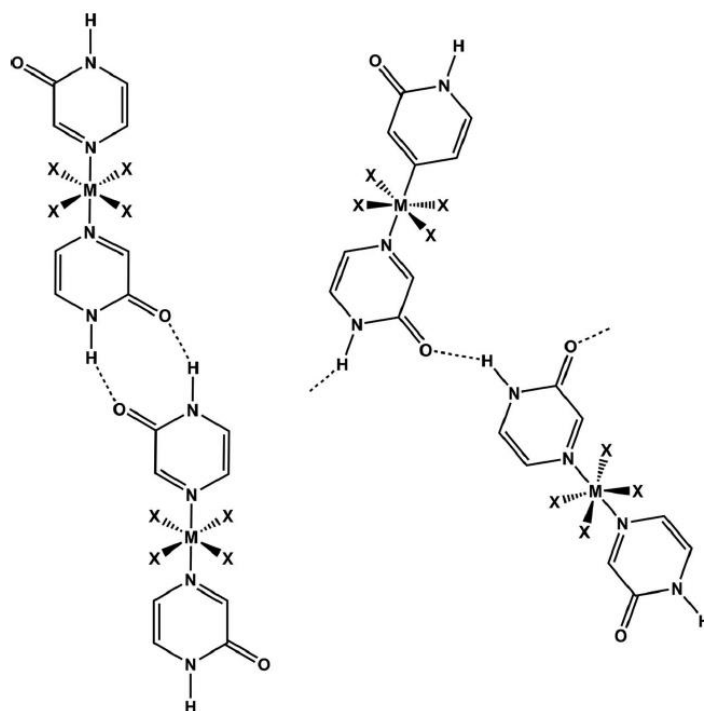


okarakteriziranim spojevima pronađen je deprotonirani anionski oblik liganda (4-pym-H) koji se u spojevima  $[\text{Ni}(4\text{-pym-H})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  i  $[\text{Co}(4\text{-pym-H})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  veže monodentatno<sup>20</sup> (slika 6b). Osim monodentatnog vezanja anionskog liganda pronađeno je i nekoliko premošćujućih koordinacijskih modova koji su prikazani na slikama 6c-6f.<sup>19-22</sup>



Slika 6. Načini koordinacije neutralnog 4-pym (a) i anionskog 4-pym-H (b-e) liganda na metalne ione

Funkcijske skupine 2-pyz i 4-pym liganada omogućuju povezivanje preko vodikovih veza što dovodi do nastajanja supramolekulskih struktura različitih dimenzionalnosti. U kristalnim strukturama koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida s 2-pyz i 4-pym opaženo je tako formiranje dimera preko  $R_2^2(8)$  supramolekulskih sintona ili nastajanje lančastih jedinica preko C(4) sintona (slika 7).<sup>3</sup>



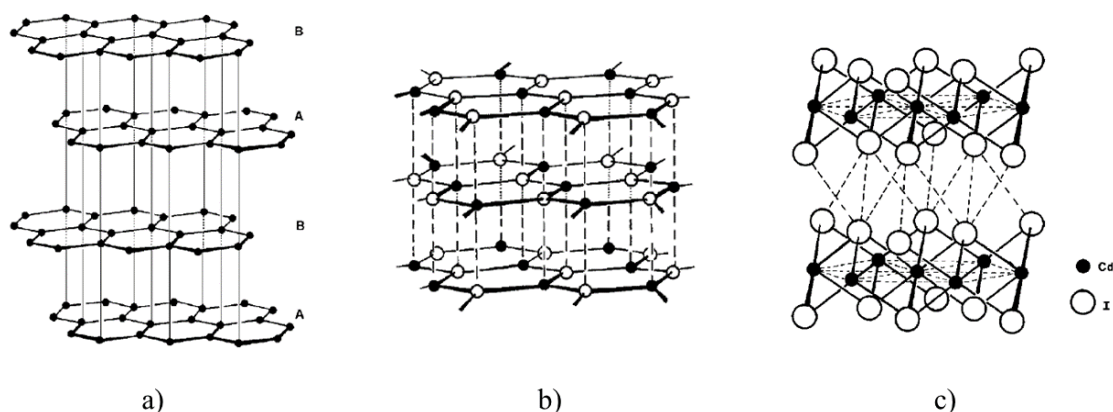
Slika 7. Povezivanje gradbenih jedinica kadmijevih(II) spojeva s 2-pyz u dimere (lijevo) i katemere (desno) (preuzeto iz literaturnog izvora<sup>3</sup>)

#### 1.2.4. Mehanička svojstva kristala

Povezivanje svojstava kristala, posebice mehaničkih, sa kristalnim pakiranjem važno je za pripremu novih materijala s poboljšanim svojstvima. Uočeno je da uslijed primjene mehaničke sile na kristalne materijale može doći do njihovog pucanja, ali i do savijanja (elastičnog i plastičnog) te do smicanja slojeva u kristalu.

Mehanička svojstva molekularnih kristala moguće je usporediti sa svojstvima bitno bolje istraženih anorganskih kristala kao što su primjerice grafit, bakar, cink, kadmijev(II) jodid i borna kiselina,  $H_3BO_3$ . Izučavanjem ovih spojeva ustanovljeno je da slična kristalna struktura različitih materijala dovodi do sličnih mehaničkih svojstava. Navedene anorganske kristale karakterizira slojevita struktura s jakim vezama unutar sloja i slabim van der Waalsovima interakcijama između slojeva. Slojevi u ovakvim strukturama nastaju povezivanjem putem metalnih, ionskih, kovalentnih, vodikovih i/ili van der Waalsovih interakcija. Kao posljedica slabih interakcija među slojevima dolazi do njihova klizanja što omogućava različito slaganje slojeva u kristalnoj strukturi (pojava polimorfizma). Dobro poznati primjer slojevite strukture je alotropska modifikacija ugljika, grafit (slika 8a). Slojevi u grafitu nastaju povezivanjem ugljikovih atoma kovalentnim vezama ( $sp^2$  hibridizacija). Zbog slabih interakcija između slojeva ugljikovih atoma moguće je klizanje slojeva što omogućuje kalanje i uzrokuje masni

opip grafita. Ovo svojstvo koristi se za pisanje u grafitnim olovkama. Nastajanje slojeva je opaženo i u kristalnoj strukturi heksagonskog borova nitrida, BN (slika 8b). Bor i dušik se povezuju jakim kovalentnim vezama, dok se među slojevima javljaju slabe van der Waalsove interakcije. Način slaganja se kod borovog nitrida razlikuje od onog opaženog u strukturi grafita. Kadmijev(II) jodid,  $\text{CdI}_2$  (slika 8c) također ima slojevitú strukturu u kojoj  $\text{Cd}^{2+}$  kationi ispunjavaju oktaedarske šupljine između dva sloja jodidnih aniona. Veze između kadmija(II) i jodidnih iona imaju značajan kovalentni karakter. Jodidi se povezuju slabim van der Waalsovima interakcijama što omogućava kalanje između  $\text{I}\cdots\text{I}$  ravnina.<sup>23</sup>



Slika 8. Prikaz struktura: a) heksagonskog grafita; b) borova nitrida, BN; c) kadmijeva(II) jodida,  $\text{CdI}_2$  (preuzeto iz literaturnog izvora<sup>23</sup>)

Djelovanjem vanjske mehaničke sile može doći do smicanja slojeva u kristalu. Mehaničko smicanje slojeva metala povezano s pojavom nespecifičnih interakcija opaženo je u kristalu bakra. Do smicanja dolazi ako se na dva sloja u kristalu primjeni vanjska mehanička sila okomito na interakcije između slojeva. Primijenjena sila mora biti jača od interakcija među slojevima. Tijekom smicanja atomi se pomiču jedan po jedan i nastaje praznina između dva atoma koja se odmah popunjava sljedećim atomom (slika 9).

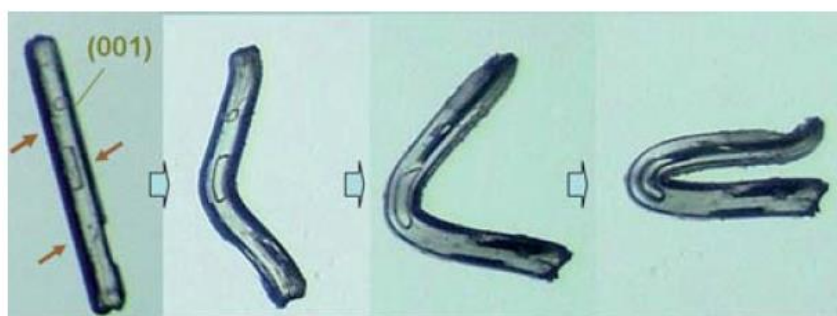


Slika 9. Prikaz modela mehaničkog smicanja slojeva kristala metala: a) dva sloja podvrgnuta mehaničkoj sili, b) uzastopno klizanje atoma tijekom smicanja (preuzeto iz literaturnog izvora<sup>23</sup>)

Ovakav mehanizam pogoduje smicanju jer je za guranje jednog atoma potrebno uložiti manje energije nego za pomicanje cijelog reda. U realnom kristalu se brzo događa u jednoj ravnini, a zatim prelazi na ostale ravnine. Pojava smicanja karakteristična za strukturu metalnog kristala opažena je i u strukturama molekulskih kristala slojevite strukture kao što je primjerice 2,4,6-trijod-1,3,5-triklorbenzen.<sup>23</sup>

Mehanička savitljivost (fleksibilnost) predstavlja važno mehaničko svojstvo materijala. Dugo se smatralo da su kristalne tvari lomljive kod primjene mehaničke sile, no u novije je vrijeme uočeno da se primjenom mehaničke sile pojedini kristali mogu deformirati. Deformacija kristala može biti plastična (ireverzibilna) ili elastična (reverzibilna). Ustanovljena je povezanost usmjerenosti međumolekulskih interakcija i savitljivosti kristala. Lomljive i nesavitljive kristale tako karakterizira izotropno kristalno pakiranje odnosno pakiranje u kojemu su međumolekulske interakcije gotovo jednake jakosti u svim smjerovima. Do savijanja kristala pak dolazi u slučaju kad međumolekulske interakcije nisu jednake u svim smjerovima odnosno kod anizotropnog kristalnog pakiranja. Iz literature su poznati primjeri organskih<sup>9,23–26</sup> i metalo-organskih<sup>4,18,27,28</sup> spojeva koji pokazuju mehaničku savitljivost odnosno fleksibilnost.

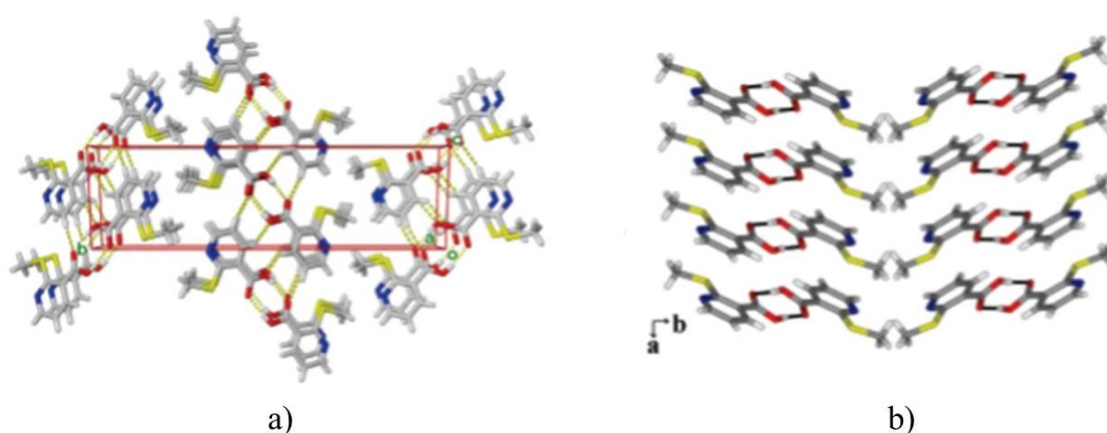
Fleksibilnost kristala uočena je kod organske molekule heksaklorbenzena. Molekule se u kristalnoj strukturi pakiraju anizotropno. Prisutne su jake  $\pi$ -interakcije i slabe  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$  međumolekulske interakcije. Ustanovljeno je da igličasti kristali heksaklorbenzena pucaju kada se mehanička sila primijenjeni na plohu (100), a plastično se savijaju (slika 10.) kada se mehanička sila primijeni na okomitu plohu (001).



Slika 10. Plastično savijanje jediničnog kristala heksaklorbenzena; crvene strelice pokazuju smjer primjene mehaničke sile, a plava strelica područje na kojem se kristal svija (preuzeto iz literaturnog izvora<sup>23</sup>)

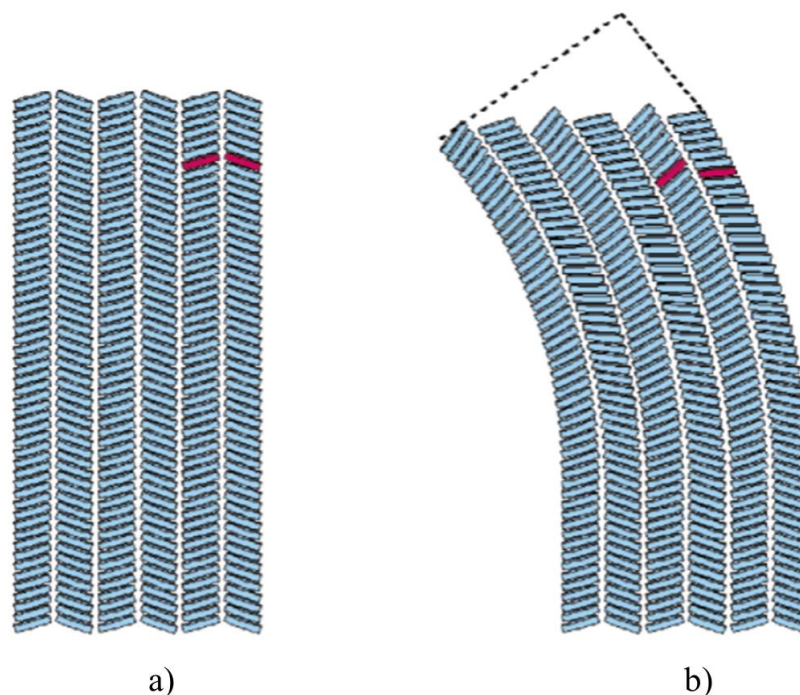
Kidanje i reorganizacija  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$  kontakata uzrokovana primjenom mehaničke sile kod ovih kristala dovodi do klizanja jakim  $\pi$ -interakcijama povezanih slojeva heksaklorbenzenskih prstenova i do plastičnog svijanja ovih kristala.<sup>23-25</sup>

Povezanost kristalnog pakiranja i mehaničke savitljivosti kristala može se vidjeti i kod 2-(metiltio)nikotinske kiseline. U anizotropnom kristalnom pakiranju molekule 2-(metiltio)nikotinske kiseline (slika 11.) povezuju se u smjeru (100) u centrosimetrične dimere pomoću jakih  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  vodikovih veza hidrosilnih skupina. Dimeri se u smjeru (101) povezuju preko  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  interakcija, a u smjeru (010) slabim  $\text{Me}\cdots\text{Me}$  interakcijama.



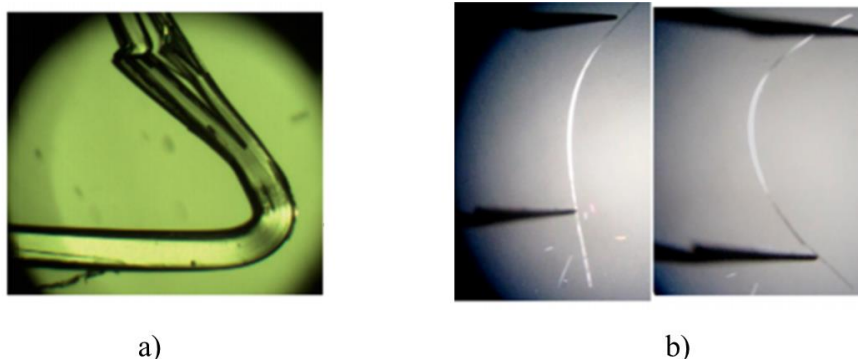
Slika 11. a) Cik-cak pakiranje dimera 2-(metiltio)nikotinske kiseline, b) pakiranje duž najduže osi kristala (preuzeto iz literaturnog izvora<sup>26</sup>)

Na slici 12a prikazano je slaganje dimera (diskovi) nedeformiranog jediničnog kristala. Bijela područja između pakiranih molekula odgovaraju  $\text{Me}\cdots\text{Me}$  interakcijama. Svijanje kristala omogućavaju bitno jače  $\pi$ -interakcije (unutar sloja) u odnosu na  $\text{Me}\cdots\text{Me}$  interakcije (između slojeva). Primjenom mehaničke sile dolazi do promjene orijentacije molekula (slika 12b) te klizanja slojeva jednih preko drugih uslijed čega se kristal plastično savija. Primjena mehaničke sile u drugim smjerovima uzrokuje pucanje kristala<sup>26</sup>



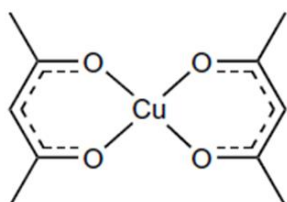
Slika 12. Prikaz savijanja kristala 2-(metiltio)nikotinske kiseline: a) nedeformirani kristal (bijeli razmaci između redova označavaju najslabije interakcije) i b) svijeni jedinični kristal (preuzeto iz literaturnog izvora<sup>26</sup>)

Kao što je već ranije navedeno mehaničko savijanje može biti plastično i elastično.<sup>9,27-32</sup> Kod plastičnog savijanja (slika 13a), koje je opaženo kod primjerice kod 3,4-diklorfenola<sup>9</sup>, kristal se ne vraća u svoj izvorni oblik i ostaje trajno deformiran bez značajne promjene ukupnog volumena. Kod elastičnog savijanja dolazi do relaksacije kristala koji se vraća u svoj izvorni oblik samo ako nije prekoračena granica loma kristala. Elastično savijanje je opaženo kod kristala 4-brom-3-klorfenola (slika 13b).<sup>9</sup>

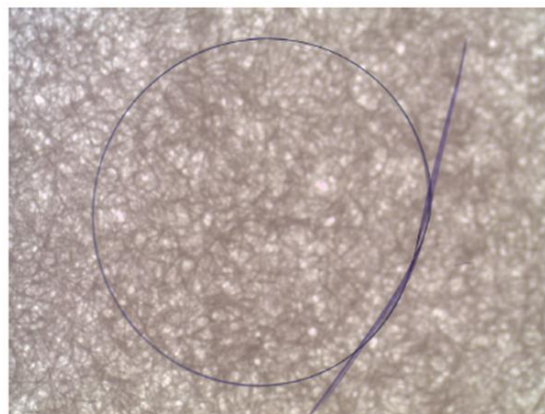


Slika 13. Vrste savijanja: a) plastično savijanje 3,4-diklorfenola i b) elastično savijanje 4-brom-3-klorfenola (preuzeto i prilagođeno iz literaturnog izvora<sup>9</sup>)

Mehanička fleksibilnost jediničnih kristala bolje je istražena kod organskih spojeva nego kod metalo-organskih spojeva. Istraživanja vezana uz mehaničku savitljivost metalo-organskih spojeva pojavljuju se tek u nekoliko zadnjih godina. Bis(pentan-2,4-dionato) bakar(II) je jedan od prvih koordinacijskih spojeva za čije je jedinične kristale istražena elastična savitljivost (slika 14). Uočeno je da se kristali ovog spoja mogu više puta saviti u čvor bez narušavanja kristalne strukture. Na primjeru ovog spoja istražene su promjene u kristalnoj strukturi prilikom mehaničkog savijanja te je ustanovljen mehanizam koji dopušta savijanje kristala. U kristalnom pakiranju javljaju se anizotropne međumolekulske interakcije i to relativno jake  $\pi$ -interakcije u jednom smjeru i slabe disperzijske sile u drugom smjeru. Primjenom mehaničke sile dolazi do rotacije i reorganizacije molekula što omogućuje elastično svijanje kristala. Difrakcijom rendgenskih zraka na jediničnom kristalu prije i nakon savijanja kristala dokazano je zadržavanje kristale strukture spoja. Difrakcijska slika svinutog kristala s druge ukazuje na gubitak centrosimetričnosti na makroskali, ali i na njeno zadržavanje na lokalnoj razini. Rezultati ovog istraživanja ukazuju na to da molekule moraju imati sposobnost reverzibilne reorganizacije kako bi se omogućilo skraćivanje kristala duž unutrašnjeg luka i njegova proširenja duž vanjskog luka, odnosno kako bi došlo do elastičnog savijanja kristala.<sup>28</sup>



a)

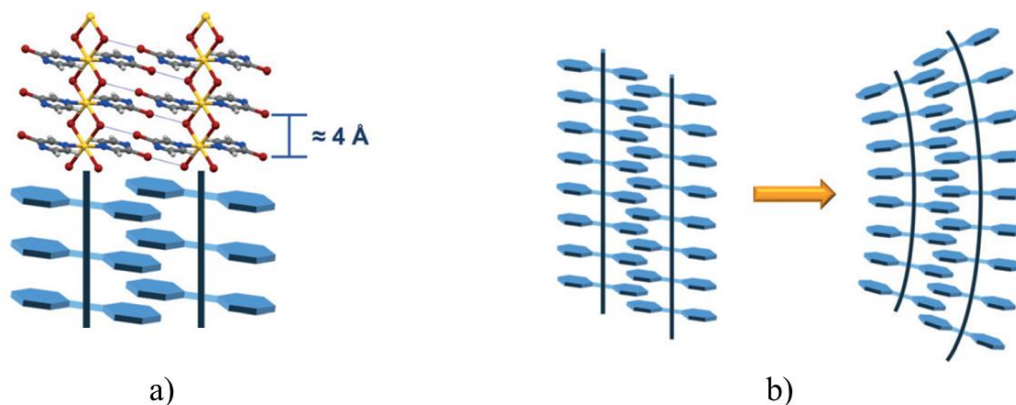


b)

Slika 14. a) prikaz strukture bakrova(II) acetilacetonata i b) savijanje elastičnog kristala u čvor (preuzeto iz literaturnog izvora<sup>28</sup>)

Nedavno je istražena mehanička savitljivost koordinacijskih polimera kadmijeva(II) halogenida s halogenpirazinskim ligandima koji pokazuju različit stupanj elastičnog odziva na primijenjenu mehaničku silu. 1D koordinacijski polimeri kadmijevih(II) halogenida nastaju premošćivanjem kadmijevih(II) iona halogenidnim ionima. Na ovaj način nastaje polimerni

lanac koji je strukturna okosnica elastičnih kristala ovih koordinacijskih spojeva (slika 15a). Male strukturne razlike u kristalnom pakiranju pripremljenih jediničnih kristala utječu na jakost međumolekulskih interakcija te na stupanj elastičnosti kristala (slika 15b).



Slika 15. a) Prikaz strukturne okosnice koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida s 2-halogenpirazinskim ligandima i njihova povezivanja vodikovim i halogenskim vezama, b) prikaz modela elastičnog savijanja: nedeformirani (lijevo) i elastično savijeni (desno) kristal (preuzeto iz literaturnog izvora<sup>4</sup>)

Pripremljeni kristali se tako prema stupnju elastičnosti mogu podijeliti u tri skupine i to na visoko, umjereno i blago elastične kristale. Na primjeru ovih koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida može se lijepo vidjeti mogućnost kontrole stupnja elastičnosti jediničnih kristala promjenom jakosti i geometrije međumolekulskih interakcija.<sup>4</sup>



### 1.2.5. Metode identifikacije

#### 1.2.5.1. Infracrvena spektroskopija

Infracrveno zračenje je elektromagnetsko zračenje u području valnih duljina od 0,7 do 500  $\mu\text{m}$ . Energije infracrvenog zračenja manje su od energija vidljivog dijela spektra te se najčešće izražavaju u valnim brojevima,  $\tilde{\nu}$ . Valni broj jednak je recipročnoj vrijednosti valne duljine, a proporcionalan je frekvenciji zračenja,  $\nu$ , i indeksu loma sredstva,  $n$  (1).

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{n \nu}{c} \quad (1)$$

$\tilde{\nu}$  – valni broj

$\lambda$  – valna duljina

$\nu$  – frekvencija zračenja

$n$  – indeks loma sredstva

$c$  – brzina elektromagnetskog zračenja u vakuumu

Područje infracrvenog zračenja možemo podijeliti na blisko (14000 do 3600  $\text{cm}^{-1}$ ), srednje (3600 do 200  $\text{cm}^{-1}$ ) i daleko (200 do 20  $\text{cm}^{-1}$ ). U bliskom području dolazi do elektronskih prijelaza nižih energija i do nekih vibracijskih i rotacijski promjena razina molekula, u srednjem području dolazi do vibracijsko-rotacijskih promjena većine molekula te je stoga to posebno važno područje, a u dalekom području dolazi do promjena samo u rotacijskim razinama molekula. Do apsorpcije infracrvenog zračenja dolazi ukoliko kod vibracije dođe do promjene dipolnog momenta molekule. Energija upadnog zračenja mora odgovarati energiji vibracije molekule. Ako kod vibracije ne dolazi do promjene dipolnog momenta, vibracija je neaktivna u IR spektru. Takve molekule su primjerice homonuklearni dvoatomni plinovi,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , ili jednoatomni plinovi, He i Ne i one propuštaju infracrveno zračenje.

Različite molekule daju različite infracrvene spektre, pa se jedinstveni spektar molekule može smatrati njezinim *otiskom prsta*. Razlike u IR spektrima posebno su vidljive u području otiska prstiju od 1350 do 900  $\text{cm}^{-1}$  (engl. *fingerprint region*) gdje se opaža veliki broj apsorpcijskih vrpca te njihovo potpuno poklapanje ukazuje da se radi o identičnoj molekuli. Na položaj apsorpcijske vrpce u infracrvenom spektru molekule utječe mnogo čimbenika, od kojih su najvažniji relativna atomska masa, polarnost molekule, jakost veza između atoma,

međumolekulske interakcije, solvatacija i uvjeti prilikom mjerenja. Zbog navedeni čimbenika može doći do pomaka i proširenja apsorpcijskih vrpca molekule.<sup>29</sup>

Uzorci kojima se može snimiti infracrveni spektar mogu biti krutog, tekućeg i plinovitog agregacijskog stanja. Poznata tehnika za pripremu krutog uzorka je tehnika KBr pastile, no danas se sve više koristi ATR tehnika čija je glavna prednost snimanje bez posebne pripreme. Za dobivanje dobrog ATR spektra potrebne su vrlo male količine uzorka. ATR tehnika omogućava snimanje spektara gornje površine tvari bez prethodnog razaranja uzorka, pa se uzorak može koristiti i za neku drugu analizu. Mjeri se totalna unutarnja refleksija do koje dolazi zbog interakcije totalno reflektirane svjetlosti koja dolazi iz optički gušćeg medija (ATR kristal) s optički rjeđim medijem (uzorak). Dakle, sama izvedba uređaja zahtjeva unutrašnji refleksijski element koji je načinjen od materijala (cinkov selenid, Si, Ge, dijamant) koji ne apsorbira IR zračenje i ima vrlo visoki indeks loma. Za dobivanje dobrog spektra potrebno je osigurati dobar kontakt uzorka i refleksijskog elementa. Intenzitet infracrvenog zračenja kod ove tehnike ne ovisi o debljini sloja uzorka, minimalne su pogreške uzrokovane eksperimentatorom, a tehnika je brza i ponovljiva, pa se u kratkom roku može ispitati puno uzoraka.<sup>30</sup>

#### 1.2.5.2. Difrakcija rendgenskog zračenja

Difrakcija rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu i polikristalnom uzorku izuzetno je važna za karakterizaciju kristalnih tvari jer omogućuje dobivanje informacija o njihovoj strukturi (npr. kemijski sastav, kristalna i molekulska struktura, veličina kristalita, uređenost, defekti, udio amorfne faze...). Rendgensko zračenje je elektromagnetsko zračenje visokih energija i frekvencija koje se nalazi u području između UV zračenja i  $\gamma$ -zračenja elektromagnetskog spektra. Valne duljine rendgenskog zračenja su vrlo male i kreću se od 10 do  $10^{-3}$  nm, što odgovara razmaku između atoma u kristalu te stoga kristalni uzorci preuzimaju ulogu optičke rešetke za rendgensko zračenje. To je 1912. godine prvi otkrio Max von Laue.

Rendgenske zrake najčešće se u laboratoriju proizvode u rendgenskoj cijevi (klasična ili s rotirajućom anodom) koja se sastoji od dvije metalne elektrode zatvorene u vakuumsku komoru, dok se rjeđe proizvode u sinkotronu. U klasičnoj rendgenskoj cijevi zagrijavanjem katodne volframove niti izbijaju se elektroni koji su zbog razlike u potencijalu ubrzani prema hladenoj stacionarnoj anodi (najčešće od bakra ili molibdena) s kojom se sudaraju, a gubitak energije elektrona (manje od 1%) uslijed sudara očituje se kao rendgensko zračenje koje zatim

izlazi kroz berilijeve prozorčice iz cijevi. Dobiveni spektar rendgenskog zračenja sastoji se od karakterističnog linijskog i kontinuiranog spektra (također poznat kao bijeli spektar). Karakteristični linijski spektar određen je materijalom od kojeg je izgrađena anoda. Za dobivanje jednostavne difrakcijske slike koristi se kristalni monokromator (jedinični kristal grafita, silicija, germanija) koji difraktira  $K_{\alpha}$  linije, a pri tome uklanja kontinuirani spektar i  $K_{\beta}$  linije jer često nisu od interesa i nisu potrebni u eksperimentu, ili se koristi metalni filtar koji apsorbira zračenje valnih duljina ispod njegovog apsorpcijskog praga.

Pojava difrakcije rendgenskog zračenja na kristalnoj tvari opisuje se pojmovima raspršenjem i interferencijom zračenja i zapravo je njihova kombinacija te se stoga definira kao konstruktivna interferencija više od jednog raspršenog vala. W. L. Bragg i njegov otac su 1913. godine za najjednostavniji opis difrakcije postavili zakonitost poznatu kao Braggov zakon (2) prema kojemu je konstruktivna interferencija (refleks) ostvarena samo za onaj difrakcijski kut  $\theta$  s međuplošnim razmakom ekvidistantnih ploha  $d$  pri kojemu je razlika puta dviju reflektiranih zraka susjednih ravnina jednaka cjelobrojnom višekratniku valne duljine upadnog zračenja.

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (2)$$

$n$  – cijeli broj ( $\neq 0$ )

$\lambda$  – valna duljina upadnog zračenja

$d$  – međuplošni razmak ekvidistantnih ploha

$\theta$  – kut između upadne i reflektirajuće zrake (difrakcijski kut)

Difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu koristi se za precizno određivanje položaja atoma u kristalu i za detaljniju analizu kristalne i molekulske strukture organskog i anorganskog spoja te se također primjenjuje u biologiji (virusi). U situacijama kada nije moguće pripremiti jedan cijeli kristalić spoja koriste se praškasti polikristalni uzorci koji se sastoje od puno sitnih zrna kristalića uglavnom različite orijentacije, veličine i oblika. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku primjenjuje se većinom za kvalitativnu analizu (određivanje kristalne i molekulske strukture, parametara jedinične ćelije, veličine kristalita, postojanje defekata...), a moguća je primjena za kvantitativnu analizu spojeva. U današnje vrijeme praškasti polikristalni uzorci analiziraju se difraktometrom čija središnja komponenta je goniometar. Praškasti uzorak se rotira goniometrom pri čemu se mijenja difrakcijski kut,  $\theta$ , a detektor mjeri intenzitet difraktiranog zračenja. Na računalu se dobije difraktogram koji je

grafički prikaz ovisnosti intenziteta difraktiranog zračenja o difrakcijskom kutu ( $2\theta$ ). Svaki analizirani uzorak ima svoj jedinstveni difraktogram, pa ako su difraktogrami dvaju uzorka identični, to znači da se radi o identičnom uzorku te se na temelju njih može provesti kvalitativna analiza, odnosno identifikacija nepoznatih uzoraka. Na položaj difrakcijskih maksimuma utječe geometrija kristalne ćelije, a na njihov intenzitet nekoliko čimbenika, npr. broj, položaj i vrsta atoma ćelije, širina proreza te vrijednosti struje i napona korištene u izvoru rendgenskih zraka.<sup>31,32</sup>

#### 1.2.5.3. Metode termičke analize

Metodama termičke analize utvrđuju se fizikalna i kemijska svojstva tvari u ovisnosti o temperaturi i/ili vremenu. Jedne od najčešće korištenih metoda termičke analize su termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna termička analiza (DTA) i diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC). Navedene metode dopuna su drugim identifikacijskim metodama jer same nisu dovoljne za nedvojbenu identifikaciju uzorka te stoga služe za detaljniju analizu već poznatih uzoraka. Termogravimetrijska analiza prati promjenu mase uzorka (npr. smanjenje mase uslijed raspada uzorka) u ovisnosti o temperaturi i provodi se u TGA uređaju koji se sastoji od peći, termovage, nosača uzorka, plina nosioca i otvora za izlaz plinova iz uređaja. Termovaga u uređaju prati promjenu mase uzorka i vrlo je precizna (osjetljivost je manja od 0,1 mg). Plin nosioc služi za kontrolu atmosfere, odnošenje produkata i za sprečavanje kontaminacije. U inertnoj atmosferi koriste se plinovi s kojima uzorak i posudica ne reagiraju, primjerice argon, dušik ili helij, dok se u reaktivnoj (npr. oksidativnoj) atmosferi koriste plinovi koji mogu kemijski reagirati s uzorkom, primjerice kisik, vodik, ugljikov dioksid i ugljikov monoksid. Postoji nekoliko faktora o kojima treba voditi računa i koji utječu na krajnji rezultat termičke analize, a to su količina dodanog uzorka, vrsta i oblik korištene posudice, izbor plina nosioca, brzina zagrijavanja i temperaturni interval.

TGA metoda se koristi zajedno s DSC i DTA metodama kako bi se pojednostavila identifikacija procesa zbog kojih dolazi do promjene mase uzorka. Diferencijalna termička analiza (DTA) mjeri razliku temperature ispitivanog uzorka i referentnog uzorka (najčešće korund,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), a diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) mjeri snagu grijača koja je potrebna da se ispitivani i referentni uzorak održe na jednakim temperaturama. Rezultat TGA mjerenja obično je TGA krivulja koja je grafički prikaz ovisnosti promjene mase uzorka o

temperaturi i/ili vremenu, a njezina prva derivacija je DTG krivulja. Do promjene mase uzorka dolazi na nekoliko različitih načina (npr. reakcijom s okolnom atmosferom) i to uzrokuje pojavu koraka na TGA krivulji odnosno minimume na DTG krivulji. Na temelju TGA krivulje može se odrediti sastav ispitivanog uzorka i maseni udio metala u njemu, ako pri završnoj temperaturi na kraju mjerenja zaostaje spoj metalnog oksida poznatog sastava. Metodom DTA i DSC mogu se odrediti fazni prijelazi ili reakcije u kojima dolazi do promjene entalpije. U slučaju endotermne reakcije metodom DSC bilježi se pozitivan otklon signala jer se dovodi toplina uzorku kako bi njegova temperatura bila jednaka temperaturi referentnog uzorka, a u slučaju egzotermne promjene bilježi se negativan otklon signala.<sup>32-34</sup>

### 1.3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 1.3.1. Materijali

Sve korištene kemikalije bile su analitičke čistoće. Za sintezu ciljanih koordinacijskih spojeva uporabljene su bez dodatnog pročišćavanja sljedeće kemikalije:

- kadmijev(II) klorid monohidrat (Sigma Aldrich, 98%)
- kadmijev(II) bromid tetrahidrat (Acros Organics, 98%)
- kadmijev(II) jodid (Sigma Aldrich, 99%)
- 2(1H)-pirazinon (Sigma Aldrich, 97%)
- 4(3H)-pirimidinon (Alfa Aesar, 98%)
- etanol (Alkaloid Ad, 96 %)
- deionizirana voda

#### 1.3.2. Metode identifikacije spojeva

##### 1.3.2.1. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopska analiza provedena je na FT-IR spektrometru *Spectrum Two*, proizvođača PerkinElmer opremljenim s dijamantnim UATR dodatkom. Uzorci za analizu su usitnjeni u tarioniku i stavljeni na dijamantni refleksijski element spektrometra. Infracrveni spektri snimljeni su ATR tehnikom uz spektralno razlučivanje od  $4\text{ cm}^{-1}$  u intervalu valnih brojeva od  $4000$  do  $400\text{ cm}^{-1}$  te su obrađeni i analizirani u programskom paketu *PerkinElmer SpectrumV10*.

