

# Sinteza i strukturna karakterizacija kompleksa kobalta(II) i nikla(II) s amidima glicina

---

Kirasić, Inka

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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:217:519664>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-18**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Inka Kirasić

# **Sinteza i strukturna karakterizacija kompleksa kobalta(II) i nikla(II) s amidima glicina**

## **Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog zvanja  
magistre edukacije kemije

Zagreb, 2017.



Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Biserke Prugovečki i neposrednim voditeljstvom Darka Vušaka, mag. chem. Metodički dio je izrađen pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Draginje Mrvoš-Sermek.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom „Esencijalni metalni ioni u proteinima iz *Helicobacter pylori* i modelnim spojevima – struktura i funkcija/svojstvo“ (IP-2014-09-4274).



## Zahvale

*Veliko i iskreno hvala mentorici izv. prof. dr. sc. Biserki Prugovečki. Hvala Vam na silnoj susretljivosti, smirenosti i strpljenju. Hvala na svim odgovorima na moja pitanja te na svoj brizi i velikom trudu uloženom u ovaj diplomski rad. Hvala što ste mi nebrojeno puta izašli u susret i tako olakšali i uljepšali izradu ovog diplomskog rada.*

*Veliko i iskreno hvala mentorici metodičkog dijela diplomskog rada izv. prof. dr. sc. Druginji Mrvoš-Sermek koja me uvela u svijet metodike nastave kemije. Hvala na svim lijepim riječima i stalnom poticanju da mogu bolje i više.*

*Posebno hvala neposrednom voditelju Darku Vušaku, mag. chem. na silnom strpljenju, idejama i savjetima te opuštenoj radnoj atmosferi. Hvala na svom uloženom trudu i vremenu te volji da mi pomogneš u bilo koje doba dana kako bi mi izrada diplomskog rada bila što lakša.*

*Hvala svim djelatnicima metodičkog labosa na posebno ugodnoj radnoj atmosferi i danim savjetima.*

*Hvala kolegicama i prijateljicama Valentini, Barbari i Snježani koje su uvijek pune savjeta i koje su moje najdraže društvo koje sam stekla studirajući. Hvala vam što ste bile tu kad god je trebalo, bilo rješavati zadatke i učiti ili jednostavno šetati, pričati i piti kave. Zbog vas mi studiranje ostaje u lijepom sjećanju.*

*Hvala Darku koji je strpljivo čekao moje dolaske iz Zagreba i razumio da često većinu vikenda provodim radno. Hvala ti na svim zaželjenim lijepim željama prije svakog ispita i toplim riječima podrške kad god je trebalo.*

*Hvala svima drugima koji su mi na bilo koji način olakšali i uljepšali moje obrazovanje.*

*Najveće i najiskrenije hvala mojoj obitelji koja je moja najveća podrška. Hvala Egonu i Otonu, uljepšavate svaki moj dan samom činjenicom da ste baš vi moja braća. Hvala mami Senki i tati Damiru koji su omogućili čitavo moje dugogodišnje obrazovanje. Hvala što ste od malih nogu objašnjavali zadatke koje nisam znala i postavljali pitanja na koja nisam znala odgovore samo kako bih nešto novo naučila. Hvala na svojoj pruženoj ljubavi, obrisanim suzama te sreći zbog svakog mog koraka naprijed čak i kad je najmanji. Hvala vam što mi nikad ništa nije nedostajalo, što ste me naučili vjerovati u još bolje sutra i što ste me odgojili baš tako kako jeste.*

*Vaša Inka*



# Sadržaj

|                                                                                                              |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>SAŽETAK.....</b>                                                                                          | <b>IX</b> |
| <b>ABSTRACT .....</b>                                                                                        | <b>XI</b> |
| <b>§ 1. UVOD.....</b>                                                                                        | <b>1</b>  |
| <b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>                                                                        | <b>3</b>  |
| <b>2.1. Kobalt i nikal .....</b>                                                                             | <b>3</b>  |
| 2.1.1. <i>Položaj u periodnom sustavu elemenata .....</i>                                                    | <i>3</i>  |
| 2.1.2. <i>Kobalt.....</i>                                                                                    | <i>3</i>  |
| 2.1.3. <i>Nikal.....</i>                                                                                     | <i>5</i>  |
| <b>2.2. Aminokiseline .....</b>                                                                              | <b>6</b>  |
| 2.2.1. <i>Općenito o aminokiselinama.....</i>                                                                | <i>6</i>  |
| 2.2.2. <i>Općenito o amidima .....</i>                                                                       | <i>9</i>  |
| <b>2.3. Pretraživanje baze podataka.....</b>                                                                 | <b>9</b>  |
| <b>2.4. Glicinamid i 2,2'-iminodiacetamid kao ligandi .....</b>                                              | <b>10</b> |
| <b>2.5. Kompleksni spojevi s glicinamidom kao ligandom .....</b>                                             | <b>11</b> |
| 2.5.1. <i>Kompleksni spoj <math>[M(N,N'\text{-Glyam})(ptpy)_2]</math>, <math>M = Rh, Ir</math>.....</i>      | <i>11</i> |
| 2.5.2. <i>Spojevi <math>[Ru(Glyam)(NH_3)_4](PF_6)_2</math> i <math>[Ru(Gly)(NH_3)_4](PF_6)_2</math>.....</i> | <i>12</i> |
| 2.5.3. <i>Kompleks <math>[RhClTp(NH_2CH_2CONH_2)_2]^+ [RhCl_3Tp]^- \cdot 2H_2O</math> .....</i>              | <i>14</i> |
| 2.5.4. <i>Kompleksi Co(III), Rh(III), Ir(III) i Ru(II) s glicinamidom kao ligandom.....</i>                  | <i>15</i> |
| 2.5.5. <i>Kompleks <math>[Mn(Glyam)]_3[Cr(CN)_6]_2 \cdot 2,5H_2O</math> .....</i>                            | <i>18</i> |
| <b>2.6. Kompleksni spojevi s 2,2'-iminodiacetamidom kao ligandom .....</b>                                   | <b>20</b> |
| 2.6.1. <i>Kompleks <math>[Cu(idaa)_2](ClO_4)_2</math> i <math>[Ni(idaa)_2](ClO_4)_2</math> .....</i>         | <i>20</i> |
| 2.6.2. <i>Kompleks <math>[PbBr_2(idaa)_2]</math> .....</i>                                                   | <i>22</i> |
| <b>2.7. Biološka aktivnost spojeva s amidima aminokiselina .....</b>                                         | <b>23</b> |
| <b>2.8. Metode identifikacije .....</b>                                                                      | <b>23</b> |
| <b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>                                                                        | <b>27</b> |
| <b>3.1. Materijali .....</b>                                                                                 | <b>27</b> |
| <b>3.1. Otopinska sinteza spojeva .....</b>                                                                  | <b>28</b> |
| 3.1.1. <i>Otopinska sinteza spojeva <math>(HGlyam)^+ I^-</math> i <math>[CoCl_2(H_2O)(idaa)]</math>.....</i> | <i>28</i> |
| 3.1.2. <i>Otopinska sinteza spojeva Co(II) i Ni(II) s glicinamidom hidrokloridom .....</i>                   | <i>29</i> |
| 3.1.3. <i>Otopinska sinteza spojeva <math>[Co(idaa)_2]I_3</math> i <math>[Ni(idaa)_2]I_3</math> .....</i>    | <i>30</i> |
| 3.1.4. <i>Otopinska sinteza spojeva Co(II) i Ni(II) s 2,2'-iminodiacetamidom .....</i>                       | <i>32</i> |
| <b>3.2. Mehanokemijska sinteza spojeva.....</b>                                                              | <b>32</b> |

|                                                                                                                                                                                |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>3.3. Metode identifikacije .....</b>                                                                                                                                        | <b>34</b>  |
| 3.3.1. <i>Difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu .....</i>                                                                                                     | <i>34</i>  |
| 3.3.2. <i>Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku .....</i>                                                                                                   | <i>37</i>  |
| <b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>                                                                                                                                         | <b>38</b>  |
| <b>4.1. Sinteza spojeva (HGlyam)<sup>+</sup>Γ, [CoCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(idaa)], [Co(idaa)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>I i [Ni(idaa)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>I .....</b> | <b>38</b>  |
| <b>4.2. Rendgenska strukturna analiza .....</b>                                                                                                                                | <b>39</b>  |
| 4.2.2. <i>Rendgenska strukturna analiza spojeva [Co(idaa)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>I i [Ni(idaa)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>I .....</i>                                          | <i>45</i>  |
| <b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>                                                                                                                                                    | <b>51</b>  |
| <b>§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....</b>                                                                                                                               | <b>52</b>  |
| <b>§ 7. LITERATURNI IZVORI.....</b>                                                                                                                                            | <b>53</b>  |
| <b>§ 8. DODATAK .....</b>                                                                                                                                                      | <b>XIV</b> |
| <b>§ 9. METODIČKI DIO.....</b>                                                                                                                                                 | <b>55</b>  |
| <b>9.1. Dokazivanje prisutnosti cijanida u gorkim sjemenkama .....</b>                                                                                                         | <b>55</b>  |
| 9.1.4. <i>Gorki bademi.....</i>                                                                                                                                                | <i>59</i>  |
| 9.1.5. <i>Cijanidi u slikarstvu .....</i>                                                                                                                                      | <i>61</i>  |
| 9.1.6. <i>Primjeri pokusa s cijanidima u nastavi kemije .....</i>                                                                                                              | <i>64</i>  |
| <b>9.2. Učenički mini-projekt: dokazivanje prisutnosti cijanida u gorkim bademima .....</b>                                                                                    | <b>66</b>  |
| <b>9.3. Zaključak .....</b>                                                                                                                                                    | <b>79</b>  |
| <b>§ 10. LITERATURNI IZVORI.....</b>                                                                                                                                           | <b>80</b>  |
| <b>§ 11. ŽIVOTOPIS .....</b>                                                                                                                                                   | <b>XIX</b> |



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

Diplomski rad

## SAŽETAK

### SINTEZA I STRUKTURNA KARAKTERIZACIJA KOMPLEKSA KOBALTA(II) I NIKLA(II) S AMIDIMA GLICINA

Inka Kirasić

Ovaj diplomski rad sastoji se od dva dijela, istraživačkog i metodičkog. U istraživačkom dijelu sintetizirani su i strukturno okarakterizirani spojevi kobalta(II) i nikla(II) s 2,2'-iminodiacetamidom (idaa) te glicinamid hidroiodid ( $\text{HGlyam}^+\text{I}^-$ ). Sintetizirana su četiri nova spoja:  $(\text{HGlyam})^+\text{I}^-$ ,  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3$  i  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]\text{I}_3$ . Sve sinteze su provedene u vodenom mediju pri sobnoj temperaturi. Metodom difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu riješene su molekulske i kristalne strukture novosintetiziranih spojeva te su spojevi dodatno karakterizirani metodom difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Ustanovljeno je da su spojevi  $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3$  i  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]\text{I}_3$  izostrukturalni. U svim istraživanim kompleksnim spojevima metalni kationi su oktaedarski koordinirani.

U metodičkom dijelu je dan prijedlog za učenički mini-projekt kojim se dokazuju cijanidi u gorkim bademima. Opisan je nastavni dvosat u okviru mini-projekta te su predloženi radni listić za učenike i uputa za nastavnike temeljena na učenju otkrivanjem.

(81 + xix stranica, 72 slike, 4 sheme, 13 tablica, 50 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: 2,2'-iminodiacetamid, cijanidi, glicinamid, kompleksi kobalta(II), kompleksi nikla(II), poučavanje kemije, rendgenska strukturna analiza

Mentor: izv. prof. dr. sc. Biserka Prugovečki

Mentor metodičkog dijela: izv. prof. dr. sc. Draginja Mrvoš-Sermek

Neposredni voditelj: Darko Vušak, mag. chem.

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Biserka Prugovečki
2. izv. prof. dr. sc. Draginja Mrvoš-Sermek
3. izv. prof. dr. sc. Vesna Petrović Peroković
4. izv. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić

Zamjena: prof. dr. sc. Dubravka Matković-Čalogović

Datum diplomskog ispita: 21. rujna 2017.





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

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF COBALT(II) AND NICKEL(II) COMPLEXES WITH GLYCINE AMIDES

Inka Kirasić

This diploma thesis is composed of two parts, the research part and the methodological part. In the research part complex compounds of cobalt(II) and nickel(II) with 2,2'-iminodiacetamide (idaa) and glycineamide hydroiodide (HGlyam)<sup>+</sup>I<sup>-</sup> were synthesized and structurally characterized. Four new compounds were synthesized: (HGlyam)<sup>+</sup>I<sup>-</sup>, [CoCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(idaa)<sub>2</sub>], [Co(idaa)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>I and [Ni(idaa)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>I. All syntheses were made in an aqueous medium at room temperature. Crystal and molecular structures of new compounds were solved by single-crystal X-ray diffraction and compounds were additionally analyzed by powder X-ray diffraction. It was found that compounds [Co(idaa)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>I and [Ni(idaa)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>I are isostructural. In all researched complexes the metal ions are octahedrally coordinated.

In the methodological part a students' mini-project for detection of cyanide in bitter almonds was proposed. Two school hours were described within the mini-project. Examples of worksheets for students and guidance for teachers based on discovery learning are also included.

(81 + xix pages, 72 figures, 4 shemes, 13 tables, 50 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: 2,2'-iminodiacetamide, cyanides, cobalt(II) complexes, glycineamide, nickel(II) complexes, teaching chemistry, X-ray structural analysis

Mentor: Dr. Biserka Prugovečki, Associate Professor

Mentor of methodical part: Dr. Draginja Mrvoš-Sermek, Associate Professor

Assistant mentor: Darko Vušak, mag. chem.

Reviewers:

1. Dr. Biserka Prugovečki, Associate Professor
  2. Dr. Draginja Mrvoš-Sermek, Associate Professor
  3. Dr. Vesna Petrović Peroković, Associate Professor
  4. Dr. Iva Juranović Cindrić, Associate Professor
- Substitute: Dr. Dubravka Matković-Čalogović, Professor

Date of exam: September 21<sup>st</sup>, 2017





karakterizacije produkata provedenih kemijskih reakcija korištena je i metoda difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Kobalt i nikal

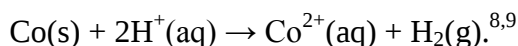
#### 2.1.1. Položaj u periodnom sustavu elemenata

Kobalt i nikal su prijelazni metali koji se nalaze u četvrtoj periodi periodnog sustava elemenata. Kobalt je smješten u devetoj, a nikal u desetoj skupini. Prema tome, elektronska konfiguracija atoma kobalta je  $[\text{Ar}]4s^23d^7$ , a atoma nikla  $[\text{Ar}]4s^23d^8$ . Elektronska konfiguracija iona najstabilnijeg oksidacijskog stanja  $\text{Co}^{2+}$  je  $[\text{Ar}]3d^7$ , a iona  $\text{Ni}^{2+}$   $[\text{Ar}]3d^8$ .

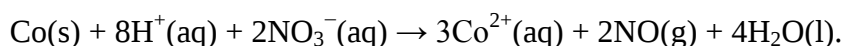
#### 2.1.2. Kobalt

Kobalt se uglavnom pojavljuje kao arsenid ili sulfid<sup>8-10</sup> u obliku  $\text{CoAs}_2$  (kobaltov sjajnik ili kobaltit) i  $\text{CoS}_2$  (smaltit).<sup>8</sup>

Kobalt je vrlo tvrd sjajno sivi metal koji izgledom nalikuje na nikal.<sup>8,11</sup> Svojstvo feromagnetičnosti zadržava sve do 1150 °C. Lako se otapa u kiselinama jer ima negativan standardni redoks-potencijal ( $E^\circ(\text{Co}^{2+}|\text{Co}) = -0,282 \text{ V}$ ), a pritom se oslobađa vodik što se može prikazati sljedećom jednažbom kemijske reakcije:



Kobalt se lakše otapa u kiselinama koje imaju jako oksidacijsko djelovanje kao što je dušična kiselina. Reakcija kobalta s razrijeđenom dušičnom kiselinom:

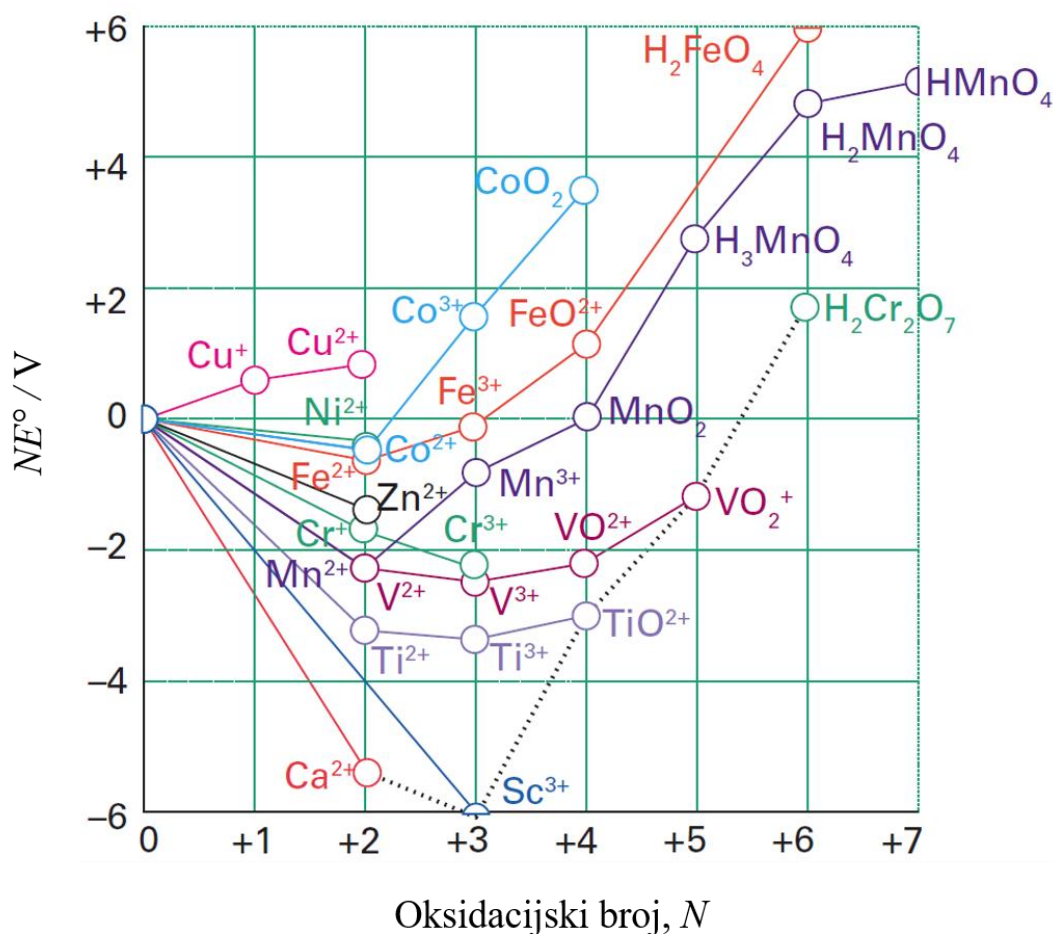


U reakciji s koncentriranom dušičnom kiselinom kobalt prelazi u pasivno stanje.<sup>8</sup>

U metalurgiji se kobalt upotrebljava za izradu legura od kojih su najvažnije one otporne na koroziju i legure za permanetne magnete.<sup>8</sup> Kobalt je i sastojak legura čelika koje se zbog čvrstoće i tvrdoće upotrebljavaju za bušilice i dijelove strojeva.<sup>11</sup>

Kobalt se koristi kao aditiv u hrani za životinje, a spojevi kobalta imaju široku upotrebu kao plavi pigmenti (porculana, stakla...). Također, vitamin  $\text{B}_{12}$  (kobalamin) je kompleks kobalta.<sup>9,10</sup>

Na slici 1 je prikazan Frostov dijagram za prvu prijelaznu seriju elemenata *d*-bloka u kiselim uvjetima ( $\text{pH} = 0$ ) iz kojeg se vidi da je najstabilnije oksidacijsko stanje kobalta +2.<sup>9</sup> Uz oksidacijsko stanje +2, veliki dio spojeva kobalta ima oksidacijsko stanje +3, no moguća su i oksidacijska stanja 0, +1 i +4.<sup>8</sup>



Slika 1. Frostov dijagram za prvu prijelaznu seriju elemenata *d*-bloka u kiselim uvjetima pri pH = 0 (ilustracija je prilagođena hrvatskom jeziku)<sup>9</sup>

$\text{CoCl}_2$  se može dobiti izravnom sintezom elemenata ili otapanjem kobalta, kobaltova(II) oksida ili kobaltova(II) hidroksida u kloridnoj kiselini.  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sadrži *trans*- $[\text{CoCl}_2(\text{OH}_2)_4]$  koji je mrežom vodikovih veza u interakciji s dodatnim molekulama vode.  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se dobiva kristalizacijom iz vodene otopine, a blagim zagrijavanjem gubi četiri molekule vode dok pri 110 °C prelazi u bezvodni  $\text{CoCl}_2$  jer gubi svu vodu. Bezvodni  $\text{CoCl}_2$  je modre boje, a hidratizirani je ružičaste boje koja potječe od heksaakvakobaltova(II) iona  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Ovisno o koncentraciji kloridnih iona i temperaturi, boja otopine kobaltova(II) klorida može biti u nijansama od ružičaste, ljubičaste do modre boje. Glavne kemijske vrste u vodenim otopinama  $\text{CoCl}_2$  su  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ ,  $[\text{CoCl}(\text{OH}_2)_5]^+$  i  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  te u manjim količinama  $[\text{CoCl}_2(\text{OH}_2)_4]$  i  $[\text{CoCl}_3(\text{OH}_2)]^-$ .<sup>8,10</sup>

Bezvodni  $\text{CoI}_2$  nastaje izravnom sintezom elemenata. Može se dobiti i zagrijavanjem metala s jodovodikom. Lako je topljiv u vodi pri čemu nastaje ružičasta otopina koja zagrijavanjem prelazi u zelenu. Crveni heksahidrat,  $\text{CoI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , u čvrstom stanju ima oktaedarsku strukturu iona  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ . Isti taj ion,  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ , nalazi se i u vodenim otopinama.<sup>8,10</sup>

Kobaltov hidroksid,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , slabo je topljiv. Taloži kao plavi  $\text{Co}(\text{OH})_2$  koji stajanjem poprima ružičastu boju te je u tom obliku stabilniji. Pretpostavlja se da je takva promjena boja uzrokovana koordinacijom  $\text{Co}^{2+}$ .  $\text{Co}(\text{OH})_2$  se otapa se u vrućim lužinama pri čemu se dobiva  $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$  te je amfoteran.<sup>10</sup>

### 2.1.3. Nikal

Kao i kobalt, nikal se često javlja kao arsenid ili sulfid<sup>8-10</sup> u obliku  $\text{NiAs}$  (nikelin) i  $(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$  (pentlandit).<sup>8</sup> Ipak, nikal se najčešće javlja kao silikat  $[(\text{Ni}, \text{Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$  (garnierit). Iako nikla u prirodi ima puno više nego kobalta, silikatne i sulfidne rude imaju male masene udjele nikla pa je takve rude potrebno koncentrirati. Većina nikla se dobiva iz sulfidnih ruda jer ih je lakše koncentrirati od silikatnih.<sup>8</sup>

Nikal je metal srebrnastobijele boje koji se može polirati na visoki sjaj, teško je taljiv i žilav. Svojstvo slabe feromagnetičnosti zadržava do 340 °C. Otporan je prema lužinama do 500 °C, a vrlo sporo se otapa u kiselinama koje nemaju oksidacijsko djelovanje. Vrlo brzo se otapa u razrijeđenim oksidirajućim kiselinama. U reakciji s koncentriranom dušičnom kiselinom nikal prelazi u pasivno stanje, no duljim djelovanjem ipak dolazi do otapanja.<sup>8</sup>

Iako su kobalt i nikal kemijski slični, nikal se više koristi zbog upotrebe za izradu kovanica. Zbog toga engleska riječ *nickel* označava i nikal i američki novčić (samo 25 % nikla čini američki novčić dok je ostatak bakar).<sup>10,11</sup> Nikal se koristi i kao sastojak raznih legura od kojih je najvažniji nehrđajući čelik za kojeg se i troši najviše nikla. Široku upotrebu ima i u baterijama.<sup>8,10</sup>

Iz slike 1 vidi se kako je najstabilnije oksidacijsko stanje nikla +2. Vrlo je malo spojeva s oksidacijskim stanjem +3 te su oni prilično nestabilni.<sup>8,9</sup>

Izgaranjem nikla u kloru nastaje žuti bezvodni niklov(II) klorid ( $\text{NiCl}_2$ ) koji se lako otapa u vodi. Niklov(II) klorid heksahidrat,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , je zelene boje i kristalizira iz vodene otopine dobivene otapanjem niklova(II) oksida ili niklova(II) hidroksida ili niklova(II) karbonata u kloridnoj kiselini. U čvrstom stanju sadrži ion  $[\text{Ni}(\text{OH})_6]^{2+}$ . Općenito taj ion,

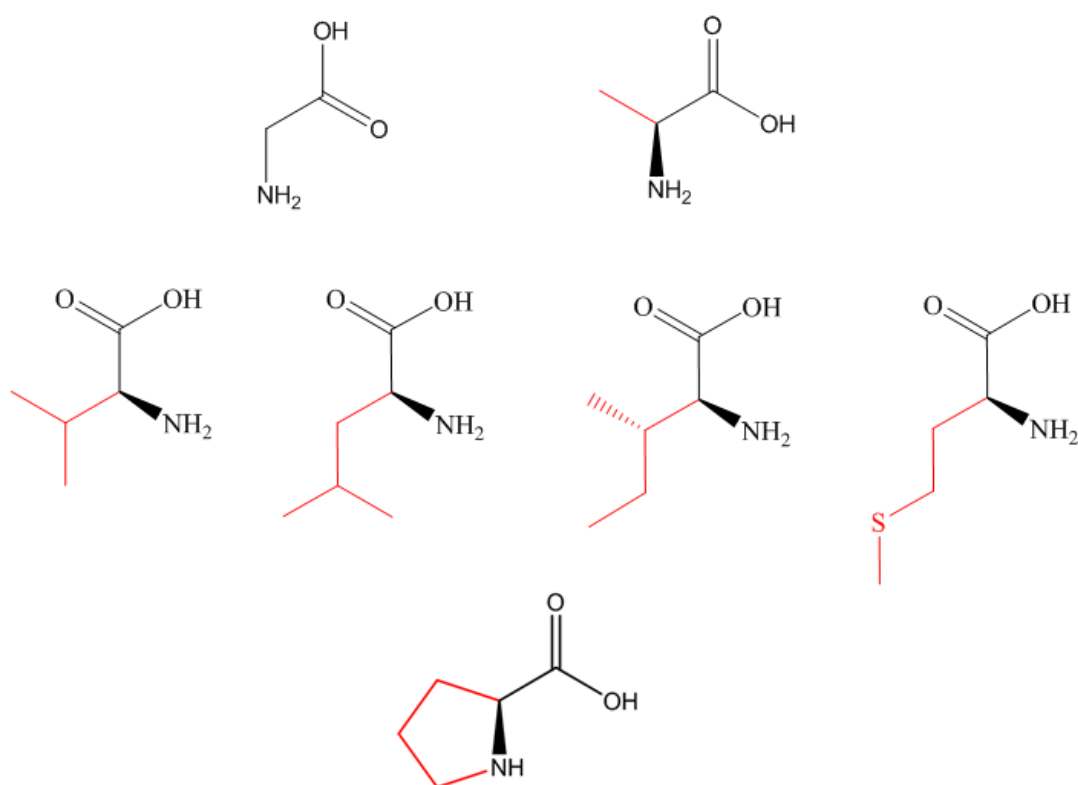
$[\text{Ni}(\text{OH})_6]^{2+}$ , sadrže niklove(II) hidratizirane soli u čvrstom stanju te vodenim otopinama tih soli.<sup>8,10</sup>

## 2.2. Aminokiseline

### 2.2.1. Općenito o aminokiselinama

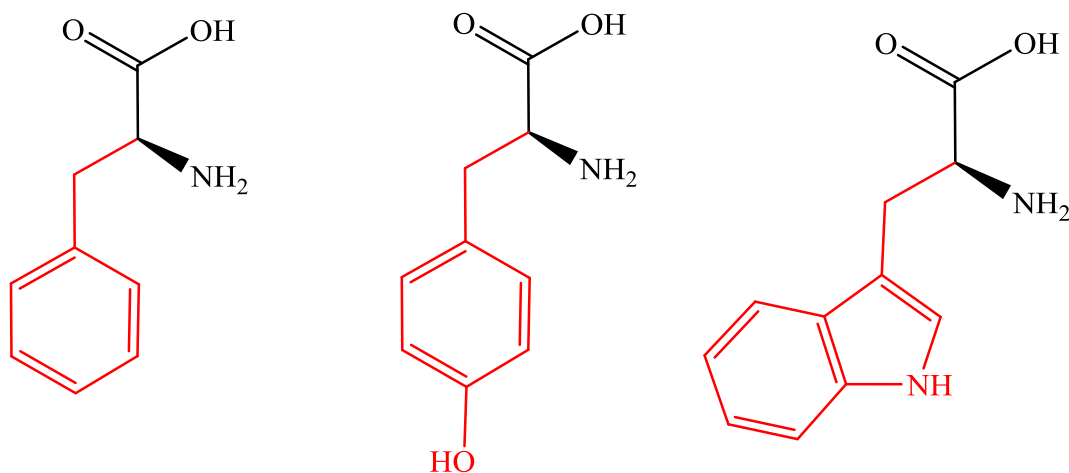
Aminokiseline su monomerne jedinice koje izgrađuju proteine (linearne polimere) tako što se vežu jedna za drugu peptidnom vezom. Odnosno, vežu se  $\alpha$ -karboksilna skupina jedne aminokiseline s  $\alpha$ -amino-skupinom druge aminokiseline. Dvadeset različitih aminokiselina grade različite proteine, koji predstavljaju trodimenzijske strukture određene redoslijedom aminokiselina u proteinskom polimeru.<sup>12</sup>

Aminokiseline se sastoje od središnjeg ugljikovog atoma na kojeg su vezani karboksilna skupina, amino-skupina, atom vodika te bočni ogranak (R) prema kojem se aminokiseline razlikuju. Alifatske bočne ogranke imaju glicin, alanin, valin, leucin, izoleucin, metionin i prolin, a njihove strukture su prikazane na slici 2.