##### 1.3.2.2. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku

Snimanje difraktograma svih praškastih uzoraka provedeno je na Malvern Panalytical Aeris s  $\text{CuK}\alpha$  ( $1,5406\text{ \AA}$ ) zračenjem, Ni filterom i PIXcel3D-Medipix3 detektorom. Područje snimanja bilo je u rasponu  $2\theta$  vrijednosti  $5^\circ$ – $50^\circ$ . Način pretraživanja bio je *continuous scan*, brzina pretraživanja  $0,02^\circ$  u sekundi, a brojač se u pojedinoj točki zadržavao 10 sekundi. Za obradu podataka korišten je program *DiffraX*.

##### 1.3.2.3. Difrakcija rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu

Metodom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu pri sobnoj temperaturi (SCXRD, engl. *single crystal X-ray diffraction*) određena je molekulska i kristalna struktura

spoja čija struktura nije bila poznata iz literature. Jedinični kristal odgovarajuće veličine i kvalitete za provođenje difrakcijskog eksperimenta, zalijepljen je na staklenu nit nosača kristala smještenog na difraktometarskoj glavi. Kristal je centriran u snopu rendgenskog zračenja te su difrakcijski podaci prikupljeni korištenjem XtaLAB Synergy-S Dualflex difraktometra s molibdenskim mikrofokusnim izvorom rendgenskog zračenja (PhotonJet, Mo) i površinskim detektorom (HyPix-6000HE). Za prikupljanje i obradu podataka korišten je *CrysAlis<sup>Pro</sup>171.41\_64.93a*<sup>35</sup> softverski paket. Za rješavanje kristalne strukture i utočnjavanje strukturnih parametara korišten je programski paket *Olex2*<sup>36</sup>. Osnovni strukturni model određen je pomoću programa *ShelXS*<sup>37</sup> i *ShelXT*<sup>38</sup>, koji je potom utočnjen *ShelXL*<sup>39</sup> programom. Za vizualizaciju strukturnih modela korišten je Mercury 4.3.0 program<sup>40</sup>. Strukturni podaci literaturno opisanih spojeva preuzeti su iz kristalografske baze podataka CSD.

#### 1.3.2.4. Termička analiza

Simultana TGA/DSC analiza obavljena je na termogravimetrijskom analizatoru *Mettler-Toledo TGA/DSC 3+* zagrijavanjem u struji kisika u temperaturnom području od 25 °C do 600 °C uz brzinu zagrijavanja 10 °C min<sup>-1</sup> te uz protok plina od 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Uzorci (2–12 mg) su usitnjeni u ahatnom tarioniku i stavljeni u standardnu posudicu od aluminijevog oksida (zapremnine 70 µL). Rezultati su dobiveni i obrađeni u programu *Mettler STARe 9.01.29*(ref. 41).

#### 1.3.3. Priprava koordinacijskih polimera kadmijevih(II) halogenida s 2(1H)-pirazinonom (2-pyz) i 4(3H)-pirimidinonom (4-pym)

Koordinacijski polimeri kadmija(II) pripremljeni su reakcijom kadmijevog(II) halogenida, CdX<sub>2</sub> (X=Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>), s odgovarajućim heterocikličkim ligandom (L=2-pyz/4-pym). Priređeno je sljedećih šest spojeva: [CdCl<sub>2</sub>(2-pyz)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**1**), [CdBr<sub>2</sub>(2-pyz)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**2**), [CdI<sub>2</sub>(2-pyz)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**3**), [CdCl<sub>2</sub>(4-pym)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**4**), [CdBr<sub>2</sub>(4-pym)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**5**), [CdI<sub>2</sub>(4-pym)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (**6**). Ciljani produkti **1–6** sintetizirani su dvjema metodama sinteze: klasičnom sintezom u otopini, kojom su dobiveni sitnokristalni produkti, i metodom nadslojavanja (metoda difuzije reaktanata u tekućoj fazi) kojom su dobiveni jedinični igličasti kristali pogodni za ispitivanje njihova mehaničkog odziva. Sve sinteze provedene su pri sobnoj temperaturi. Množinski omjer halogenidne soli kadmija(II) i odgovarajućeg liganda bio je u svim sintezama 1:2.

### 1.3.3.1. Otopinska sinteza koordinacijskih polimera 1–6

Vodena otopina soli kadmijeva(II) halogenida pripremi se otapanjem odgovarajuće halogenidne soli kadmija(II) (0,10 g) u 2,00 mL vode. U pripremljenu vodenu otopinu kadmijeva(II) halogenida dodaje se uz miješanje etanolna otopina liganda (2-pyz/4-pym) pripremljena prema podacima prikazanima u tablici 2. Reakcijama nastaje bezbojni sitnokristalni produkt koji se filtrira, ispere vodom i etanolom i suši. U tablici 2 prikazane su polazne mase liganda 2-pyz/4-pym korištene za svaku pojedinu reakciju te odgovarajuća iskorištenja.

Tablica 2. Mase liganda 2-pyz/4-pym korištene za metodu sinteze koordinacijskih spojeva 1–6 u otopini, mase produkata i iskorištenja pripadnih reakcija. Masa kadmijeva(II) halogenida je u svakoj sintezi iznosila 0,1 g.

Spoj	Masa liganda / g	Masa produkta / g	Iskorištenje reakcije / %
$[\text{CdCl}_2(2\text{-pyz})_2]_n$ (1)	0,1047	0,0667	32,56
$[\text{CdBr}_2(2\text{-pyz})_2]_n$ (2)	0,0557	0,0612	39,28
$[\text{CdI}_2(2\text{-pyz})_2]_n$ (3)	0,0525	0,0192	12,59
$[\text{CdCl}_2(4\text{-pym})_2]_n$ (4)	0,1047	0,0356	17,38
$[\text{CdBr}_2(4\text{-pym})_2]_n$ (5)	0,0557	0,0835	53,59
$[\text{CdI}_2(4\text{-pym})_2]_n$ (6)	0,0525	0,0157	10,30

Za dobivene sitnokristalne uzorke koordinacijskih spojeva 1–6 snimljeni su infracrveni spektri (Dodatak, slike D7–D12). Usporedbom difraktograma praškastih uzoraka s difraktogramima računatim na temelju podataka dobivenih rendgenskom strukturnom analizom potvrđena je čistoća pripremljenih koordinacijskih spojeva. Difraktogrami praškastih uzoraka prikazani su u dodatku (slike D1–D6).

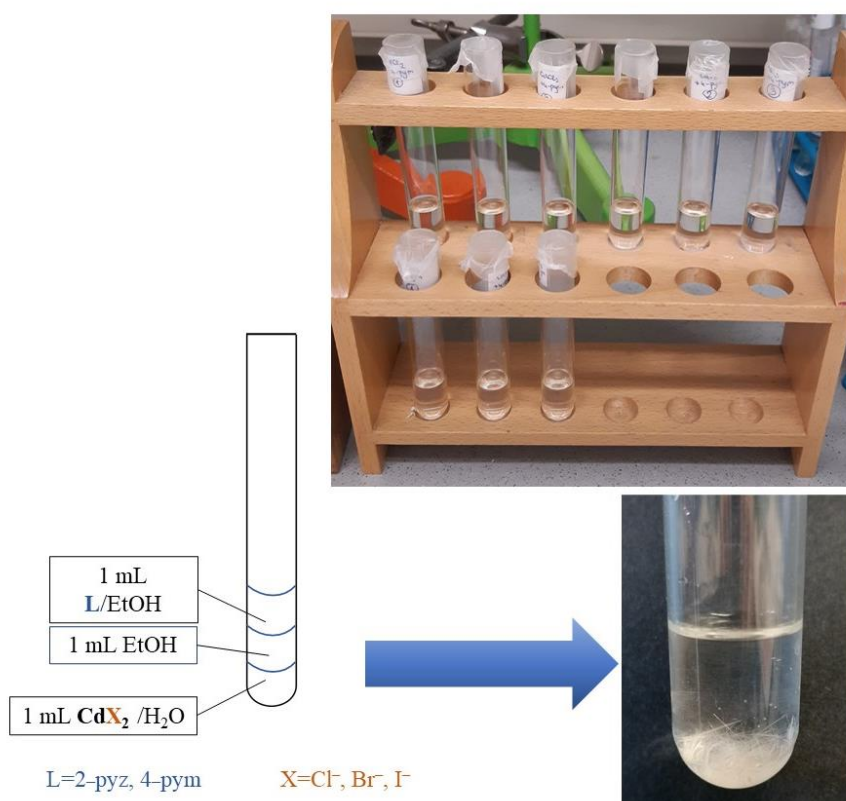


*1.3.3.2. Priprava jediničnih kristala koordinacijskih polimera 1–6*

Za sintezu jediničnih kristala ciljanih spojeva **1–6** korištena je metoda difuzije reaktanata u tekućoj fazi s međuslojem etanola. Kristalizacijski eksperimenti provedeni su u epruveti. Postavljena su tri kristalizacijska eksperimenta za svaki ciljani koordinacijski spoj **1–6** s različitim koncentracijama reaktanata (tablica 3). U epruvetu je prvo pipetom stavljen 1 mL vodene otopine soli kadmijeva(II) halogenida koja je potom pomno nadslojena s 1 mL međusloja etanola, a na kraju je međusloj etanola pomno nadslojen s 1 mL etanolne otopine liganda (slika 16). Epruveta je zatvorena parafilmom i ostavljena stajati na stalku za epruvete bez potresanja. Nakon dva tjedna probušena je rupica u parafilmu čime je ubrzan rast kristala. Nakon mjesec dana dobiveni su jedinični kristali zadovoljavajuće kvalitete za ispitivanje mehaničke savitljivosti jediničnih kristala. Dobiveni su sitni, bezbojni, igličasti monokristali koji su metalnom špatulicom prebačeni u Petrijeve zdjelice te osušeni na zraku.

Tablica 3. Koncentracije polaznih otopina halogenidne soli kadmija(II) i liganada za tri kristalizacijskih eksperimenta. Volumen polaznih otopina reaktanata bio je 1,0 mL. Volumen međusloja etanola u svim kristalizacijskim eksperimentima bio je 1,0 mL. Ukupni volumen u svim kristalizacijskim eksperimentima bio je 3,0 mL.

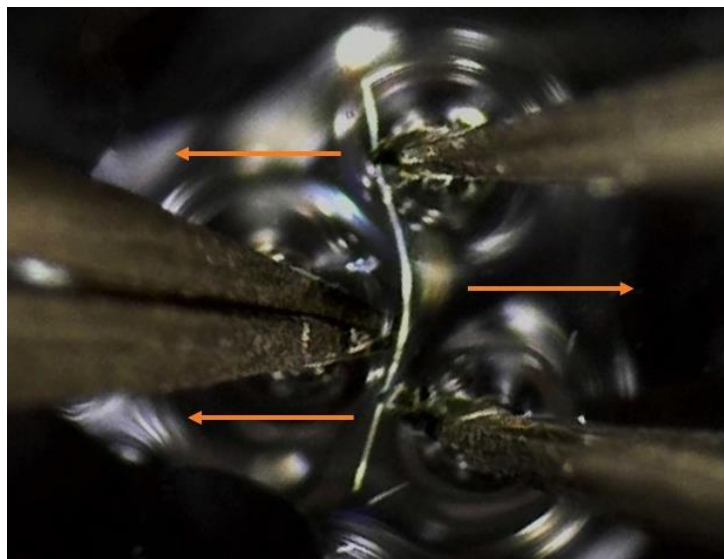
<b>Broj kristalizacijskog eksperimenta</b>	<b><math>c(\text{CdX}_2)</math> / mol L<sup>-1</sup></b>	<b><math>c(\text{ligand})</math> / mol L<sup>-1</sup></b>
<b>1</b>	0,050	0,100
<b>2</b>	0,033	0,070
<b>3</b>	0,025	0,050



Slika 16. Sinteza ciljanih koordinacijskih spojeva kadmijevih(II) halogenida metodom difuzije reaktanata u tekućoj fazi

#### 1.3.4. Ispitivanje mehaničke savitljivosti kristala

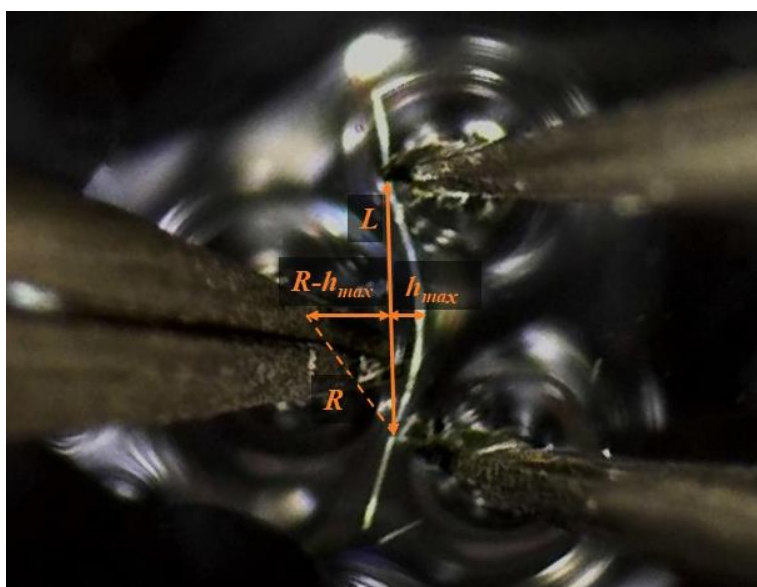
Mehanička savitljivost jediničnih kristala ispitana je prilagođenom metodom savijanja u tri točke kako bi se ustanovila priroda fleksibilnog odziva te stupanj savitljivosti pripremljenih koordinacijskih spojeva. Pod svjetlosnim mikroskopom iz Petrijeve zdjelice izabrani su za svaki spoj jedinični kristali približno iste debljine i dužine. Kristal je zatim metalnom iglicom prebačen na predmetno stakalce te mu je dodana mala količina parafinskog ulja kako bi se smanjilo potencijalno oštećenje kristala prilikom korištenja metalnog i staklenog pribora. Dok su rubovi jediničnih kristala pridržavani jednom metalnom pincetom, mehanička sila je primijenjena drugom metalnom pincetom sa suprotne strane (slika 17). Dolazi do savijanja kristala sve do točke loma. Postupak savijanja svakog izabranog kristala sniman je korištenjem Dino-Lite digitalnog mikroskopa (modelAM413ZT) u programu DinoCapture 2.0 (verzija 1.5.25.D).



Slika 17. Ispitivanje mehaničke savitljivosti kristala metodom savijanja u tri točke (strelice predstavljaju smjer primjene mehaničke sile te pomicanja metalnih pinceta)

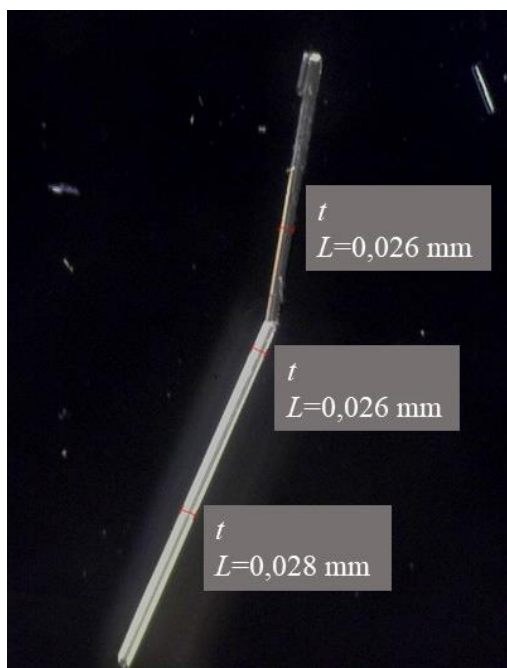
#### 1.3.5. Kvantifikacija mehaničke savitljivosti kristala

Stupanj mehaničke savitljivosti kristala koji su pokazali elastičan odgovor na primjenu mehaničke sile kvantificiran je mjerenjem geometrijskih parametra (slika 18). Udaljenost između vrhova metalne pincete koja drži kristal ( $L$ ) i maksimalni odmak kristala od linije  $L$  ( $h_{max}$ ) izmjeren je u trenutku maksimalne savijenosti kristala, odnosno u trenutku prije loma kristala, pri povećanju mikroskopa od 50 puta.



Slika 18. Geometrijski parametri potrebni za izračun stupnja savitljivosti kristala

Debljina kristala ( $t$ ) mjerena je na tri različita mjesta nakon savijanja kristala pri povećanju mikroskopa od 200 puta (slika 19). Izračunata je srednja vrijednost debljine kristala.



Slika 19. Debljina kristala ( $t$ ) potrebna za računanje stupnja savitljivosti kristala

Radijus zakrivljenosti savijenog kristala izračuna se kao što je prikazano na slici 18., odnosno prema formulama:

$$R^2 = (R - h_{\max})^2 + \left(\frac{L}{2}\right)^2$$

$$R = \frac{h_{\max}^2 + (L^2/4)}{2h_{\max}}$$

Stupanj savitljivosti ( $\varepsilon$ ) kristala izračuna se Euler-Bernoullijevom jednačbom tako da se u obzir uzme samo komponenta čistog savijanja, odnosno zanemari se smicanje susjednih domena u kristalu:

$$\varepsilon (\%) = \frac{t}{2R} \cdot 100\%$$

## 1.4. REZULTATI I RASPRAVA

### 1.4.1. Priprava koordinacijskih polimera kadmijeva(II) halogenida

U svrhu ispitivanja mehaničke fleksibilnosti kristala pripremljeni su koordinacijski polimeri kadmijevih(II) halogenida,  $CdX_2$  ( $X=Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ), s ligandima 2(*1H*)-pirazinom (2-pyz) i 4(*3H*)-pirimidinom (4-pym). Sintetizirano je 6 koordinacijskih polimera kadmija(II).

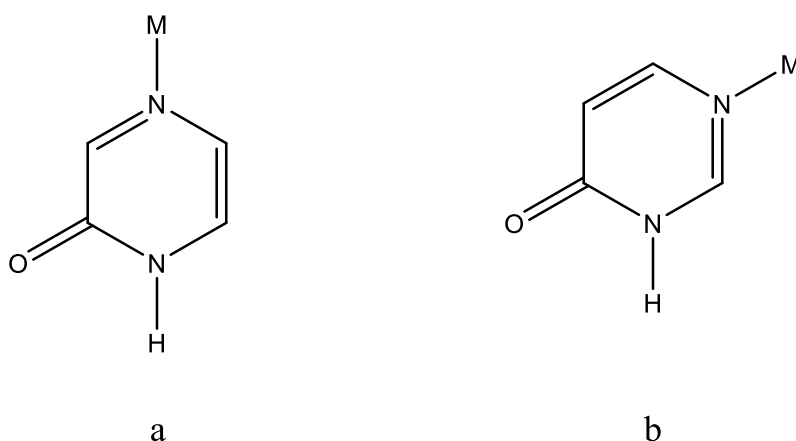
- $[CdCl_2(2-pyz)_2]_n$  (**1**)
- $[CdBr_2(2-pyz)_2]_n$  (**2**)
- $[CdI_2(2-pyz)_2]_n$  (**3**)
- $[CdCl_2(4-pym)_2]_n$  (**4**)
- $[CdBr_2(4-pym)_2]_n$  (**5**)
- $[CdI_2(4-pym)_2]_n$  (**6**)

Sinteza svih spojeva provedena je pri sobnoj temperaturi. Množinski omjer halogenidne soli kadmija(II) i odgovarajućeg liganda bio je u svim sintezama 1:2. Otopinskom sintezom dobiveni su sitnokristalni uzorci svih spojeva u količinama dovoljnim za njihovu karakterizaciju. Metodom difuzijske sinteze priređeni su jedinični kristali spojeva pogodni za ispitivanje mehaničke savitljivosti kristala. Kadmijev(II) halogenid je u postupku pripreme spojeva otopljen u deioniziranoj vodi, dok je kao otapalo za ligand korišten apsolutni etanol. Svi sintetizirani koordinacijski spojevi identificirani su infracrvenom spektroskopijom, simultanom TGA/DSC analizom te difrakcijom rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku. Spojevi **1–3**, **5** i **6** su u okviru ranijih istraživanja strukturno okarakterizirani difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu.<sup>3</sup> Za spoj **4** su u okviru ovog diplomskog rada pripremljeni jedinični kristali dovoljne kvalitete te je spoju određena kristalna i molekulska struktura. Ispitana je mehanička savitljivost jediničnih kristala svih priređenih koordinacijskih spojeva (**1**, **2**, **4** i **5**) pri čemu je istražena priroda (plastična, elastična savitljivost ili krtost) i stupanj njihovog odziva uslijed primjene mehaničke sile. Pritom se posebna pažnja obratila na smjer primjene mehaničke sile, odnosno na ovisnost mehaničkog odziva u odnosu kristalne plohe na koje se podražaj primjenjuje. Za kristale za koje se pokazalo da je priroda njihovog odgovora elastična, stupanj fleksibilnog odziva je kvantificiran izračunom stupnja savitljivosti ( $\epsilon$ ) te je uspoređen sa stupnjem savitljivosti kristala sličnih spojeva, a čije vrijednosti su dostupne iz literature. Opažena priroda i stupanj mehaničkog odziva korelirani su s kristalnim pakiranjem, poglavito s jakošću i usmjerenjem međumolekulskih interakcija.

#### 1.4.2. Infracrvena spektroskopija

Infracrvenom spektroskopijom okarakterizirani su svi pripremljeni spojevi **1–6** (tablica 4., IR spektri u dodatku, slike D7–D12). IR spektri spojeva uspoređeni su s IR spektrima slobodnih liganada 2-pyz i 4-pym (slike D13, D14).

Na slici 20. prikazan je način koordiniranja 2-pyz i 4-pym liganada koji je za koordinacijske polimere kadmijevih(II) halogenida ustanovljen određivanjem njihove kristalne i molekulske strukture. Potvrdu ovakvog načina koordiniranja liganada nalazimo i u IR spektrima (tablica 4). Vrpce istezanja veze C=O su u IR spektrima kadmijevih(II) spojeva pomaknute prema većim valnim brojevima dok su vrpce istezanja veze C=N pomaknute prema manjim valnim brojevima u odnosu na vrpce u IR spektrima nekoordiniranih 2-pyz i 4-pym. Ovakvi pomaci opaženi u IR spektrima ukazuju na koordiniranje liganada preko dušikovog atoma.



Slika 20. Način koordiniranja 2-pyz (a) i 4-pym (b) liganada u kristalnim strukturama pripremljenih kadmijevih(II) koordinacijskih polimera

IR spektri su snimljeni tehnikom prigušene totalne refleksije (ATR) što je uzrok smanjenog intenziteta vrpce pri višim valnim brojevima. Upravo iz navedenog razloga intenziteti vrpce istezanja veze N–H su u prikazanim IR spektrima vrlo slabog intenziteta. Zbog utjecaja vodikovih veza u kristalnim strukturama spojeva ove su vrpce jako proširene te su opažene u području od 3289 do 3239  $\text{cm}^{-1}$ .

Tablica 4. Najvažnije vrpce u IR spektrima liganada 2-pyz i 4-pym te sintetiziranih spojeva **1–6** ( $\text{u cm}^{-1}$ ).

Spoj	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{CN})$
<b>2-pyz</b>	3264(br)	1699,1644	1605
<b>[CdCl<sub>2</sub>(2-pyz)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (1)</b>	3239 (br)	1689, 1648	1607
<b>[CdBr<sub>2</sub>(2-pyz)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (2)</b>	3264 (br)	1721,1677	1601
<b>[CdI<sub>2</sub>(2-pyz)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (3)</b>	3285 (br)	1717, 1673	1596
<b>4-pym</b>	3264 (br)	1719, 1677	1603
<b>[CdCl<sub>2</sub>(4-pym)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (4)</b>	3256 (br)	1734, 1703, 1668	1601
<b>[CdBr<sub>2</sub>(4-pym)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (5)</b>	3297 (br)	1726, 1699, 1664	1597
<b>[CdI<sub>2</sub>(4-pym)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (6)</b>	3289 (br)	1723, 1695, 1658	1598

br -proširena vrpca

#### 1.4.3. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku

Metoda difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (prahu) korištena je za utvrđivanje kemijske čistoće i određivanje fazne čistoće ispitivanih uzoraka koji su pripremljeni klasičnom sintezom u otopini. Kako bi se dokazao nastanak ciljanih produkata, načinjena je usporedba snimljenih difraktograma polikristalnih uzoraka i računatih difraktograma sitnozrnatog uzorka svih koordinacijskih spojeva **1–6**. Iz dobivenih podataka za sve pripravljene koordinacijske spojeve **1–6** može se uočiti potpuno poklapanje eksperimentalnih difraktograma sitnozrnatih uzoraka s difraktogramima koji su računati iz podataka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu, SCXRD, što potvrđuje zadovoljavajuću čistoću i sastav svih pripremljenih spojeva. Uz navedeno, vidljivo je da su kristalne strukture pripremljenih spojeva veoma slične (slika D1–slika D6).

#### 1.4.4. Difrakcija rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu

Difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu određena je molekulska i kristalna struktura koordinacijskog spoja  $[\text{CdCl}_2(4\text{-pym})_2]_n$  (**4**), koja do sada nije bila poznata.

Spoj **4** kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu u prostornoj grupi  $P2_1/n$  s osnovnim kristalografskim podacima prikazanim u tablici 5. Strukturu spoja **4** karakterizira jednodimenzijski polimerni lanac, izgrađen od kadmijevih(II) centara premoštenih kloridnim ionima, koji se prostire u smjeru „kratke“ kristalografske osi  $a$  (slika 21a). Na svaki kadmijev ion vezane su dvije molekule liganda, 4(3*H*)-pirimidinona, pri čemu se ostvaruje oktaedarska koordinacija oko metalnog centra.

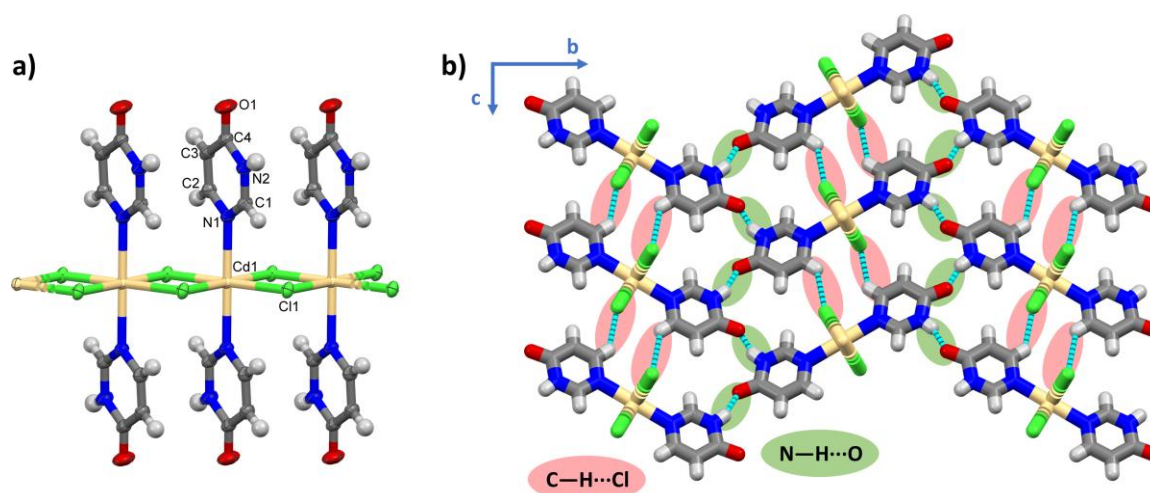
Tablica 5. Osnovni kristalografski podaci za spoj **4**.

Spoj	<b>4</b>
Formula	$\text{C}_8\text{H}_8\text{CdCl}_2\text{N}_4\text{O}_2$
$M_r$	375,48
Boja i morfologija	bezbojan, igličast
Kristalni sustav	monoklinski
Prostorna grupa	$P2_1/n$
$a$ (Å)	3,76480(10)
$b$ (Å)	23,0865(6)
$c$ (Å)	6,8917(2)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	93,594(2)
$\gamma$ (°)	90
$V$ (Å <sup>3</sup> )	597,82(3)
$Z$	2

U kristalnoj strukturi spoja **4** građevne polimerne jedinice poslagane su paralelno u smjeru kristalografske osi  $c$  te antiparalelno u smjeru kristalografske osi  $b$ . Susjedni polimerni lanci u kristalnom pakiranju povezuju se jakim N—H $\cdots$ O interakcijama i slabijim C—H $\cdots$ Cl(Cd) interakcijama koje se protežu u smjeru kristalografske osi  $c$  (slika 21b).

Za spojeve **1**, **2**, **3**, **5** i **6** je kristalna i molekulska struktura poznata iz literature<sup>3</sup>, te su navedeni spojevi također koordinacijski polimeri.





Slika 21. a) Prikaz strukture spoja **4** s numeriranom asimetričnom jedinkom (elipsoidi su postavljeni na 50 % vjerojatnosti). b) Kristalno pakiranje spoja **4** prikazano okomito na ravninu *bc*, svjetlo plavim isprekidanim linijama prikazane su ostvarene međumolekulske interakcije.

#### 1.4.5. Termička analiza

Simultanom TGA/DSC analizom ispitana su termička svojstva priređenih spojeva **1–6** (TGA, DSC i DTGA krivulje u dodatku, slike D15–D20) te je pretpostavljen mehanizam njihovog termičkog raspada. Uzorci priređenih koordinacijskih spojeva zagrijavani su u dinamičnoj atmosferi kisika u temperaturnom intervalu od 25° do 600°. U tablici 6. prikazani su koraci termičkog raspada te temperature maksimuma signala ( $T_p$ ) na DSC krivuljama.

Tablica 6. Rezultati TGA/DSC analize za priređene koordinacijske polimere kadmija(II) **1–6**.

Spoj	Temperaturni interval koraka / °C	$T_p$ / °C	Gubitak mase / %	$w_{\text{rač}}(\text{L})$ / %
[CdCl <sub>2</sub> (2-pyz) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> ( <b>1</b> )	196-313	286 egzo	34,7	25,59/51,18
	314-511	413 endo	17,7	
	512-600	-	15,7	
[CdBr <sub>2</sub> (2-pyz) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> ( <b>2</b> )	226-277	272 egzo	20,5	20,69/41,38
	278-311	305 egzo	19,9	

	483-600	574 egzo	54,3	
$[\text{CdI}_2(2\text{-pyz})_2]_n$ (3)	173-600	201 egzo, 523 endo	82,0	17,21/34,42
$[\text{CdCl}_2(4\text{-pym})_2]_n$ (4)	200-337	295 egzo	41,5	25,59/51,18
	356-487	442 endo	7,6	
	488-600	-	25,3	
$[\text{CdBr}_2(4\text{-pym})_2]_n$ (5)	231-295	289 egzo	20,1	20,69/41,38
	296-359	321 egzo	18,6	
	456-600	562 egzo	54,7	
$[\text{CdI}_2(4\text{-pym})_2]_n$ (6)	174-368	186 egzo	33,0	17,21/34,42
	369-600	488 endo	46,8	

$T_p$  – temperatura maksimuma signala na DSC krivulji

$w_{\text{rac}}$  – maseni udio jedne/dvije molekule liganda L (L=2-pyz ili 4-pym) u spoju

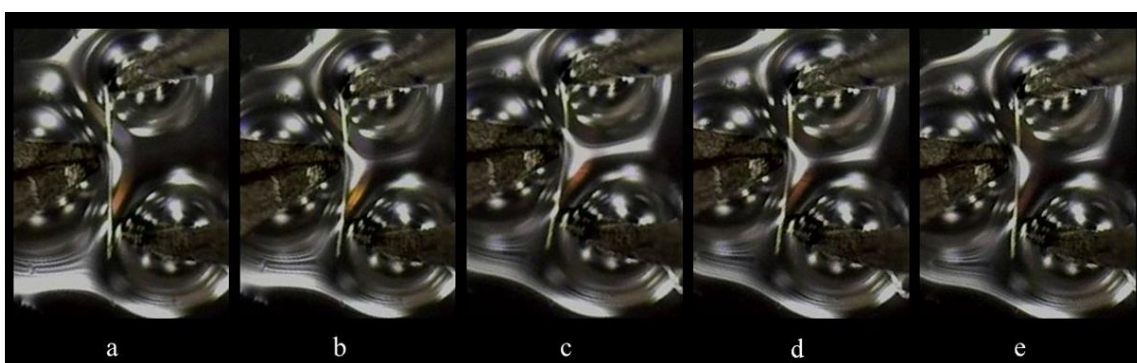
Kao pomoć kod određivanje broja koraka termičkog raspada korištene su DTGA krivulje. Termički raspad spojeva **1**, **2**, **4** i **5** odvija kroz 3 koraka, od kojih u prva dva dolazi do eliminacije 2-pyz ili 4-pym liganada, dok se u trećem eliminiraju halogenidni ioni. Eksperimentalno određeni maseni udjeli liganada dobro odgovaraju računatim vrijednostima. Eliminacija liganada iz kristalne strukture koordinacijskih spojeva kadmijeva(II) klorida s 2-pyz i 4-pym (**1** i **4**) popraćena je jednim egzotermnim i jednim endotermnim signalom na DSC krivulji (tablica 5). Na DSC krivuljama koordinacijskih spojeva kadmijeva(II) bromida s 2-pyz i 4-pym (**2** i **5**) mogu se uočiti 2 egzotermna signala koja odgovaraju procesu eliminacije liganada. Kontinuirani termički raspad spoja **3** započinje pri 173 °C i na temperaturi završetka eksperimenta (600 °C) zaostaje 17,5 % početne mase spoja. Na DSC krivulji spoja se mogu uočiti jedan egzotermni (201 °C) i jedan endotermni (523 °C) signal. Spoj **6** se termički degradira u dva koraka. U prvom koraku dolazi do eliminacije dvije molekule 4-pym liganada. Na DSC krivulji ovaj proces karakterizira jedan egzotermni signal (186 °C). Analizom TGA/DSC/DTGA krivulja pripremljenih spojeva može se uočiti da na mehanizam termičkog raspada više ovisi o prisutnom kadmijevom(II) halogenidu, a manje o vrsti koordiniranog liganada.

#### 1.4.6. Mehanička savitljivost kristala

Otopinskom sintezom uz tehniku nadslojavanja, priređeni su igličasti kristali četiri od šest proučavanih koordinacijskih polimera, odnosno kristali kadmijevog korida i kadmijevog bromida s odgovarajućim ligandima (**1**, **2**, **4** i **5**) zadovoljavajuće kvalitete za provođenje mehaničkih ispitivanja. Uz sve uložene napore u kristalizaciju jodidnih analoga (**3** i **6**) nije bilo moguće prirediti kristale tih spojeva koji bi bili zadovoljavajuće kvalitete i morfologije za ispitivanje mehaničkih svojstava. Za kristale svakog od priređenih spojeva je detaljnijim promatranjem morfologije, utvrđeno da postoji razlika u dimenzijama dominantnih kristalnih ploha, koje se prostiru paralelno sa smjerom pružanja kristala. Stoga se morfologija kristala može opisati kao vrlo izdužene pločice (slike D21, D24, D26, D29 u dodatku). Odgovor kristala na primjenu mehaničkog podražaja ispitan je prilagođenim eksperimentom savijanja u tri točke, vodeći pritom računa o tome na koju kristalnu plohu se mehanička sila primjenjuje (plohu veće ili plohu manje dimenzije). Eksperimentom je istražena priroda fleksibilnog odziva (elastičan/plastičan odziv ili krtost) te je za kristale, za koje je opažen elastičan odziv, kvantificiran stupanj elastičnog odziva izračunom stupnja savitljivosti ( $\varepsilon$ ).

##### 1.4.6.1. Ispitivanje prirode mehaničkog odziva kristala koordinacijskih spojeva **1**, **2**, **4**, **5**

Provođenjem eksperimenata savijanja u tri točke opaženo je da igličasti kristali koordinacijskih spojeva **1**, **2**, **4** i **5** daju elastičan odziv (slika 22.); primjenom mehaničke sile se savijaju, dok se prestankom primjene mehaničke sile vraćaju u izvorni, nedeformirani oblik.



Slika 22. Elastičan odziv kristala spoja **2** (savijanje a–c, relaksacija d–e)

Uočeno je da se kristali priređenih koordinacijskih polimera **1**, **2**, **4** i **5** mogu reverzibilno saviti više puta, sve do trenutka neposredno prije pucanja kristala, kada se postigne takozvani *kritični radijus*, odnosno stupanj maksimalne savijenosti kristala. Ukoliko se kristal savije preko

kritičnog radijusa, dolazi do njegovog pucanja. Uočeno je da je stupanj maksimalne savijenosti kristala karakterističan za svaki od proučavanih spojeva, zato jer ih je moguće saviti do različitih stupnjeva prije nego što dođe do njihova pucanja. Također, za kristale spojeva **1**, **4** i **5** utvrđeno je da daju elastičan odziv neovisno o kristalnoj plohi (plohi veće ili manje dimenzije) na koju se mehanički podražaj primjenjuje. S obzirom da kristali daju elastičan odgovor bez obzira na smjer primjene mehaničkog podražaja (okomito na plohu veće dimenzije ili okomito na plohu manje dimenzije) mogu se svrstati u skupinu dvosmjerno elastično savitljivih kristala. S druge strane, kristali spoja **2** daju elastičan odziv samo ukoliko se mehanička sila primjenjuje na plohu veće dimenzije. Ukoliko se mehanički podražaj primjenjuje na plohu manje dimenzije dolazi do loma kristala. Stoga se kristali spoja **2** mogu svrstati u skupinu jednosmjerno elastično savitljivih kristala.

#### *1.4.6.2. Kvantifikacija stupnja elastičnog odziva kristala koordinacijskih polimera 1, 2, 4, 5*

Tijekom provedbe eksperimenata savijanja kristala priređenih koordinacijskih polimera **1**, **2**, **4** i **5**, koji pokazuju elastičan odziv, uočeno je da postoji razlika u stupnju savitljivosti među spojevima, odnosno da stupanj do kojeg je maksimalno moguće saviti kristal ovisi o kemijskom sastavu kristala. Nadalje, s obzirom na morfologiju kristala svakog pojedinog spoja, koja se može opisati kao jako izdužene pločice, opaženo je da postoji razlika u stupnju savitljivosti kristala ovisno o tome u kojem smjeru, odnosno na koji par kristalnih ploha (veće ili manje dimenzije) se mehanička sila primjenjuje. Preciznije, kristale svakog pojedinog spoja moguće je saviti tako da se mehanička sila primjenjuje na par kristalnih ploha veće dimenzije (kristal „leži“ na plohi manje dimenzije) ili obrnuto (mehanička sila primjenjuje se na par kristalnih ploha manje dimenzije, dok kristal „leži“ na plohi veće dimenzije). Za sve elastično savitljive spojeve (**1**, **2**, **4** i **5**) uočeno je da se kristali mogu jače saviti (može se postići veći maksimalni stupanj savijenosti kristala prije pucanja) ukoliko se mehanička sila primjenjuje na par ploha veće dimenzije, nego kad se mehanička sila primjenjuje na plohe manje dimenzije.

Dakle, kritični radijus, odnosno stupanj do kojeg je kristal moguće maksimalno saviti, ovisi o kemijskom sastavu kristala koordinacijskog polimera, paru kristalnih ploha na koje se mehanička sila primjenjuje, ali isto tako ovisi i o debljini te duljini kristala (kristale istog spoja, ali različitih dimenzija, debljine i duljine, nije moguće saviti do jednakog stupnja jer je uočeno da je moguće jače saviti dulje i tanje, nego kraće i deblje kristale).

Kako bi se uklonili utjecaji dimenzija kristala na njegovu savitljivost, te kako bi se mogli usporediti odzivi kristala među priređenim spojevima, provedena je kvantifikacija elastičnih odziva kristala izračunom stupnja savitljivosti,  $\varepsilon$ , pomoću Euler-Bernoullijeve jednadžbe (opisano u poglavlju 1.3.5). Za svaki od priređenih koordinacijskih polimera za koje je pokazano da daju elastični odziv (**1**, **2**, **4** i **5**), provedeno je mnoštvo eksperimenata savijanja u tri točke. Pritom je posebna pažnja obraćena na par kristalnih ploha na koje se mehanička sila primjenjuje. Kristali su savijani do točke pucanja, te su u trenutku maksimalne savijenosti kristala (u trenutku prije pucanja kristala) izmjereni geometrijski parametri, debljina kristala ( $t$ ), udaljenost između vrhova pincete kojima se pridržava kristal ( $L$ ) i maksimalni odmak kristala od linije  $L$  ( $h_{max}$ ), i izračunati stupnjevi savitljivosti kristala u slučaju kad se mehanička sila primjenjuje na plohu manje dimenzije ( $\varepsilon_1$ ), odnosno na plohu veće dimenzije ( $\varepsilon_2$ ). Za svaki od proučavanih spojeva odabrano je nekoliko reprezentativnih eksperimenata savijanja u tri točke za izračun stupnjeva savitljivosti (tablica 7., tablica D3–tablica D5 u dodatku) te su izračunate srednje vrijednosti mjerenja.

Tablica 7. Geometrijski parametri korišteni za računanje stupnja savitljivosti ( $\varepsilon$ ). Srednje vrijednosti stupnja savitljivosti (prikazane plavom bojom) određene su na temelju provođenja eksperimenta savijanja u tri točke na deset različitih uzoraka kristala spoja (**4**)  $[\text{CdCl}_2(4\text{-pym})_2]_n$ , pet uzoraka gdje se mehanička sila primjenjivala na plohe manje dimenzije (010/0 $\bar{1}$ 0) (**4-01** – **4-05**) i pet uzoraka gdje se mehanička sila primjenjivala na plohe veće dimenzije (011/0 $\bar{1}\bar{1}$ ) (**4-06** – **4-10**).

( <b>4</b> ) $[\text{CdCl}_2(4\text{-pym})_2]_n$	$\bar{t}$ / mm	$L$ / mm	$h_{max}$ / mm	$R$ / mm	$\varepsilon$ / %
<b>4-01</b>	0,008	0,657	0,081	0,707	0,590
<b>4-02</b>	0,019	0,625	0,028	1,758	0,531
<b>4-03</b>	0,013	0,653	0,049	1,112	0,584
<b>4-04</b>	0,010	0,431	0,022	1,066	0,484
<b>4-05</b>	0,006	0,370	0,030	0,585	0,541
					<b>0,546</b>
<b>4-06</b>	0,015	0,465	0,041	0,680	1,079
<b>4-07</b>	0,011	0,628	0,092	0,582	0,945
<b>4-08</b>	0,008	0,325	0,044	0,322	1,190
<b>4-09</b>	0,011	0,323	0,038	0,362	1,519
<b>4-10</b>	0,011	0,388	0,057	0,359	1,487
					<b>1,244</b>

Dobiveni rezultati pokazuju da je veći stupanj savitljivosti kristala svih proučavanih koordinacijskih polimera ako se primjenjuje mehanička sila na plohu veće dimenzije nego kad se mehanička sila primjenjuje na plohu manje dimenzije ( $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$ ), odnosno, kristale svih spojeva moguće je saviti do većeg stupnja ukoliko se mehanička sila primjenjuje na plohu veće dimenzije (tablica 8; slike D22, D23, D25, D27, D28, D30, D31 u dodatku).

Također, na temelju rezultata (tablica 7. i 8., tablica D3–D5 u dodatku) uočeno je da postoji razlika u stupnju elastičnog odziva u seriji koordinacijskih polimera s istim ligandom. Stupanj mehaničke savitljivosti između polimera razlikuje se ovisno o halogenidnim ionima koji sudjeluju u premoštenju metalnog središta ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ). Kristali bromidnih koordinacijskih polimera s 2-pyz i 4-pym (**2** i **5**) pokazali su se elastičnijima (ukoliko se promatra slučaj kada se mehanička sila primjenjuje na plohe veće dimenzije,  $\varepsilon_2$ ) od kristala odgovarajućih kloridnih spojeva (**1**, **4**).

Također, s obzirom na dobivene rezultate, vidljivo je da stupanj mehaničkog odziva ovisi i o korištenom ligandu. Kristali koordinacijskih polimera (kloridi i bromidi) s ligandom 4(3H)-pirimidinom (**4** i **5**) elastičniji su od kristala analognih spojeva s ligandom 2(1H)-pirazinom (**1** i **2**).

Tablica 8. Stupnjevi savitljivosti ( $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ) kristala koordinacijskih polimera **1**, **2**, **4**, **5**.

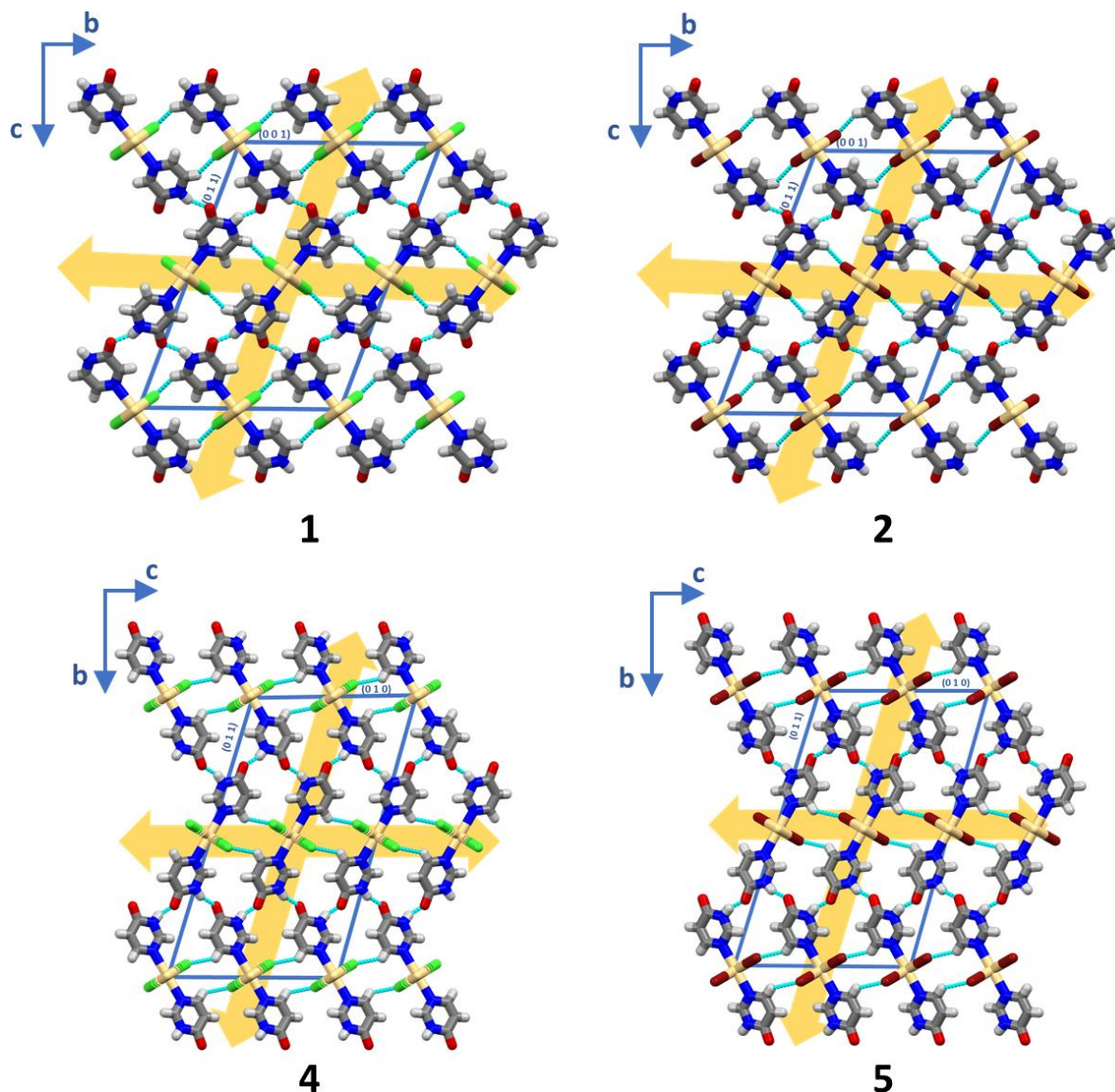
Ligand Sol	2(1H)-pirazinon	4(3H)-pirimidinon
<b>CdCl<sub>2</sub></b>	<i>2D elastičan</i> $\varepsilon_1 \approx 0,44 \%$ $\varepsilon_2 \approx 1,01 \%$	<i>2D elastičan</i> $\varepsilon_1 \approx 0,55 \%$ $\varepsilon_2 \approx 1,24 \%$
<b>CdBr<sub>2</sub></b>	<i>1D elastičan</i> $\varepsilon_1 \approx 0 \%$ $\varepsilon_2 \approx 1,20 \%$	<i>2D elastičan</i> $\varepsilon_1 \approx 0,64 \%$ $\varepsilon_2 \approx 1,45 \%$

$\varepsilon_1$  – stupanj savitljivosti kristala određen kada se mehanička sila primjenjuje na plohu manje dimenzije

$\varepsilon_2$  – stupanj savitljivosti kristala određen kada se mehanička sila primjenjuje na plohu veće dimenzije

*1.4.6.3. Povezanost strukture i elastičnih svojstava priređenih polimera 1, 2, 4, 5*

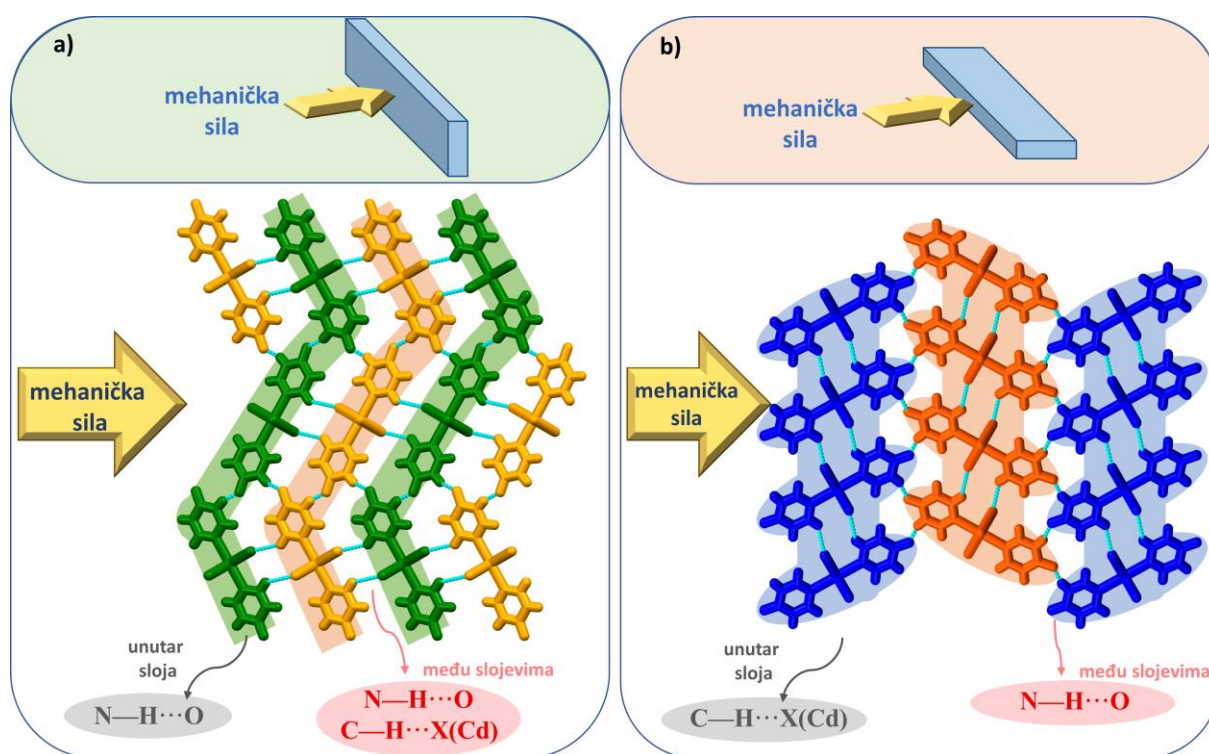
Kako bi se objasnili opaženi mehanički odzivi kristala promotreno je kristalno pakiranje priređenih koordinacijskih polimera koji su dali mehanički odziv na primjenu vanjske mehaničke sile (1, 2, 4, 5).



Slika 23. Kristalna pakiranja koordinacijskih polimera **1**, **2**, **4** i **5** prikazana okomito na kristalografsku ravninu *bc*. Polimerni lanci prostiru se okomito na ravninu papira.

Međumolekulske interakcije, ostvarene u kristalnim pakiranjima spojeva, prikazane su svjetlo-plavim crtkanim linijama. Plavim linijama prikazane su dominantne kristalne plohe, a žutim strelicama mogući smjerovi primjene mehaničke sile.

Slaganje polimernih lanaca u kristalnom pakiranju sva četiri spoja čiji kristali daju elastičan odgovor uslijed primjene mehaničkog podražaja (**1**, **2**, **4** i **5**), vrlo je slično (slika 23). Neovisno o korištenom organskom ligandu (2-pyz ili 4-pym) i premošćujućem halogenidnom ionu ( $X = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ), jednodimenzijски polimerni lanci na identičan se način slažu u kristalnom pakiranju te su među njima ostvareni jednaki tipovi međumolekulskih interakcija. Polimerne jedinice međusobno su povezane jakim  $\text{N—H}\cdots\text{O}$ , te nešto slabijim  $\text{C—H}\cdots\text{X}(\text{Cd})$  vodikovim vezama (slika 23).



Slika 24. Prikaz mogućeg načina savijanja kristala primjenom mehaničke sile na plohu veće dimenzije (a, gore) ili na plohu manje dimenzije (b, gore) te kristalnog pakiranja, odnosno dvodimenzijских molekulskih slojeva paralelnih sa plohom veće (a, dolje) i manje (b, dolje) dimenzije.

Uočena različita sposobnost savijanja kristala ovisno o kristalnoj plohi na koju se mehanička sila primjenjuje (jače savijanje kristala kad se mehanička sila primjenjuje na plohu veće dimenzije nego kad se primjenjuje na plohu manje dimenzije) vrlo je vjerojatno posljedica razlike u kristalnom pakiranju po plohama kristala. Paralelno s plohom veće dimenzije prostiru se dvodimenzijски (2D) molekulske slojevi sačinjeni od polimernih lanaca međusobno



povezanih N—H···O interakcijama (dvodimenzijски slojevi pokazani su na slici 24a, dolje; kao zeleno obojane molekule sa svjetlo-zelenom podlogom, te narančasto obojane molekule sa svjetlo-narančastom podlogom). Takvi 2D slojevi međusobno su (zeleno-narančasti) u kristalnom pakiranju povezani N—H···O te C—H···X(Cd) interakcijama. Polimerni lanci unutar sloja orijentirani su na način da tvore *zig-zag* uzorak, čime se postiže značajno ispreplitanje strukturnih značajki, odnosno zaključavanje među slojevima. Ovakav raspored međumolekulskih interakcija, poglavito dominantnih N—H···O ostvarenih unutar i između slojeva, najvjerojatnije omogućuje kristalu da podnese napetost nastalu primjenom mehaničke sile uz izraženiju elastičnu deformaciju, bez nanošenja ikakve vidljive štete na kristal.

S druge strane, paralelno s plohom manje dimenzije također se prostiru dvodimenzijски slojevi (Slika 24b dolje, dvodimenzijски slojevi prikazani su kao plavo, odnosno narančasto obojane molekule sa svjetlo-narančastom podlogom), no u ovom slučaju polimerne jedinice unutar sloja orijentirane su u istom smjeru i međusobno su povezane relativno slabijim C—H···X(Cd) interakcijama. Molekule u susjednom dvodimenzijском sloju pružaju se antiparalelno. Susjedne molekulske slojeve (plavo-narančasto) povezuju jake N—H···O interakcije, a može se opaziti i ispreplitanje strukturnih značajki, odnosno zaključavanje među slojevima. Postojanje samo slabijih interakcija unutar sloja, koje najvjerojatnije ne mogu podnijeti veliku količinu napetosti uslijed primjene mehaničkog podražaja, dovodi do manje sposobnosti savijanja kristala prije pucanja ukoliko se mehanička sila primjeni na plohu manje dimenzije.

Mehaničkim podražajem potaknuta elastična savitljivost kristala spojeva **1**, **2**, **4** i **5** najvjerojatnije je omogućena kombinacijom opaženih strukturnih značajki, zaključavanjem molekulskih slojeva te ostvarenim C—H···X i N—H···O vodikovim vezama unutar i između slojeva. Sinergijski utjecaj svih navedenih strukturnih faktora omogućuje akumulaciju napetosti uzrokovane primjenom mehaničke sile u kristalu, uz izraženiju elastičnu deformaciju, bez nanošenja ikakve vidljive štete na kristal.

Ukoliko se promotre međumolekulske interakcije ostvarene u kristalnim pakiranjima priređenih spojeva, mogu se uočiti fine razlike u jakosti ostvarenih vodikovih veza koje se reflektiraju u sposobnosti prilagodbe kristala na primjenu mehaničkog podražaja, odnosno u različitim stupnjevima savitljivosti kristala. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da su bromidni koordinacijski spojevi s oba liganda (**2** i **5**) savitljiviji u odnosu na odgovarajuće kloridne koordinacijske spojeve (**1** i **4**). Također, ukoliko se uspoređi savitljivost kloridnih i bromidnih

koordinacijskih polimera s 2-pyz (**1** i **2**), u odnosu na kloridne i bromidne koordinacijske polimere s 4-pym (**4** i **5**), može se uočiti da su savitljiviji spojevi s 4-pym (**4** i **5**). Uočeno je da je savitljivost kristala priređenih spojeva direktno povezana s jakosti međumolekulskih interakcija. Ukoliko su međumolekulske interakcije u kristalnom pakiranju promatranog spoja jače, kristal je moguće saviti manje. Stoga je za naslutiti da povećanjem jakosti međumolekulskih interakcija dolazi do povećanja rigidnosti cijele strukture što je najvjerojatnije razlog i manje prilagodljivosti kristala na primjenu vanjskog mehaničkog podražaja.

## 1.5. ZAKLJUČAK

- U okviru ovog diplomskog rada pripremljeni su i okarakterizirani koordinacijski polimeri kadmijevih(II) halogenida s ligandima 2(*IH*)-pirazinom (2-pyz) i 4(3*H*)-pirimidinomom (4-pym).
- Uspješno je priređeno sljedećih šest koordinacijskih polimera kadmija(II):  $[\text{CdCl}_2(2\text{-pyz})_2]_n$  (**1**),  $[\text{CdBr}_2(2\text{-pyz})_2]_n$  (**2**),  $[\text{CdI}_2(2\text{-pyz})_2]_n$  (**3**),  $[\text{CdCl}_2(4\text{-pym})_2]_n$  (**4**),  $[\text{CdBr}_2(4\text{-pym})_2]_n$  (**5**),  $[\text{CdI}_2(4\text{-pym})_2]_n$  (**6**).
- Priprava ciljanih produkata provedena je dvjema metodama: klasičnom sintezom u otopini kojom su dobiveni sitnokristalni produkti svih spojeva pogodni za karakterizaciju i metodom difuzije reaktanata u tekućoj fazi (metodom nadslojavanja uz međusloj etanola) kojom su priređeni jedinični igličasti kristali spojeva **1**, **2**, **4** i **5** pogodni za ispitivanje njihova mehaničkog odziva.
- Svi spojevi okarakterizirani su infracrvenom spektroskopijom (ATR tehnika), difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku i metodama termičke analize (TGA/DSC).
- Usporedbom IR spektara pripremljenih spojeva s IR spektrima liganada 2-pyz i 4-pym, je na temelju opaženih pomaka vrpce potvrđeno koordiniranje liganada preko dušikovog atoma.
- Analizom difraktograma praškastih uzoraka uočena je zadovoljavajuća kemijska i fazna čistoća te sastav svih pripremljenih spojeva.
- Spoju  $[\text{CdCl}_2(4\text{-pym})_2]_n$  (**4**) određena je kristalna i molekulska struktura difrakcijom rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu (SCXRD), dok je za spojeve **1–3**, **5** i **6** već iz ranijih istraživanja bila poznata kristalna i molekulska struktura. Spoj **4** je kao i svi ostali spojevi koordinacijski polimer u kojemu je svaki kadmijev(II) ion oktaedarski koordiniran s dvije molekule liganada 4(3*H*)-pirimidinona. 1D polimerni lanci spoja **4** međusobno se povezuju međumolekulskim interakcijama, primarno jakim vodikovim vezama, u 3D kristalnu strukturu.
- Termičkom analizom utvrđeno je da vrsta prisutnog kadmijevog(II) halogenida znatno više utječe na mehanizam termičkog raspada pripremljenih spojeva nego vrsta koordiniranog liganada. Tako su termički najstabilniji spojevi **2** i **5** (spojevi

kadmijeva(II) bromida s 2-pyz i 4-pym), dok su najnestabilniji spojevi **3** i **6** (spojevi kadmijeva(II) jodida s 2-pyz i 4-pym).

- Priređeni su jedinični kristali zadovoljavajuće kvalitete za ispitivanje mehaničkog odziva kadmijevog korida i kadmijevog bromida s odgovarajućim ligandima (**1**, **2**, **4** i **5**). Morfologija ovih kristala je igličasta (dodatno se može opisati kao vrlo izdužene pločice) i utvrđeno je da postoji razlika u dimenzijama dominantnih kristalnih ploha, koje se prostiru paralelno sa smjerom pružanja kristala.
- Priređeni kristali jodidnih analoga (**3** i **6**) nisu bili zadovoljavajuće kvalitete i morfologije za ispitivanje mehaničkog odziva.
- Ispitan je mehanički odziv kristala koordinacijskih polimera **1**, **2**, **4** i **5** na primjenu vanjskog mehaničkog podražaja prilagođenim eksperimentom savijanja u tri točke pri čemu je istražena priroda fleksibilnog odziva (elastičan/plastičan odziv ili krtost).
- Kristali koordinacijskih polimera **1**, **2**, **4** i **5** pokazali su *elastičan odziv* jer se savijaju primjenom mehaničke sile, a prestankom primjene mehaničke sile se vraćaju u svoj izvorni oblik. Savijanjem kristala preko tzv. *kritičnog radijusa*, koji je karakterističan za svaki od proučavanih spojeva, dolazi do njihova pucanja. Za kristale ovih koordinacijskih polimera elastičan odziv kvantificiran je izračunom stupnja savitljivosti ( $\varepsilon$ ) pomoću Euler-Bernoullijeve jednadžbe.
- Kvantifikacijom je ustanovljeno i potvrđeno da postoji razlika u stupnju savitljivosti priređenih koordinacijskih polimera ovisno o halogenidnim ionima koji premošćuju metalno središte ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ), korištenom organskom ligandu (**2-pyz**, **4-pym**), ali i o tome na koji par kristalnih ploha (veće ili manje dimenzije) se primjenjuje mehanička sila.
- Utvrđeno je da se kristali spojeva jače savijaju kad se mehanička sila primjenjuje na par ploha veće dimenzije, nego kad se mehanička sila primjenjuje na plohe manje dimenzije. Ovakav različiti mehanički odgovor ovisno o kristalnoj plohi na koju se mehanička sila primjenjuje vrlo vjerojatno je posljedica razlike u kristalnom pakiranju po plohama kristala. Za kristale svih spojeva ustanovljeno je da su unutar i između dvodimenzijskih slojeva, paralelnih s plohom veće dimenzije, ostvarene jake međumolekulske interakcije (prvenstveno vodikove veze) uz opaženo ispreplitanje strukturnih značajki, odnosno zaključavanje među slojevima. Ovakav raspored međumolekulskih interakcija u kristalnom pakiranju dozvoljava izraženiju elastičnu deformaciju kristala, odnosno kristal podnosi veliku količinu napetosti nastalu

primjenom mehaničke sile na plohu veće dimenzije, bez nanošenja vidljive štete. Nasuprot tome, unutar dvodimenzijskih slojeva, paralelnih s plohom manje dimenzije, prisutne su samo slabe međumolekulske interakcije zbog kojih kristal vrlo vjerojatno ne podnosi veliku količinu napetosti te se kristal posljedično manje savija primjenom mehaničke sile na plohu manje dimenzije.

- Koordinacijski spojevi kadmijevih(II) bromida (**2** i **5**) pokazali su se elastičniji od kloridnih analoga (**1**, **4**) s oba korištena liganda, što se može objasniti s jakosti međumolekulskih interakcija, odnosno vodikovih veza. U slučaju kloridnih analoga vodikove veze su jače (i kraće), pa je kristal moguće manje saviti, nego u slučaju odgovarajućih bromidnih koordinacijskih spojeva.
- Kristali koordinacijskih polimera s ligandom 4-pym (**4** i **5**) savitljiviji su od kristala analognih spojeva s ligandom 2-pyz (**1** i **2**). Manja savitljivost kristala koordinacijskih spojeva s 2(*IH*)-pirazinonom najvjerojatnije je posljedica prisutnosti jačih vodikovih veza ostvarenih u kristalnom pakiranju spojeva **1** i **2**, čime struktura postaje rigidnija, a posljedično i kristali manje prilagodljivi na primjenu vanjske mehaničke sile.

## § 2. METODIČKI DIO

### 2.1. Uvod

Cilj metodičkog dijela ovog diplomskog rada je predložiti pripremu za provedbu 90–minutnog nastavnog sata utemeljenu na pokusu provedenom na mikroskali i učenju otkrivanjem za temu *Taložne reakcije* primjerenu uzrastu učenika 3. razreda gimnazije. U okviru novog predmetnog kurikulumuma kemije od nastavnika se očekuju novi pristupi u pripremi i provedbi nastave pri poučavanju temeljnih kemijskih koncepata.<sup>42</sup> Kako je kurikulum načinio značajan odmak od starog plana i programa, bez probne provedbe i nedostatne edukacije nastavnika mnogi, pogotovo mladi nastavnici mogu imati problema u provedbi. Stoga je ovaj dio diplomskog rada zamišljen kao vježba budućeg mladog nastavnika da kroz istraživanje nastavnih metoda i postupaka u zadanim okvirima i poštujući principe 'zelene kemije' promišlja nastavu kemije.

### 2.2. Kemija u nastavi

Kemija je temeljna grana prirodoslovnih znanosti koja istražuje svojstva, građu, sastav i izmijene energije prilikom pretvorbe tvari. Poznato je da kemija ima široku primjenu i da je njeno poznavanje potrebno za zanimanja u mnogim područjima ljudskog djelovanja te se stoga poučava kao zaseban i obavezan nastavni predmet u 7. i 8. razredu osnovne škole i u sva četiri razreda srednje škole (gimnazijski program).<sup>42</sup>

U osnovnoj školi u 7. i 8. razredu učenici stječu osnovna kemijska znanja kako bi uočili njihovu korisnost u svakodnevnome životu, a zatim se ta usvojena kemijska znanja proširuju i nadograđuju u srednjoškolskom obrazovanju. U pojedinim srednjim strukovnim školama nastava kemije se uči i poučava samo kroz prve dvije godine, dok se u gimnazijama uči i poučava kroz sve četiri godine obrazovanja. U osnovnim i srednjim školama godišnja satnica nastave predmeta *Kemije* je 70 sati. Izuzetak su prirodoslovne gimnazije čija godišnja satnica je 140 sati, od čega se pola odnosi na laboratorijske vježbe.<sup>42</sup>

U našem kurikulumu predmeta *Kemije* objedinjuju se u koncept *Prirodnoznanstveni pristup* tri temeljna koncepta: *Tvari, Promjene i procesi* i *Energija*. Njima su obuhvaćene sve važne kemijske teme.<sup>42</sup> U nastavi kemije znanja i vještine se stječu opažanjima, raspravom i donošenjem zaključaka na temelju rezultata i opažanja iz provedenog pokusa. Pokus je neizostavan dio nastavnog sata kemije i mora biti u funkciji odgojno-obrazovnih ciljeva

postavljenih na tom satu. Kod izbora pokusa nastavnik treba voditi računa o jednostavnosti pokusa i dobi učenika, kao i dostupnosti kemikalija za njihovo izvođenje.

Iako su nastavni sadržaji planirani tako da se kroz obrazovna razdoblja spiralno nadopunjuju i dograđuju iz godine u godinu, velika je odgovornost na nastavniku u odabiru strategija, metoda i postupaka kojim će se kroz nastavni proces ostvariti usvajanje temeljnih kemijskih koncepata.