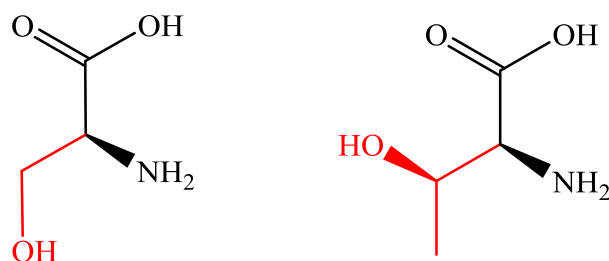


Slika 2. Strukturne formule molekula aminokiselina s alifatskim bočnim ogranicima (redom s lijeva na desno): glicin, alanin, valin, leucin, izoleucin, metionin i prolin

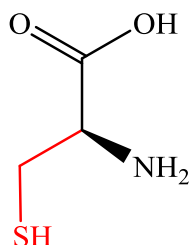
Aromatske bočne ogranke imaju fenilalanin, tirozin i triptofan (slika 3). Serin i treonin imaju bočne ogranke s hidroksilnom skupinom (slika 4), dok cistein ima bočni ogranak sa sulfhidrilnom skupinom (slika 5).



Slika 3. Strukturne formule molekula aminokiselina s aromatskim bočnim ograncima (redom s lijeva na desno): fenilalanin, tirozin i triptofan

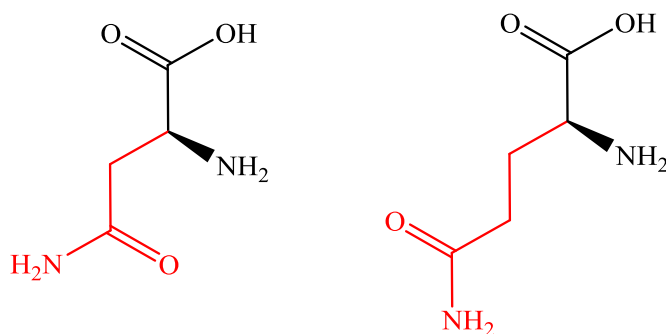


Slika 4. Strukturne formule molekula aminokiselina s alifatskim hidroksilnim skupinama (redom s lijeva na desno): serin i treonin

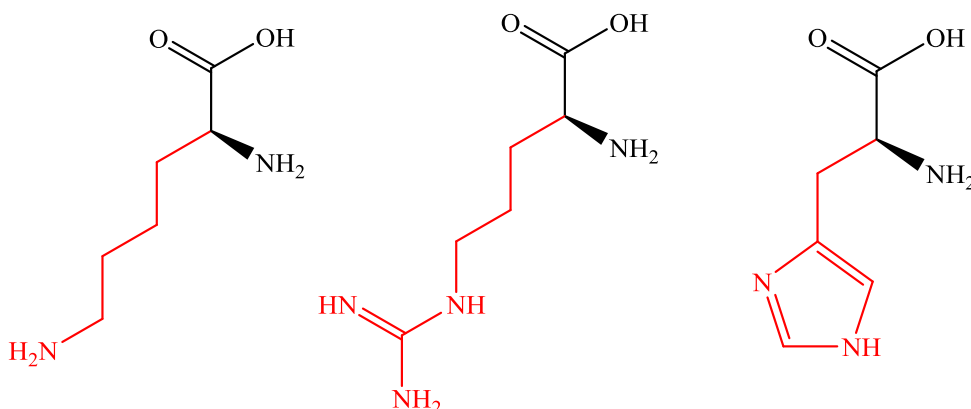


Slika 5. Strukturne formule molekula aminokiselina s alifatskom sulfhidrilnom skupinom: cistein

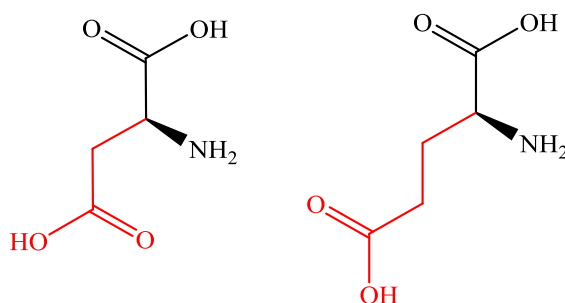
Asparagin i glutamin imaju bočne ogranke s amidnom skupinom (slika 6). Aminokiseline s baznim bočnim ograncima su lizin, arginin i histidin (slika 7), dok kisele bočne ogranke imaju asparaginska i glutaminska kiselina, odnosno aspartat i glutamat (slika 8).



Slika 6. Strukturne formule molekula aminokiselina s amino-skupinama kao bočnim ograncima (redom s lijeva na desno): asparagin i glutamin



Slika 7. Strukturne formule molekula aminokiselina s baznim bočnim ograncima (redom s lijeva na desno): lizin, arginin i histidin



Slika 8. Strukturne formule molekula aminokiselina s kiselim bočnim ograncima (redom s lijeva na desno): asparaginska i glutaminska kiselina

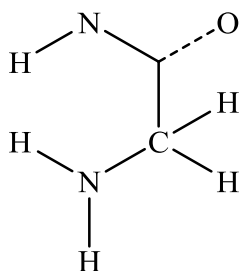
### 2.2.2. Općenito o amidima

Amidi su derivati karboksilnih kiselina u kojima je hidroksilna skupina karboksilnih kiselina zamijenjena amino-skupinom. Čine osnovu strukture proteina, odnosno sama peptidna veza je *N*-alkilirani amid aminokiseline. Uglavnom su čvrste tvari ili tekućine s visokim vrelištima te se najčešće pripremaju reakcijama acil-halogenida ili estera s amonijakom ili aminom.<sup>13</sup>

## 2.3. Pretraživanje baze podataka

U literaturnom pregledu ovog diplomskog rada bit će opisani spojevi čije su strukture prethodno opisane u strukturnoj bazi podataka *Cambridge Structural Database* (CSD)<sup>14</sup>, a koji u svojoj strukturi sadrže amide glicina (glicinamid ili 2,2'-iminodiacetamid) kao ligand. Baza podataka je pretraživana programom *ConQUEST*.

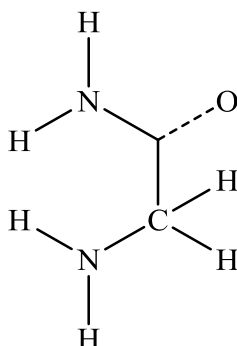
Pretraživanjem CSD baze podataka za spojeve koji sadrže glicinamid prema motivu prikazanom na slici 9 uz uvjet da struktura mora sadržavati prijelazne metale, nađeno je 78 različitih struktura od kojih je 63 struktura s peptidima koji sadrže glicin, a samo 5 struktura predstavlja kompleksne spojeve s glicinamidom (ostalih 10 struktura su različiti derivati glicinamida). U tim strukturama kompleksa, glicinamid je povezan monodentatno (preko amino- dušika) u dvije strukture s rodijem, dok je u tri strukture vezan didentatno preko amino-dušika te amidnog dušika (metali Rh, Ir) ili kisika (Mn).



Slika 9. Fragment Glyam prema kojem je pretraživana CSD baza uz dodatni uvjet da struktura mora sadržavati prijelazne metale – nađeno 5 struktura kompleksnih spojeva s glicinamidom

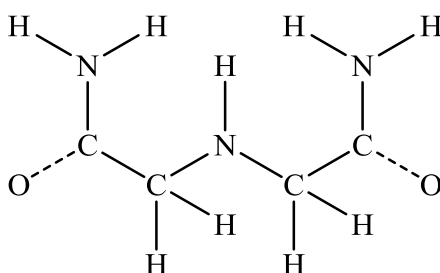
Pretragom prema fragmentu Glyam (slika 10) uz uvjet da u strukturi nema metala nađene su dvije strukture. Jedna struktura predstavlja sol  $[\text{C}_2\text{H}_7\text{ON}_2]^+[\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{S}]^-$ , a druga (HGlyam) $^+\text{Cl}^-$ . U sklopu istraživanja u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost IP-2014-

09-4274 prethodno je dobiven novi polimorf glicinamida hidroklorida čija struktura nije još pohranjena u CSD bazu podataka.



Slika 10. Fragment Glyam prema kojem je pretraživana CSD baza uz uvjet da u strukturi nema prijelaznih metala – nađene su dvije strukture

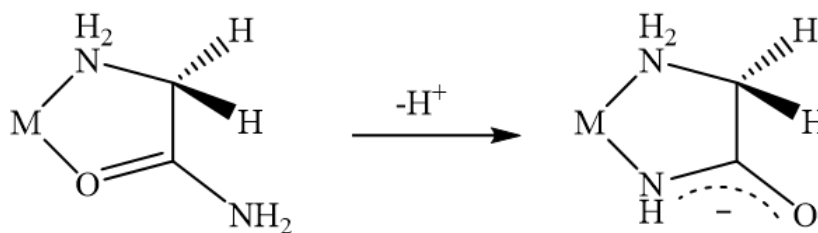
Pretraga CSD baze podataka za 2,2'-iminodiacetamid (idaa) uz uvjet da struktura sadrži i prijelazne metale napravljena je prema fragmentu prikazanom na slici 11 te je pronađeno 7 struktura, od kojih su samo tri kompleksna spoja koji u svojoj strukturi sadrže idaa. U jednoj je strukturi idaa monodentatno vezan preko imino-dušika na ion paladija, dok je u druge dvije tridentatno vezan na ione nikla i bakra preko dva amidna kisika i imino-dušika. Pretragom baze prema istom fragmentu, ali uz uvjet da struktura ne sadrži prijelazne metale, nije pronađena niti jedna struktura, ali je prethodno u sklopu istraživanja pod projektom Hrvatske zaklade za znanost IP-2014-09-4274 riješena struktura klorida i nitrata idaa, no navedene strukture nisu još pohranjene u CSD bazu podataka.



Slika 11. Fragment idaa prema kojem je pretraživana baza

## 2.4. Glicinamid i 2,2'-iminodiacetamid kao ligandi

Još 1901. godine Schiff je proučavao kompleks bakra(II) s ligandom glicinamidom. Utvrđeno je da je u neutralnom obliku glicinamid koordiniran na metalni centar preko atoma dušika i atoma kisika, dok je u deprotoniranom obliku koordiniran preko dva atoma dušika kako je prikazano na slici 12.<sup>15</sup>

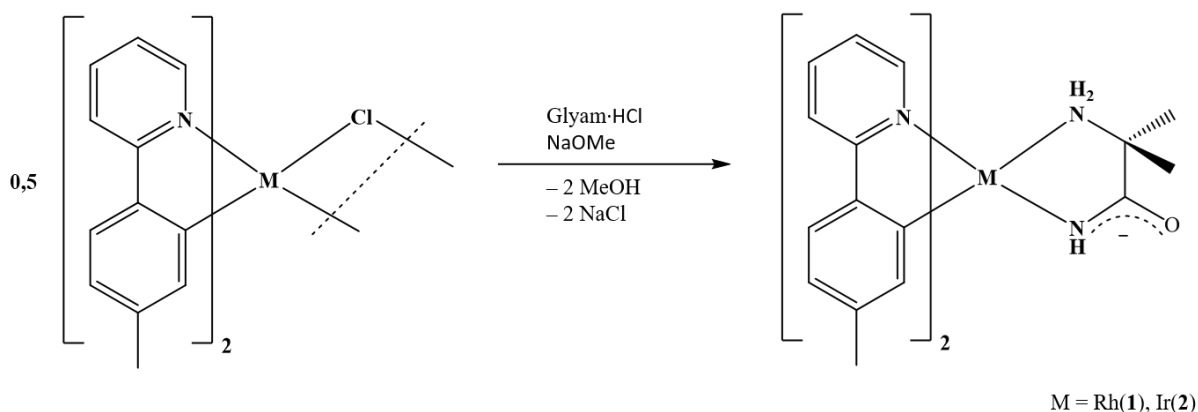
Slika 12. Glicinamid kao ligand u neutralnom i deprotoniranom obliku<sup>15</sup>

2,2'-iminodiacetamid (idaa),  $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2$ , je tridentatni ligand koji se na metalni centar može vezati preko dva atoma amidnih kisika i jednog atoma dušika imino-skupine, ali može biti i neutralan ligand u kationskim kompleksima.<sup>6</sup> Pretraživanjem baze pronađeno je da idaa može biti i monodentatni ligand kako je nađeno u kompleksnom spoju  $[\text{PdBr}_2(\text{idaa})_2]$ .<sup>5</sup>

## 2.5. Kompleksni spojevi s glicinamidom kao ligandom

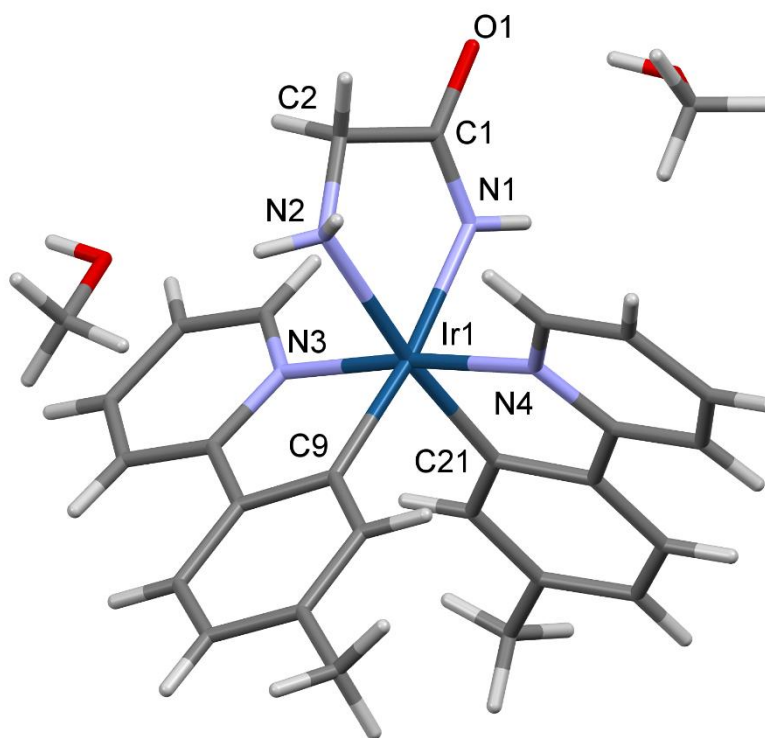
### 2.5.1. Kompleksni spoj $[\text{M}(\text{N},\text{N}'\text{-Glyam})(\text{ptpy})_2]$ , $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$

U literaturi je opisana priprava kompleksa  $[\text{M}(\text{N},\text{N}'\text{-Glyam})(\text{ptpy})_2]$ ,  $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ , reakcijom  $[\text{M}(\mu\text{-Cl})(\text{ptpy})_2]_2$  s glicinamidom hidrokloridom u metanolu i diklormetanu uz natrijev metoksid. Oznaka (ptpy) označava 2-(4-metilfenil)piridin (slika 13).<sup>15</sup>

Slika 13. Sintaza  $[\text{M}(\text{N},\text{N}'\text{-Glyam})(\text{ptpy})_2]$ ,  $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ 

Difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu određena je struktura dobivenog kemijskog spoja **2** čija je asimetrična jedinica prikazana na slici 14. Određeno je kako spoj kristalizira u monoklinskom sustavu, u prostornoj grupi  $\text{C2}/c$ . Na slici 14 navedene su oznake atoma u koordinacijskoj sferi Ir1 atoma te oznake Glyam te se uočava oktaedarska

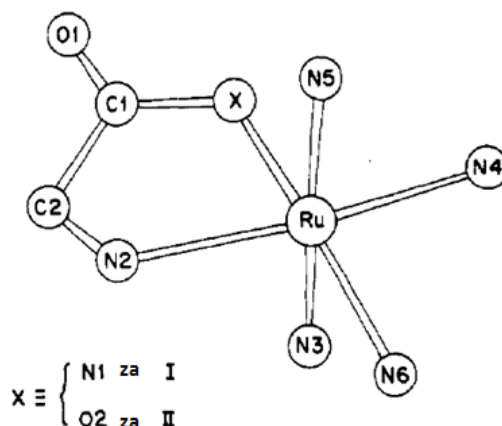
koordinacija metalnog centra. Glyam je u ovom slučaju didentatni ligand koji je koordiniran preko dva atoma dušika.