### 2.3. Suvremene nastavne strategije, metode i postupci

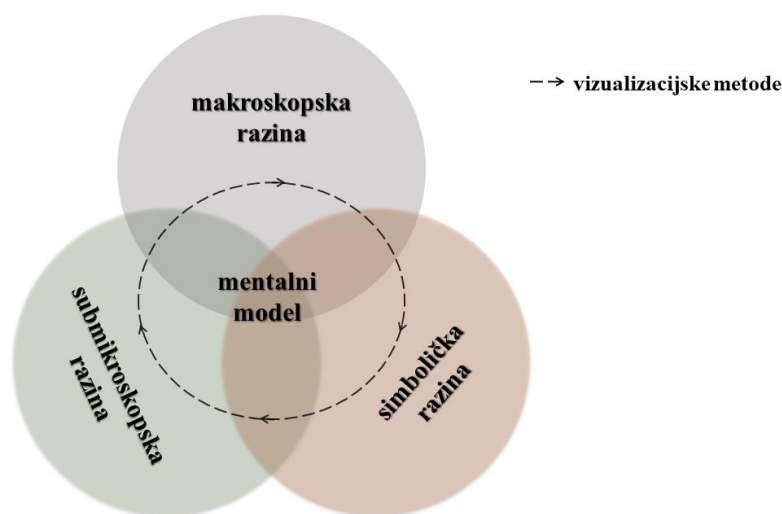
Nastavna strategija je skup nastavnih metoda i postupaka koje potiču učenika na aktivnost i na upravljanje vlastitim učenjem kako bi ostvarili postavljene odgojno-obrazovne ciljeve. Suvremene nastavne strategije stavljaju učenika u središte nastavnog procesa s ciljem da učenici aktivno istražuju, promišljaju, uče, samostalno zaključuju te otkrivaju nove spoznaje. U svom radu nastavnik treba koristiti različite nastavne strategije kako bi motivirao učenike na samostalno učenje i istraživanje. Postoji šest suvremenih nastavnih strategija, a za naš predmet *Kemije* najbolje strategije su **učenje otkrivanjem** i **poučavanje**.<sup>43</sup>

**Učenje otkrivanjem** nastavna je strategija u kojoj učenici otkrivaju nove uzročno-posljedične veze, s time da formuliraju hipoteze i testiraju ih provođenjem eksperimenata i/ili promatranjem. Najveći naglasak ove strategije je na aktivnom sudjelovanju i odgovornosti učenika za usvajanje novih znanja. Budući da se do novih znanja dolazi vlastitim iskustvom, učenje otkrivanjem nazivamo i iskustvenim učenjem. U svom radu nastavnik koristi mnoge metode i postupke učenja otkrivanjem, od kojih su najvažnije tri metode: **istraživanje**, **projekt**, **simulacija**.<sup>43,44</sup>

Važno je da učenici istražuju izvorne situacije poput pravih znanstvenika te stoga idealizirana **metoda istraživanja** ima niz koraka: prikupljanje informacija o pojavi; formiranje hipoteze (pretpostavke); provođenje eksperimenta za testiranje hipoteze i/ili promatranje i prikupljanje podataka; objašnjenje opažanja i izvođenje zaključaka; poboljšanje hipoteze.<sup>45</sup> Na kraju je diskusija u kojoj učenici prezentiraju i drugima prenose svoja otkrića i zaključke te primaju povratne informacije i komentare od drugih. Uz to učenici vrše refleksiju jer se propituju o svojoj uspješnosti i značenju novih spoznaja te razmatraju koje su druge mogućnosti primjene novih spoznaja u sličnoj situaciji.<sup>44</sup> **Projekt** je kompleksnija metoda učenja otkrivanjem koja vremenski može trajati manje od jednog nastavnog sata, pa sve do nekoliko godina. Dovoljno izazovni projekti potiču interes i razvoj kritičkog mišljenja kod učenika.

**Simulacije** nastavnik koristi kako bi učenici istraživali zamišljenu problemsku situaciju, odnosno kada nema mogućnosti da učenici istražuju izvornu stvarnost.<sup>43</sup> Danas su vrlo popularne multimedijske simulacije koje mogu poslužiti za usvajanje pojedinih koncepata te nude mogućnosti za aktivno učenje, kao i za vizualizaciju i pojašnjavanje teških i apstraktnih pojmova.<sup>46</sup>

Nastavne strategije u poučavanju kemijskih koncepata trebaju obuhvaćati sve tri spoznajne razine: makroskopsku (sve što se može vidjeti, dodirnuti ili namirisati, primjerice promjena obojenja otopine i stvaranje taloga), submikroskopsku (čestice koje izgrađuju tvari – atomi, ioni, molekule i njihove strukture) i simboličku (simboli, formule, jednadžbe). Johnston je 1982. prvi prepoznao koliko su važne ove tri razine u poučavanju i usvajanju koncepata. Model međuovisnosti triju razina prirodoslovnih pojmova (slov. *Model soodvisnosti treh ravni naravoslovnih pojmov*–STRP model, Devetak, 2005) prikazan na slici M1 opisuje međusobnu povezanost navedenih triju razina koje povezuju vizualizacijske metode te zajedno oblikuju mentalni model.<sup>47, 48</sup>

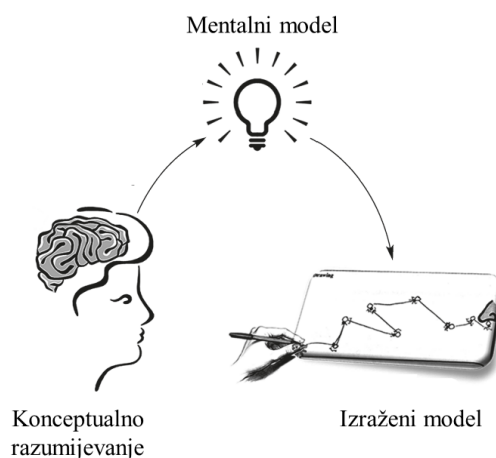


Slika M1. STRP model (prilagođeno prema literaturnom izvoru<sup>48</sup>)

U znanstvenoj literaturi se već godinama nastoji utvrditi proces kojim se razvija konceptualno razumijevanje učenika. Utvrđeno je da se mentalni i izraženi modeli koriste za procjenu konceptualnog razumijevanja učenika tako da se postavljaju pitanja općeg tipa koja od učenika zahtijevaju da spontano stvore mentalni model na temelju postojećeg razumijevanja, a samo korištenje modela zahtjeva da učenici objasne postavljeni problem. Mentalni modeli su privatni, unutarnji i osobni kognitivni prikazi koje učenici spontano stvaraju razmišljanjem o apstraktnoj



stvarnosti, dok su izraženi modeli javni prikazi (npr. crteži, tablice, dijagrami) nastali na temelju mentalnog modela (slika M2).<sup>49</sup>



Slika M2. Povezanost konceptualnog razumijevanja, mentalnog modela i izraženog modela (preuzeto i prilagođeno iz literaturnog izvora<sup>49</sup>)

Nadalje, u znanstvenoj literaturi navodi se da učenici najčešće imaju poteškoća u razumijevanju submikroskopske razine jer se nastavnici više usredotočuju na makroskopske i simboličke razine.<sup>47,50</sup> Atome, ione i molekule ne možemo izravno vidjeti te je stoga nužno da nastavnici odaberu vizualizacijske metode kojima će učenici uspješno povezati sve tri spoznajne razine. U nastavi kemije često su korišteni i modeli te čestični prikazi kao vizualizacijske metode, jer se njima postiže razumijevanje pojmova i pojava koji nisu izravno vidljivi makroskopski.

## 2.4. Priprema za nastavnika

*Taložne reakcije* kao koncept u 3. razredu gimnazije mogu biti obrađene kroz više spoznajnih razina, kao nastavna aktivnost ponavljanja i usustavljanja, ali i usvajanja novih pojmova. Predložen je tijekom nastavnih aktivnosti uz radni listić u kojem su prvo postavljeni jednostavniji zadaci i pitanja, a zatim idu složeniji, odnosno kreće se od makroskopske spoznajne razine do submikroskopske spoznajne razine kemijskih koncepata. Načinjen je osvrt na udžbenike od 1. do 4. razreda gimnazije s dijelovima značajnim za odabranu temu te pregled najčešćih učeničkih pogrešnih shvaćanja unutar odabranog koncepta. Priprema i provedba nastavnog sata u ovom radu vodi se principima 'zelene kemije' čiji glavni cilj je smanjiti uporabu i stvaranje kemijskih proizvoda, otapala i reagensa opasnih za ljudsko zdravlje i okoliš.<sup>51</sup> Principi 'zelene kemije' ostvareni su izvedbom pokusa na mikroskali koji su zaista jednostavni te omogućuju korištenje male količine reagensa i otapala, razumno korištenje pribora, smanjenje troškova i vremena za

kemijske reakcije te veću sigurnost za ljudsko zdravlje i okoliš. Pokusi na mikroskali idealni su za učenički grupni rad jer ih učenici mogu izvesti samostalno i uz najmanje mjere opreza. Prednosti provođenja pokusa na mikroskali u nastavi kemije dane su u tablici M1.

Tablica M1. Prednosti provođenja pokusa na mikroskali u nastavi kemije.<sup>52</sup>

<ul style="list-style-type: none"> <li>• veća sigurnost za ljudsko zdravlje i okoliš</li> <li>• smanjuju troškove za pribor i materijale</li> <li>• pomažu u integriranju 'zelene kemije' u nastavni proces i potiču ekološku svijest učenika</li> <li>• poboljšavaju upravljanje razredom</li> <li>• pomažu učenicima za bolje razumijevanje teških i apstraktnih kemijskih pojmova             <ul style="list-style-type: none"> <li>• idealni su za grupni rad</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• učenici su usmjereniji (veća pažnja učenika)             <ul style="list-style-type: none"> <li>• doprinose smanjenju preopterećenja kratkoročne radne memorije, tako da učenici rade učinkovito, ostavljajući učitelju više vremena za vođenje rasprave koja vodi donošenju zaključaka                 <ul style="list-style-type: none"> <li>• vizualno je vrlo atraktivno</li> </ul> </li> </ul> </li> <li>• otvaraju mogućnosti za nove i originalne eksperimente</li> </ul>
---	---

Odgojno-obrazovni ishodi kojima će se ostvariti zadani cilj predloženog 90–minutnog nastavnog sata na temu *Taložne reakcije* prema gimnazijskom kurikulumu predmeta *Kemija* dani su u tablici M2, a potrebna predznanja i predkoncepti učenika za uspješno izvođenje predloženog nastavnog sata dani su u tablici M3.

Tablica M2. Odgojno-obrazovni ishodi kojima će se ostvariti zadani cilj predloženog 90–minutnog nastavnog sata na temu *Taložne reakcije*.<sup>42</sup>

*	Odgojno-obrazovni ishodi	Razrada ishoda
A	Istražuje svojstva, sastav i vrstu tvari.	Uspoređuje svojstva soli.
	Primjenjuje kemijsko nazivlje i simboliku za opisivanje sastava tvari.	Jednadžbom kemijske reakcije prikazuje promjene i procese unutar koncepta <i>Taložne reakcije</i> . Prikazuje čestičnu građu soli.
B	Analizira kemijske promjene na primjerima reakcija anorganskih i organskih tvari.	Opisuje promatrane promjene anorganskih tvari jednadžbama kemijskih reakcija. Objašnjava disocijaciju soli.
C	Povezuje promjene s pretvorbom energije unutar sustava.	Povezuje promjenu potencijalne energije (međudjelovanja) u kinetičku (gibanje).
D	Povezuje rezultate pokusa s konceptualnim spoznajama.	Objašnjava reakcije anorganskih tvari na temelju provedenog pokusa.
	Uočava zakonitosti uopćavanjem podataka prikazanih crtežima, grafikonima i tablicama.	Prikazuje prikupljene podatke crtežima, tablicama i grafovima.

\*Koncept: **A**–Tvari; **B**–Promjene i procesi; **C**–Energija; **D**–Prirodnoznanstveni pristup

Tablica M3. Potrebna predznanja i predkoncepti učenika za uspješno izvođenje predloženog 90-minutnog nastavnog sata na temu *Taložne reakcije*.<sup>42</sup>

*	Potrebna predznanja	Predkoncepti
A	<p>Razvrstava tvari na čiste tvari i smjese.</p> <p>Razlikuje pojmove otopina, otapalo i otopljena tvar.</p> <p>Razlikuje nezasićenu, zasićenu i prezasićenu otopinu.</p> <p>Uspoređuje otopine po sastavu i svojstvima.</p> <p>Navodi fizikalna svojstva tvari i kemijska svojstva tvari.</p> <p>Razlikuje molekule elementarne tvari i kemijskoga spoja te ione (katione, anione).</p> <p>Razlikuje relativnu atomsku i molekulsku masu.</p> <p>Prikazuje kemijskim formulama elementarne tvari i kemijske spojeve.</p> <p>Imenuje anorganske spojeve i organske spojeve prikazane kemijskim formulama.</p> <p>Povezuje čestičnu građu (molekule i formulske jedinice) anorganskih i organskih tvari s njihovim fizikalnim (boja, agregacijsko stanje, topljivost...) i kemijskim svojstvima.</p> <p>Kritički razmatra upotrebu anorganskih i organskih tvari i njihov utjecaj na čovjekovo zdravlje i okoliš te metode njihova zbrinjavanja i odlaganja u okolišu.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ čiste tvari i smjese</li> <li>✓ topljivost</li> <li>✓ relativna atomska i molekulska masa</li> <li>✓ soli</li> <li>✓ ionski spojevi</li> <li>✓ kristali</li> <li>✓ otopine</li> </ul>
B	<p>Razlikuje fizikalne i kemijske promjene opisane kemijskim nazivljem i simbolikom.</p> <p>Jednadžbama kemijske reakcije prikazuje kemijske promjene.</p> <p>Označava agregacijska stanja tvari u kemijskim jednadžbama.</p> <p>Iskazuje kvalitativno i kvantitativno značenje jednadžbe kemijskih reakcija.</p> <p>Objašnjava fizikalne i kemijske promjene anorganskih i organskih spojeva na submikroskopskoj razini.</p> <p>Koristi se kemijskim nazivljem i simbolikom za objašnjavanje promjena na makroskopskoj i čestičnoj razini.</p> <p>Prepoznaje vrstu međučestičnih privlačnih sila.</p> <p>Opisuje svojstva tvari nastalih fizikalnim i kemijskim promjenama (ovisno o vrsti veze).</p> <p>Objašnjava kemijske promjene soli.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ fizikalne promjene</li> <li>✓ ionsko vezivanje</li> <li>✓ međumolekulske interakcije</li> <li>✓ Le Chatelierovo načelo</li> <li>✓ položaj ravnoteže i čimbenici koji utječu na ravnotežno stanje</li> </ul>
C	<p>Razlikuje pojmove okolina i sustav.</p> <p>Opisuje fizikalne i kemijske promjene tijekom kojih dolazi do izmjene energije između sustava i okoline.</p> <p>Povezuje fizikalna i kemijska svojstva tvari s vrstom međučestičnih djelovanja.</p> <p>Navodi fizikalna i kemijska svojstva tvari koja ovise o vrsti kemijske veze i/ili međučestičnim djelovanjima.</p> <p>Objašnjava promjene energije sustava prilikom nastajanja i kidanja kemijskih veza i drugih međučestičnih djelovanja.</p> <p>Analizira pretvorbe i izmjene energije pri fizikalnim i kemijskim promjenama na čestičnoj razini.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ pretvorbe energije</li> <li>✓ potencijalna i kinetička energija</li> </ul>

Koncept: **A**–Tvari; **B**–Promjene i procesi; **C**–Energija; **D**–Prirodnoznanstveni pristup

Nastavak Tablica M3.

<b>D</b>	<p>Izvodi pokuse u okviru koncepata: Tvari, Promjene i procesi, Energija.</p> <p>Primjenjuje pravila sigurnoga ponašanja prilikom rukovanja kemikalijama, posuđem i priborom te izvodi mjerenja.</p> <p>Određuje topljivost tvari.</p> <p>Izračunava topljivost soli u vodi.</p> <p>Izvodi zaključke na temelju rezultata pokusa.</p> <p>Primjenjuje matematička znanja i vještine za osnovni kemijski račun.</p> <p>Izračunava relativnu molekulsku masu.</p> <p>Prikazuje podatke prikupljene pokusima i/ili radom na tekstu, novim tekstom, tablicama i grafovima.</p> <p>Interpretira različite vrste brojčanih, tabličnih i grafičkih podataka te prenosi jednu vrstu prikaza u drugu.</p> <p>Prikazuje čestičnim crtežom agregacijska stanja i vrstu tvari.</p> <p>Uspoređuje na temelju pokusa reaktivnost anorganskih tvari.</p>	<p>✓ konstanta ravnoteže (izraz i vrijednost)</p>
----------	--	---

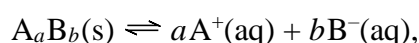
Koncept: **A**–Tvari; **B**–Promjene i procesi; **C**–Energija; **D**–Prirodnoznanstveni pristup

#### 2.4.1. Taložne reakcije u nastavi kemije i osvrt na udžbeničku literaturu

Taložne reakcije već se dugo poučavaju u nastavi kemije i uvrštene su u naš plan i program predmeta *Kemije*, a još se nazivaju i reakcijama dvostruke izmjene iona. U njima dolazi do stvaranja taloga kemijskom reakcijom dviju ili više otopljenih tvari u otopini pri čemu se netopljivi produkt (talog) istaloži na dnu reakcijske posude. Pojam *taloženje* odnosi na proces nastajanja netopljive amorfnе ili kristalne čvrste faze (taloga) iz prezasićene otopine homogenog sustava (otopina ili talina). Taloženje može biti potaknuto i promjenom pH–vrijednosti, promjenom temperature sustava te miješanjem sustava. Kristalizacija je uži pojam i razlikuje se od taloženja po nastajanju čvrste faze kristalne strukture iz prezasićene otopine. Potrebno je spomenuti i sedimentaciju koja se razlikuje od taloženja u otopini, a definira se kao proces mehaničkog taloženja krutih čestica raspršenih u suspenziji zbog razlike u gustoći, djelovanjem gravitacijske ili centrifugalne sile. Poznato je da taložne reakcije imaju široku primjenu u životu ljudi, primjerice u tehnologiji, farmaceutskoj industriji u proizvodnji lijekova u čvrstom stanju, u kemijskoj industriji za razdvajanje tvari na temelju različite topljivosti, u pripravi pitke vode i pročišćavanju otpadnih voda te su temelj gravimetrije i taložnih titracija u kvantitativnoj kemijskoj analizi. Uz navedene korisne primjene, poznati su i mnogi nepoželjni učinci taloženja na ljudske i životinjske organizme, primjerice ateroskleroza, bubrežni kamenci te nastanak zubnog karijesa i zubnog kamenca. Taložne reakcije mogu se promatrati na makroskopskoj razini, ali prava objašnjenja se nalaze na submikroskopskoj razini na temelju interakcija između iona. Taložne reakcije u nastavi zahtijevaju razumijevanje nekoliko pojmova

(poput topljivosti, procesa otapanja, ionskog vezivanja, promjena energije, jednadžba kemijske reakcije i množina tvari) i odnosa između njih.<sup>54-56</sup>

Pojam *topljivosti* je svojstvo tvari da tvori homogenu smjesu s drugom tvari, a najčešće je izražena množinskom ili masenom koncentracijom, ali se može izraziti i množinskim ili masenim udjelom otopljene tvari u otapalu pri određenoj temperaturi. Tijekom otapanja tvari se mogu međusobno miješati u svim omjerima (primjerice etanol i voda), u ograničenim omjerima ili u zanemarivim omjerima kada se smatraju netopljivima. Poznato je da topljivost tvari ovisi o međumolekulskim interakcijama između otapala i topljive tvari te o promjenama energije tijekom otapanja tvari. Otopina koja sadrži maksimalnu ravnotežnu količinu otopljene tvari pri zadanim uvjetima naziva se *zasićena otopina*, no količina otopljene tvari pri zadanim uvjetima može biti i nešto veća od ravnotežne i tada se radi o *prezasićenoj otopini*. Brzina otapanja ovisi o veličini čestica, jer se otapanje zbiva samo na površini čestice, te se stoga manje čestice otapaju brže zbog veće specifične površine. Otapanje tvari se ubrzava miješanjem, a približavanjem koncentracije maksimalnoj topljivosti otapanje tvari se usporava. Poznato je i da temperatura i tlak utječu na ravnotežu otapanja tvari. Vrijednost *produkta topljivosti* pruža odličnu priliku za kvalitativnu raspravu o topljivosti u nastavi, ali se ta prilika rijetko koristi. *Produkt topljivosti* je produkt (umnožak) ravnotežnih koncentracija, odnosno aktiviteta kationa i aniona nekog elektrolita zasićene otopine pri zadanoj temperaturi. Za spoj opće formule  $A_aB_b$ , čije otapanje u vodi je opisano jednadžbom



produkt topljivosti iznosi

$$K_{pt}(A_aB_b) = a_A^{-a} \cdot a_B^{-b} = [A^+]^a \cdot [B^-]^b.$$

Što je veća vrijednost produkta topljivosti, veća je topljivost tvari.<sup>57,58</sup>

Nadalje, u znanstvenoj literaturi navodi se da su taložne reakcije prikladne za uvod u kemijske reakcije jer ih je lako uočiti. Jednom kada je postignuto konceptualno razumijevanje topljivosti, slijed i tijek taložnih reakcija prilično je lako predvidjeti. Međutim, utvrđeno je da mnoga udžbenička literatura sadrži barem jedan od sljedećih problema o topljivosti i reakcijama taloženja:

- dualistički opis topljivosti (tvari su klasificirane samo kao topljive ili netopljive, bez spomenutog produkta topljivosti)
- neprecizna i neodgovarajuća definicija topljivosti
- pristup topljivosti u potpunosti zasnivan na pamćenju.<sup>59</sup>

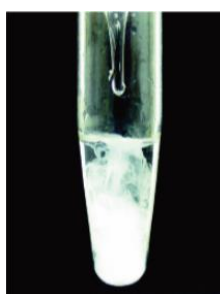
Konceptualno razumijevanje učenika o topljivosti i reakcijama taloženja može se poboljšati na sljedeće načine:

- uključiti podatke o topljivosti soli rano u raspravu
- dati preciznu i odgovarajuću definiciju topljivosti
- objasniti topljivost na temelju jednostavnih fizikalnih principa.<sup>59</sup>

U literaturi je predloženo predstavljanje podataka o topljivosti soli učenicima, poput tablice D6 u dodatku, kako bi se izbjeglo njihovo klasificiranje samo na topljive ili netopljive, odnosno da se izbjegne pristup učenju zasnovan na pamćenju popisa pravila topljivosti soli, poput tablice D7 u dodatku.<sup>59</sup> Na ovaj način postiže se konceptualno razumijevanje topljivosti i reakcija taloženja.

U nastavku je naveden pregled različitih pristupa razmatranoj temi kroz gimnazijsku udžbeničku literaturu.

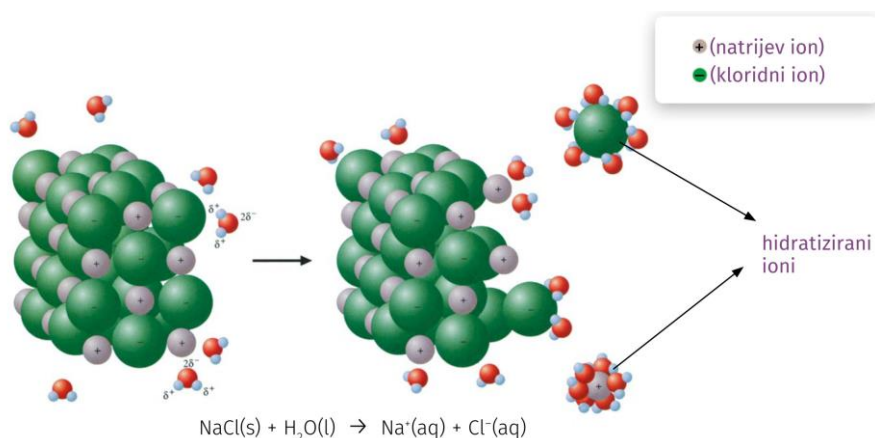
Kao nastavna tema *Taložne reakcije* se obrađuju u udžbeniku 1<sup>60</sup> za 1. razred gimnazije u sklopu nastavne cjeline *Veze između atoma i molekula*, odnosno unutar nastavne jedinice *Ionske veze*, te se opisuju kao reakcije u kojima nastaje netopljivi talog i ostvaruje se ionska veza reakcijom kationa i aniona u vodenim otopinama. U udžbeniku 1<sup>60</sup> predložen je pokus u kojemu se u epruveti pomiješaju vodene otopine kalcijeva klorida i kalijeva sulfata. Na makroskopskoj razini učenici mogu pokusom uočiti da nastaje bijeli talog slabo topljive soli kalcijeva sulfata (slika M3). Objašnjenja i pitanja uz ovaj pokus odnose se na nastajanje ionske veze i usmjerena su više na simboličku razinu (opisivanje promjene jednadžbom kemijske reakcije i navođenje iona), a submikroskopska razina je zanemarena.



Slika M3. Taloženje kalcijeva sulfata,  $\text{CaSO}_4(\text{s})$  (preuzeto iz literaturnog izvora<sup>60</sup>)

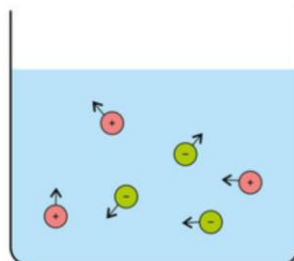
Uz navedeno, u udžbeniku 1<sup>60</sup> upotrebljavaju pojam topljivosti soli s kojim učenici 1. razreda gimnazije nisu detaljnije upoznati stoga bi tu mogao nastati problem u određivanju netopljivog produkta reakcije. U udžbeniku 2<sup>61</sup> za 1. razred gimnazije *Taložne reakcije* ne uvrstavaju se kao zasebna nastavna tema, ali se obrađuju nastavni sadržaji o ionskim spojevima i kristalnoj

strukтури koji su zanimljivi za razmatrati koncept. U udžbeniku 2<sup>61</sup> na primjeru natrijeva klorida objašnjeno je otapanje ionskog spoja u vodi (slika M4) pri čemu se razara njegova kristalna struktura i oslobađaju se ioni koji se okružuju molekulama vode, odnosno nastaju tzv. hidratizirani ioni, ali nije objašnjena ion-dipol interakcija koje je ostvarena između njih. Na slici M4 naznačena je polarnost molekula vode i hidratacijska sfera iona, odnosno šest molekula vode koje okružuju svaki ion u otopini, ali omjer veličina molekula vode i veličina kationa i aniona nije u dobrom slaganju jer su molekule vode znatno manje veličine. Bilo bi točnije prikazati da molekule otapala 'napadaju' kristal sa svih strana, a ne samo na nekim površinama. Jednadžba disocijacije natrijeva klorida u vodi na slici M4 prikazana je netočno, odnosno molekula vode nije trebala biti navedena kao reaktant.



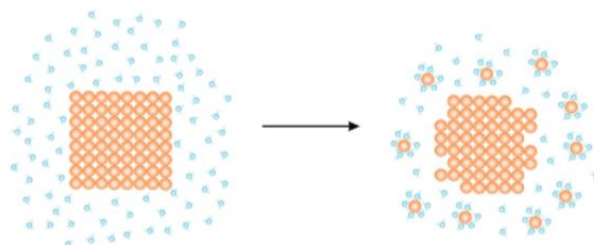
Slika M4. Shematski prikaz razaranja kristalne strukture natrijeva klorida u vodi (preuzeto iz literaturnog izvora<sup>61</sup>)

Nadalje, u udžbeniku 2<sup>61</sup> objašnjena je pokretljivosti iona i opisani su slobodni ioni koji se u otopinama gibaju neovisno jedni o drugima u svim smjerovima, ako nema utjecaja vanjskog električnog polja (slika M5).



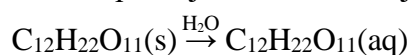
Slika M5. Gibanje slobodnih iona u otopini u svim smjerovima bez utjecaja vanjskog električnog polja (preuzeto iz literaturnog izvora<sup>61</sup>)

U udžbeniku 3<sup>62</sup> za 2. razred gimnazije obrađuje se nastavna cjelina *Otopine i njihova svojstva* čiji nastavni sadržaji i pojmovi su vezani uz odabrani koncept. Pojam *otopina* u ovoj cjelini udžbenika opisan je kao homogena smjesa koja se sastoji od otapala i otopljene tvari, pri čemu je otapalo u suvišku. Otapanje čvrste tvari u udžbeniku 3<sup>62</sup> opisano je na primjeru saharoze, natrijeva klorida i kalijeva permanganta. Prilikom otapanja saharoze u vodi (slika M6), koja pripada molekulskim kristalima, kako je objašnjeno, dolazi do razaranja kristalne strukture, razdvajanja molekula s površine kristala i okruživanja molekula saharoze molekulama vode pri čemu molekule saharoze ne disociraju na ione. Na slici M6 na submikroskopskoj razini je prikazana hidratacijska sfera molekula saharoze, odnosno šest molekula vode koje okružuju svaku molekulu saharoze u otopini, ali nije naznačena polarnost molekula vode te nisu korištene uobičajene boje za modele atome kisika i vodika u prikazu molekula vode.

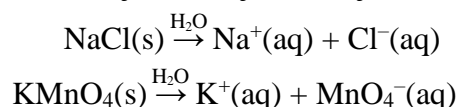


Slika M6. Shematski prikaz otapanja molekuskog kristala saharoze u vodi (preuzeto iz literaturnog izvora<sup>62</sup>)

Proces otapanja saharoze u udžbeniku opisan je na simboličkoj razini sljedećom jednačbom:



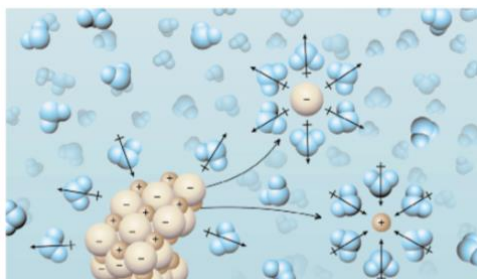
Također, u udžbeniku 3<sup>62</sup> je objašnjeno da broj molekula otapala koje okružuju ion ovisi o veličini i naboju tog iona te o veličini i polarnosti molekula otapala, pri čemu su ioni većeg naboja i manjeg promjera jače hidratizirani zbog toga što jače privlače molekule vode. U udžbeniku 3<sup>62</sup> je objašnjena polarnost molekule vode i ion-dipol interakcije ostvarene između hidratiziranih iona i molekula vode. Predloženi su pokusi u udžbeniku 3<sup>62</sup> kojima je ostvarena makroskopska razina spoznaje otapanja te je objašnjena disocijacija natrijeva klorida i kalijeva permanganta i opisana na simboličkoj razini sljedećom jednačbom:



Otapanje natrijeva klorida u udžbeniku 3<sup>62</sup> objašnjeno je na submikroskopskoj razini pomoću shematskog prikaza (slika M7) na kojemu je naznačena polarnost molekula vode i hidratacijska

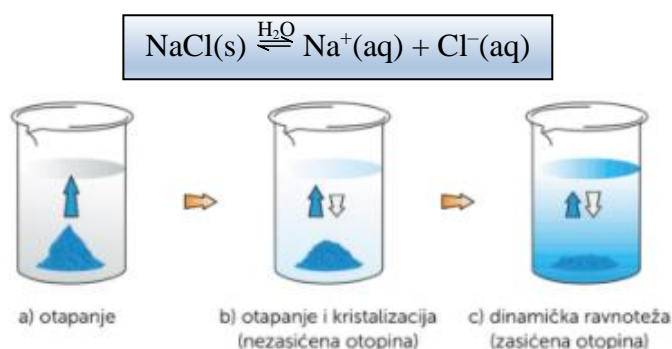


sfera iona, odnosno šest molekula vode koje okružuju svaki ion u otopini, te se dobro slažu odnosi veličina molekula vode naspram veličina kationa i aniona, no nisu korištene uobičajene boje za prikaz modela atoma u molekulama vode. Na slici M7 naznačena je i prisutnost molekula vode plavom bojom na makroskopskoj razini.



Slika M7. Shematski prikaz otapanja natrijeva klorida u vodi (preuzeto iz literaturnog izvora<sup>62</sup>)

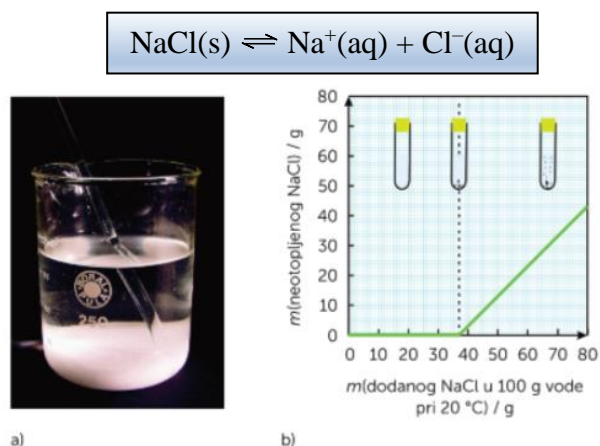
Za razmatranu temu veoma je značajna i nastavna jedinica *Topljivost čvrstih i plinovitih tvari u tekućem otapalu* u udžbeniku 3<sup>62</sup> u kojoj je pojam *topljivosti* jasno definiran kao najveća količina neke tvari koja se može otopiti u nekom volumenu otapala pri određenoj temperaturi te je objašnjeno da su najčešći načini izražavanja topljivosti masenom ili množinskom koncentracijom otopljene tvari u zasićenoj otopini i množinskim udjelom, odnosno masom otopljene tvari u 100 g otapala pri određenoj temperaturi. U udžbeniku 3<sup>62</sup> objašnjeni su pojmovi *zasićena, nezasićena i prezasićena otopina* te je objašnjeno postizanje *dinamičke ravnoteže* u zasićenoj otopini natrijeva klorida koja je prikazana dvostrukim polustrelicama na simboličkoj razini. Na makroskopskoj razini *dinamička ravnoteža* prikazana je pomoću shematskog prikaza (slika M8), a submikroskopska spoznajna razina je zanemarena.



Slika M8. Shematski prikaz otapanja čvrste tvari do zasićenja (preuzeto iz literaturnog izvora<sup>62</sup>)

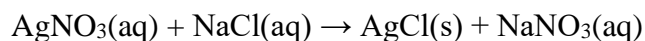
Nadalje, u udžbeniku 3<sup>62</sup> objašnjen je proces otapanja kristala kroz koncept energije te je pojašnjena ovisnost topljivosti čvrste tvari o temperaturi uz grafički prikaz ovisnosti topljivosti

nekih soli u vodi o temperaturi i entalpijske dijagrame egzotermnog i endotermnog otapanja soli u vodi. U udžbeniku 4<sup>63</sup> za 3. razred gimnazije u nastavnoj jedinici *Kemijska ravnoteža* objašnjeno je postizanje ravnotežnog stanja u zasićenoj otopini natrijeva klorida (slika M9), a reakcija je prikazana na makroskopskoj razini i jednadžbom na simboličkoj razini, dok submikroskopska razina nije razmatrana.



Slika M9. Ravnoteža u zasićenoj otopini. a) čaša sa zasićenom otopinom i neotopljenim kristalima NaCl, b) ovisnost mase neotopljenog NaCl o masi dodanog NaCl (preuzeto iz literaturnog izvora<sup>63</sup>)

Unutar nastavne cjeline *Kiseline, baze i soli* udžbenika 4<sup>63</sup> obrađuju se konstante disocijacije kiseline i baze, određivanje kiselosti otopina te unutar nastavne jedinice *Svojstva soli* načini dobivanja, topljivost i hidroliza soli. Taložne reakcije nisu obrađene kao primjer načina dobivanja soli. Udžbenik 5<sup>64</sup> za 4. razred gimnazije obrađuje *koloidne čestice* koje su isto tako povezane uz razmatranu temu te je objašnjeno da se koloidne čestice mogu dobiti taloženjem / kristalizacijom iz otopine, na primjer reakcijom srebrova nitrata i natrijeva klorida, nastaju slabo topljive koloidne čestice srebrova klorida. Simbolička razina procesa nastajanja koloidnih čestica srebrova klorida u udžbeniku 5<sup>64</sup> prikazana je jednadžbom kemijske reakcije u molekulskom obliku s pripadnim agregacijskim stanjima, ali bez navođenja i razmatranja submikroskopske razine.