Slika 14. Asimetrična jedinica kompleksnog spoja  $[\text{Ir}(\text{N},\text{N}'\text{-Glyam})(\text{ptpy})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  (refcode: GIPVOS)  
(za izradu crteža upotrebljen je program Mercury 3.8.)<sup>16</sup>

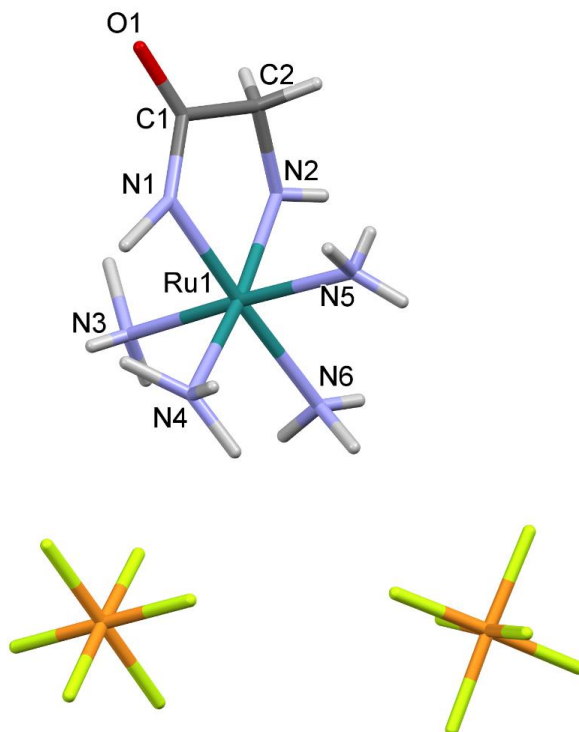
#### 2.5.2. Spojevi $[\text{Ru}(\text{Glyam})(\text{NH}_3)_4](\text{PF}_6)_2$ i $[\text{Ru}(\text{Gly})(\text{NH}_3)_4](\text{PF}_6)_2$

U literaturi je opisana sinteza i strukturna karakterizacija tetraamminrutenijevih(III) kelatā s glicinom i glicinamidom. Oba kelata pripremljena su kao soli heksafluorofosfata ( $\text{PF}_6^-$ ). Kation **I** je tetraammin(glicinamidato)rutenijev(III) kation, a kation **II** tetraammin(glicinato)rutenijev(III) kation. Strukturna formula kationā prikazana je na slici 15. Iz nje se vidi da je glicinamid vezan preko dva atoma dušika na atom rutenija (**I**) dok je glicin vezan preko atoma dušika i atoma kisika (**II**).<sup>17</sup>



Slika 15. Strukturna formula kationa **I** i **II**; X = NH u kationu **I**, X = O u kationu **II**<sup>17</sup>  
(ilustracija je prilagođena hrvatskom jeziku)

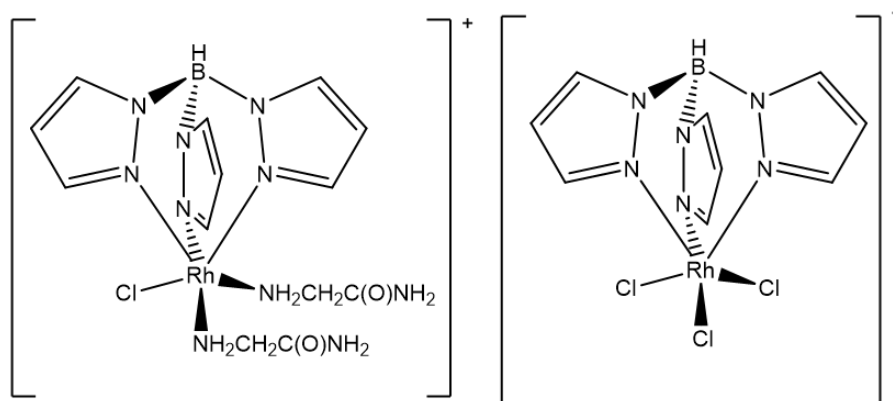
Obje strukture su riješene i utočnjene difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Spojevi su izostrukturalni te kristaliziraju u triklinskom sustavu u prostornoj grupi  $P\bar{1}$ . Rutenijev ion je oktaedarski koordiniran u oba kationa. Na slici 16 je prikazana struktura koja je pohranjena u CSD bazi podataka (*refcode*: DOXDID), navedene su oznake atoma u koordinacijskoj sferi Ru1 atoma, kao i oznake Glyam. Uočava se oktaedarska koordinacija metalnog centra te da je Glyam didentatno vezan na  $Ru^{2+}$  preko svoja dva atoma dušika.



Slika 16. Kristalna struktura  $[Ru(Glyam)(NH_3)_4](PF_6)_2$  (*refcode*: DOXDID) (za izradu crteža upotrebljen je program *Mercury 3.8.*)<sup>16</sup>

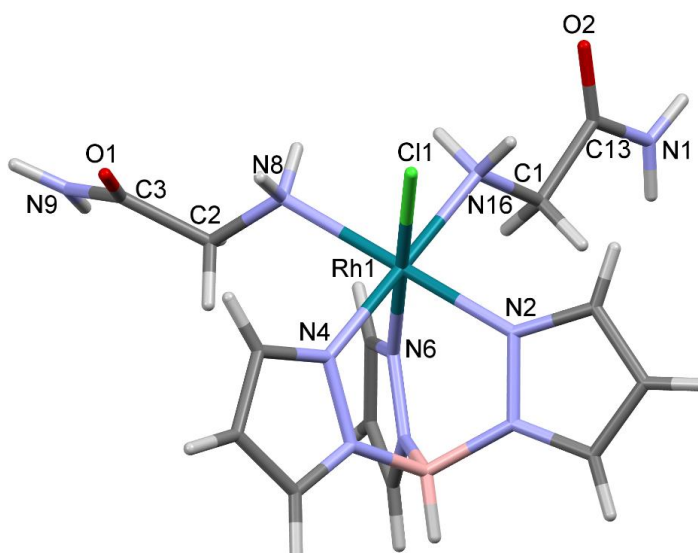
2.5.3. Kompleks  $[\text{RhClTp}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2]^+ [\text{RhCl}_3\text{Tp}]^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

Ionski kompleks  $[\text{RhClTp}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2]^+ [\text{RhCl}_3\text{Tp}]^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (slika 17) dobiven je reakcijom  $[\text{RhCl}_2\text{Tp}]_2$  s glicinamid hidrokloridom u prisutnosti natrijeva metoksida. Tp označava hidridotris(pirazolil)borat. Difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu zaključeno je da dobiveni spoj kristalizira kao dihidrat te da kristalizira u prostornoj grupi  $P2_1/c$  u monoklinskom sustavu.<sup>4</sup>



Slika 17. Strukturna formula ionskog kompleksa  $[\text{RhClTp}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2]^+ [\text{RhCl}_3\text{Tp}]^-$ <sup>4</sup>

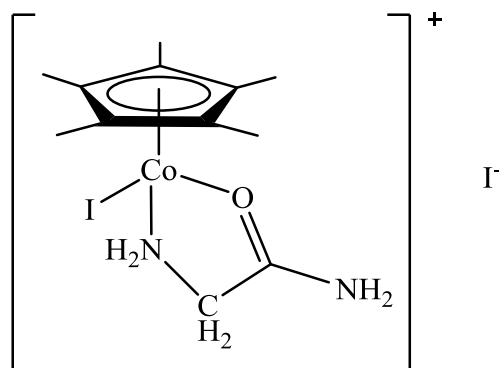
Na slici 18 prikazana je kristalna struktura kompleksnog kationa  $[\text{RhClTp}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2]^+$ . Navedene su oznake atoma u koordinacijskoj sferi Rh1 atoma, kao i oznake Glyam. Uočava se da je Glyam vezan monodentatno preko atoma amino-dušika.



Slika 18. Prikaz kompleksnog kationa  $[\text{RhClTp}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2]^+$  (refcode: RUFLAF) (za izradu crteža upotrebljen je program Mercury 3.8.)<sup>16</sup>

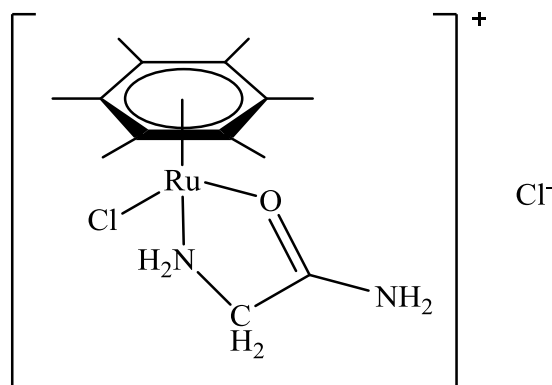
## 2.5.4. Kompleksi Co(III), Rh(III), Ir(III) i Ru(II) s glicinamidom kao ligandom

Reakcijom  $[\text{Co}(\text{CO})\text{Cp}^*\text{I}_2]$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) s glicinamidom u metanolu dobiven je kompleksni spoj  $[\text{CoICp}^*(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)]\text{I}$  (slika 19).<sup>18</sup>



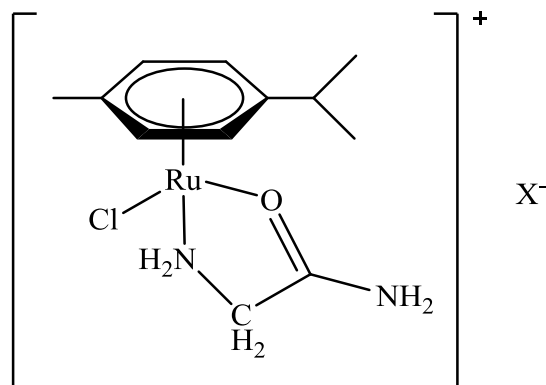
Slika 19. Strukturna formula kompleksnog spoja  $[\text{CoICp}^*(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)]\text{I}$

Reakcijom  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]_2$  s glicinamidom dobiven je kompleksni spoj  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)]\text{Cl}$  (slika 20) koji kristalizira iz smjese metanola i etera.



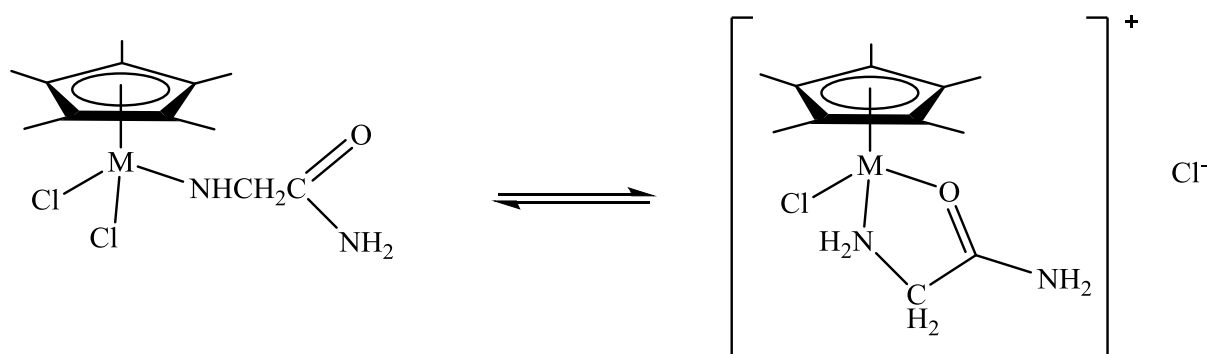
Slika 20. Strukturna formula kompleksnog spoja  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)]\text{Cl}$

Reakcijom  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})]_2$  ( $p\text{-Cymol} = 1\text{-metil-4-(1-metiletil)benzen}$ ) s glicinamidom dobiven je kompleksni spoj  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-Me}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Me})(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)]\text{Cl}$  (slika 21).<sup>18</sup>



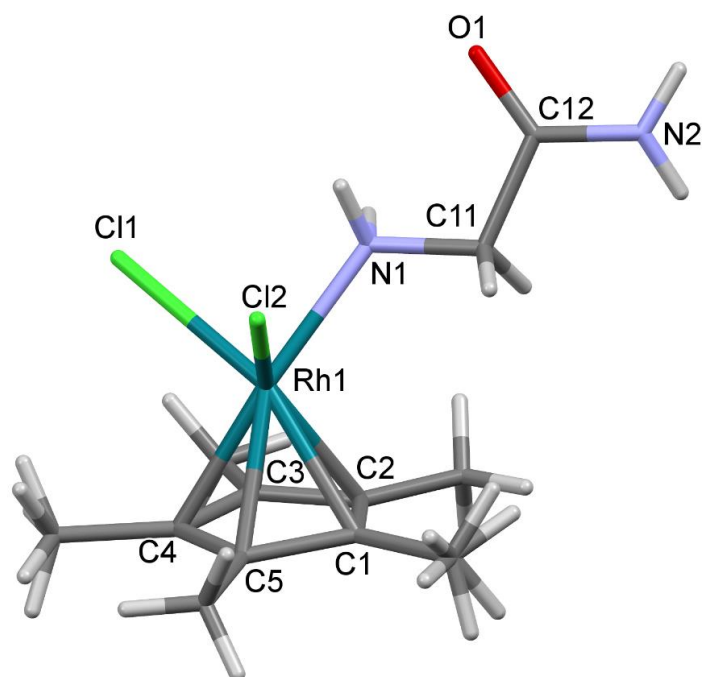
Slika 21. Strukturna formula kompleksnog spoja  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-p-Me}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Me})(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)]\text{Cl}$  ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$ ;  $\text{X}^- = \text{Cl}^-$ )

Reakcijom  $[\text{MCl}_2 \cdot \text{Cp}^*]_2$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ) s glicinamidom u metanolu te u prisutnosti NaOMe, dobiveni su kompleksni spojevi rodija(III) i iridija(III),  $[\text{RhCl}_2\text{Cp}^*(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)]$  i  $[\text{IrCl}_2\text{Cp}^*(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)]$ . Iz slike 22 može se vidjeti kako se ligand glicinamid veže preko atoma dušika u jednom slučaju te preko atoma dušika i atoma kisika u drugom slučaju.<sup>18</sup>



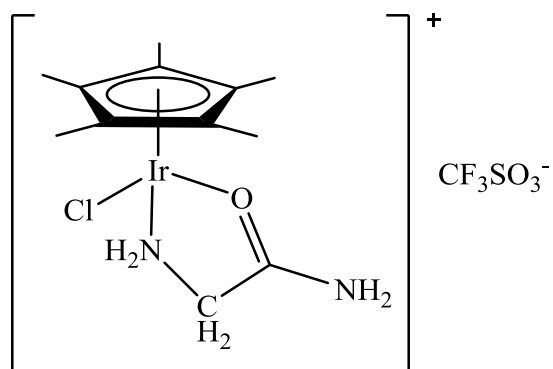
Slika 22. Strukturna formula kompleksnog spoja  $[\text{MCl}_2\text{Cp}^*(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)]$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ )

Na slici 23 prikazana je kristalna struktura kompleksnog spoja  $[\text{RhCl}_2\text{Cp}^*(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)]$  koji kristalizira u rompskom sustavu te u prostornoj grupi *Pbca*. Na slici 23 su navedene oznake atoma u koordinacijskoj sferi Rh1 atoma, kao i oznake Glyam. Uočava se da je Glyam monodentatno vezan na Rh(II) preko atoma amino-dušika.