U gimnazijskoj udžbeničkoj literaturi prisutni su različiti pristupi razmatranoj temi. Slijed poučavanja koncepata o vodenim otopinama soli i taložnim reakcijama polaze od makroskopske spoznajne razine, zatim simboličke, dok je rjeđe uključena submikroskopska spoznajna razina. Uočena je i nedovoljna zastupljenost modela i čestičnog prikaza reakcija taloženja. Dublji i bogatiji pristupi poučavanju je onaj koji sadrži sve elemente od tri spoznajne

razine. Stoga bi preporuka bila koristiti prikaze kojima su sva tri pristupa objedinjena u udžbenicima te potaknuti učenike da sami stvaraju čestične prikaze na submikroskopskoj razini. Potrebno je čim više integrirati u nastavnu praksu i gimnazijsku udžbeničku literaturu poučavanje koncepata i pojmova na sve tri razine ovisno o kognitivnom i obrazovnom uzrastu učenika.

Iako su gimnazijski udžbenici cjeloviti i točni, postoje očiti prostori za njihovo poboljšanje. Ta poboljšanja uključuju detaljniju raspravu o topljivosti vezano uz taložne reakcije, uklanjanje nepravilnih čestičnih crteža te poučavanje topljivosti i taložnih reakcija na sve tri spoznajne razine kako bi se postiglo veće konceptualno razumijevanje.

#### *2.4.2. Pogrešna shvaćanja o taložnim reakcijama*

Poznato je da je mnogim učenicima kemija težak nastavni predmet zbog apstraktne prirode temeljnih pojmova, a dosadašnja istraživanja dokazuju da su koncepcije učenika često u suprotnosti sa znanstvenim konceptima. Pretpostavlja se da alternativne koncepcije učenici ne stvaraju zbog vlastitih iskustava, već zbog pojedinih odluka u kurikulumu, pedagoške prakse, izražavanja nastavnika i simboličke prirode pojmova u kemiji. Uz to, učenici imaju poteškoća s učenjem kemije jer ne razumiju odnose između makroskopske, simboličke i submikroskopske spoznajne razine. U svoje poučavanje nastavnik treba integrirati sve tri spoznajne razine i naglasiti njihovu međusobnu povezanost. Korisno je proučiti pogrešna shvaćanja koje učenici mogu imati na početku odabrane teme kako bi se primijenile odgovarajuće nastavne strategije i kako bi učenici uspješno razvijali znanstveno prihvatljive koncepcije.<sup>51,54,65,66</sup>

U poučavanju taložnih reakcija nastavnik treba biti svjestan trostruke prirode ovog fenomena i u svom radu koristiti vizualizacijske metode jer one imaju ključnu ulogu u razumijevanju submikroskopske razine na kojoj se taložne reakcije događaju kao rezultat interakcije između iona dviju ili više otopljenih tvari u otopini. Za razumijevanje taložnih reakcija važno je da su učenici savladali i koncept topljivosti, jer stvaranje taloga ovisi o topljivosti otopljene tvari. U znanstvenoj literaturi utvrđeno je da učenici ne povezuju nastajanje taloga u reakcijama dvostruke izmjene iona sa slabom topljivošću soli jer im se rijetko predstavlja submikroskopska razina stvaranja taloga te imaju problema s pisanjem jednadžbe kemijske reakcije u ionskom obliku. Poteškoće u poučavanju taložnih reakcija proizlaze iz činjenice da je talog ionski spoj čvrste faze u otopini koja i na kraju reakcije sadrži ione, što zahtjeva da učenici razumiju događanja koja se odvijaju u otopini te da su savladali koncept

otapanja, ionske veze i kemijske ravnoteže. Predkoncept otapanja često predstavlja poteškoću učenicima zbog toga jer se može klasificirati kao kemijska promjena ili kao fizikalna promjena. Ako otapanje tvari u otapalu rezultira stvaranjem nove kemijske vrste (npr. „otapanje“ metala u kiselinama uz stvaranje soli), klasificira se kao kemijska promjena. Međutim, ako se otapanjem tvari ne stvaraju nove kemijske vrste (npr. otapanje šećera u vodi), tada se klasificira kao fizikalna promjena. Druge poteškoće u poučavanju taložnih reakcija uključuju jednadžbu kemijske reakcije kojom se opisuje promatrana pojava. Taložne reakcije mogu se opisati jednadžbom kemijske reakcije u molekulskom obliku, ionskom obliku i ukupnom ionskom obliku. Poznato je da zasićena otopina soli predstavlja ravnotežu između čvrste soli i njezinih otopljenih iona te da se to ravnotežno stanje može prikazati ukupnom ionskom jednadžbom s dvostrukim polustrelicama. Kada se ionski spoj otapa u vodi, razdvaja se na svoje sastavnice – katione i anione, a to opisuje ionski oblik jednadžbe kemijske reakcije jer prikazuje otopljene vrste kao slobodne ione. Tijekom taloženja stvara se netopljivi spoj (talog), a u otopini su prisutni ioni, koji su nazvani 'ioni promatrači' i nisu uključeni u ukupnu ionsku reakciju jer se pojavljuju na obje strane jednadžbe te se mogu eliminirati iz ionske jednadžbe. Ukupna ionska jednadžba kemijske reakcije prikazuje samo one kemijske vrste koje zapravo sudjeluju u reakciji te je stoga poželjnija za opis promatrane pojave. Iako 'ioni promatrači' nisu uključeni u ukupnu ionsku jednadžbu, ne smiju se zaboraviti pri opisu submikroskopske razine taložnih reakcija.<sup>51,54,65,66</sup>

U tablici M4 dana su najčešća pogrešna shvaćanja o taložnim reakcijama koje učenici stvaraju zbog nesavladanih predkonceptata i/ili pogrešne pedagoške prakse.

Tablica M4. Najčešća učenička pogrešna shvaćanja o taložnim reakcijama.<sup>51,54,65,66</sup>

- 
- X Molekule su 'uvučene' u otopinu (umjesto razdvajanja iona u otopini).
    - X Netočne veličine i/ili omjeri aniona i kationa.
  - X Ionski spojevi se otapaju kao neutralni atomi ili molekule u vodi (otapalu).
    - X Ionski spoj 'nestaje' kada se otapa u vodi.
  - X Prikaz ionskog spoja natrijeva klorida kao molekule u otopini (umjesto odvojenih natrijevih i kloridnih iona u otopini).
    - X Voda (otapalo) ne igra nikakvu ulogu u otapanju tvari.
    - X Molekule vode se raspadaju na zasebne atome.
    - X Svi ionski spojevi su dobro topljivi u vodi.
  - X Srebrov klorid ne može biti ionski spoj jer se ne otapa u vodi.
    - X Otapanjem jedne soli u vodi nastaje nova tvar.
-

Nastavak Tablica M4.

---

X Talog predstavlja molekularni par.
X Soli kemijski reagiraju s vodom kada se otapaju dajući kiselinu i metalni oksid ili hidroksid.
X Ioni su povezani kovalentnom vezom.
X Natrijev klorid nije dobro topljiv u vodi.
X Vodena otopina je prijelazno stanje između čvrste i tekuće faze.
X Ioni reaktanata se mijenjaju ili 'mijenjaju partnere'.
X Ioni se razdvajaju pa tvore molekule.
X Otopljeni ioni / ionski spojevi imaju ista svojstva kao i njihovi neutralni elementi.
X Poliatomski ioni se razdvajaju u manje komponente kada se ne otope u vodi.

---

### 2.4.3. Pokusi na mikroskali – tijekom 90-minutnog nastavnog sata uz predloženi radni listić

Tablica M5. Tijek 90-minutnog nastavnog sata uz predloženi radni listić.

Etape nastavnog sata	Aktivnosti nastavnika	Aktivnosti učenika	Sociološki oblici rada
<b>Uvodni dio</b>  (10 minuta)	Upućuje učenike na rješavanje <b>zadatka 1 i 2</b> u radnom listiću u <b>pokusu 1</b> . Vodi kratku diskusiju s učenicima i uspoređuje učeničke odgovore, odnosno hipoteze.	Rješavaju <b>zadatak 1</b> (opisuju uzorke) i <b>zadatak 2</b> (formiraju hipotezu) u radnom listiću u <b>pokusu 1</b> . Raspravljaju i uspoređuju odgovore/hipoteze.	Samostalni rad  Razgovor Diskusija
<b>Središnji dio</b>  (2 minute)	Priprema učenike na samostalan rad i upozorava učenike da provjere imaju li sav potreban pribor i kemikalije za pokuse na stolu prema popisu u radnom listiću.	Provjeravaju imaju li sav potreban pribor i kemikalije za pokuse na stolu prema popisu u radnom listiću.	Razgovor  Samostalni rad
(30 minuta)	Upućuje učenike na samostalni rad u <b>koraku 1</b> i na rješavanje <b>zadatka 3–7 u pokusu 1</b> . Postavlja pitanja unutar odabranog koncepta i razgovara s učenicima o vidljivim promjenama. Stavlja slajd prezentacije s animacijom ili prikazom razaranja kristalne strukture natrijeva klorida u vodi kao primjer razaranja kristalne strukture dobro topljive soli (ionskog spoja) u vodi. Analizira učeničke odgovore.	Samostalno izvode <b>korak 1</b> i rješavaju <b>zadatke 3–7 u pokusu 1</b> te odgovaraju na pitanja nastavnika unutar odabranog koncepta. Skiciraju i bilježe opažanja u radni listić. Raspravljaju o mogućim točnim odgovorima na pitanja i objašnjenjima. Prate slajd prezentacije. Iznose svoje odgovore i ispravljaju po potrebi.	Samostalni rad  Razgovor
(40 minuta)	Grupira učenike u četiri grupe. Upućuje učenike na provođenje	Slijede upute na radnom listiću za <b>pokus 2</b> i dogovaraju se oko izvođenja <b>koraka 1</b> tako da	Grupni rad

Nastavak Tablica M5.

	<p><b>pokusa 2 u grupi</b> i na rješavanje <b>zadataka 1–7</b> vezanih uz ovaj pokus na radnom listiću. Nakon što prođe predviđeno vrijeme (od 20 minuta) za provedbu <b>pokusa 2</b> i prikupljanja podataka na temelju pokusa, vodi analizu opažanja i odgovora učenika. Inicira i vodi zajedničku diskusiju na razini razreda.</p>	<p>jedan učenik izvodi pokus za svoju grupu. Prikupljaju potrebne podatke iz <b>zadataka 1–7</b> za svoju grupu. Samostalno rješavaju radni listić te međusobno u grupama razgovaraju o pokusu. Raspravljaju o dobivenim rezultatima, odgovorima na pitanja i objašnjenjima.</p>	<p>Samostalni rad</p> <p>Razgovor</p> <p>Diskusija</p>
<p><b>Završni dio</b> (8 minuta)</p>	<p>Podijeli listiće za vrednovanje kako bi procijenio ostvarenost ishoda učenja (<b>tablica M7</b>).</p>	<p>Rješavaju listić za vrednovanje, odnosno procjenjuju svoj rad i ostvarenost ishoda učenja.</p>	<p>Samostalni rad</p>

Tablica M6. Opaske, pojašnjenja i dodatni savjeti za nastavnike uz predloženi radni listić. <sup>52,53</sup>

- U **pokus 1** crni krugovi korišteni su na podlozi od papira kako bi učenici jasnije vidjeli nastale taloge (koji su obojeni bijelo ili žuto).
- Samo nekoliko miligrama soli je potrebno za provođenje **pokusa 1** i **pokusa 2**, pa se mogu koristiti manje plastične posudice ili metalni čepovi boca kao posude za kemikalije (slika M10).



Slika M10. Metalni čepovi boca kao posude za kemikalije (preuzeto i prilagođeno iz literarnog izvora<sup>52</sup>)

- Tijekom **pokusa 1** nastavnik stavlja slajd prezentacije s animacijom ili čestičnim prikazom razaranja kristalne strukture natrijeva klorida u vodi kao primjer razaranja kristalne strukture dobro topljive soli u vodi i ostvarenja ion-dipol interakcije između iona i molekula vode.
- Nastavnik u pokusima može koristiti i druge kombinacije soli koje su topljive u vodi, a čijom reakcijom nastaje netopljivi produkt (talog) u vodenoj otopini.
- Za dodatnu nastavu kemije, odnosno kao priprema za natjecanje, mogu se provesti pokusi koji uključuju hidrogenfosfate i bikarbonate jer predstavljaju izazov zbog njihove kiselinско-bazne ravnoteže.
- U reakcijama taloženja češće se koristi natrijev hidrogenkarbonat umjesto natrijeva karbonata, jer natrijev karbonat može rezultirati hidroksidima umjesto karbonatima.
- Učenje otkrivanjem nastavnik može ostvariti i dodatnim zadacima i pitanjima u **pokus 1**, poput: „Na temelju tablice D6 i tablice D7 u dodatku osmisli pokus u kojem NE očekuješ talog. Ispitaj svoju pretpostavku.“; „Osmisli i provedi pokus na temelju tablice D6 i D7 u kojemu očekuješ nastajanje taloga koji već nije ispitan. Jesu li događanja u skladu s tvojim predviđanjima?“
- Ako nastavnik smatra da za **pokus 1** nema uvjete da ga provede svaki učenik, nastavnik može provesti demonstracijski pokus tako da ga snima i projicira USB mikroskopom (slika M11) na

Nastavak Tablica M6.

projekcijsko platno putem računala, tableta ili pametnog mobitela. Polako pojavljivanje taloga na velikom projekcijskom platnu zasigurno je impresivno za učenike.



Slika M11. Prikaz snimanja i projiciranja pokusa USB mikroskopom putem računala, tableta ili pametnog mobitela (preuzeto iz literarnog izvora<sup>52</sup>)

- Nakon provođenja **pokusa 1** učenici neka obrišu plastičnu košuljicu papirnatim ručnikom kojeg odlože u smeće. Plastične košuljice mogu se ponovno koristiti.

Kako bi nastavnik utvrdio učinkovitost poučavanja, moguće poteškoće učenika te jesu li ostvareni ishodi učenja predloženog nastavnog sata, predložena je tablica formativnog vrednovanja (*za i kao učenje*; tablica M7). Učenik ispunjavanjem tablice procjenjuje svoj rad, dok nastavnik analizira učenikove odgovore nakon nastavnog sata za planiranje budućeg poučavanja.

Tablica M7. Formativno vrednovanje (*za i kao učenje*) uz predloženi 90-minutni nastavni sat (oblik koji je preporučen novim predmetnim kurikulumom).

Ime i prezime: \_\_\_\_\_

Razmisli i procijeni **od 1 do 5** koliko se slažeš sa sljedećim tvrdnjama.

**1=NIKAKO, 2=zapravo NE, 3=djelomično, 4=uglavnom, 5=potpuno**

TVRDNJA	Moja procjena
Uspoređujem svojstva soli.	
Opisujem promatrane promjene anorganskih tvari jednadžbama kemijskih reakcija.	
Objašnjavam disocijaciju soli.	
Prikazujem čestičnim prikazom događanja koja se odvijaju u reakcijskom sustavu.	
Objašnjavam reakcije anorganskih tvari na temelju provedenog pokusa.	
Predviđam događanja koja će se dogoditi u reakcijskom sustavu (npr. hoće li doći do taloženja).	
Prikazujem prikupljene podatke crtežima, tablicama i grafovima.	

## 2.5. Prijedlog radnog listića

### POKUS 1 Kristalići u vodi

**Pribor:** prozirna plastična košuljica, podloga (crni krugovi na papiru), čaša od 100 mL, kapalica, čačkalice

**Kemikalije:** soli iz tablice 1, destilirana voda

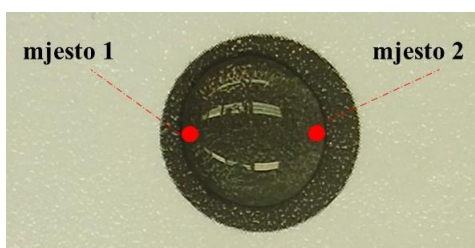
**ZADATAK 1** Promotri i opiši uzorke soli **S1–S8** iz tablice 1

**Tablica 1** Kombinacije soli za pokus 1 i pokus 2

KOMBINACIJA	SOLI		OPIS UZORKA
	MJESTO 1	MJESTO 2	
1	S1 (natrijev klorid) i S2 (srebrov(I) nitrat)		S1- bezbojni (bijeli) kristalići S2- bezbojni (bijeli) kristalići
2	S3 (olovov(II) nitrat) i S4 (kalijev jodid)		S3- bezbojni (bijeli) kristalići S4- bezbojni (bijeli) kristalići
3	S5 (kalijev karbonat) i S6 (kalcijev nitrat)		S5- bezbojni (bijeli) kristalići S6- bezbojni (bijeli) kristalići
4	S7 (magnezijev nitrat) i S8 (natrijev fosfat)		S7- bezbojni (bijeli) kristalići S8- bezbojni (bijeli) kristalići

**Mjere opreza** (unatoč provedbi pokusa na mikroskali): spojevi olova su otrovni. Nositi zaštitne rukavice!

**ZADATAK 2a)** Pretpostavi da su na mjesto 1 stavljeni kristalići soli **S1**, a na mjesto 2 približno jednak broj kristalića soli **S2** u destiliranu vodu (slika R1).



Slika R1. Mjesto stavljanja kristalića.

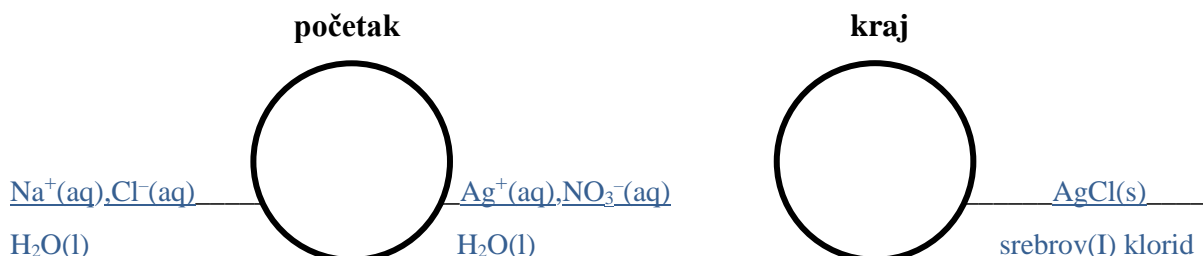
**ZADATAK 2b)** Pretpostavi i skiciraj događanja u prostor za skicu (bijeli krug) kada se kristalići nađu u vodi. *Napomena: bijela podloga kruga predstavlja molekule vode.*

**ZADATAK 2c)** Predloži i napiši na crtu kemijske vrste koje će se naći u uskom krugu oko kristalića u vodi na početku promjene (početak).



**ZADATAK 2d)** Na temelju tablice D6 (u dodatku) pretpostavi produkt reakcije (kraj). Napiši kemijsku formulu i naziv produkta te obrazloži svoj odgovor. Skiciraj makroskopsko opažanje koje očekuješ u reakcijskom sustavu.

MOJA PRETPOSTAVKA:



Moguća očekivanja za produkt: ~~natrijev klorid, NaCl(s), srebrov(I) nitrat, AgNO<sub>3</sub>(s), natrijev nitrat, NaNO<sub>3</sub>(s)~~, srebrov(I) klorid, AgCl(s)

Obrazloženje: \_\_\_\_\_

➤ **Provjeri** svoju **pretpostavku** sljedećim postupkom:

**KORAK 1a)** Stavi kapaljkom 15 kapi destilirane vode na foliju tako da pokrije jedan krug.

**KORAK 1b)** Namoči vrh jedne čačkalice i stavi na njega kristalić soli iz određene kombinacije (tablica 1). Na isti način priredi i drugi uzorak soli.

*Napomena: Neka kristalići budu približno jednake veličine, a po potrebi makni višak kristalića sa čačkalica.*

**KORAK 1c)** Držeći obje čačkalice s kristalićima soli u rukama, istovremeno dotakni vrh čačkalice s kristalićima soli na mjestu **1** i mjestu **2** kruga s destiliranom vodom i izvuci čačkalice van. Promatraj sljedećih nekoliko minuta, odnosno do vidljive promjene.

**ZADATAK 3a)** Skiciraj u prostor za skicu (krug) te zabilježi početno i konačno opažanje.

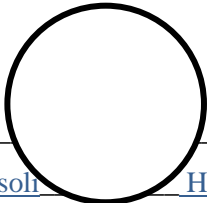
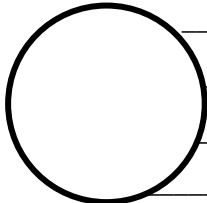
*Napomena: bijela podloga kruga predstavlja molekule vode.*

**ZADATAK 3b)** Odredi i napiši kemijske vrste koje se nalaze u uskom krugu oko kristalića u vodi (početak).

**ZADATAK 3c)** Na temelju topljivosti soli (tablica D6 u dodatku) odredi produkt reakcije (kraj). Napiši kemijsku formulu i naziv produkta te obrazloži svoj odgovor.

**ZADATAK 3d)** Odredi i napiši kemijske vrste koje se nalaze u promatranom sustavu nakon vidljive promjene (kraj).

**ZADATAK 3e)** Jednadžbom kemijske reakcije (JKR) opiši promatranu promjenu.

početak	kraj
	
$\text{Na}^+(\text{aq}), \text{Cl}^-(\text{aq})$ $\text{H}_2\text{O}(\text{l}), \text{otapanje soli}$	$\text{Ag}^+(\text{aq}), \text{Cl}^-(\text{aq})$ $\text{Na}^+(\text{aq}), \text{NO}_3^-(\text{aq}), \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\text{AgCl}(\text{s}), \text{ srebrov(II) klorid}$ $\text{bijeli talog}$

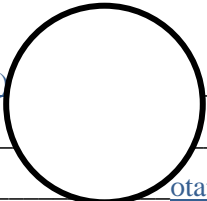
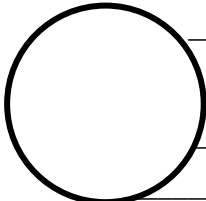
Moguća očekivanja za produkt: ~~natrijev klorid,  $\text{NaCl}(\text{s})$ , srebrov(I) nitrat,  $\text{AgNO}_3(\text{s})$ , natrijev nitrat,  $\text{NaNO}_3(\text{s})$ , srebrov(I) klorid,  $\text{AgCl}(\text{s})$~~

**JKR**



**ZADATAK 4** Za sve preostale kombinacije soli iz tablice 1 ponovno prati korake **1a–1c** te zadatke **3a–3e**.

**4a) Kombinacija 2 (S3 i S4)**

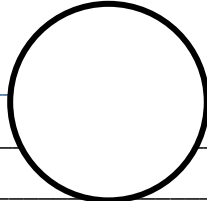
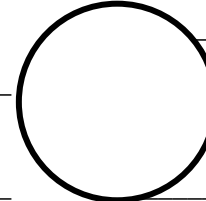
početak	kraj
	
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}), \text{NO}_3^-(\text{aq})$ $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\text{otapanje soli}$	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}), \text{I}^-(\text{aq})$ $\text{K}^+(\text{aq}), \text{NO}_3^-(\text{aq}), \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\text{PbI}_2(\text{s}), \text{ olovov(II) jodid}$ $\text{žuti talog}$

Moguća očekivanja za produkt: ~~kalijev jodid,  $\text{KI}(\text{s})$ , olovov(II) nitrat,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{s})$ , kalijev nitrat,  $\text{KNO}_3(\text{s})$ , olovov jodid,  $\text{PbI}_2(\text{s})$~~

**JKR**

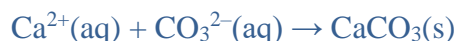


**4b) Kombinacija 3 (S5 i S6)**

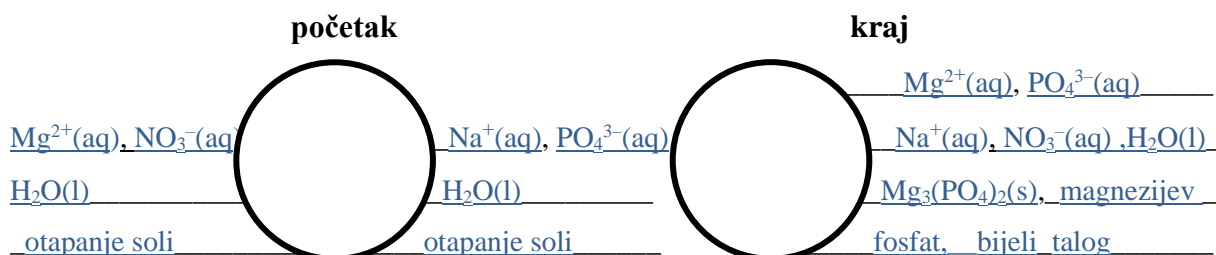
početak	kraj
	
$\text{K}^+(\text{aq}), \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\text{otapanje soli}$	$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}), \text{NO}_3^-(\text{aq}), \text{K}^+(\text{aq})$ $\text{H}_2\text{O}(\text{l}), \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ $\text{CaCO}_3(\text{s}), \text{ kalcijev karbonat}$ $\text{bijeli talog}$

Moguća očekivanja za produkt: ~~kalijev karbonat,  $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{s})$ , kalcijev nitrat,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{s})$ , kalijev nitrat,  $\text{KNO}_3(\text{s})$ , kalcijev karbonat,  $\text{CaCO}_3(\text{s})$~~

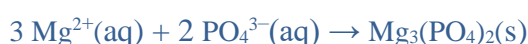
**JKR**



## 4c) Kombinacija 4 (S7 i S8)



Moguća očekivanja za produkt: natrijev fosfat,  $\text{Na}_3(\text{PO}_4)$  (s), magnezijev nitrat,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  (s), natrijev nitrat,  $\text{NaNO}_3$  (s), magnezijev fosfat,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  (s)

**JKR**

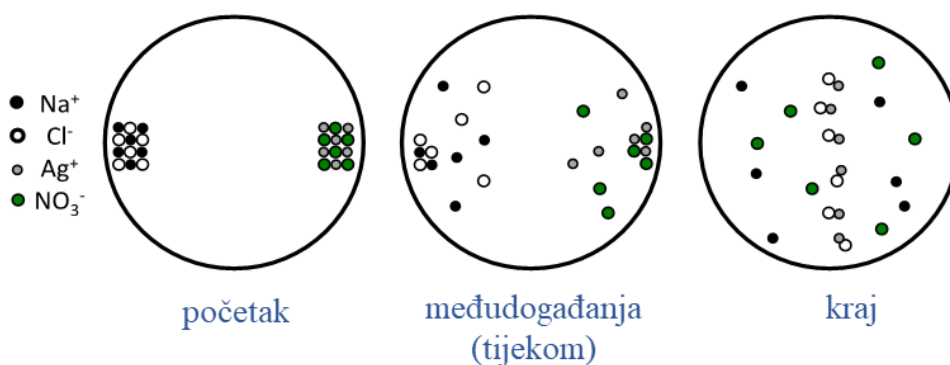
**ZADATAK 5** Opiši položaj nastalih taloga u krugovima.

Nastali talozi pomaknuti su na jednu stranu kruga.

**ZADATAK 6** Promotri topljivost soli u tablici D6 u dodatku i zaključi jesu li dobiveni rezultati u skladu s tablicom D7.

Dobiveni rezultati u tablici D6 su u skladu s tablicom D7 (generalizacija).

**ZADATAK 7** Prikaži dvodimenzijским čestičnim crtežom događanja na početku, tijekom i na kraju u reakcijskom sustavu za kombinaciju 1. Novonastale produkte prikažite samo modelom formulae jedinice. (Napomena: bijela podloga kruga predstavlja molekule vode.)



Slika R2. Primjer najčešćeg učeničkog rješenja zadatka 7. Nakon ovako izraženih misaonih učeničkih modela nastavnik uviđa nejasnoće i može dati dodatna objašnjenja o sastavu reakcijskog sustava. (preuzeto i prilagođeno iz literaturnog izvora<sup>53</sup>)

**POKUS 2** Tko putuje dalje?

**Posuđe i pribor (za svaku grupu):** Petrijeva zdjelica, menzura, plastična žličica, milimetarski papir, olovka

**Kemikalije:** iz pokusa 1

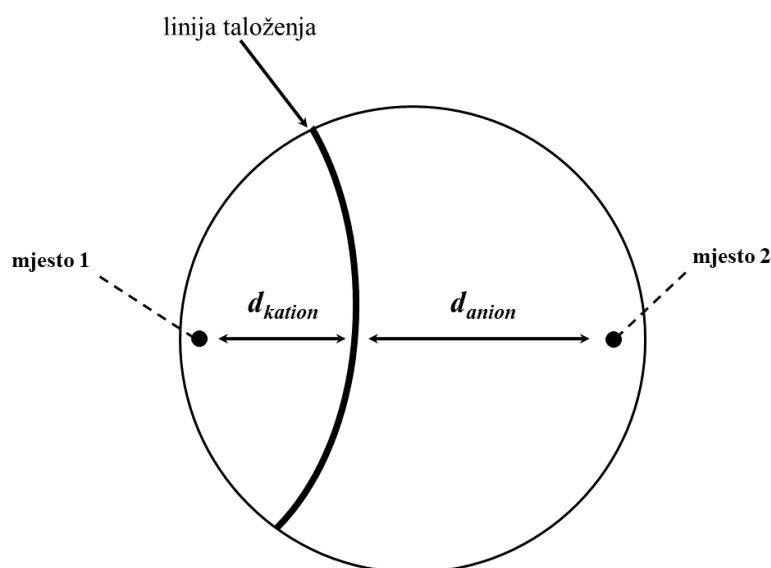
grupa A –kombinacija 1	grupa C –kombinacija 3
grupa B –kombinacija 2	grupa D –kombinacija 4

*Napomena: Jedan učenik po grupi provodi pokus, a drugi učenici računaju potrebne podatke.*

**KORAK 1a)** U Petrijevu zdjelicu ulij 15 mL destilirane vode. Na milimetarskom papiru označi olovkom mjesto **1** i mjesto **2**. Stavi milimetarski papir kao podlogu.

**KORAK 1b)** Stavi na vrh plastične žličice kristaliće soli određene kombinacije i istovremeno ih dodaj na označeno mjesto **1** i mjesto **2**. Promatraj sljedećih nekoliko minuta, odnosno do vidljive promjene.

**ZADATAK 1** Odredi udaljenost od mjesta stavljanja kristalića do linije taloženja, odnosno izmjeri udaljenost putovanja iona ( $d_{kation}$  i  $d_{anion}$ ) u sastavu netopljivog produkta prema slici R3. Podatke zabilježi u tablicu 2.



Slika R3. Shematski prikaz mjerenja udaljenosti putovanja iona ( $d_{kation}$  – udaljenost kationa,  $d_{anion}$  – udaljenost aniona). Linija taloženja je idealizirana, a bijeli krug predstavlja molekule vode. (prilagođeno prema literaturnom izvoru<sup>67</sup>)

**ZADATAK 2a)** Ponovi korake **1a** i **1b** još dva puta. Izračunaj omjer udaljenosti iona ( $d_{kation}/d_{anion}$ ) te njihovu srednju vrijednost ( $\bar{X}$ ) [1] i standardnu devijaciju ( $\sigma$ ) [2] za svoju grupu u tablici 2 prema formulama:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{N}; \quad \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{N} \quad [1] \qquad \sigma = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{n-1}} \quad [2]$$

**ZADATAK 2b)** Izračunaj omjer relativnih molekulskih masa iona ( $M_r(\text{anion})/M_r(\text{kation})$ ) u tablici 2.

**ZADATAK 2c)** Pretpostavi da se svaki ion u otopini kretao zajedno sa šest molekula vode koje ga okružuju. Relativnoj molekulskoj masi iona pribroji relativnu molekulsku masu za šest molekula vode i izračunaj omjer u zadnjem stupcu tablice 2.

**Tablica 2** Određivanje udaljenosti iona, omjera udaljenosti iona te omjera relativnih molekulskih masa iona.

Grupa	IONI (KATION i ANION)	TALOG (kemijski naziv i formula)	$d_{kation}$ / cm	$d_{anion}$ / cm	$\frac{d_{kation}}{d_{anion}}$	$\bar{X}(\frac{d_{kation}}{d_{anion}})$ i $\sigma$	$\frac{M_r(\text{anion})}{M_r(\text{kation})}$	$\frac{M_r(\text{anion})+6 M_r(\text{H}_2\text{O})}{M_r(\text{kation})+6 M_r(\text{H}_2\text{O})}$
A	Ag <sup>+</sup> i Cl <sup>-</sup>	srebrov(I) klorid, AgCl	1,60	2,40	0,67	$\bar{X}=0,72$ $\sigma=0,08$	0,33	<u>0,67</u>
			1,60	2,40	0,67			
			1,80	2,20	0,81			
B	Pb <sup>2+</sup> i I <sup>-</sup>	olovov(II) jodid, PbI <sub>2</sub>	1,80	2,70	0,67	$\bar{X}=0,67$ $\sigma=0,15$	0,61	<u>0,75</u>
			2,00	2,50	0,80			
			1,50	3,00	0,50			
C	Ca <sup>2+</sup> i CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	kalcijev karbonat, CaCO <sub>3</sub>	2,10	1,90	1,10	$\bar{X}=1,10$ $\sigma=0,10$	1,50	<u>1,14</u>
			2,20	1,80	1,20			
			2,00	2,00	1,00			
D	Mg <sup>2+</sup> i PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	magnezijev fosfat, Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,10	1,90	1,10	$\bar{X}=1,43$ $\sigma=0,29$	3,91	<u>1,53</u>
			2,50	1,50	1,60			
			2,50	1,50	1,60			

**ZADATAK 3** Unesi zajedničke podatke ostalih skupina u tablicu 2.

**ZADATAK 4** Na temelju izračunatih vrijednosti iz tablice 2, objasni poveznicu između omjera  $d_{kation}/d_{anion}$  i  $M_r(\text{anion})/M_r(\text{kation})$ .

---

---

Očekivano je da postoji poveznica između relativne molekulske mase iona i udaljenosti koju ioni prijeđu, tako da će ion veće relativne molekulske mase prijeći kraću udaljenost. Omjeri relativnih molekulskih masa iona  $M_r(\text{anion})/M_r(\text{kation})$  i udaljenosti iona  $d_{kation}/d_{anion}$  se ne poklapaju, stoga poveznica između njih nije dovoljno precizno određena.

**ZADATAK 5** Na temelju izračunatih vrijednosti iz tablice 2, objasni poveznicu između omjera  $d_{kation}/d_{anion}$  i  $M_r(\text{anion}) + 6 M_r(\text{H}_2\text{O})/M_r(\text{kation}) + 6 M_r(\text{H}_2\text{O})$ .

---

---

Omjeri relativnih molekulskih masa iona s pribrojenim relativnim molekulskim masama šest molekula vode,  $M_r(\text{anion}) + 6 M_r(\text{H}_2\text{O})/M_r(\text{kation}) + 6 M_r(\text{H}_2\text{O})$ , i udaljenosti iona  $d_{kation}/d_{anion}$  su slični, odnosno gotovo se poklapaju. Znači u obzir treba uzeti hidrataciju nastalih iona.

**ZADATAK 6** Grafički prikaži ovisnost srednje vrijednosti omjera udaljenosti iona  $d_{kation}/d_{anion}$  o omjeru  $M_r(\text{anion}) + 6 M_r(\text{H}_2\text{O})/M_r(\text{kation}) + 6 M_r(\text{H}_2\text{O})$  za sve kombinacije soli.