Slika 23. Prikaz kristalne strukture kompleksnog spoja  $[\text{RhCl}_2\text{Cp}^*(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)]$  (*refcode*: PEWCEZ) (za izradu crteža upotrebljen je program *Mercury* 3.8.)<sup>16</sup>

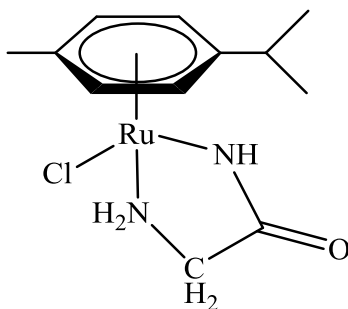
Kompleksni spoj  $[\text{IrClCp}^*(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)]\text{CF}_3\text{SO}_3$  (slika 24) dobiven je iz prethodno spomenutog  $[\text{IrCl}_2\text{Cp}^*(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)]$  i srebrova triflata ( $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OAg}$ ) miješanjem u etanolu pri čemu se taloži i srebrov klorid ( $\text{AgCl}$ ).<sup>18</sup>



Slika 24. Strukturna formula kompleksnog spoja  $[\text{IrClCp}^*(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)]\text{CF}_3\text{SO}_3$

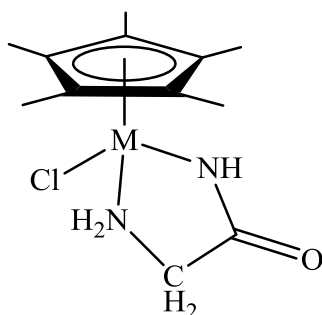
Kompleksni spoj  $[\text{RuCl}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH})(\eta^6\text{-}p\text{-Me}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Me})]$  (slika 25) dobiven je reakcijom  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})]_2$  i glicinamida u metanolu te u prisutnosti NaOMe. Usporedbom tako dobivenog  $[\text{RuCl}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CONH})(\eta^6\text{-}p\text{-Me}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Me})]$  (slika 25) s

[RuCl( $\eta^6$ -*p*-Me<sub>2</sub>CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me)(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>)]Cl (slika 21) može se uočiti da se razlikuju po koordinaciji na metalni centar. U kompleksu [RuCl(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH)( $\eta^6$ -*p*-Me<sub>2</sub>CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me)] glicinamid je koordiniran na metalni centar preko svoja dva atoma dušika dok je u kompleksu [RuCl( $\eta^6$ -*p*-Me<sub>2</sub>CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me)(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>)]Cl koordiniran preko jednog atoma dušika i atoma kisika. Kada je glicinamid koordiniran na metalni centar preko oba atoma dušika, amidna skupina je deprotonirana i negativno nabijena.



Slika 25. Strukturna formula kompleksnog spoja [RuCl(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH)( $\eta^6$ -*p*-Me<sub>2</sub>CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me)]

Kompleksni spoj [MCl(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH)Cp\*] (M = Rh, Ir) (slika 26) dobiven je reakcijom [MCl<sub>2</sub>Cp\*]<sub>2</sub> (M = Rh, Ir) i glicinamida hidroklorida u metanolu te u prisutnosti NaOMe.<sup>18</sup>

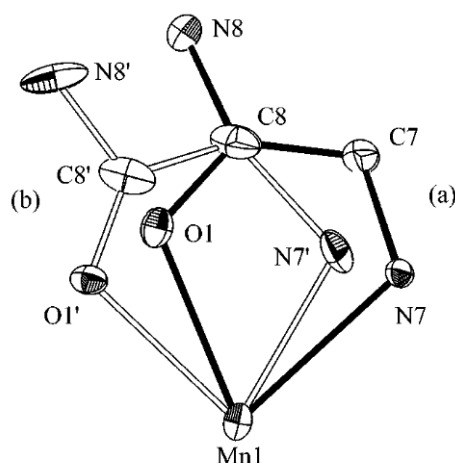


Slika 26. Strukturna formula kompleksnog spoja [MCl(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH)Cp\*] (M = Rh, Ir)

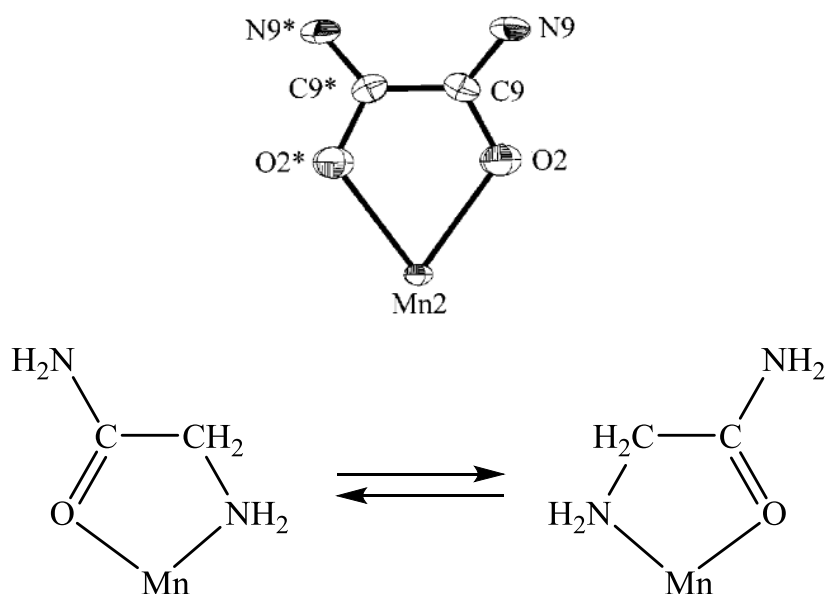
#### 2.5.5. Kompleks [Mn(Glyam)]<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2,5H<sub>2</sub>O

Kompleksni spoj [Mn(Glyam)]<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2,5H<sub>2</sub>O dobiven je reakcijom MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, (HGlyam)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, KOH i K<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>] u vodi te je sinteza provedena u anaerobnim uvjetima. Dobiveni su kubični kristali svijetlo zelene boje. Dobiveni produkt ima trodimenzionalnu strukturu temeljenu na jedinici deformiranog kubana. Feromagnetičan je, a *T<sub>c</sub>* mu iznosi 71 K. Kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi *C2/c*. Glicinamid se može različito koordinirati na atom Mn. Ovisno o načinu povezivanja atomi Mn su označeni kao Mn1 (slika

27) i Mn2 (slika 28). U slučaju koordiniranja glicinamida na atom Mn1, glicinamid može biti u položaju N7–C7–C8(N8)–O1 (a) ili u položaju N7'–C8–C8'(N8')–O1' (b). Vjerojatnost za (a) položaj je 55 %, a za (b) 45 %. U slučaju koordiniranja glicinamida na atom Mn2 jednako su vjerojatna oba načina (a i b) prikazana na slici 28.<sup>3</sup>

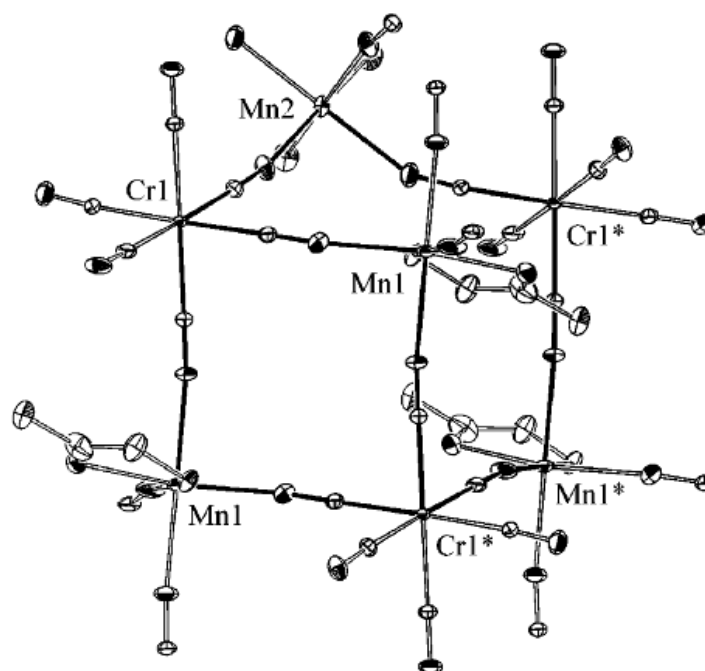


Slika 27. Shematski prikaz mogućeg koordiniranja glicinamida na atom Mn1 <sup>3</sup>



Slika 28. Shematski prikaz mogućeg koordiniranja glicinamida na atom Mn2 <sup>3</sup>

Na slici 29 prikazana je jedinica deformiranog kubana dobivenog kompleksa koja sadrži tri atoma kroma, jedan Mn2 atom, po jedan Mn2 atom u sedam uglova te osam bridova s motivom Cr–CN–Mn.

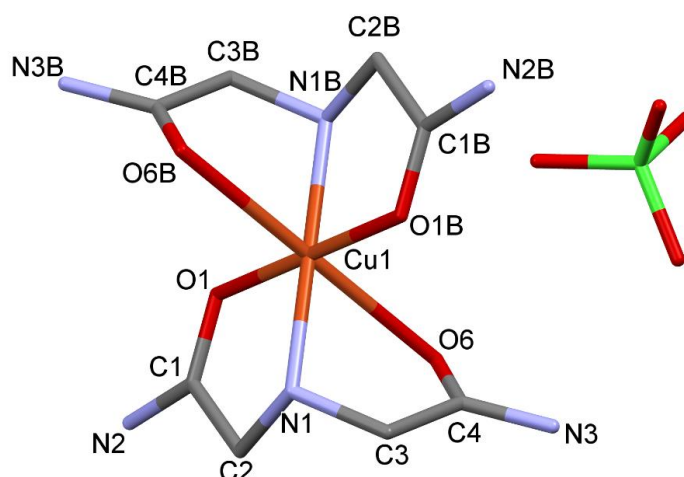


Slika 29. Prikaz jedinice deformiranog kubana dobivenog bimetalnog kompleksnog spoja<sup>3</sup>

## 2.6. Kompleksni spojevi s 2,2'-iminodiacetamidom kao ligandom

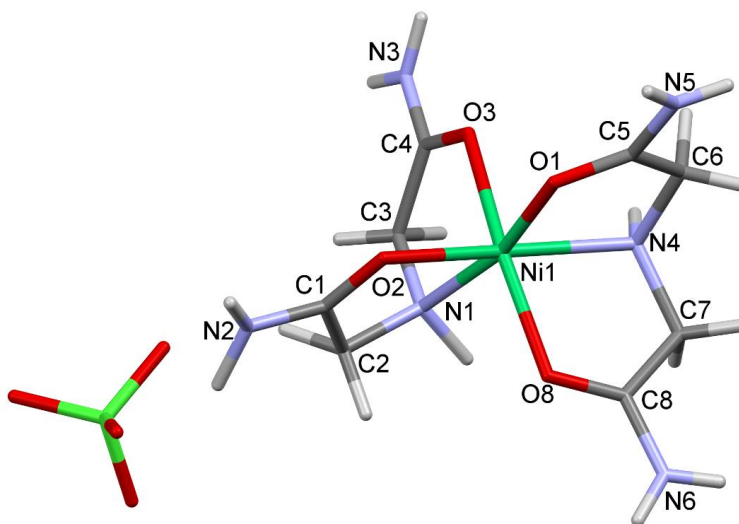
### 2.6.1. Kompleks $[Cu(idaa)_2](ClO_4)_2$ i $[Ni(idaa)_2](ClO_4)_2$

$[Cu(idaa)_2](ClO_4)_2$  priređen je reakcijom 2,2'-iminodiacetamida s bakrovim(II) perkloratom otopanjem u vodi. Dobiveni kompleksni spoj kristalizira u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi  $P2_1/c$ . Kompleksni spoj  $[Cu(idaa)_2](ClO_4)_2$  prikazan je na slici 30. Uočava se oktaedarska koordinacija  $Cu^{2+}$  iona na kojeg je idaa vezan preko jednog atoma imino-dušika te preko dva atoma kisika iz amidnih skupina.<sup>6</sup>

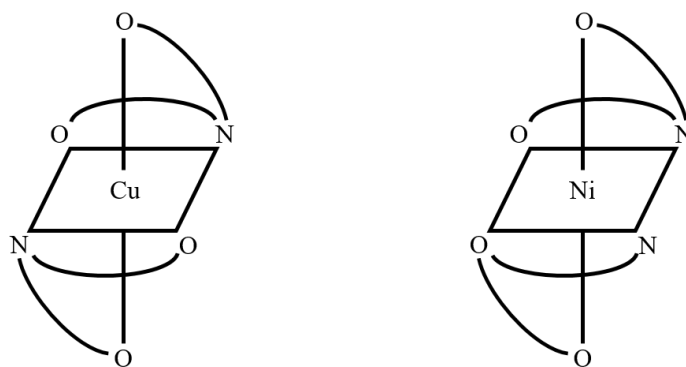


Slika 30. Prikaz kompleksnog spoja  $[\text{Cu}(\text{idaa})_2](\text{ClO}_4)_2$  (*refcode*: IMACUP) (za izradu crteža upotrebljen je program *Mercury 3.8.*)<sup>16</sup>

$[\text{Cu}(\text{idaa})_2](\text{ClO}_4)_2$  kristalizira u rompskom sustavu u prostornoj grupi *Pbca*. Iz slike 31 vidi se kako je 2,2'-iminodiacetamid koordiniran na atom nikla preko jednog atoma imino-dušika i dva atoma kisika iz dviju amidnih skupina.<sup>7</sup> Usporedbom slika 30 i 31 uočava se idaa u *trans* položaju u  $[\text{Cu}(\text{idaa})_2](\text{ClO}_4)_2$ , a u *cis* položaju u  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2](\text{ClO}_4)_2$ . Na slici 32 jednostavnije i uočljivije je prikazana razlika u strukturama  $[\text{Cu}(\text{idaa})_2]^{2+}$  i  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]^{2+}$  kompleksnih iona.