Slika D36 u dodatku.

**ZADATAK 7** Na temelju opažanja i rezultata pokusa obrazložite položaj nastalog taloga u prostoru i odgovorite na pitanje u naslovu.

---

---

---

Položaj nastalog taloga ovisi o relativnoj molekulskoj masi iona, tako da će talog biti pomaknut na onu stranu gdje je stavljena sol koja je izvor iona veće relativne molekulske mase (a taj ion je u sastavu nastalog taloga). Na veću udaljenost putuju ioni manje relativne molekulske mase.

## 2.6. Zaključak

U okviru metodičkog dijela ovog diplomskog rada dan je prijedlog 90–minutnog nastavnog sata na temu *Taložne reakcije* namijenjen učenicima 3. razreda gimnazije koji je pogodan za provedbu u redovnoj nastavi kao nastavna aktivnost ponavljanja i usustavljanja te usvajanja novih pojmova. Predložena je priprema za nastavnika koja uključuje odgojno-obrazovne ishode učenja, nužna predznanja i predkoncepte potrebne za provođenje nastavnog sata, tijekom nastavnog sata te detaljna pojašnjenja i savjete uz predloženi radni listić za odabranu temu. Predloženi nastavni sat temelji se na strategiji učenja otkrivanjem. Učenje otkrivanjem jedna je od najboljih i najčešće korištenih suvremenih nastavnih strategija u nastavi kemije jer omogućuje da učenici samostalno istražuju i otkrivaju nove uzročno-posljedične veze na temelju vlastitog iskustva. Metode i postupci unutar strategije učenja otkrivanjem zapravo imaju niz identičnih koraka u kojima učenici formuliraju hipoteze (pretpostavke) i ispituju ih provođenjem pokusa i/ili promatranjem. Ovakvim pristupom u nastavi kemije potiče se razvoj kritičkog mišljenja učenika, uz diskusiju o nastavnim sadržajima i refleksiju učenika. Krajnji cilj ove strategije je da učenici mogu primijeniti nove spoznaje u sličnim situacijama.

U provedbi ovog nastavnog sata uključeni su pokusi na mikroskali koji imaju značajne prednosti u provođenju: integriraju principe 'zelene kemije' u nastavni proces, ostvaruju veću pažnju i usmjerenost učenika, doprinose vizualnoj atraktivnosti, smanjuju troškove pribora, a zbog korištenja vrlo malih količina otapala i reagensa sigurniji su za ljudsko zdravlje i okoliš te je kraće vrijeme provedbe pokusa što je poželjan element tijekom nastave. Pregledom gimnazijskih udžbenika uočeno je da postoje razni pristupi odabranoj temi koji su većinom usmjereni na makroskopsku i simboličnu spoznajnu razinu uz izostanak razmatranja pojava na submikroskopskoj razini. Analizom pogrešnih shvaćanja učenika o taložnim reakcijama koji su opisani u edukacijskoj literaturi opaženo je da glavne poteškoće u poučavanju taložnih reakcija proizlaze iz nepovezanosti temeljnih kemijskih pojmova i nesavladanih predkonceptata (poput topljivosti, otapanja, ionske veze, kemijske ravnoteže, promjene energije, jednadžbe kemijske reakcije i množine tvari). Nastavnici trebaju čim više koristiti vizualizacijske metode u nastavnom procesu, koje uključuju čestične prikaze i modele, kojima će se povezati sve tri razine spoznaje tvari. Uspješnim izvođenjem predloženog 90–minutnog nastavnog sata ili prenošenjem njegovih dijelova u druge nastavne aktivnosti tijekom provedbe spiralnog predmetnog kurikulumu moglo bi se postići konceptualno razumijevanje nastavnih sadržaja vezanih uz taložne reakcije.

### § 3. LITERATURNI IZVORI

1. L. Brammer, *Chem. Soc. Rev.* **33** (2004) 476–489.
2. G. R. Desiraju, *J. Chem. Sci.* **122** (2010) 667–675.
3. M. Đaković, Ž. Soldin, B.-M. Kukovec, I. Kodrin, C. B. Aakeroy, N. Baus, T. Rinkovec, *IUCrJ* **5** (2018) 13-21.
4. M. Đaković, M. Borovina, M. Pisačić, C. B. Aakeröy, Ž. Soldin, B.-M. Kukovec, I. Kodrin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 14801–14805.
5. E. Aruan. G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennuci and D. J Nesbitt, *Pure Appl. Chem.* **83** (2011) 1637–1641.
6. G. Gilli, P. Gilli, *The Nature of the Hydrogen Bond*, Oxford University Press, New York, 2009, str. 23–64.
7. D. Braga, F. Grepioni, A. Guy, *Crystal Engineering: From Molecules and Crystals to Materials*, Springer Science & Business Media, Erice, 1999, str. 90–93.
8. K. T Mahmudov, M. N. Kopylovich, M. F. C. Guedes da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Coord. Chem. Rev.* **345** (2017) 54–72.
9. A. Mukherjee, S. Tothadi, G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **47(8)** (2014) 2514–2524.
10. P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 6114-6127.
11. L. C. Gilday, S. W. Robinson, T. A. Barendt, M. J. Langton, B. R. Mullaney, P.D. Beer, *Chem. Rev.* **115** (2015) 7118–7195.
12. B. Ye, M. Tong, X. Chen, X, *Coord. Chem. Rev.* **249** (2005) 545–565.
13. S. R. Batten, N. R. Champness, X. M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk. *Pure Appl. Chem.* **85** (2013) 1715–1724.
14. J.W.Steed, D. R. Turner, K. J. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, West Sussex, England. 2007, str. 209–213.
15. J. Gómez-Herrero, F. Zamora, *Adv. Mater.* **23** (2011) 5311–5317.
16. C. Slabbert, M. Rademeyer, *CrystEngComm* **17** (2015) 9070–9096.
17. C. Hu, Q. Li, U. Englert, *CrystEngComm* **5** (2003) 519–529.



18. M. Pisačić, I. Biljan, I. Kodrin, N. Popov, Ž. Soldin, M. Đaković, *Chem. Mater.* **33** (2021) 3360–3368.
19. E. Barea, J. A. R. Navarro, J. M. Salas, N. Masciocchi, S. Galli, A. Sironi, *Polyhedron* **22** (2003) 3051–3057.
20. E. Barea, J. A. R. Navarro, J. M. Salas, N. Masciocchi, S. Galli, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **43** (2004) 473–481.
21. N. Masciocchi, S. Galli, A. Sironi, E. Barea, J. A. R. Navarro, J. M. Salas, L. C. Tabares *Chem. Mater.* **15** (2003) 2153–2160.
22. S. Galli, N. Masciocchi, E. Cariati, A. Sironi, E. Barea, M. A. Haj, J. A. R. Navarro, J. M. Salas. *Chem. Mater.* **17** (2005) 4815–4824.
23. C. M. Reddy, G. R. Krishna, S. Ghosh, *CrystEngComm* **12** (2010) 2296–2314.
24. C. M. Reddy, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.* **6** (2006) 2720–2731.
25. M. K. Panda, S. Ghosh, N. Yasuda, T. Moriwaki, G. D. Mukherjee, C. M. Reddy, P. Naumov, *Nat. Chem.* **7** (2014) 65–72.
26. C. M. Reddy, R. C. Gundakaram, S. Basavoju, M. T. Kirchner, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **31** (2005) 3945–3947.
27. P. Commins, I. T. Desta, D. P. Karothu, P. Naumov, *Chem. Commun.* **52** (2016) 13941–13954.
28. A. Worthy, A. Grosjean, M. C. Pfrunder, Y. Xu, C. Yan, G. Edwards, J. C. McMurtrie, *Nat. Chem.* **10** (2017) 65–69.
29. Z. Popović, *Infracrvena spektroskopija*, skripta za internu uporabu, Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, PMF, Zagreb, 1999.
30. Ž. Soldin, *IR spektroskopija*, prezentacija iz kolegija Viši praktikum kemije, PMF, Zagreb, 2020.
31. C. Suryanarayana, M. Grant Norton, *X-Ray Diffraction*, Springer Science+Business Media, New York, 1998., str. 1–23.
32. J. Macan, *Struktura i svojstva anorganskih nemetalnih materijala*, interna skripta za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, FKIT, Zagreb, 2006., str. 1–26.
33. Ž. Soldin, *Termička analiza*, prezentacija iz kolegija Viši praktikum kemije, PMF, Zagreb, 2020.

34. P. Gabbott, *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Blackwell Publishing, Singapur, 2008.
35. Agilent (2014). CrysAlisPRO. Agilent Technologies Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England
36. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **42** (2009) 339–341.
37. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **A71** (2015) 3–8.
38. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **C71** (2015) 3–8.
39. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **A64** (2008) 112–122.
40. C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **39** (2006) 453–457.
41. STAReSoftware 16.20, MettlerToledo GmbH, 2006.
42. Kurikulum nastavnog predmeta Kemija za osnovne škole i gimnazije, [https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2019\\_01\\_10\\_208.html](https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/full/2019_01_10_208.html) (pristup: 28.04.2021.)
43. M. Sikirica, *Metodika nastave kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 2003., str. 15–21.
44. M. Pedaste, M. Mäeots, L. A. Siiman, T. de Jong, S. A. N. van Riesen, E. T. Kamp, E. Tsourlidaki, *Educ. Res. Rev.* **14** (2015) 47–61.
45. K. F. Lim, *Teaching the scientific method in the curriculum*, Chemistry in Australia, (2012) 39.
46. J. L. Plass, C. Milne, B. D. Homer, R. N. Schwartz, E. O. Hayward, T. Jordan, J. Barrientos, *Res. Sci. Teach.* **49** (2012) 394–419.
47. I. Nuić, S. A. Glažar, *Kem. Ind.* **66** (2017) 411–416.
48. I. Devetak, Zagotavljanje kakovostnega znanja naravoslovja s pomočjo submikroreprezentacij, Pedagoška fakulteta Univerze v Ljubljani, Ljubljana, 2012.
49. M. Stains, M. Escriu-Sune, M. L. M. Alvarez de Santizo, H. Sevian, *J. Chem. Educ.* **88** (2011) 1359–1365.
50. R. M. Kelly, J. H. Barrera, S. C. Mohamed, *J. Chem. Educ.* **87** (2010) 113–118.
51. M. M. Singh, Z. Szafran, R. M. Pike, *J. Chem. Educ.* **76** (1999) 1684.
52. R. Worley, *AJCE* **9** (2019) 97–119.
53. B. Worley, E. M. Villa, J. M. Gunn, B. Matson, *J. Chem. Educ.* **96** (2019) 951–954.
54. C. Nakiboğlu, N. Nakiboğlu, *Chem. Educ. Res. Pract.* **20** (2019) 873–889.
55. <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=60301> (pristup: 24.05.2021.)

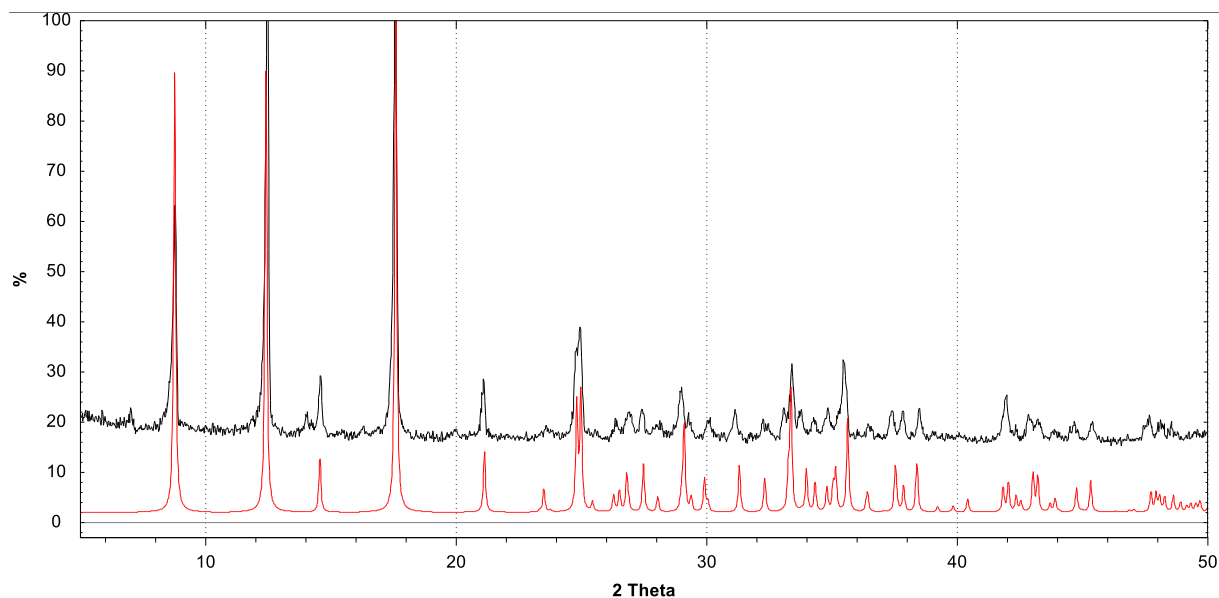
56. <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=55142> (pristup: 31.05.2021.)
57. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=61798> (pristup: 7.06.2021.)
58. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=konstanta+produkta+topljivosti> (pristup: 9.06.2021.)
59. B. Blake, *J. Chem. Educ.* **80** (2003) 1348.–1349.
60. V. Petrović Peroković, T. Preočanin, S. Rupčić Petelinc, D. Turčinović, *Kemija 1, udžbenik kemije u prvom razredu gimnazije*, Školska knjiga, Zagreb, 2020., str. 68–69.
61. Z. Popović, Lj. Kovačević, *Kemija 1, udžbenik iz kemije za prvi razred gimnazije*, Alfa, Zagreb, 2019., str. 60–61.
62. T. Begović, M. Luetić, V. Petrović Peroković, R. Ruić Funčić, S. Rupčić Petelinc, L. Šarić, D. Turčinović, *Kemija 2, udžbenik kemije u drugom razredu gimnazije*, Školska knjiga, Zagreb, 2020., str. 142–144., 153–158.
63. T. Begović, M. Luetić, F. Novosel, V. Petrović Peroković, S. Rupčić Petelinc, *Kemija 3, udžbenik kemije u trećem razredu gimnazije*, Školska knjiga, Zagreb, 2020., str. 14–37., 83–93.
64. T. Begović, M. Luetić, F. Novosel, V. Petrović Peroković, S. Rupčić Petelinc, *Kemija 4, udžbenik kemije u četvrtom razredu gimnazije*, Školska knjiga, Zagreb, 2020., str. 309.–312., 318–331.
65. B. M. Naah, M. J. Sanger, *Chem. Educ. Res. Pract.* **13** (2012) 186–194.
66. E. Adadan, F. Savasci, *Int. J. Sci. Educ.* **34** (2012) 513–544.
67. T. M. Nemetz, D. W. Oalll, *J. Chem. Educ.* **72** (1995) 244–246.
68. [https://en.wikipedia.org/wiki/Solubility\\_table](https://en.wikipedia.org/wiki/Solubility_table) (pristupljeno 23.05.2021.)
69. W. G. Van Der Sluys, *J. Chem. Educ.* **78** (2001) 111.

## § 4. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

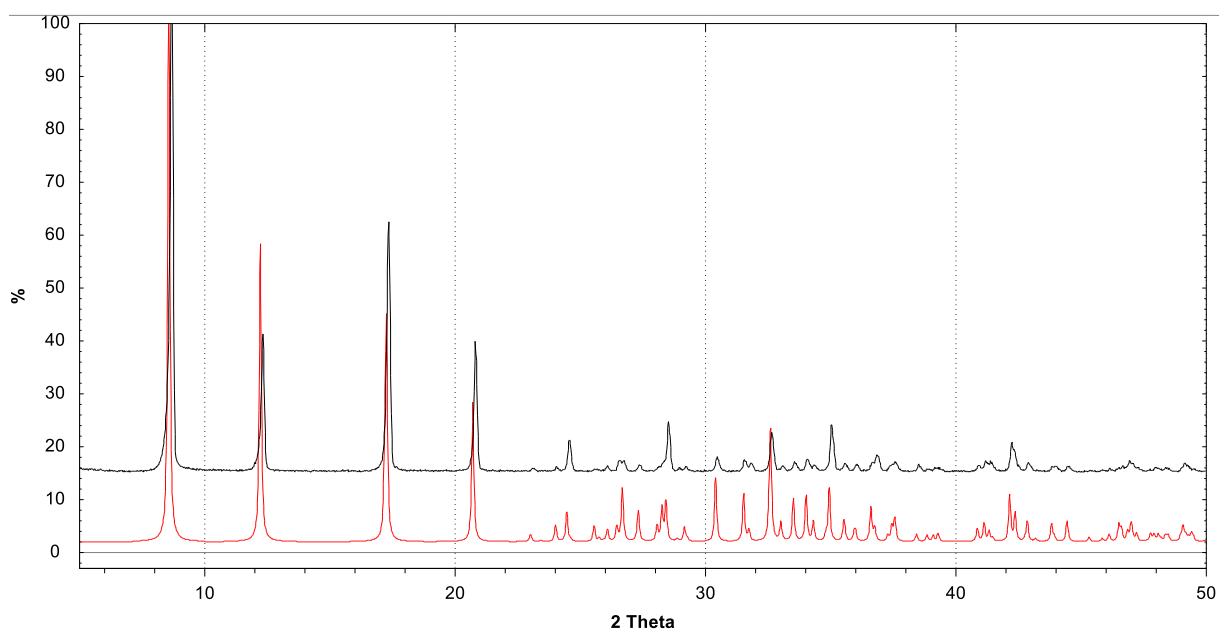
2-pyz	2(1 <i>H</i> )-pirazinon
4-pym	4(3 <i>H</i> )-pirimidinon
ATR	prigušena totalna refleksija (engl. <i>attenuated total reflectance</i> )
DSC	diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. <i>Differential scanning calorimetry</i> )
EtOH	etanol
IR	infracrveno zračenje (engl. <i>Infrared radiation</i> )
PXRD	difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (engl. <i>powder X-ray diffraction</i> )
SCXRD	difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu (engl. <i>single crystal X-ray diffraction</i> )
TGA	termogravimetrijska analiza

## § 5. DODATAK

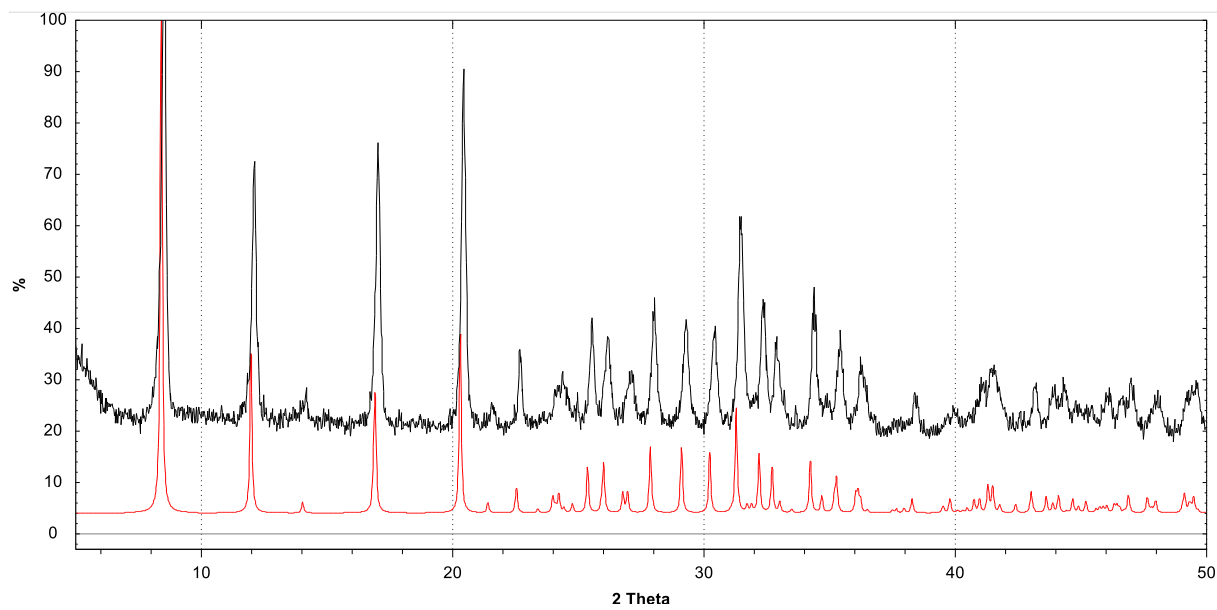
### 5.1. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku



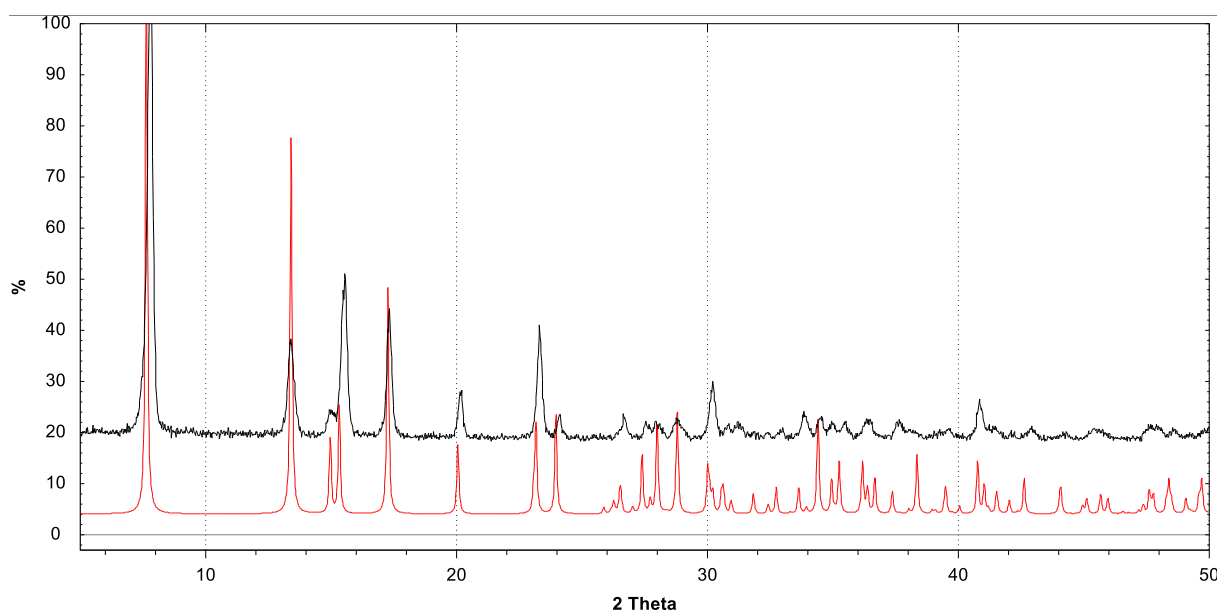
Slika D1. Difraktogram polikristalnog uzorka spoja  $[\text{CdCl}_2(2\text{-pyz})_2]_n$  (1) računati (crveno) i eksperimentalni (crno)



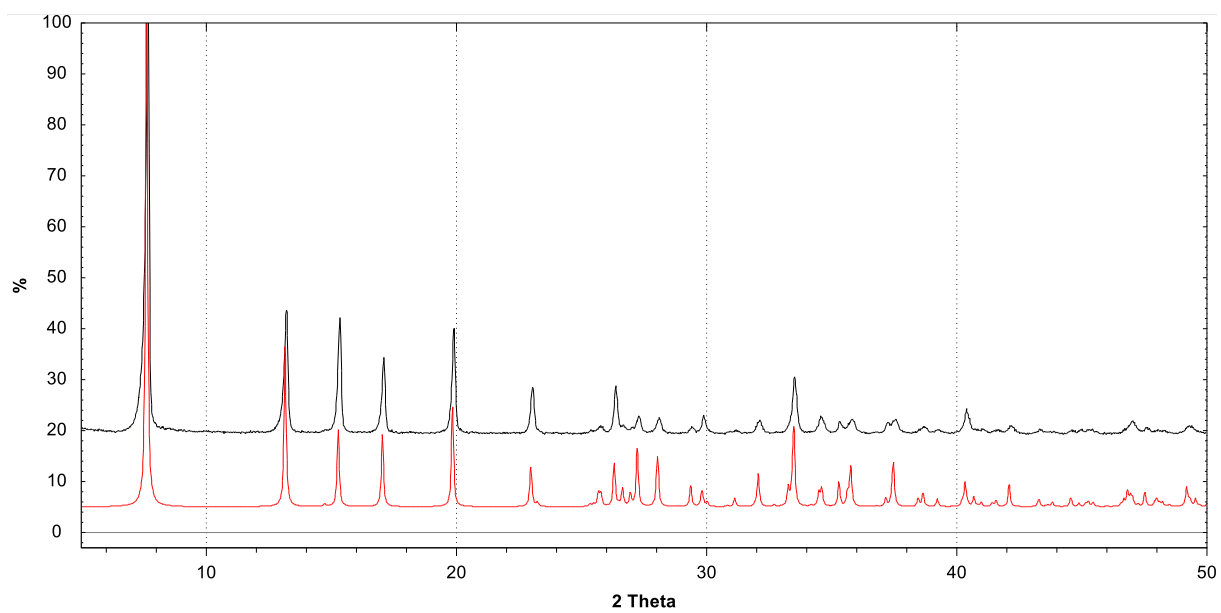
Slika D2. Difraktogram polikristalnog uzorka spoja  $[\text{CdBr}_2(2\text{-pyz})_2]_n$  (2) računati (crveno) i eksperimentalni (crno)



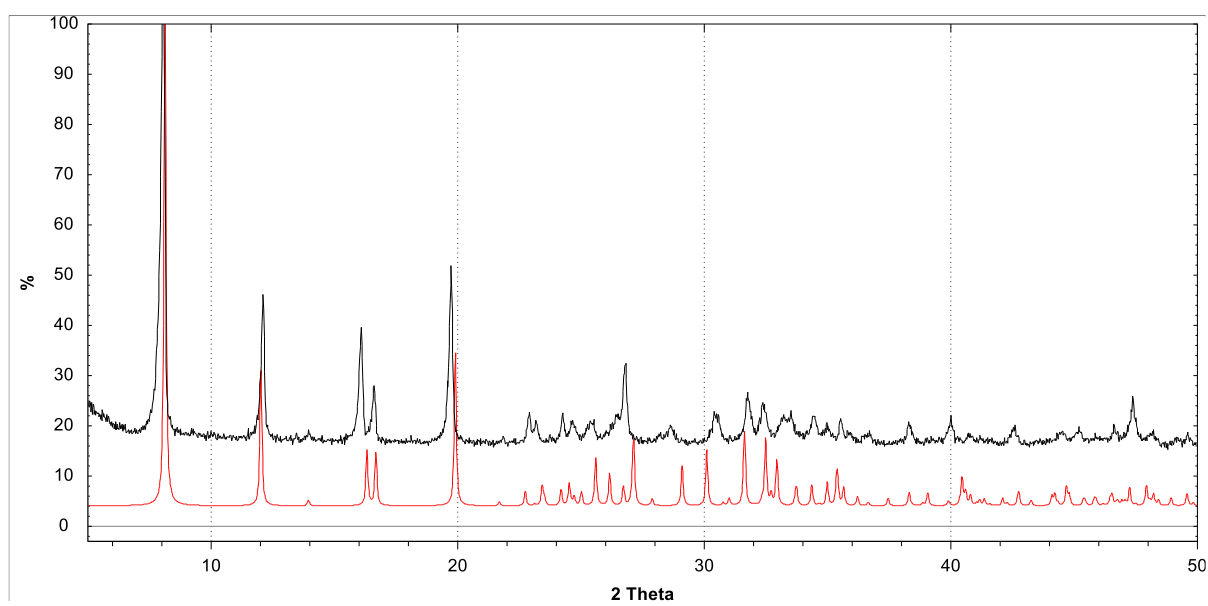
Slika D3. Difraktogram polikristalnog uzorka spoja  $[\text{CdI}_2(2\text{-pyz})_2]_n$  (3) računati (crveno) i eksperimentalni (crno)



Slika D4. Difraktogram polikristalnog uzorka spoja  $[\text{CdCl}_2(4\text{-pym})_2]_n$  (4) računati (crveno) i eksperimentalni (crno)

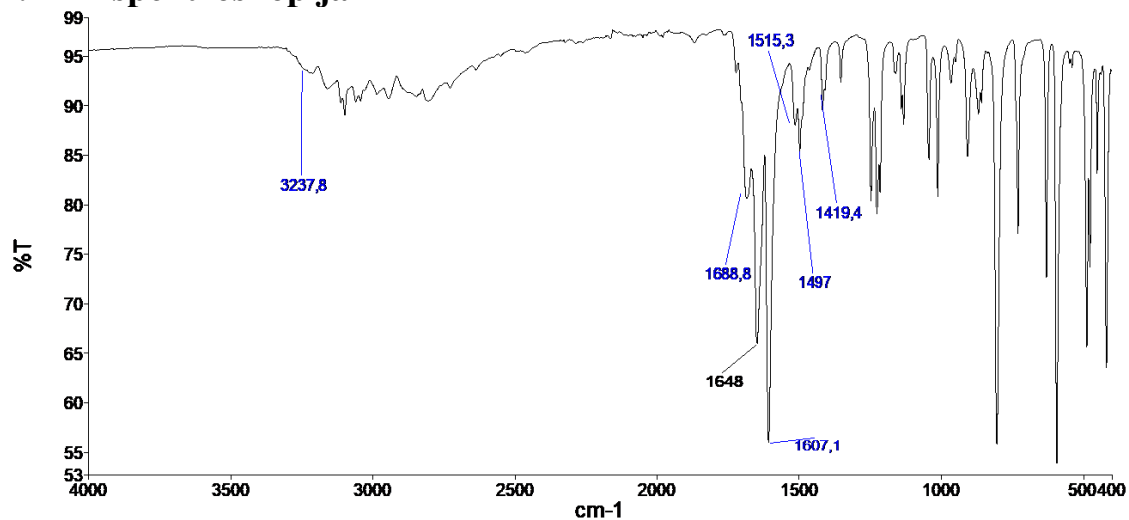


Slika D5. Difraktogram polikristalnog uzorka spoja  $[\text{CdBr}_2(4\text{-pym})_2]_n$  (5) računati (crveno) i eksperimentalni (crno)

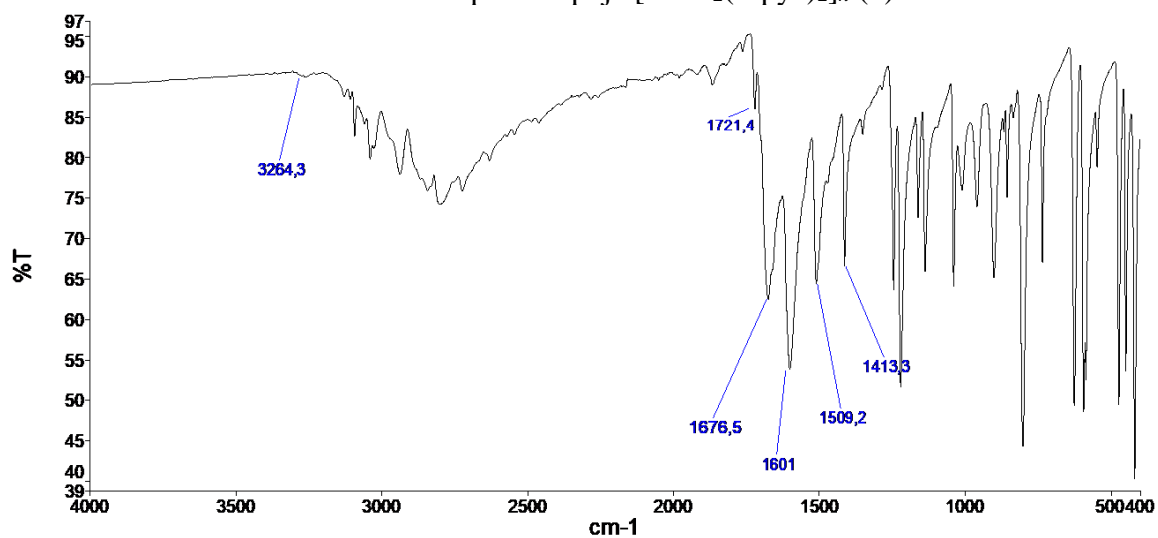


Slika D6. Difraktogram polikristalnog uzorka spoja  $[\text{CdI}_2(4\text{-pym})_2]_n$  (6) računati (crveno) i eksperimentalni (crno)

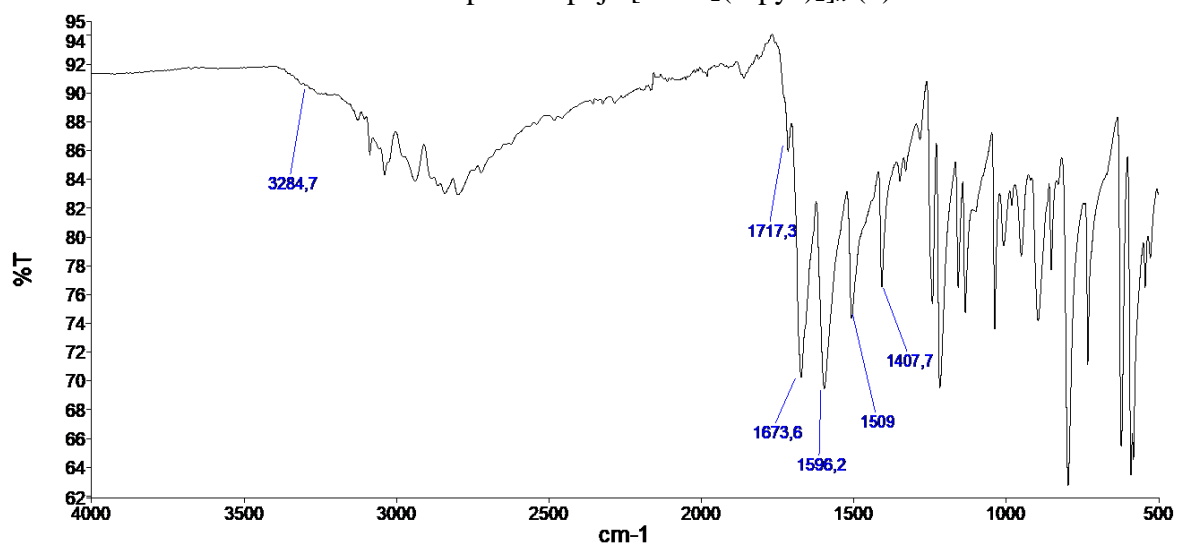
## 5.2. IR spektroskopija



Slika D7. IR spektar spoja  $[\text{CdCl}_2(2\text{-pyz})_2]_n$  (1)

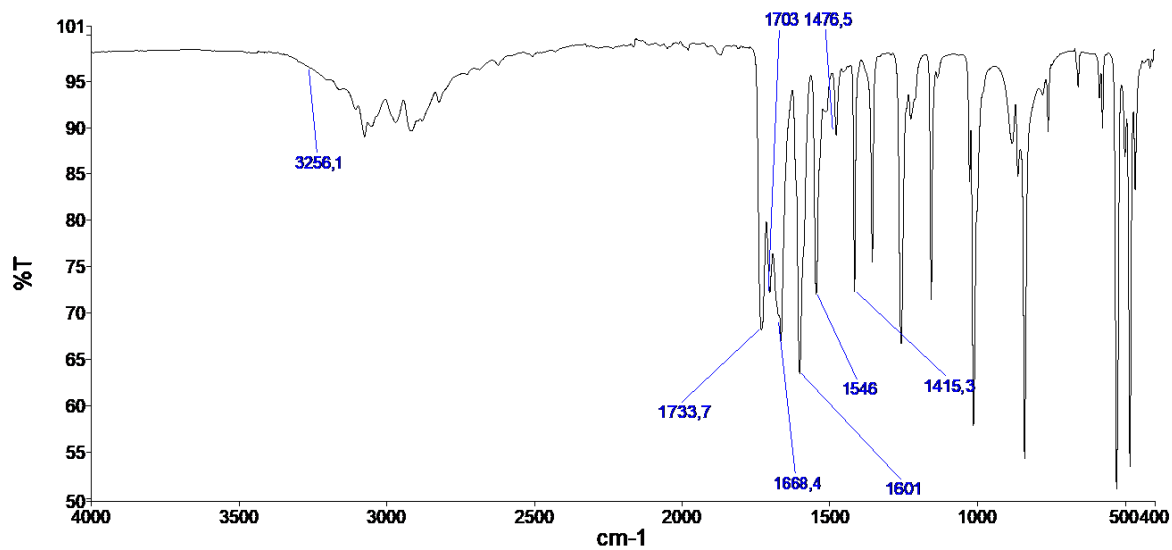
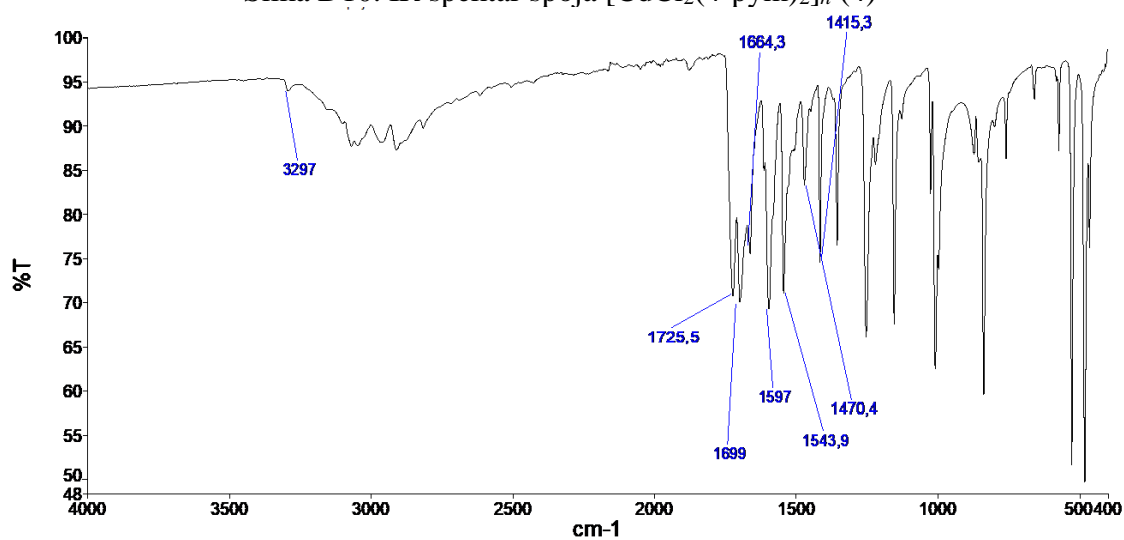
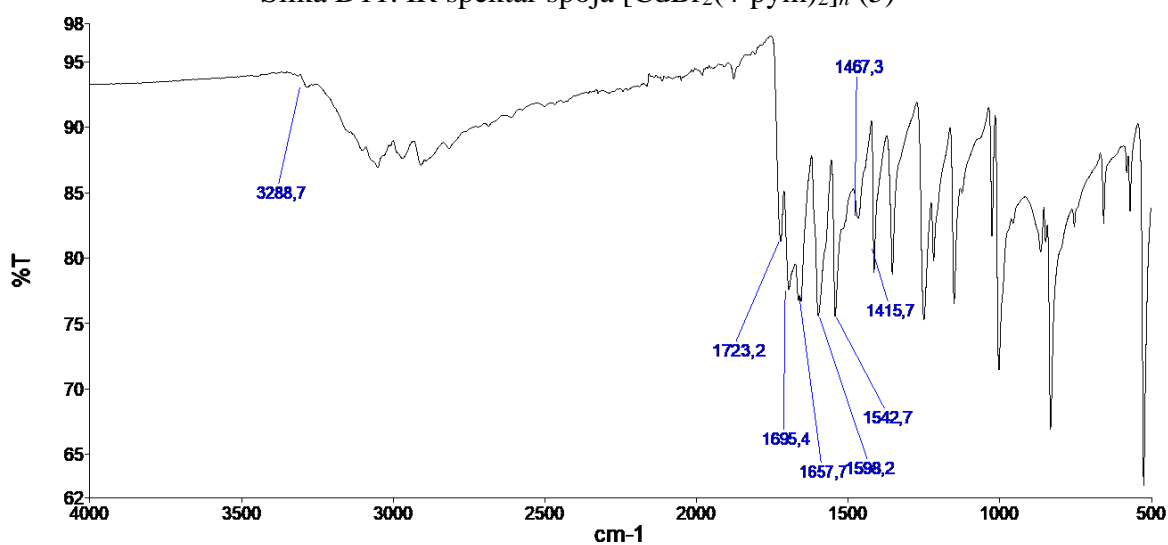


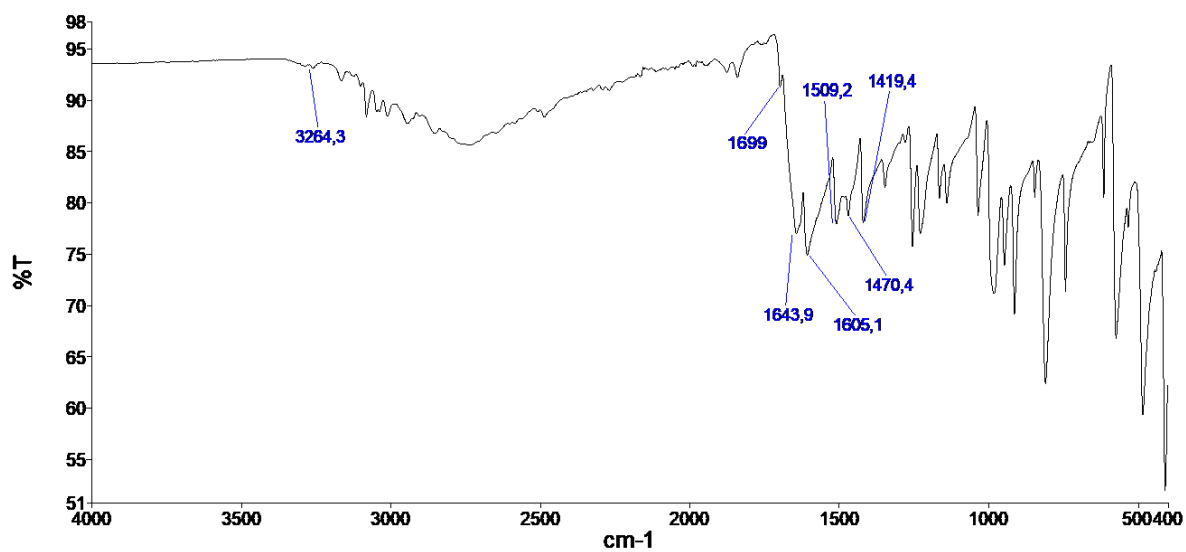
Slika D8. IR spektar spoja  $[\text{CdBr}_2(2\text{-pyz})_2]_n$  (2)



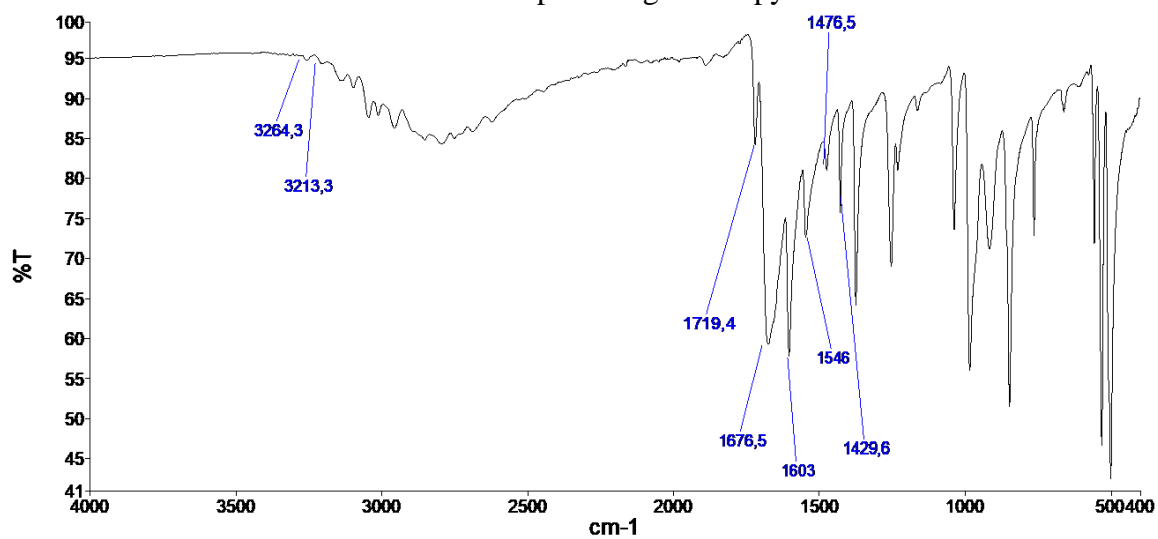
Slika D9. IR spektar spoja  $[\text{CdI}_2(2\text{-pyz})_2]_n$  (3)



Slika D10. IR spektar spoja  $[\text{CdCl}_2(4\text{-pym})_2]_n$  (4)Slika D11. IR spektar spoja  $[\text{CdBr}_2(4\text{-pym})_2]_n$  (5)Slika D12. IR spektar spoja  $[\text{CdI}_2(4\text{-pym})_2]_n$  (6)

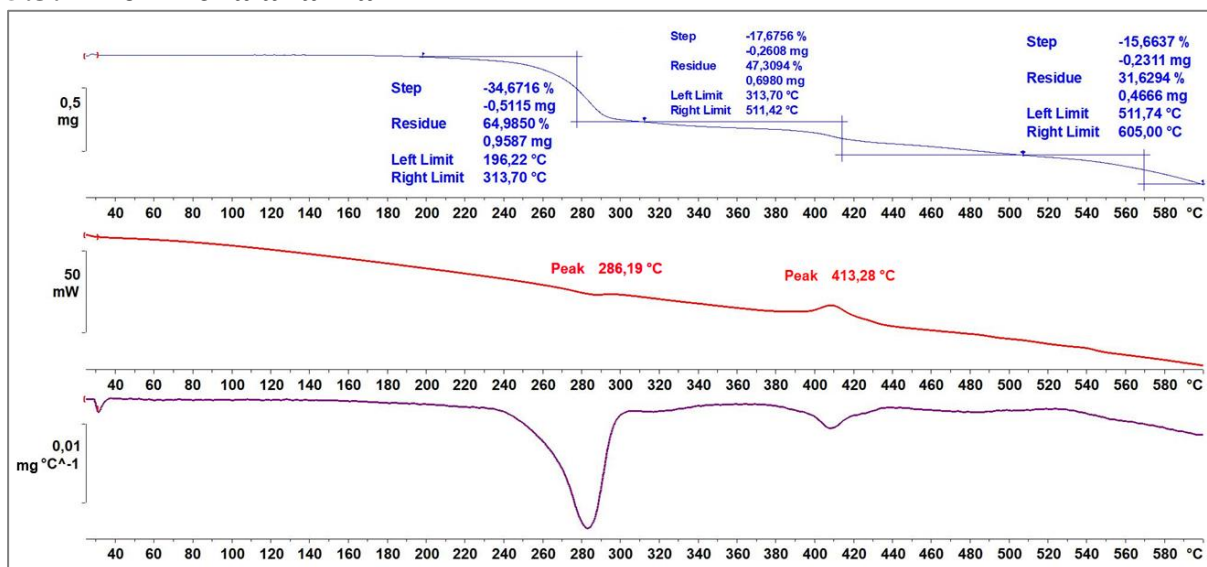


Slika D13. IR spektar liganda 2-pyz



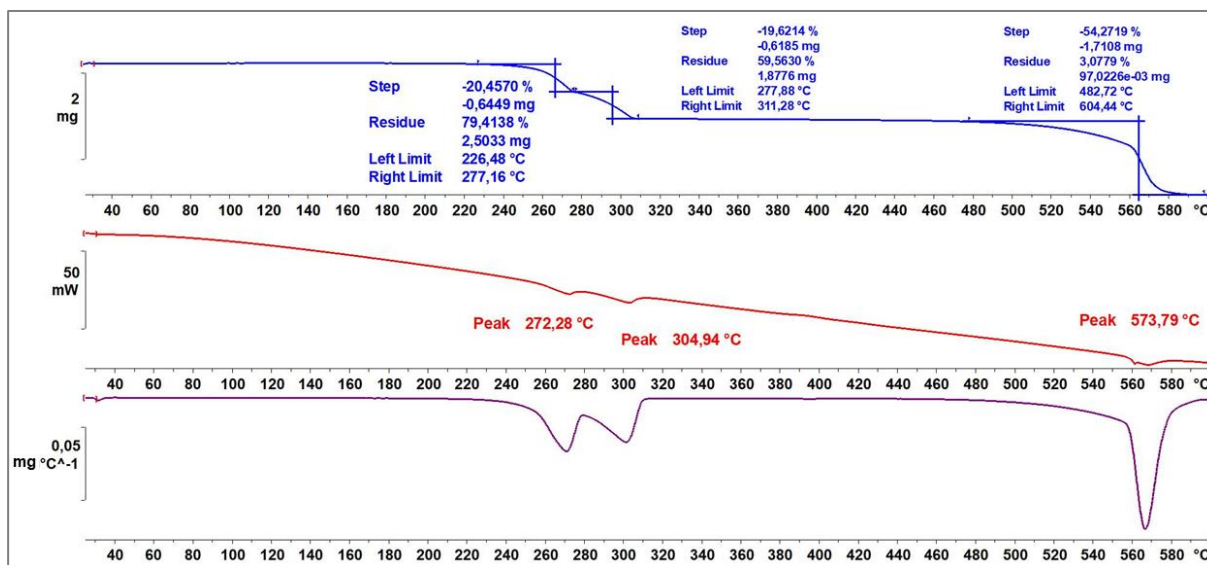
Slika D14. IR spektar liganda 4-pym

### 5.3. Termička analiza



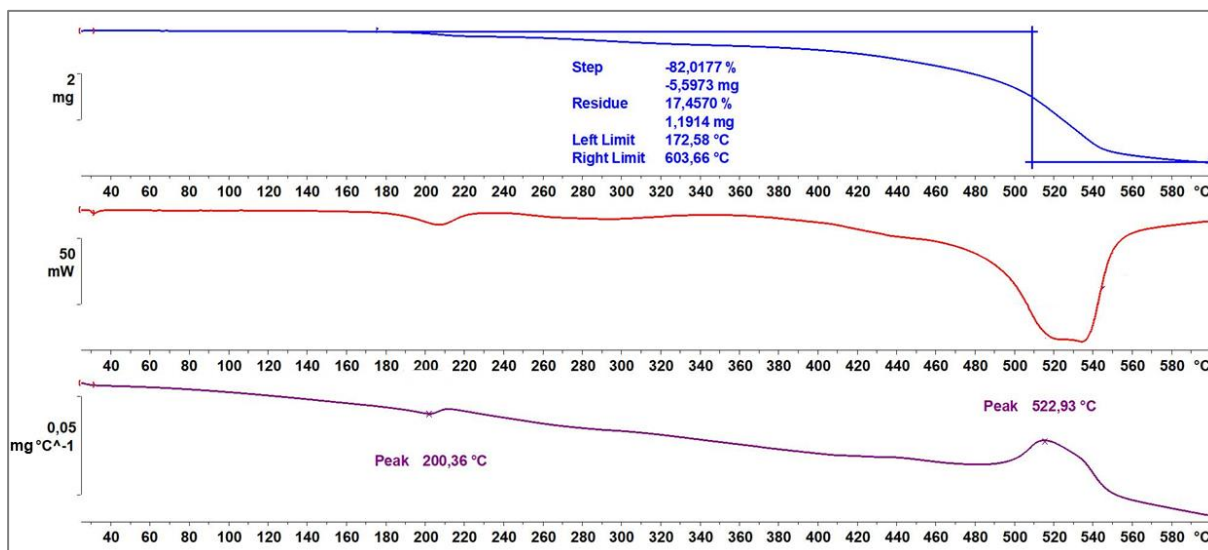
Slika D15. TGA (plavo), DSC (crveno) i DTGA (ljubičasto) krivulje za spoj  $[CdCl_2(2-pyz)_2]_n$

(1)

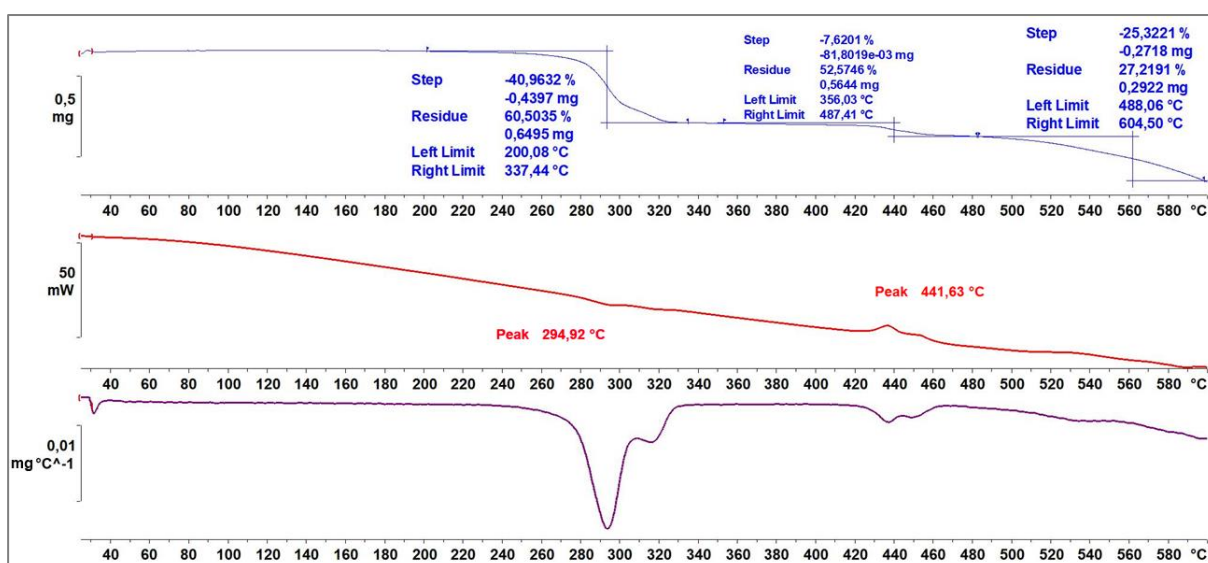


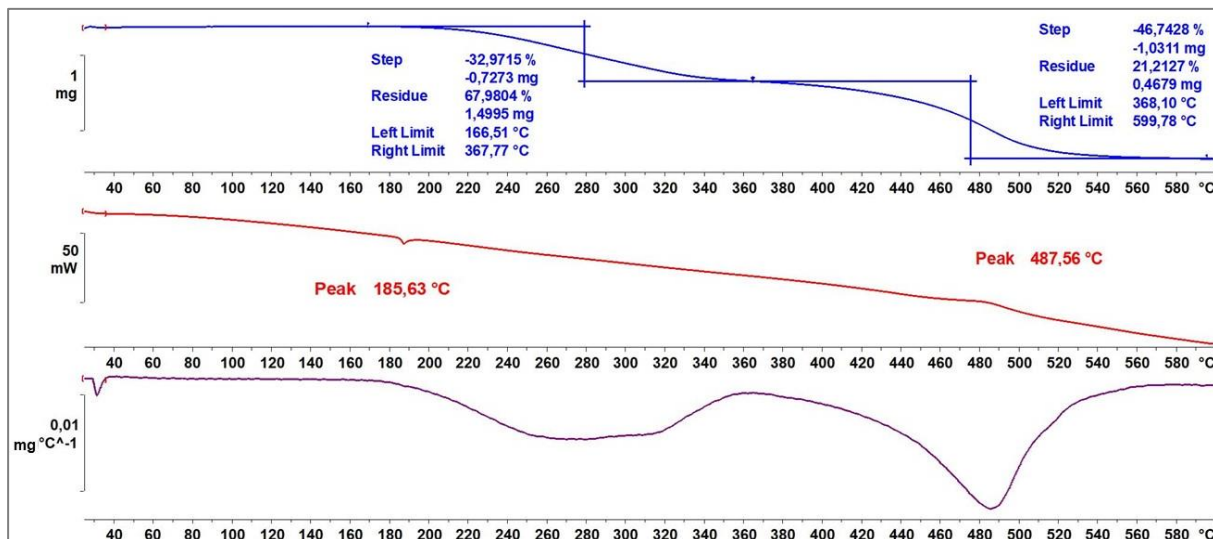
Slika D16. TGA (plavo), DSC (crveno) i DTGA (ljubičasto) krivulje za spoj  $[CdBr_2(2-pyz)_2]_n$

(2)

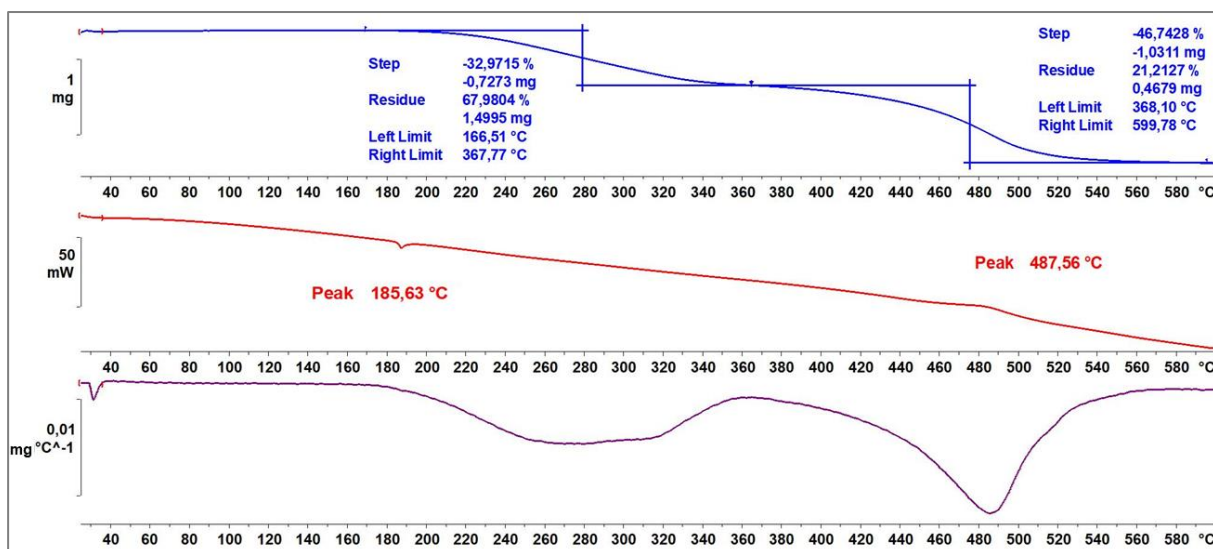
Slika D17. TGA (plavo), DSC (crveno) i DTGA (ljubičasto) krivulje za spoj  $[\text{CdI}_2(2\text{-pyz})_2]_n$ 

(3)

Slika D18. TGA (plavo), DSC (crveno) i DTGA (ljubičasto) krivulje za spoj  $[\text{CdCl}_2(4\text{-pym})_2]_n$  (4)



Slika D19. TGA (plavo), DSC (crveno) i DTGA (ljubičasto) krivulje za spoj  $[CdBr_2(4-pym)_2]_n$  (5)



Slika D20. TGA (plavo), DSC (crveno) i DTGA (ljubičasto) krivulje za spoj  $[CdI_2(4-pym)_2]_n$  (6)

### 5.4. Kristalografski podaci

Tablica D1. Odabrane duljine kemijskih veza (Å) i kutevi (°) u kristalu spoja **4**.

Spoj	4
Cd1—N1	2,3728(14)
Cd1—Cl1	2,6204(4)
Cd1—Cl1 <sup>i</sup>	2,6302(4)
N1—Cd1—Cl1	89,61(4)
N1—Cd1—Cl1 <sup>ii</sup>	91,28(4)
N1—Cd1—Cl1 <sup>iii</sup>	90,39(4)
Cl1—Cd1—Cl1 <sup>i</sup>	91,618(13)
Cl1—Cd1—Cl1 <sup>ii</sup>	88,382(13)
X1—Cd1—X1 <sup>iii</sup>	179,999(14)

Simetrijski operatori: (i)  $x+1, y, z$ ; (ii)  $-x, -y+1, -z+1$ ; (iii)  $-x+1, -y+1, -z+1$

Tablica D2. Geometrijski parametri vodikovih veza (Å, °) ostvarenih u kristalima spojeva **1–6**

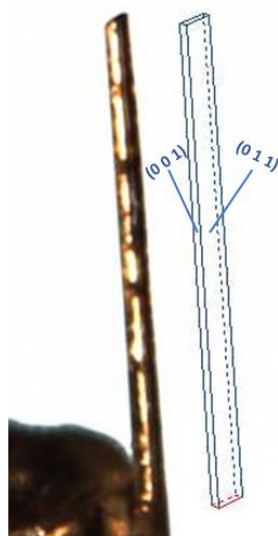
D—H...A	$d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{Å}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{Å}$	$\angle(\text{D—H}\cdots\text{A}) / ^\circ$	$R_{\text{HX}}^a$
<b>1</b>				
N2—H1...O1 <sup>i</sup>	1,91(6)	2,712(8)	159(6)	0,70
C3—H3...Cl1 <sup>x</sup>	2,76	3,512(8)	142	0,94
<b>2(XEJCOH)</b>				
N2—H4...O1 <sup>i</sup>	1,92(9)	2,723(11)	155(8)	0,71
C4—H3...Br1 <sup>ii</sup>	2,92	3,658(10)	138,0	0,96
<b>3(XEJCUN)</b>				
N2—H4...O1 <sup>iii</sup>	1,89(4)	2,713(6)	161	0,62
C3—H3...I1 <sup>iv</sup>	3,18	3,896(5)	134,0	1,00
C1—H1...I1 <sup>iv</sup>	3,36	3,981(5)	126	1,06
<b>4</b>				
N2—H2...O1 <sup>i</sup>	1,98(3)	2,736(2)	154(3)	0,73
C2—H4...Cl1 <sup>v</sup>	2,87	3,587(2)	135	0,97
C3—H3...Cl1 <sup>v</sup>	3,13	3,710(2)	122	1,06
<b>5 (XEJDAU)</b>				
N2—H3...O1 <sup>vii</sup>	1,96(7)	2,749(9)	153(6)	0,72
C2—H2...Br1 <sup>viii</sup>	2,96	3,699(7)	137	0,97
C3—H4...Br1 <sup>viii</sup>	3,24	3,824(7)	123	1,06
<b>6 (XEJDEY)</b>				
N2—H3...O1 <sup>iii</sup>	1,89(12)	2,744(17)	164(12)	0,59

<b>C2—H2...I1<sup>ix</sup></b>	3,31	4,023(13)	134	1,04
--------------------------------	------	-----------	-----	------

Simetrijski operatori: (i)  $-x, -1/2+y, 1/2-z$ ; (ii)  $x, -1+y, z$ ; (iii)  $4-x, 1/2+y, 3/2-z$  (iv)  $2-x, 2-y, 1-z$  (v)  $-1/2+x, 3/2-y, 1/2+z$  (vi)  $1+x, y, -1+z$  (vii)  $1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$  (viii)  $-1+x, y, 1+z$  (ix)  $2-x, -y, 1-z$  (x)  $1-x, 2-y, 1-z$

Normalizirana udaljenost,  $R$ , definirana prema Lommerse i sur.  $R_{HX}^a = d(H \cdots A) / (r_H + r_A)$ , gdje su  $r_H$  i  $r_A$  van der Waalsovi radijusi atoma donora i akceptora vodikove veze (**H** 1,20; **O** 1,52; **Cl** 1,75; **Br** 1,86 ili **I** 1,98 Å) u vodikovoj vezi C—H...X.

### 5.5. Kvantifikacija mehaničkog odziva kristala spojeva 1, 2, 4, 5

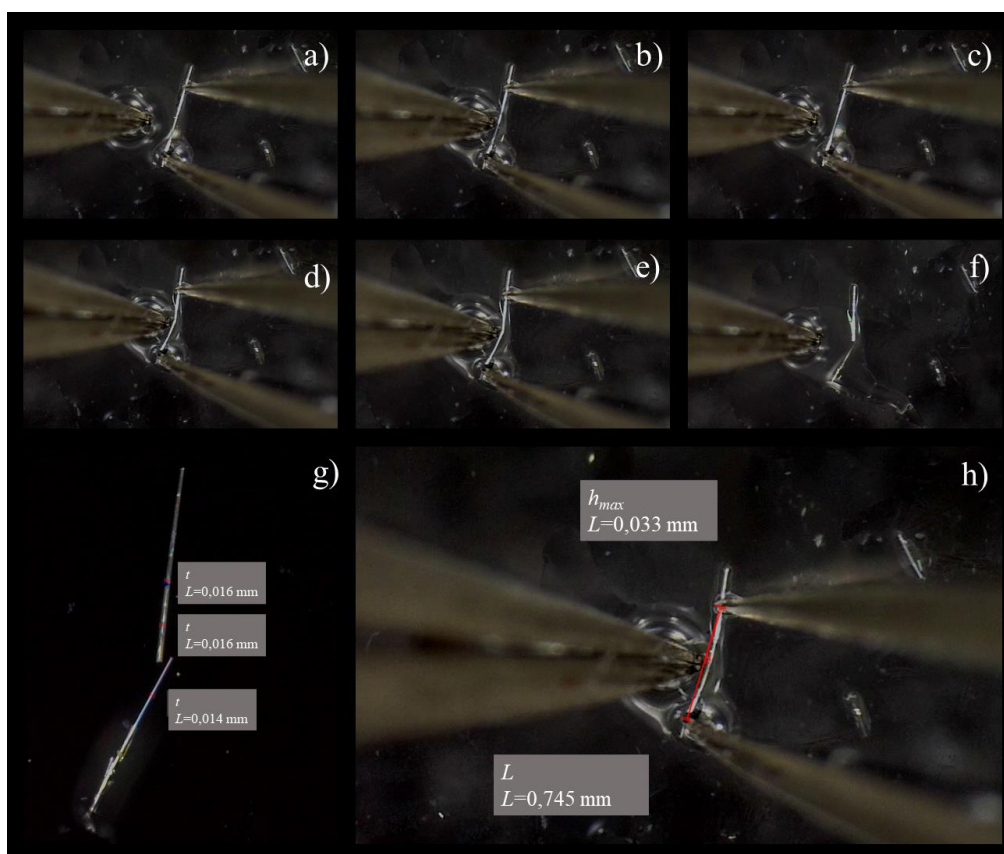


Slika D21. Indeksirane plohe kristala spoja 1

Tablica D3. Geometrijski parametri korišteni za računanje stupnja savitljivosti ( $\epsilon$ ). Srednje vrijednosti stupnja savitljivosti (prikazane plavom bojom) određene su na temelju provođenja eksperimenta savijanja u tri točke na deset različitih uzoraka kristala spoja (1)  $[\text{CdCl}_2(2\text{-pyz})_2]_n$ , pet uzoraka gdje se mehanička sila primjenjivala na plohe manje dimenzije ( $100/\bar{1}00$ ) (1-01 – 1-05) i pet uzoraka gdje se mehanička sila primjenjivala na plohe veće dimenzije ( $001/00\bar{1}$ ) (1-06 – 1-10).

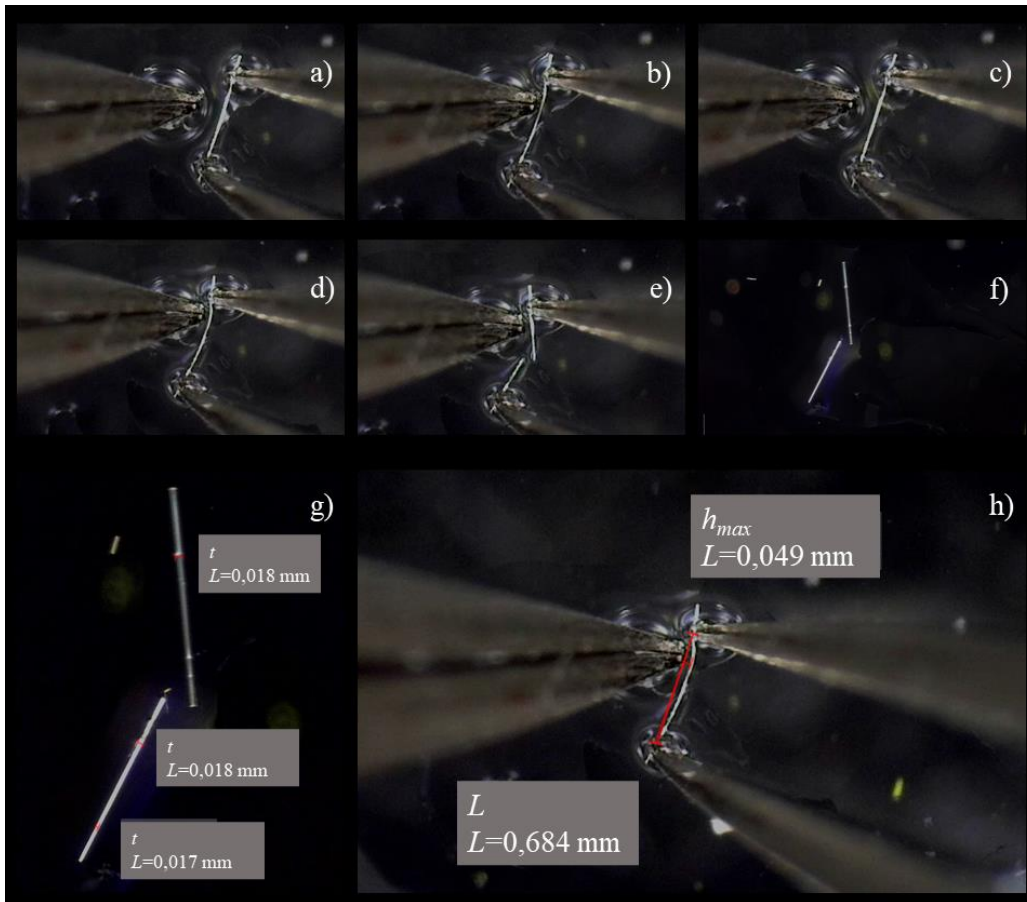
(1) $[\text{CdCl}_2(2\text{-pyz})_2]_n$	$\bar{t}$ / mm	$L$ / mm	$h_{max}$ / mm	$R$ / mm	$\epsilon$ / %
<b>1-01</b>	0,015	0,745	0,033	2,119	0,362
<b>1-02</b>	0,016	0,740	0,028	2,459	0,319
<b>1-03</b>	0,015	0,629	0,034	1,472	0,510
<b>1-04</b>	0,021	0,496	0,019	1,628	0,645
<b>1-05</b>	0,041	0,807	0,014	5,822	0,352

					<b>0,437</b>
<b>1-06</b>	0,018	0,684	0,049	1,218	0,725
<b>1-07</b>	0,011	0,373	0,030	0,595	0,953
<b>1-08</b>	0,021	0,485	0,030	0,995	1,072
<b>1-09</b>	0,024	0,720	0,059	1,128	1,049
<b>1-10</b>	0,025	0,473	0,028	1,013	1,251
					<b>1,010</b>

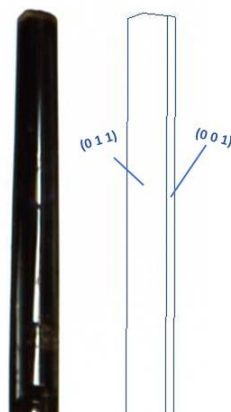


Slika D22. Eksperiment savijanja uzorka kristala **1-01** primjenom mehaničke sile na **plohe manje dimenzije** ( $100/\bar{1}00$ ). Blago elastično savijanje i zatim relaksacija (a–c). Kristal puca kada je savijen preko kritičnog radijusa (d–f). Geometrijski parametri: (g) debljina kristala,  $t$ , (h) duljina kristala,  $L$ , i maksimalni pomak,  $h_{\max}$ . Slike a)–f) i h) snimljene su pri povećanju od 50 puta; slika g) snimljena je pri povećanju od 200 puta.