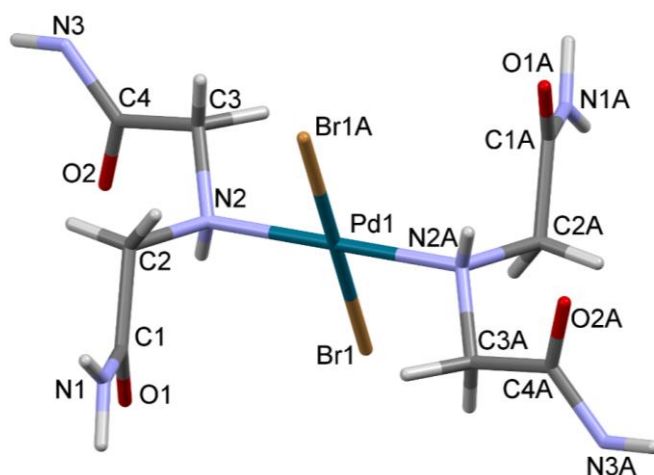
Slika 31. Prikaz kompleksnog spoja  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2](\text{ClO}_4)_2$  (*refcode*: IDACNI) (za izradu crteža upotrebljen je program *Mercury 3.8.*)<sup>16</sup>



Slika 32. Prikaz struktura  $trans-[Cu(idaa)_2]^{2+}$  i  $cis-[Ni(idaa)_2]^{2+}$  kompleksnih iona<sup>5</sup>

### 2.6.2. Kompleks $[PdBr_2(idaa)_2]$

$[PdBr_2(idaa)_2]$  dobiven je otapanjem paladija u prahu u vrućoj smjesi koncentriranih HBr i  $HNO_3$ . Takvoj otopini dodana je otopina 2,2'-iminodiacetamida. Dodavanjem otopina HBr i KOH reakcijskoj se smjesi pH održavao između 2 i 3, a postupnim hlađenjem do sobne temperature nastali su žuto-smeđi kristali. Tako dobiveni produkt kristalizira u triklinskom sustavu u prostornoj grupi  $P\bar{1}$ . Na slici 33 prikazana je molekulska struktura kompleksnog spoja  $[PdBr_2(idaa)_2]$  te se može uočiti da su dva atoma broma i dva atoma dušika (iz dvije molekule liganda) u *trans* položaju. Također se uočava da je 2,2'-iminodiacetamid monodentatno vezan na  $Pd^{2+}$  preko atoma imino-dušika.<sup>5</sup>



Slika 33. Prikaz kompleksnog spoja  $[PdBr_2(idaa)_2]$  (refcode: BELZIB) (za izradu crteža upotrebljen je program Mercury 3.8.)<sup>16</sup>

## 2.7. Biološka aktivnost spojeva s amidima aminokiselina

U literaturi je opisano moguće inhibiranje replikacije virusa humane imunodeficijencije tipa 1 (HIV-1) *in vitro* pomoću kemijski modificiranog tripeptida, glicil-prolil-glicinamida (GPG-NH<sub>2</sub>). Ispitan je i učinak manjih fragmenata navedenog glicil-prolil-glicinamida: glicil-prolina (GP-OH), glicina (G-OH), prolil-glicinamida (PG-NH<sub>2</sub>), prolina (P-OH) i glicinamida (G-NH<sub>2</sub>). Za PG-NH<sub>2</sub> se pokazalo kako ima vrlo malen učinak na replikaciju HIV-a tipa 1 (HIV-1) dok se za G-NH<sub>2</sub> pokazalo da ima izražen inhibicijski učinak na replikaciju HIV-a tipa 1. Da bi se navedena saznanja upotrijebila u medicini potrebna su dodatna klinička ispitivanja.<sup>2</sup>

## 2.8. Metode identifikacije

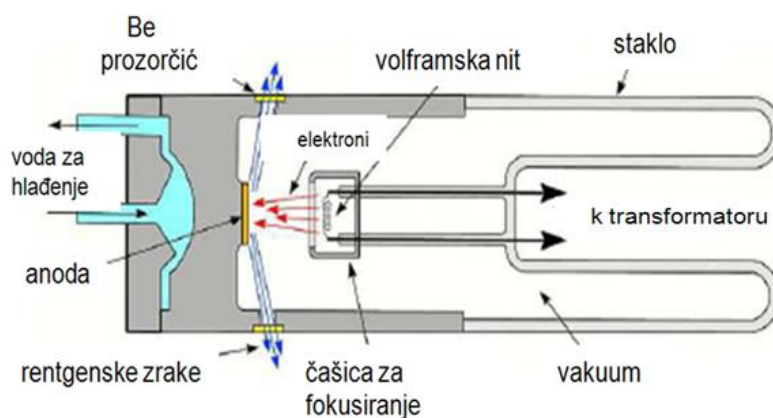
### 2.8.1. Rendgenska difrakcijska analiza

Rendgenska difrakcijska analiza, tj. određivanje kristalne strukture i mikrostrukture metodama rendgenske difrakcije jedna je od najmoćnijih metoda za analizu kristalnih tvari. S obzirom na vrstu kristalnih uzoraka možemo ju podijeliti na metodu difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu (monokristalu) te metodu difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (prahu). Metoda difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu koristi se za određivanje trodimenzijske strukture kristalnih tvari, tj. ona daje potpunu trodimenzijsku sliku razmještaja atoma u kristalu. Metoda difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku rijede se koristi za određivanje kristalnih struktura već se najčešće koristi za kvalitativnu i za kvantitativnu faznu analizu te za određivanje veličine kristalita, stresa i teksture.

Uređaji kojima se ostvaruju i bilježe difrakcijske slike kristala nazivaju se difraktometri. Bitne komponente takvih uređaja su: izvor rendgenskog zračenja, goniomear za automatsku orijentaciju kristala prema snopu rendgenskog zračenja, detektor koji bilježi difrakcijske slike, te različite elektroničke komponente koje služe za dobivanje i kolimiranje rendgenskog zračenja, za pomicanje uzorka, obradu difrakcijskih slika...

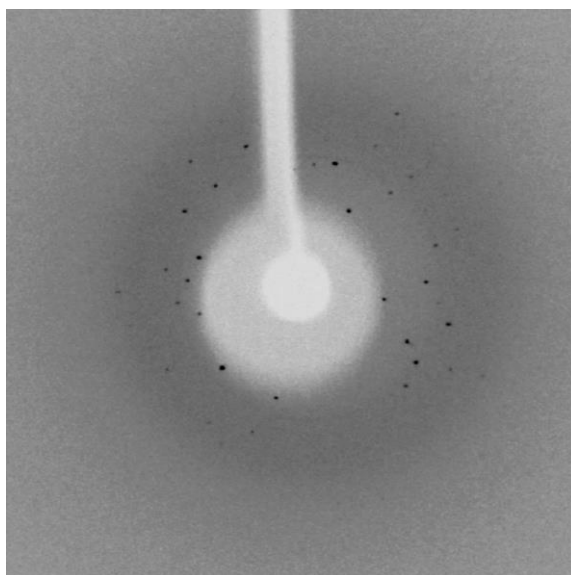
Izvor rendgenskog zračenja u laboratorijskom difraktometru je najčešće klasična rendgenska cijev koja je građena tako da sadrži katodu (koja je najčešće električki grijana volframska nit) i stacionarnu anodu (koja je najčešće načinjena od Cu, Mo, Cr). Katoda i anoda su smještene unutar metalne-staklene ili metalne-keramičke zataljene cijevi u kojoj je visoki vakuum. U rendgenskoj cijevi katoda emitira elektrone koji se pomoću velike razlike

potencijala ubrzavaju prema anodi. Sudarom elektrona i anode koja je hlađena vodom nastaje rendgensko zračenje koje iz rendgenske cijevi izlazi kroz berilijske prozorčiće (slika 34).<sup>19</sup>



Slika 34. Shematski prikaz rendgenske cijevi<sup>19</sup>

Detektor je dio difrakcijskog sustava (difraktometra) koji prepoznaje i mjeri intenzitet difraktiranog rendgenskog zračenja. On je osjetljiv samo na intenzitet difraktiranog vala, ali nije osjetljiv na fazu vala pa u eksperimentu mjerimo intenzitet difraktiranog zračenja, dok je faza „izgubljena”. Tipična difrakcijska slika sakupljena površinskim detektorom kod metode difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu „male“ molekule dana je na slici 35.



Slika 35. Tipična difrakcijska slika sakupljena površinskim detektorom kod metode difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu jedne „male“ molekule

Intenzitet difraktiranog vala je proporcionalan kvadratu amplitude vala. Strukturni faktor,  $F(hkl)$ , rezultanta je vala nastalog difrakcijom na svim elektronima jedinične ćelije kristala u određenom smjeru. On uključuje amplitudu strukturnog faktora  $|F(hkl)|$  i fazu strukturnog faktora  $\varphi(hkl)$ , a može se prikazati sljedećom jednačinom:

$$F(hkl) = |F(hkl)| \exp[i\varphi(hkl)]$$

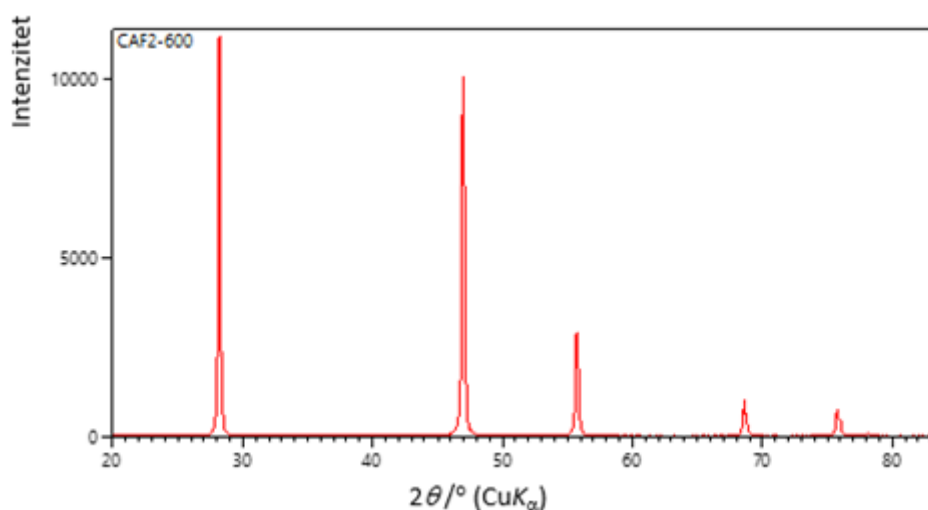
Amplituda strukturnog faktora proporcionalna je eksperimentalno izmjerenom intenzitetu difraktiranog rendgenskog zračenja prema jednačini:  $|F(hkl)|^2 \sim I$ , dok je faza tijekom eksperimenta izgubljena i ona se treba na neki način izračunati. Najčešće korištene metode računanja faza strukturnog faktora su Pattersonova metoda i direktne metode. Strukturni faktori se koriste u računanju mapa elektronske gustoće iz kojih se mogu odrediti položaji atoma u jediničnoj ćeliji.<sup>20</sup>

Sam postupak analize kristala metodom difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu može se podijeliti u nekoliko tipičnih koraka:

1. Kristalizacija i odabir prikladnog jediničnog kristala za difrakcijski pokus
2. Sakupljanje i redukcija difrakcijskih podataka
3. Rješavanje, utočnjavanje i evaluacija kristalne strukture

Za svaki od tih koraka u postupku analize ne postoji jedinstveni način već sama analiza ovisi o istraživanom uzorku, korištenom instrumentu (difraktometru) i dostupnim računalnim programima.<sup>21</sup>

Difrakcijska slika polikristalnog uzorka poznate faze može se koristiti za identificiranje nepoznatog uzorka jer svaki kemijski spoj uključujući i elementarne tvari, tj. svaka kristalna tvar (faza), ima svoju karakterističnu difrakcijsku sliku. Identifikacija je moguća i u slučaju višekomponentne smjese jer svaka komponenta daje svoju karakterističnu difrakcijsku sliku neovisno o prisutnosti ostalih komponenata smjese, a difrakcijska slika višefaznog uzorka predstavlja zbroj difrakcijskih slika svih faza prisutnih u uzorku.<sup>19</sup> Tipična difrakcijska slika polikristalnog uzorka dana je na slici 36.

Slika 36. Difrakcijska slika uzorka CaF<sub>2</sub>

Na temelju kristalne strukture određene faze može se izračunati, tj. simulirati njezina difrakcijska slika. U slučaju da nam je poznata molekulska i kristalna struktura faze koju želimo identificirati, kvalitativnoj faznoj analizi metodom difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku možemo pristupiti usporedbom izračunate i izmjerene difrakcijske slike za navedenu fazu.

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Materijali

Za pripravu spojeva (HGlyam)<sup>+</sup>I<sup>-</sup>, [CoCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(idaa)], [Co(idaa)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>I i [Ni(idaa)<sub>2</sub>]I<sub>3</sub>I te kod ostalih sinteza korištene su bez pročišćavanja sljedeće kemikalije navedenih proizvođača i čistoće:

- kobaltov(II) jodid (bezvodni), CoI<sub>2</sub> (abcr, Karlsruhe; 99,5 %)
- kobaltov(II) klorid heksahidrat, CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Kemika, Zagreb; 99 %)
- niklov(II) klorid heksahidrat, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Kemika, Zagreb; 98 %)
- kalijev jodid, KI (Gram-Mol d.o.o., Zagreb; 99,5 %)
- glicerol, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> (Gram-Mol d.o.o., Zagreb; 99,5 %)
- niklov(II) jodid (bezvodni), NiI<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich, 99,99%)
- kobaltov(II) acetat dihidrat, Co(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (BDH Ltd.)
- natrijev hidrogenkarbonat, NaHCO<sub>3</sub> (Kemika, Zagreb, 98%)
- niklov(II) nitrat heksahidrat, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Merck, > 99%)
- kobaltov(II) klorid heksahidrat, CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Kemika, Zagreb, > 99%)
- natrijev hidroksid, NaOH (Carlo Erba Reagents, 97%)

Uz navedene kemikalije korišteni su glicinamid hidroklorid i 2,2'-iminodiacetamid hidroklorid koji su prethodno sintetizirani na Zavodu za opću i anorgansku kemiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu. Za potrebe ovog diplomskog rada sintetizirana je dodatna količina 2,2'-iminodiacetamida hidroklorida.

U sintezama su korišteni kobaltov(II) hidroksid, Co(OH)<sub>2</sub>, i niklov(II) hidroksid, Ni(OH)<sub>2</sub>, koji su pripremljeni reakcijama kobaltova(II) klorida heksahidrata, CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, odnosno niklova(II) nitrata heksahidrata, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, s otopinom natrijeva hidroksida, NaOH.

Za analizu dobivenih produkata korišteni su:

- svjetlosni mikroskop
- difraktometar *Oxford Diffraction Xcalibur 3 CCD*
- difraktometar *PANalytical X'Change*

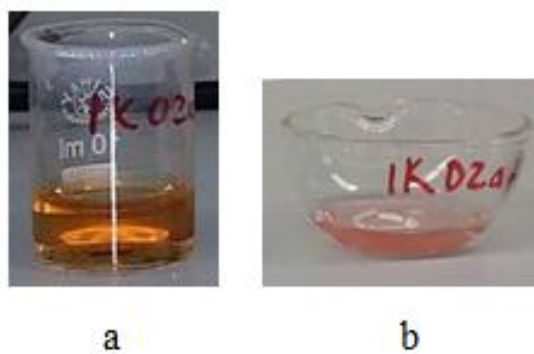
Za mehanokemijsku sintezu korišten je vibracijski mlin *Retch MM200* pri frekvenciji 25 Hz te posudice od nehrđajućeg čelika volumena 14 mL i čeličnim kuglicama promjera 8mm.

### 3.1. Otopinska sinteza spojeva

#### 3.1.1. Otopinska sinteza spojeva $(\text{HGlyam})^+\text{I}^-$ i $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})]$

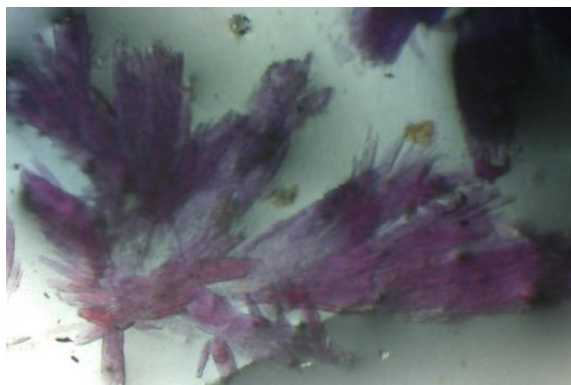
U 10 mL vode otopljeno je 0,50 mmol  $\text{CoI}_2$  (0,1642 g) i 1,0 mmol  $(\text{HGlyam})^+\text{Cl}^-$  (0,1151 g). Prvo je otopljen  $\text{CoI}_2$  te je dobivena narančasta otopina. U tu je otopinu potom dodan  $\text{Glyam}\cdot\text{HCl}$  pa je otopina postala tamnija (smeđe-narančasta). 10 mL otopine podjeljeno je na dva dijela po 5 mL. Jedan dio je ostavljen da isparava, dok je u drugi dodano 0,50 mmol  $\text{NaHCO}_3$  (0,0468 g) koji služi kao baza. Tako pripremljena otopina je bila bistra i nešto tamnija narančasta nego li što je bila prije dodavanja  $\text{NaHCO}_3$ .

Nakon četiri dana prva otopina (bez  $\text{NaHCO}_3$ ) je poprimila ružičastu boju te je profiltrirana uz sniženi tlak kroz Hirschov lijevak (slika 37). Isparavanjem otapala, nakon 14 dana, dobiveni su kristali koji nisu bili pogodni za rendgensku strukturnu analizu, a otopina (koja je sličila gelu) je poprimila plavu boju. Dodatkom vode dobivena je ružičasto-crvena otopina. Isparavanjem gotovo do suhoga, dobivena je smjesa zelenih,  $(\text{HGlyam})^+\text{I}^-$ , i ljubičastih kristala,  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})]$ , (slika 38).



Slika 37. a) Vodena otopina  $\text{CoI}_2$  i  $(\text{HGlyam})^+\text{Cl}^-$  prvog dana

b) Profiltrirana vodena otopina  $\text{CoI}_2$  i  $(\text{HGlyam})^+\text{Cl}^-$  nakon četiri dana



Slika 38. Smjesa ljubičastih kristala  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})]$  i zelenih kristala  $(\text{HGlyam})^+\text{I}^-$

Glicinamid hidrojodid,  $(\text{HGlyam})^+\text{I}^-$ , nastao je zamjenom kloridnog iona iz glicinamida hidroklorida jodidnim ionom, a dio glicinamida je reagirao te je dobiven idaa koji je ušao u kompleks s  $\text{Co(II)}$ . Za rendgensku strukturnu analizu odabrani su pogodni jedinični kristali  $(\text{HGlyam})^+\text{I}^-$  i  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})]$  (shema 2).

### 3.1.2. Otopinska sinteza spojeva $\text{Co(II)}$ i $\text{Ni(II)}$ s glicinamidom hidrokloridom

Uz otopinsku sintezu spojeva  $(\text{HGlyam})^+\text{I}^-$  i  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})]$ , isproban je niz ostalih otopinskih sinteza spojeva  $\text{Co(II)}$  ili  $\text{Ni(II)}$  s glicinamidom hidrokloridom. Za sve opisane sinteze kao otapalo je korištena voda.

Analogno sintezi s kobaltovim(II) jodidom provedena je sinteza s 0,50 mmol  $\text{NiI}_2$  (0,1614 g) i 1,0 mmol  $(\text{HGlyam})^+\text{Cl}^-$  (0,1119 g) u 10 mL vode. Prvo je otopljen  $\text{NiI}_2$  u vodi uz miješanje i zagrijavanje te je dobivena zelena otopina. U tu je otopinu zatim dodan  $(\text{HGlyam})^+\text{Cl}^-$  pa je otopina postala zeleno-tirkizne boje. Od takve otopine odijeljeno je 5 mL te je dodano 0,50 mmol  $\text{NaHCO}_3$  (0,0499 g). Dodavanjem  $\text{NaHCO}_3$  otopina je postala bistra i plava.

Za potrebe sinteza priređen je  $\text{Co(OH)}_2$  reakcijom 10 mmol  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2,39 g) s 20 mmol  $\text{NaOH}$  (0,88 g). Svaki od reaktanata otopljen je u 10 mL vode. Miješanjem otopina  $\text{NaOH}$  i  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dobivena je intenzivno plava otopina s plavim talogom koji je profiltriran preko Büchnerova lijevka uz sniženi tlak. Talog je postajao sve svijetliji, potom siv, a kasnije ružičasto-smeđi. Difrakcijom na polikristalnom uzorku potvrđeno je kako je  $\text{Co(OH)}_2$  čist te odgovara strukturi objavljenoj u bazi kristalnih struktura anorganskih materijala (Inorganic Crystal Structure Database, ICSD).

U 10 mL vode pomiješano je 0,50 mmol tako priređenog  $\text{Co(OH)}_2$  (0,0492 g) s 1 mmol  $(\text{HGlyam})^+\text{Cl}^-$  (0,1102 g) i 2 mmol KI (0,3311 g). Dobivena je mutna ružičasto-smeđa otopina, jer se  $\text{Co(OH)}_2$  teško otapa.

Za potrebe sinteza priređen je i  $\text{Ni(OH)}_2$  reakcijom 10 mmol  $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2,93 g) i 20 mmol NaOH (0,85 g). Svaki od reaktanata je prvo otopljen u 10 mL vode, a potom su otopine pomiješane. Dobiven je zeleni talog koji se profiltrirao preko Büchnerova lijevka uz sniženi tlak.

U 10 mL vode pomiješano je 0,50 mmol tako priređenog  $\text{Ni(OH)}_2$  (0,0538 g) s 1 mmol  $(\text{HGlyam})^+\text{Cl}^-$  (0,1131 g) i 2 mmol KI (0,3329 g). Budući da se  $\text{Ni(OH)}_2$  teško otapa dobivena je mutna zelena otopina koja se razbistrila nakon tjedan dana.

0,50 mmol  $\text{Co(OAc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,1137 g) te 1 mmol  $(\text{HGlyam})^+\text{Cl}^-$  (0,1162 g) i 2 mmol KI (0,3400 g) otopljeno je u 10 mL vode. Dobivena je bistra ružičasto-crvena otopina.

Provedene su i sinteze s 0,50 mmol  $\text{MCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ), 1 mmol  $(\text{HGlyam})^+\text{Cl}^-$  i 2 mmol KI u 10 mL vode uz 0,9 mmol  $\text{NaHCO}_3$ . U prvom slučaju je otopljeno 0,1203 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,1170 g  $(\text{HGlyam})^+\text{Cl}^-$ , 0,3409 g KI te 0,0761 g  $\text{NaHCO}_3$ . Dobivena je bistra ružičasta otopina te su uočeni mjehurići. U drugom slučaju je otopljeno 0,1186 g  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,1103 g  $(\text{HGlyam})^+\text{Cl}^-$ , 0,3305 g KI te 0,0755 g  $\text{NaHCO}_3$ . Dobivena je plava otopina.

Produkti opisanih sinteza (u ovom poglavlju 3.1.2.) u vrijeme pisanja ovog diplomskog rada ili još nisu potpuno istraženi ili sinteze nisu bile uspješne jer nije došlo do kristalizacije (dobiven je gel).

Uz sve opisane sinteze kobaltovih(II) i niklovih(II) spojeva s glicinamidom hidrokloridom, provedena je sinteza 2,2'-iminodiaceamida hidroklorida  $(\text{Hidaa})^+\text{Cl}^-$ . Ponovljen je postupak kojim je prethodno dobiven  $(\text{Hidaa})^+\text{Cl}^-$  tako da je smjesi glicinamida hidroklorida i amonijeva klorida (5,0255 g) dodano 20 mL vode te je otopina zagrijavana 30 minuta. Utvrđeno je kako se ista reakcija odvija i pri sobnoj temperaturi.

### 3.1.3. Otopinska sinteza spojeva $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$ i $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$

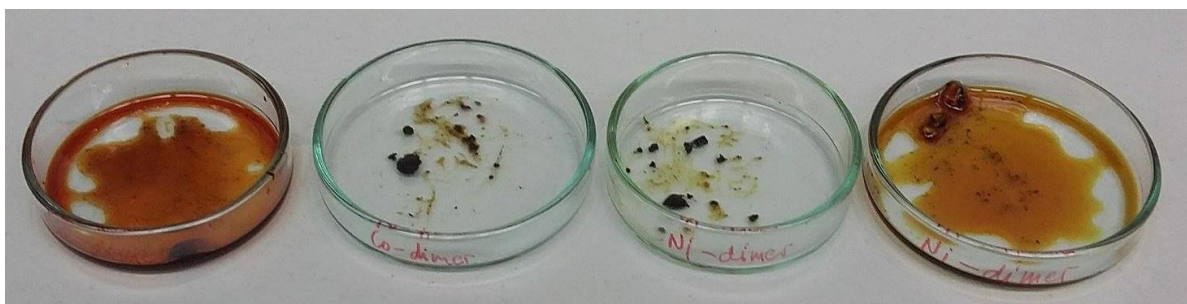
Priređene su zasićene otopine  $\text{CoCl}_2(\text{aq})$  i  $\text{NiCl}_2(\text{aq})$  otapanjem 15 mmol  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (3,5580 g) u 5 mL vode te 23 mmol  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (5,4748 g) u 5 mL vode. Potom je u 6 mL vode otopljeno 5 mmol  $(\text{HGlyam})^+\text{Cl}^-$  (0,5524 g) te 10 mmol KI (1,6768 g). Sve vodene otopine su

priređene pri sobnoj temperaturi. Dobivena otopina koja sadrži  $\text{Co}^{2+}$  ione bila je ružičasto-crvene boje, dok je otopina s  $\text{Ni}^{2+}$  ionima bila zelene boje.

Otpipetirano je dva puta po 0,50 mmol ( $V(\text{CoCl}_2(\text{aq})) = 0,170 \text{ mL}$ ) tako priređene zasićene otopine  $\text{CoCl}_2(\text{aq})$  u dvije semimikroepruvete. U jednu epruvetu je dodano 2 kapi glicerola, a u drugu 4 kapi. Dobivene otopine su nadslojene sa po 1,2 mL prethodno priređene otopine  $(\text{HGlyam})^+\text{Cl}^-$  (1 mmol) i KI (2 mmol).

Također, otpipetirano je i dva puta po 0,50 mmol tako priređene zasićene otopine  $\text{NiCl}_2$  ( $V(\text{NiCl}_2(\text{aq})) = 0,110 \text{ mL}$ ) u dvije semimikroepruvete te je dodano po 4 kapi glicerola. Kao i u prethodnom slučaju, obje otopine su potom nadslojene sa po 1,2 mL priređene otopine  $(\text{HGlyam})^+\text{Cl}^-$  (1 mmol) i KI (2 mmol).

Šest mjeseci kasnije, obje otopine su poprimile smeđu boju te su dobiveni smeđi kristalići. Radi odvajanja kristala, otopine su prebačene iz malih epruveta u Petrijeve zdjelice (slika 39). Na slici 40 su također prikazani dobiveni su kristali  $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  i  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  uslikani pod svjetlosnim mikroskopom.



Slika 39. Dobiveni kristali  $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  i  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  te otopine iz kojih su izrasli



Slika 40. Kristali a)  $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$ , b)  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$

#### 3.1.4. Otopinska sinteza spojeva Co(II) i Ni(II) s 2,2'-iminodiacetamidom

Uz sintetizirane kompleksne spojeve  $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3$  i  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]\text{I}_3$  provedene su i druge otopinske sinteze kobaltovih(II) i niklovih(II) spojeva s 2,2'-iminodiacetamidom hidrokloridom. Korišteni 2,2'-iminodiacetamid hidroklorid bio je onečišćen amonijevim kloridom. Iz tog je razloga korištena prosječna molarna masa takve smjese 2,2'-iminodiacetamida hidroklorida i amonijeva klorida (približni molarni omjer 1:1). Također, iz tog je razloga korištena dvostruko veća potrebna količina smjese, npr. za potrebnih 1 mmol idaa, uzeto je 2 mmol smjese  $(\text{Hidaa})^+\text{Cl}^-$  i  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . U provedenim je sintezama kao otapalo korištena voda.

0,50 mmol  $\text{M}(\text{OH})_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ) te 2 mmol smjese  $(\text{Hidaa})^+\text{Cl}^-$  onečišćene s  $\text{NH}_4\text{Cl}$  pomiješaju se u 10 mL vode. U prvom slučaju je pomiješano 0,0474 g  $\text{Co}(\text{OH})_2$  sa 0,2227 g smjese  $(\text{Hidaa})^+\text{Cl}^-$  onečišćene s  $\text{NH}_4\text{Cl}$  u 10 mL vode te je dobivena smeđa otopina s talogom. U drugom slučaju je pomiješano 0,0484 g  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  sa 0,2218 g smjese  $(\text{Hidaa})^+\text{Cl}^-$  onečišćene s  $\text{NH}_4\text{Cl}$  u 10 mL vode. Dobivena je plava otopina s talogom pa je iz tog razloga otopina zagrijavana desetak minuta.

Isprobane su i sinteze s 0,50 mmol  $\text{MI}_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ) i 1 mmol  $(\text{Hidaa})^+\text{Cl}^-$  u vodenoj otopini amonijaka ( $c(\text{NH}_3) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Dobivene otopine su po potrebi zagrijavane. U prvom slučaju je isprobana sinteza s 0,50 mmol  $\text{CoI}_2$  (0,1564 g) te 2 mmol smjese  $(\text{Hidaa})^+\text{Cl}^-$  i  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,2220 g) u 8,1 mL vode. Dodano je i 1,9 mL otopine amonijaka kako ne bi istaložio hidroksid. Otopina je zagrijana. Dobivena crveno-smeđa otopina profiltrirana je preko Hirschvogovog lijevka uz sniženi tlak. U drugom slučaju je isprobana sinteza s 0,50 mmol  $\text{NiI}_2$  (0,1597 g) i 1 mmol idaa onečišćenog s  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,1687 g). Sintaza je provedena u 9,1 mL vode i 0,9 mL otopine amonijaka, a otopina je zagrijavana. Nastala je tirkizno-plava otopina.

Kao i u sintezama s glicinamidom hidrokloridom, rezultati navedenih sinteza u vrijeme pisanja ovog diplomskog rada ili još nisu potpuno istraženi ili sinteze nisu bile uspješne jer su nastali gelovi umjesto kristala.

### 3.2. Mehanokemijska sinteza spojeva

U svrhu sinteze niklovih kompleksa s glicinamidom i jodidnim ionima, korišteni su niklov(II) jodid, klorid i hidroksid, glicinamid hidroklorid te kalijev jodid (u slučaju reakcije s kloridom i hidroksidom). Kombinirane su sinteze sa i bez  $\text{NaHCO}_3$  koji služi kao baza. U svakoj je

sintezi korišteno 0,50 mmol niklovog(II) spoja, 1,0 mmol  $(\text{HGlyam})^+\text{Cl}^-$  te po 1,0 mmol KI i  $\text{NaHCO}_3$ . Općenito, reaktanti su dodani u posudice za mljevenje, u pokusima mljevenja potpomognutih kapljevinom (engl. *liquid assisted grinding*, LAG) dodana je kap vode te je smjesa mljevena u vibracijskom mlinu 15 minuta uz frekvenciju od 25 Hz.

Na prethodno opisan način provedena je sinteza s 0,50 mmol  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (0,0476 g), 1,0 mmol  $(\text{HGlyam})^+\text{Cl}^-$  (0,1185 g) te 1,0 mmol KI (0,1683 g) te je dobiven svijetloplavi prah,  $(\text{HGlyam})^+\text{I}^-$ . Posudice su isprane malim obrocima vode te je dobivena svijetloplava otopina. Rendgenski difraktogram praha snimljenog uzorka dobivenog ovom sintezom prikazan je na slici D1 u dodatku. Iz difraktograma se uočava da je dobiveni produkt višekomponentna smjesa te da se uz  $(\text{HGlyam})^+\text{I}^-$  uočavaju dijelovi difrakcijske slike spojeva  $\text{NaCl}$  (onečišćenje), KI i  $\text{KCl}$ .