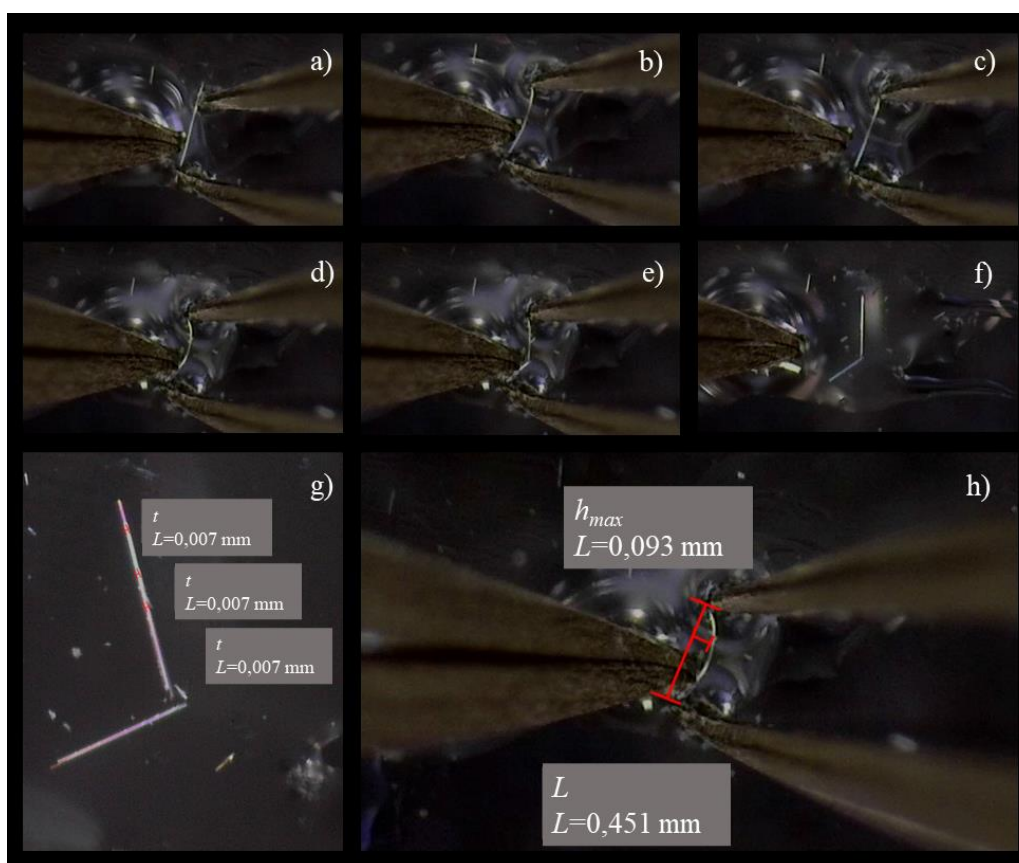
Slika D23. Eksperiment savijanja uzorka kristala **1-06** primjenom mehaničke sile na **plohe veće dimenzije** ( $001/00\bar{1}$ ). Blago elastično savijanje i zatim relaksacija (a–c). Kristal puca kada je savijen preko kritičnog radijusa (d–f). Geometrijski parametri: (g) debljina kristala,  $t$ , (h) duljina kristala,  $L$ , i maksimalni pomak,  $h_{max}$ . Slike a)–f) i h) snimljene su pri povećanju od 50 puta; slika g) snimljena je pri povećanju od 200 puta.



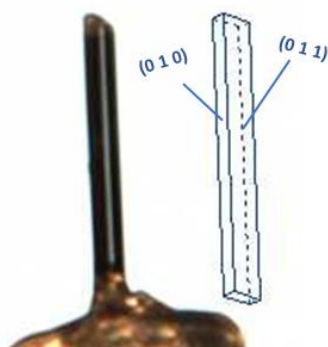
Slika D24. Indeksirane plohe kristala spoja **2**

Tablica D4. Geometrijski parametri korišteni za računanje stupnja savitljivosti ( $\varepsilon$ ). Srednje vrijednosti stupnja savitljivosti (prikazane plavom bojom) određene su na temelju provođenja eksperimenta savijanja u tri točke na pet različitih uzoraka kristala spoja  $(2)[\text{CdBr}_2(2\text{-pyz})_2]_n$ , pet uzoraka gdje se mehanička sila primjenjivala na plohe veće dimenzije ( $100/\bar{1}00$ ) (2-01 – 2-05).

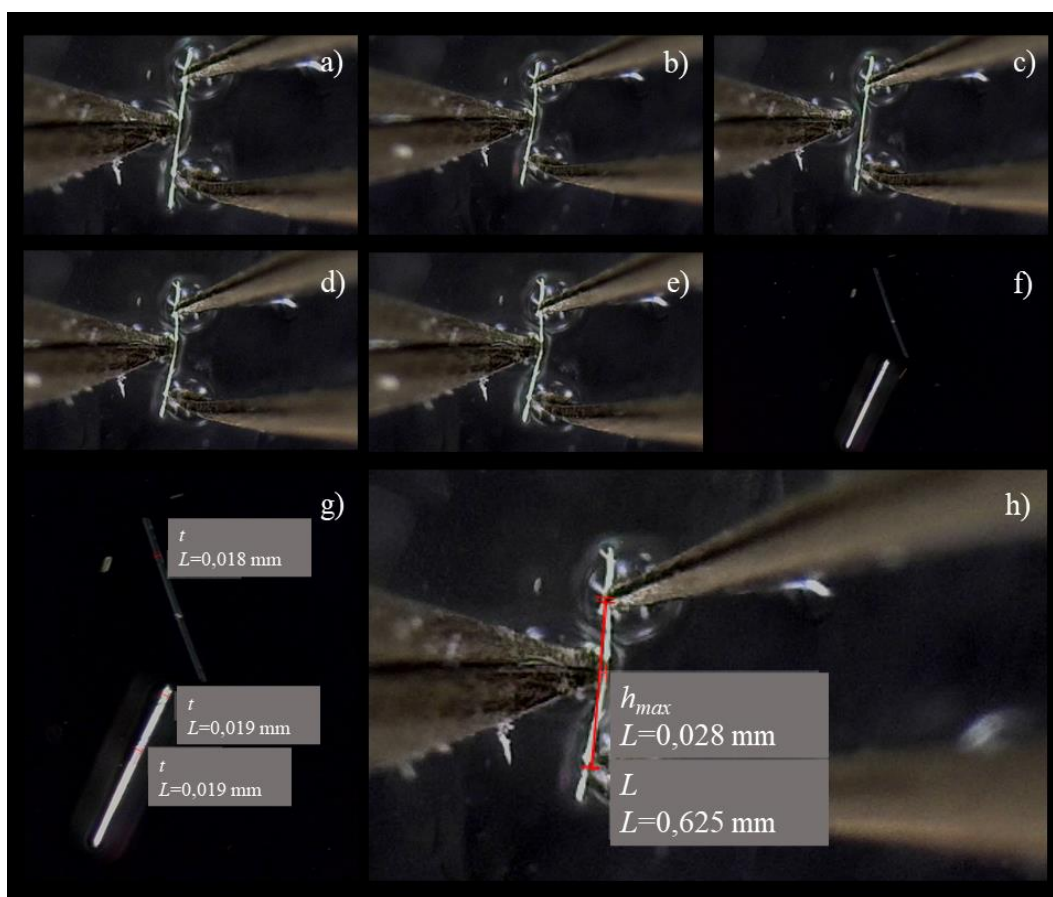
(2) $[\text{CdBr}_2(2\text{-pyz})_2]_n$	$\bar{t}$ / mm	$L$ / mm	$h_{max}$ / mm	$R$ / mm	$\varepsilon$ / %
2-01	0,019	0,632	0,068	0,768	1,258
2-02	0,007	0,451	0,093	0,320	1,094
2-03	0,020	0,597	0,069	0,680	1,470
2-04	0,020	0,658	0,063	0,891	1,142
2-05	0,013	0,527	0,055	0,659	1,012
					1,195



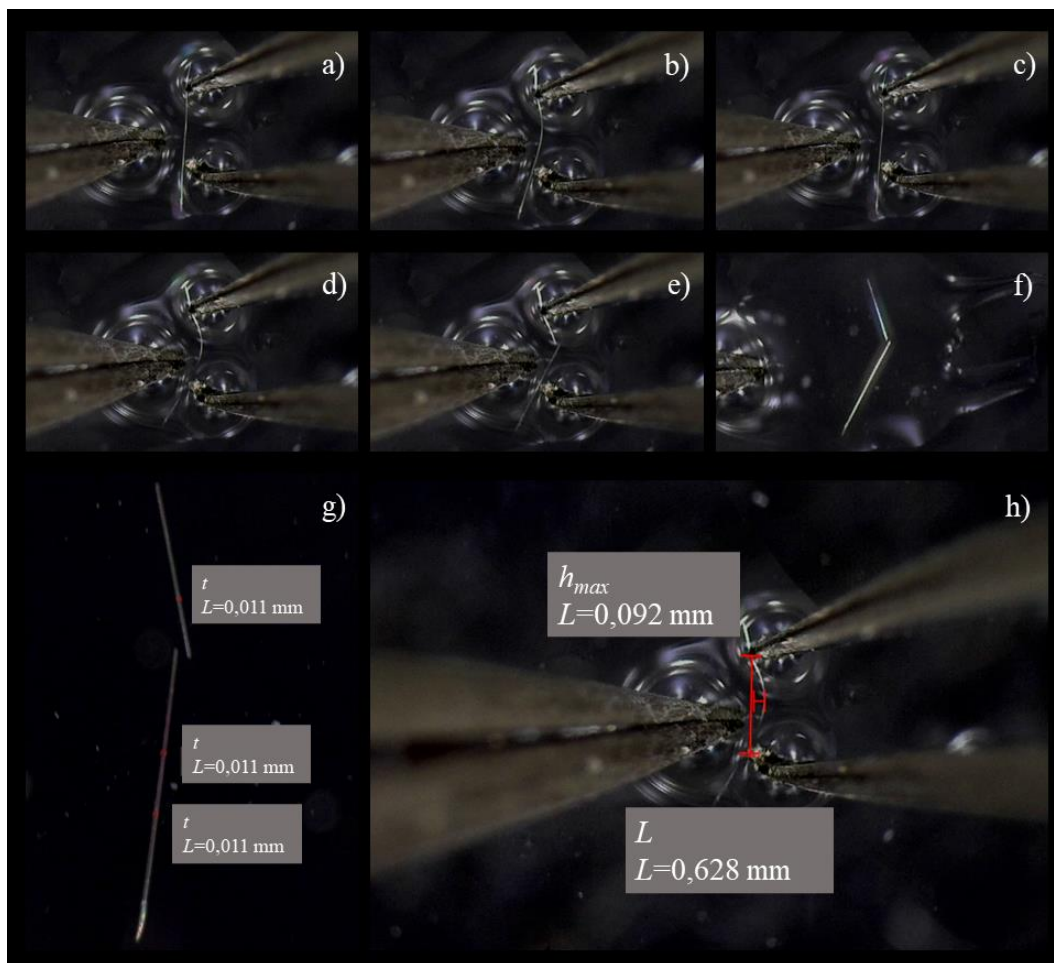
Slika D25. Eksperiment savijanja uzorka kristala **2-02** primjenom mehaničke sile na **plohe veće dimenzije** ( $001/00\bar{1}$ ). Blago elastično savijanje i zatim relaksacija (a–c). Kristal puca kada je savijen preko kritičnog radijusa (d–f). Geometrijski parametri: (g) debljina kristala,  $t$ , (h) duljina kristala,  $L$ , i maksimalni pomak  $h_{max}$ . Slike a)–f) i h) snimljene su pri povećanju od 50 puta; slika g) snimljena je pri povećanju od 200 puta.



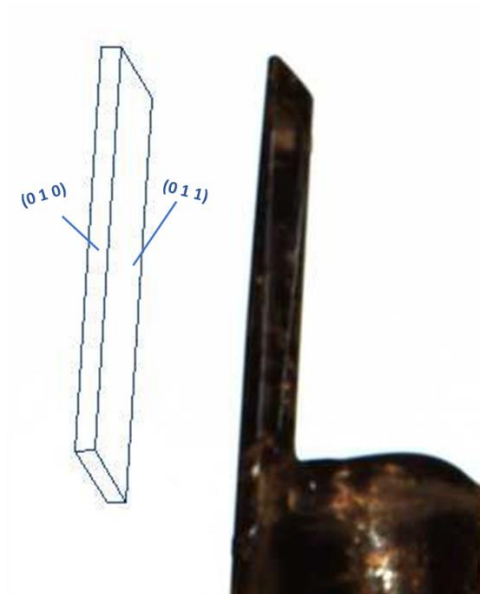
Slika D26. Indeksirane plohe kristala spoja 4



Slika D27. Eksperiment savijanja uzorka kristala **4-02** primjenom mehaničke sile na **plohe manje dimenzije** ( $100/\bar{1}00$ ). Blago elastično savijanje i zatim relaksacija (a–c). Kristal puca kada je savijen preko kritičnog radijusa (d–f). Geometrijski parametri: (g) debljina kristala,  $t$ , (h) duljina kristala,  $L$ , i maksimalni pomak,  $h_{max}$ . Slike a)–f) i h) snimljene su pri povećanju od 50 puta; slika g) snimljena je pri povećanju od 200 puta.



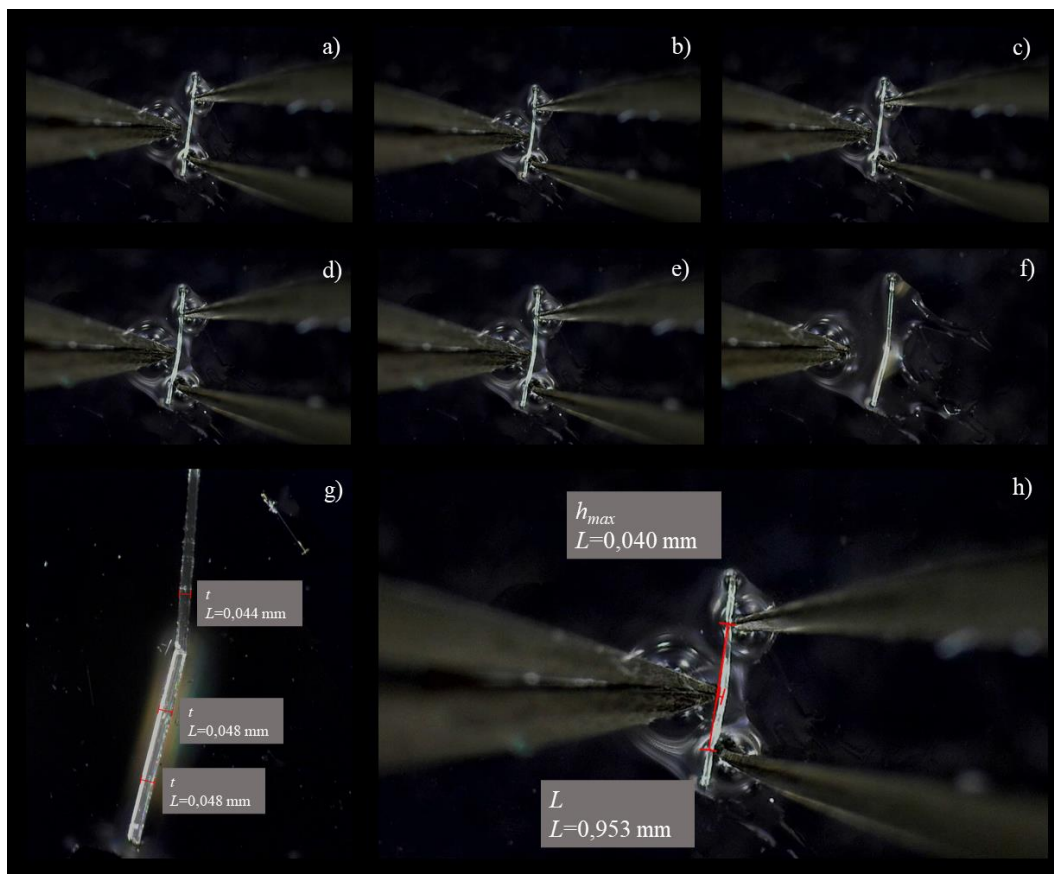
Slika D28. Eksperiment savijanja uzorka kristala **4-07** primjenom mehaničke sile na **plohe veće dimenzije** ( $001/00\bar{1}$ ). Blago elastično savijanje i zatim relaksacija (a–c). Kristal puca kada je savijen preko kritičnog radijusa (d–f). Geometrijski parametri: (g) debljina kristala,  $t$ , (h) duljina kristala,  $L$ , i maksimalni pomak  $h_{max}$ . Slike a)–f) i h) snimljene su pri povećanju od 50 puta; slika g) snimljena je pri povećanju od 200 puta.



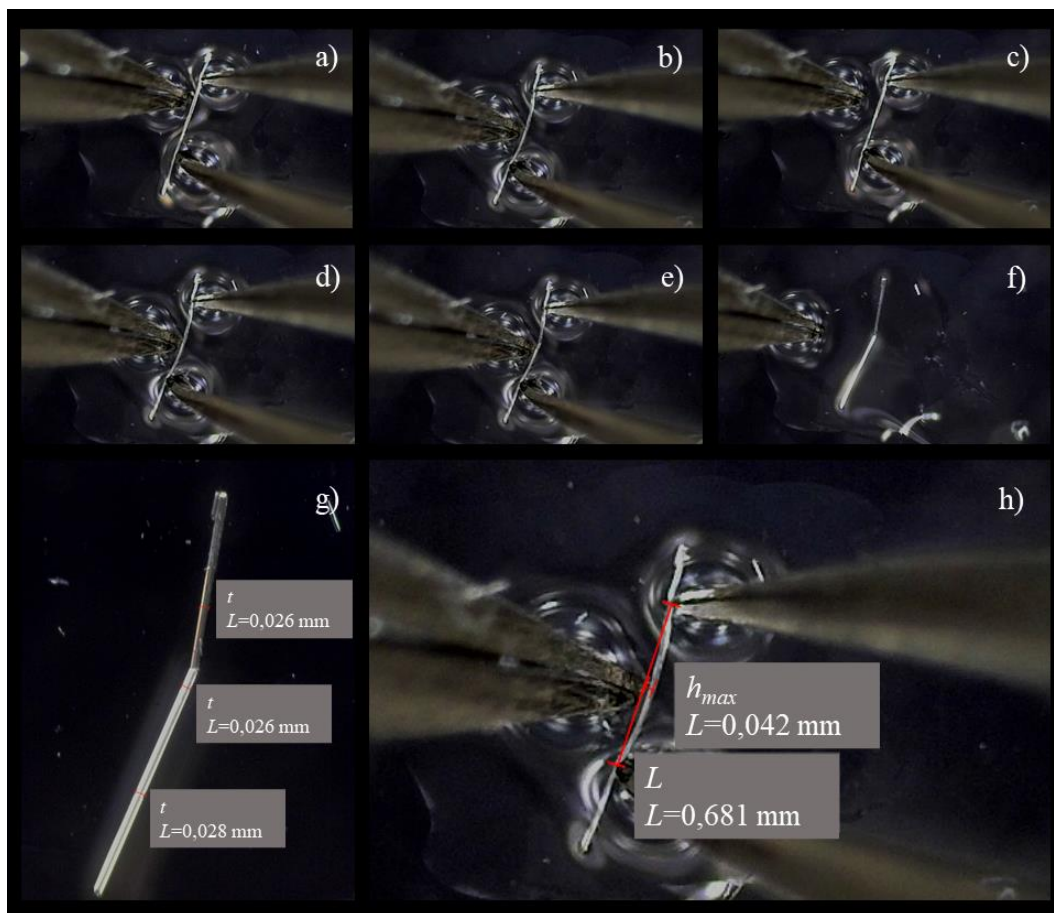
Slika D29. Indeksirane plohe kristala spoja 5.

Tablica D5. Geometrijski parametri korišteni za računanje stupnja savitljivosti ( $\varepsilon$ ). Srednje vrijednosti stupnja savitljivosti (prikazane plavom bojom) određene su na temelju provođenja eksperimenta savijanja u tri točke na deset različitih uzoraka kristala spoja (5)  $[\text{CdBr}_2(4\text{-pym})_2]_n$ , pet uzoraka gdje se mehanička sila primjenjivala na plohe manje dimenzije ( $100/\bar{1}00$ ) (5-01 – 5-05) i pet uzoraka gdje se mehanička sila primjenjivala na plohe veće dimenzije ( $001/00\bar{1}$ ) (5-06 – 5-10).

(4) $[\text{CdBr}_2(4\text{-pym})_2]_n$	$\bar{t}$ / mm	$L$ / mm	$h_{max}$ / mm	$R$ / mm	$\varepsilon$ / %
5-01	0,036	0,865	0,027	3,478	0,518
5-02	0,029	0,727	0,030	2,217	0,661
5-03	0,047	0,943	0,040	2,799	0,834
5-04	0,045	1,035	0,026	5,163	0,433
5-05	0,042	0,788	0,028	2,786	0,754
					<b>0,640</b>
5-06	0,027	0,681	0,042	1,401	0,952
5-07	0,017	0,333	0,036	0,403	2,068
5-08	0,019	0,505	0,034	0,955	1,013
5-09	0,037	0,263	0,009	0,965	1,917
5-10	0,055	0,643	0,025	2,080	1,322
					<b>1,454</b>



Slika D30. Eksperiment savijanja uzorka kristala **5-03** primjenom mehaničke sile na **plohe manje dimenzije** ( $100/\bar{1}00$ ). Blago elastično savijanje i zatim relaksacija (a–c). Kristal puca kada je savijen preko kritičnog radijusa (d–f). Geometrijski parametri: (g) debljina kristala,  $t$ , (h) duljina kristala,  $L$ , i maksimalni pomak,  $h_{max}$ . Slike a)–f) i h) snimljene su pri povećanju od 50 puta; slika g) snimljena je pri povećanju od 200 puta.



Slika D31. Eksperiment savijanja uzorka kristala **5-06** primjenom mehaničke sile na **plohe veće dimenzije** ( $001/00\bar{1}$ ). Blago elastično savijanje i zatim relaksacija (a–c). Kristal puca kada je savijen preko kritičnog radijusa (d–f). Geometrijski parametri: (g) debljina kristala,  $t$ , (h) duljina kristala,  $L$ , i maksimalni pomak  $h_{max}$ . Slike a)–f) i h) snimljene su pri povećanju od 50 puta; slika g) snimljena je pri povećanju od 200 puta.

## 5.6. Metodički dio

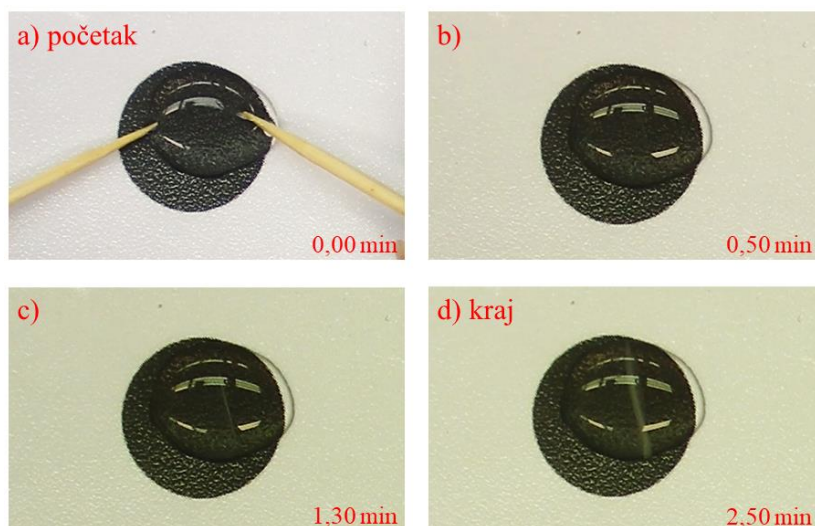
Tablica D6. Topljivosti soli u 100 g vode pri 20 °C (podatci preuzeti iz izvora<sup>68</sup>)

<b>SOL</b> (kemijska formula)	<b>Topljivost</b> (g / 100 g vode)	<b>SOL</b> (kemijska formula)	<b>Topljivost</b> (g / 100 g vode)
<b>NaCl</b>	35,9	<b>Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	129,0
<b>AgNO<sub>3</sub></b>	216,0	<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	111,0
<b>AgCl</b>	$1,9 \times 10^{-4}$	<b>CaCO<sub>3</sub></b>	$6,2 \times 10^{-4}$
<b>KI</b>	144,0	<b>NaNO<sub>3</sub></b>	87,6
<b>Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	54,3	<b>Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	69,5
<b>KNO<sub>3</sub></b>	31,6	<b>Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	12,1
<b>PbI<sub>2</sub></b>	$756,0 \times 10^{-4}$	<b>Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>	$2,6 \times 10^{-4}$

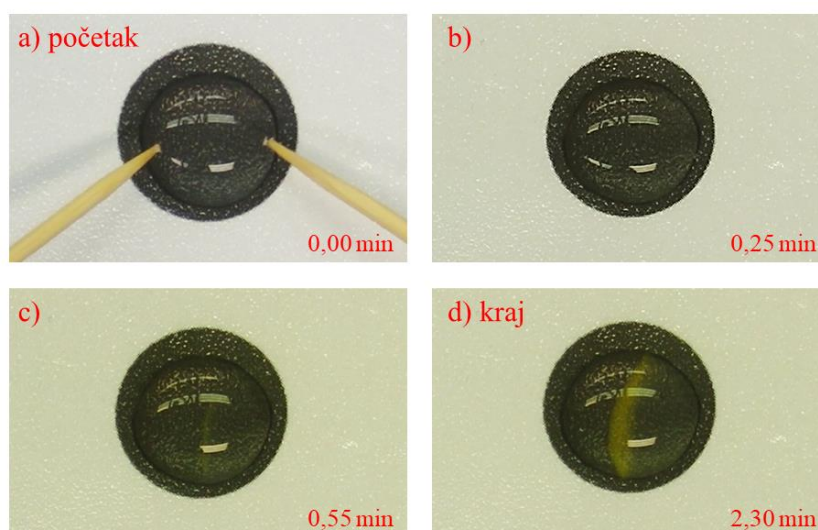
Tablica D7. Topljivost soli s obzirom na kation/anion (preuzeto i prilagođeno prema literaturnom izvoru<sup>69</sup>)

<b>KATION/ANION</b>	<b>TOPLJIVOST SOLI</b>
kationi 1. skupine, amonijev ion, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> i nitrati, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	uvijek topljive
Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>	topljive, osim s kationima Pb <sup>2+</sup> , Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> i Cu <sup>+</sup>
sulfati, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	topljive, osim s kationima Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
sulfidi	netopljive, osim s kationima 1. skupine i NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , s kationima 2. skupine su djelomično topljive
kromati, fosfati, karbonati	netopljive, osim s kationima 1. skupine i NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>

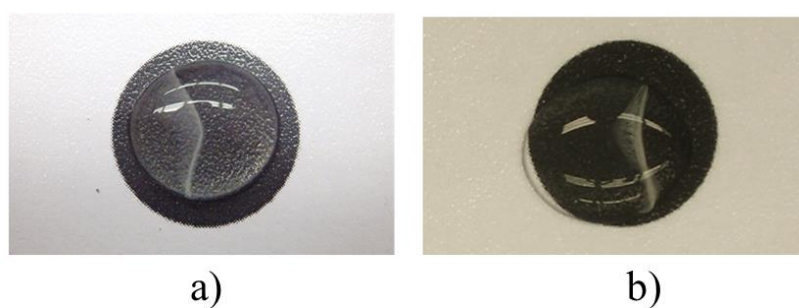


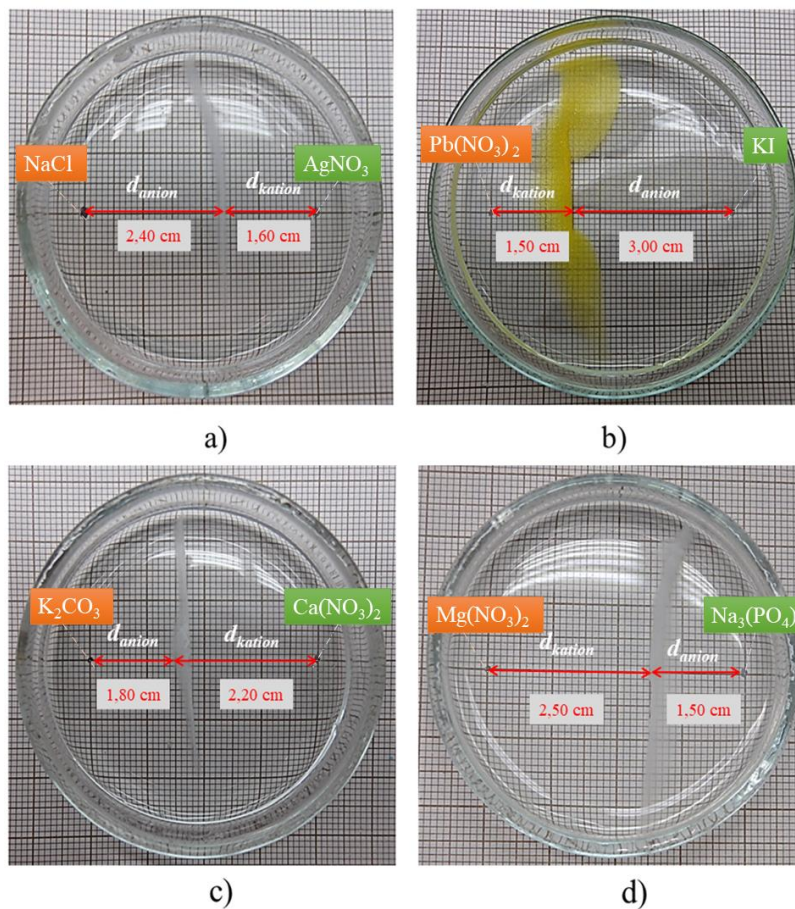


Slika D32. Rezultat pokusa 1; kombinacija 1 – stvaranje taloga srebrova(I) klorida

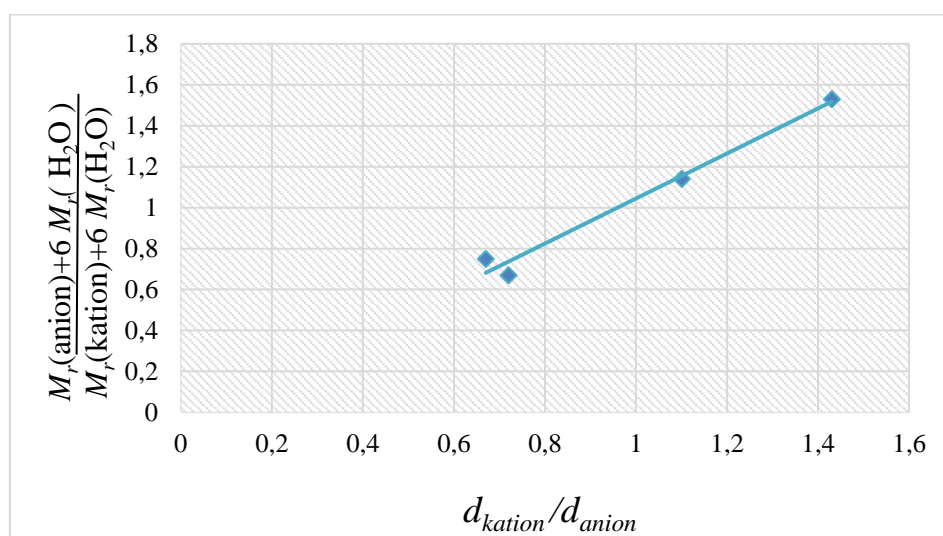


Slika D33. Rezultat pokusa 1; kombinacija 2 – stvaranje taloga olovova(II) jodida

Slika D34. Rezultat pokusa 1; a) kombinacija 3 – talog kalcijeva karbonata,  
b) kombinacija 4 – talog magnezijeva fosfata



Slika D35. Rezultat pokusa 2 – mjerenje udaljenosti iona; talog: a) srebrov(I) klorid, b) olovov(II) jodid, c) kalcijev karbonat i d) magnezijev fosfat. U narančastom polju su naznačene soli stavljene na mjesto 1, a u zelenom polju soli stavljene na mjesto 2.



Slika D36. Grafički prikaz ovisnosti srednje vrijednosti omjera udaljenosti iona  $d_{kation}/d_{anion}$  o omjeru  $M_r(\text{anion})+6 M_r(\text{H}_2\text{O})/M_r(\text{kation})+6 M_r(\text{H}_2\text{O})$

## § 6. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Karla Zozoli

Datum rođenja: 11. srpnja 1996.

Mjesto rođenja: Varaždin

### Obrazovanje

- |           |  |
|-----------|--|
| 2015–2021 | Integrirani preddiplomski i diplomski sveučilišni studij Biologija i kemija; smjer: nastavnički, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu |
| 2011–2015 | Prva gimnazija Varaždin, Varaždin (Opća gimnazija uz skupinu predmeta na engleskom jeziku)   |
| 2009-2011 | Osnovna glazbena škola, Marija Bistrica (klasična gitara)  |
| 2003–2011 | Osnovna škola Vladimira Nazora, Budinščina   |

### Nagrade i priznanja

- |      |                                 |
|------|---------------------------------|
| 2015 | Najbolji maturant razreda 2015. |
|------|---------------------------------|

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

- |      |   |
|------|---|
| 2016 | Otvoreni dan Kemijskog odsjeka, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska |
| 2017 | Biološki kamp Rujište, Bosna i Hercegovina  |

### Ostalo

- Poznavanje stranih jezika: engleski jezik (profesionalno), portugalski jezik (A1)
- Vozačka dozvola B kategorije