Provedena je i sinteza s 0,50 mmol  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,1190 g), 1,0 mmol  $(\text{HGlyam})^+\text{Cl}^-$  (0,1136 g), 1,0 mmol KI (0,1665 g) te 1,0 mmol  $\text{NaHCO}_3$  (0,0842 g). Kao produkt je dobivena plavo-zelena pasta,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Glyam})_2]\text{I}_2$ . Posudice su isprane malim obrocima vode te je dobivena svijetloplava otopina. Rendgenski difraktogram praha snimljenog uzorka dobivenog ovom sintezom prikazan je na slici D2 u dodatku. Iz difraktograma se uočava da je dobiveni produkt višekomponentna smjesa te da se uz  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Glyam})_2]\text{I}_2$  uočavaju difrakcijski maksimumi spojeva  $\text{NaCl}$ , KI,  $\text{KCl}$  i  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Kako bi se istražila moguća izmjena iona, kompleks  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Glyam})_2]\text{BrCl}$  je samljeven u kugličnom mlinu s KI u množinskim omjerima 1:1 i 1:2. Oba mljevenja provedena su LAG metodom uz kap vode. Reakcijom 0,35 mmol  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Glyam})_2]\text{BrCl}$  (0,1260 g) i 0,175 mmol KI (0,0289 g) uz kap vode dobiven je svijetloplavi prah s nekoliko smeđih mrlja. Ispiranjem posudica malim obrocima vode dobivena je svijetloplava otopina. Rendgenski difraktogram praha snimljenog uzorka dobivenog ovom sintezom prikazan je na slici D3 u dodatku. Iz difraktograma se uočava da je dobiveni produkt,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Glyam})_2]\text{I}_2$ , višekomponentna smjesa te se uočavaju difrakcijski maksimumi spojeva  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Glyam})_2]\text{BrCl}$ , KI,  $\text{KCl}$  i  $\text{KBr}$ . Uspješno su izmijenjeni ioni jer je nastao kompleks s jodidima, a kao nusprodukti su nastali  $\text{KCl}$  i  $\text{KBr}$ . Međutim, ostalo je i neizreagiranih reaktanata.

Provedena je sinteza s 0,5 mmol  $\text{Co}(\text{OH})_2$  (0,0478 g) i 1,0 mmol  $(\text{HGlyam})^+\text{Cl}^-$  (0,1219 g) pri čemu je uz suho mljevenje (engl. *neat grinding*, NG) dobiven ružičasti prah. Posudice za mljevenje su dodatno isprane malim obrocima vode čime je dobivena mutna

ružičasta otopina. Uzorak je analiziran difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku, a difraktogram dobivenog spoja  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Glyam})_2]\text{Cl}_2$  prikazan je u dodatku na slici D4. Uspoređeni su difraktogram snimljenog uzorka s izračunatim difraktogramom na temelju podataka analize difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Uočava se da se većina difrakcijskih maksimuma preklapa, a poneka odstupanja mogu biti rezultat nečistoća u uzorku.

Mehanokemijski je provedena i sinteza s 0,5 mmol  $\text{Co}(\text{OH})_2$  (0,0484 g) i 1,0 mmol  $(\text{HGlyam})^+\text{Cl}^-$  (0,1130 g) te 1 mmol KI (0,1781 g). Dobiven je svijetloružičasti prah. Posudice za mljevenje su isprane malim obrocima vode te je dobivena ružičasta mutna otopina. Dobiveni produkt,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Glyam})_2]\text{I}_2$ , analiziran je difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku, a dobiveni difraktogram je uspoređen s difraktogramima spojeva KI, KCl te s izračunatim difraktogramom  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Glyam})_2]\text{I}_2$  na temelju podataka iz analize rendgenskim zračenjem na jediničnom kristalu (slika D5). Uočava se da u dobivenom  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Glyam})_2]\text{I}_2$  ima zaostalih nečistoća od KI i KCl.

### 3.3. Metode identifikacije

#### 3.3.1. Difrakcija rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu

Dobiveni produkti  $(\text{HGlyam})^+\text{I}^-$ ,  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})]$ ,  $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  i  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  analizirani su metodom difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Jedinični kristali koji su korišteni za sakupljanje difrakcijskih podataka odabrani su tako da su otopine s nastalim kristalima promatrane pod svjetlosnim mikroskopom. Odabrani su jedinični kristali glatkih i pravilnih ploha, izraženih bridova te kristali koji nisu oštećeni i nisu srasli. Tako odabrani kristali naljepljeni su na staklene niti te su centrirani na goniometru četverokružnog difraktometra<sup>21</sup> Korišten je difraktometar *Oxford Diffraction Xcalibur 3 CCD* s grafitnim monokromatorom te  $\text{MoK}_\alpha$  zračenje ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) pri 293 K. Preliminarnim prikupljanjem podataka prvo su određeni parametri jedinične ćelije te je utvrđeno da su odabrani kristali dovoljno kvalitetni za daljnje sakupljanje difrakcijskih podataka. Nakon takvog utvrđivanja kvalitete kristala, provjereno je sadrže li strukturne baze podataka strukturu kojoj odgovaraju predloženi parametri ćelije. Nakon što je utvrđeno da ne sadrže, izračunata je strategija prikupljanja difrakcijskih podataka te su prikupljeni svi difrakcijski podaci. Podaci su prikupljeni i reducirani pomoću programskog paketa *CrysAlis*<sup>22</sup> dok su kristalne strukture

riješene i utočnjene programima iz WinGX sustava.<sup>23</sup> Strukture su riješene direktnim metodama te Pattersonovom metodom pomoću programa SIR-92<sup>25</sup> i SHELXS.<sup>24</sup> Strukture su utočnjene metodom najmanjih kvadrata pomoću programa SHELXL.<sup>24</sup> Prikazi kristalnih struktura napravljeni su pomoću programa *Ortep3*<sup>26</sup> i *Mercury 3.8*.<sup>16</sup> U tablici 1 i tablici 2 prikazani su opći kristalografski podaci analiziranih spojeva.

Tablica 1. Opći i kristalografski podaci za spojeve (HGlyam)<sup>+</sup>I<sup>-</sup> i [CoCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(idaa)]

| Spoj                                                      | (HGlyam) <sup>+</sup> I <sup>-</sup>            | [CoCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(idaa)]                                   |
|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| Bruto formula                                             | C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> IN <sub>2</sub> O | C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> |
| <i>M<sub>r</sub></i>                                      | 202,00                                          | 278,99                                                                         |
| Kristalni sustav                                          | rompski                                         | Rompski                                                                        |
| Prostorna grupa                                           | <i>Pca</i> 2 <sub>1</sub>                       | <i>Pmn</i> 2 <sub>1</sub>                                                      |
| <i>Z</i>                                                  | 4                                               | 2                                                                              |
| <i>a</i> / Å                                              | 18,6071(4)                                      | 13,1088(12)                                                                    |
| <i>b</i> / Å                                              | 4,68760(10)                                     | 5,2853(5)                                                                      |
| <i>c</i> / Å                                              | 6,7360(2)                                       | 7,2005(8)                                                                      |
| <i>α</i> / °                                              | 90                                              | 90                                                                             |
| <i>β</i> / °                                              | 90                                              | 90                                                                             |
| <i>γ</i> / °                                              | 90                                              | 90                                                                             |
| <i>V</i> / Å <sup>3</sup>                                 | 587,53(2)                                       | 498,88(9)                                                                      |
| <i>λ</i> (MoKα) / Å                                       | 0,71073                                         | 0,71073                                                                        |
| <i>T</i> / K                                              | 293(2)                                          | 293(2)                                                                         |
| Ukupan broj prikupljenih refleksa                         | 4870                                            | 2776                                                                           |
| Broj neovisnih refleksa                                   | 1660                                            | 1163                                                                           |
| Broj neovisnih parametara                                 | 75                                              | 69                                                                             |
| Broj neovisnih refleksa s<br>[ <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> )] | 1502                                            | 1069                                                                           |
| Metoda utočnjavanja                                       | metoda najmanjih<br>kvadrata                    | metoda najmanjih<br>kvadrata                                                   |
| Faktor neslaganja, <i>R</i>                               | 0,0227                                          | 0,0326                                                                         |
| Faktor neslaganja, <i>wR</i> <sub>2</sub>                 | 0,0450                                          | 0,0806                                                                         |
| Faktor dobrote slaganja, <i>S</i>                         | 1,11                                            | 1,10                                                                           |

Tablica 2. Opći i kristalografski podaci za spojeve  $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  i  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$ 

| Spoj                                               | $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$            | $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$            |
|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Bruto formula                                      | $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{CoN}_6\text{O}_4\text{I}_4$ | $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{I}_4\text{N}_6\text{NiO}_4$ |
| $M_r$                                              | 828,81                                                    | 828,57                                                    |
| Kristalni sustav                                   | monoklinski                                               | monoklinski                                               |
| Prostorna grupa                                    | $I2/m$                                                    | $I2/m$                                                    |
| $Z$                                                | 2                                                         | 2                                                         |
| $a / \text{\AA}$                                   | 10,3262(13)                                               | 10,2930(6)                                                |
| $b / \text{\AA}$                                   | 9,8716(7)                                                 | 9,9574(3)                                                 |
| $c / \text{\AA}$                                   | 11,4214(13)                                               | 11,4006(6)                                                |
| $\alpha / ^\circ$                                  | 90                                                        | 90                                                        |
| $\beta / ^\circ$                                   | 113,784(14)                                               | 113,366(7)                                                |
| $\gamma / ^\circ$                                  | 90                                                        | 90                                                        |
| $V / \text{\AA}^3$                                 | 1065,4(2)                                                 | 1072,64(11)                                               |
| $\lambda(\text{MoK}\alpha) / \text{\AA}$           | 0,71073                                                   | 0,71073                                                   |
| $T / \text{K}$                                     | 293(2)                                                    | 293(2)                                                    |
| Ukupan broj prikupljenih refleksa                  | 3008                                                      | 5949                                                      |
| Broj neovisnih refleksa                            | 1604                                                      | 1642                                                      |
| Broj neovisnih parametara                          | 63                                                        | 70                                                        |
| Broj neovisnih refleksa s<br>$[I \geq 2\sigma(I)]$ | 1256                                                      | 1298                                                      |
| Metoda utočnjavanja                                | metoda najmanjih<br>kvadrata                              | metoda najmanjih<br>kvadrata                              |
| Faktor neslaganja, $R$                             | 0,0509                                                    | 0,0479                                                    |
| Faktor neslaganja, $wR_2$                          | 0,1205                                                    | 0,1193                                                    |
| Faktor dobrote slaganja, $S$                       | 1,04                                                      | 1,06                                                      |

### 3.3.2. Difrakcija rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku

Metoda difrakcije rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku (prahu) korištena je kako bi se potvrdila čistoća pripremljenih spojeva te za usporedbu produkata koji su dobiveni različitim sintetskim postupcima. Prikupljeni su difrakcijski podaci za spojeve  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})]$ ,  $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$ ,  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  i produkte drugih sintetskih postupaka pomoću laboratorijskog difraktometra *PANalytical X'Change*. Korištena je Bragg-Brentano geometrija,  $\text{CuK}_\alpha$  zračenje ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) te su eksperimenti provedeni pri sobnoj temperaturi. Uzorci su nanošeni na nosač od silicija. Difrakcijski maksimumi bilježeni su u rasponu  $2\theta$  od  $5^\circ$  do  $50^\circ$ . Pritom je korak pomicanja bio  $0,02^\circ$  i vrijeme mjerenja na jednom koraku bilo je 1 s. Podaci su prikupljeni i obrađeni programom HighScore Plus.<sup>27</sup> Na temelju dobivenih kristalografskih podataka rendgenskom strukturnom analizom na jediničnom kristalu izračunati su difraktogrami praha uzoraka koji su uspoređeni s difraktogramima dobivenim na temelju prikupljenih podataka difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku.

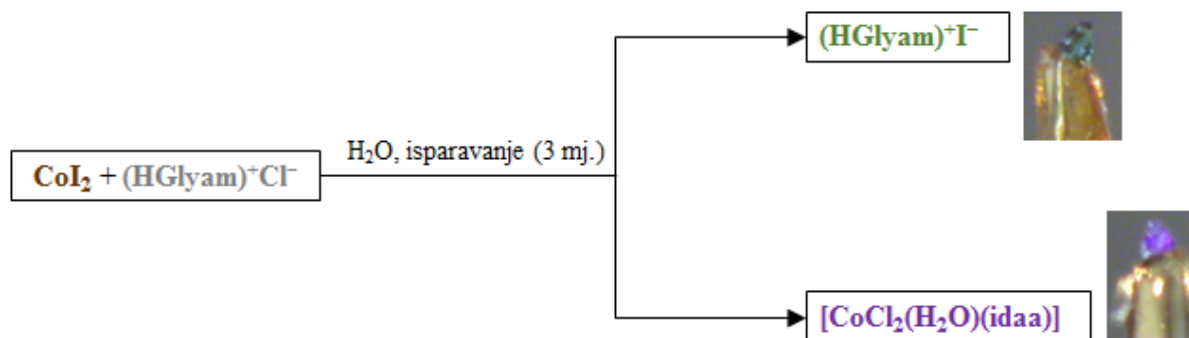
## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Sinteza spojeva $(\text{HGlyam})^+\text{I}^-$ , $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})]$ , $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$ i $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$

Istražene su reakcije sinteze amida glicina te kobaltovih(II) i niklovih(II) spojeva s glicinamidom hidrokloridom i 2,2'-iminodiacetamidom hidrokloridom. Priređeni su spojevi:

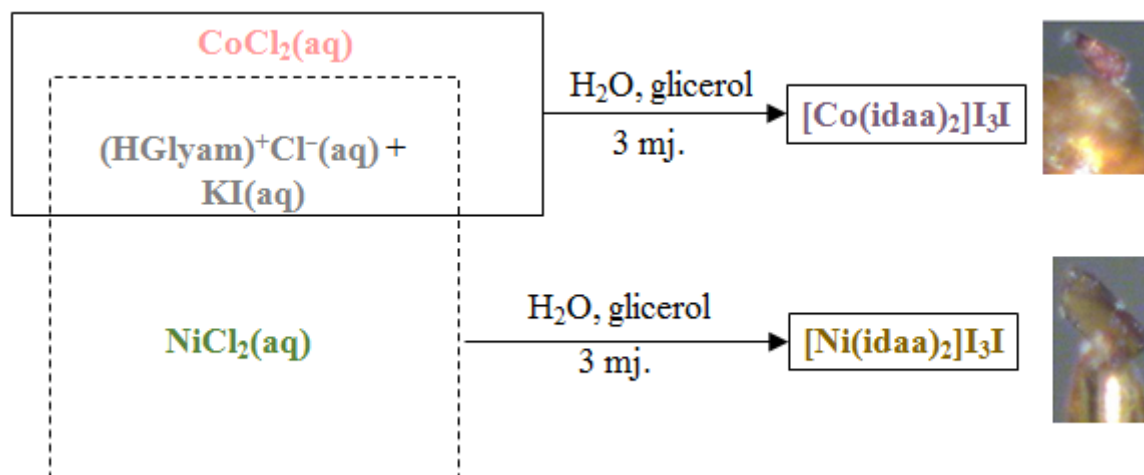
- glicinamid hidrojodid,  $(\text{HGlyam})^+\text{I}^-$
- akvadikloro(2,2'-iminodiacetamid)kobalt(II),  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})]$
- *bis*(2,2'-iminodiacetamid)kobaltov(II) jodid trijodid,  $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$
- *bis*(2,2'-iminodiacetamid)niklov(II) jodid trijodid,  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$

$(\text{HGlyam})^+\text{I}^-$  i  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})]$  dobiveni su u vodenoj otopini pri sobnoj temperaturi reakcijom kobaltova(II) jodida i glicinamid hidroklorida u omjeru 1:2 (shema 2).



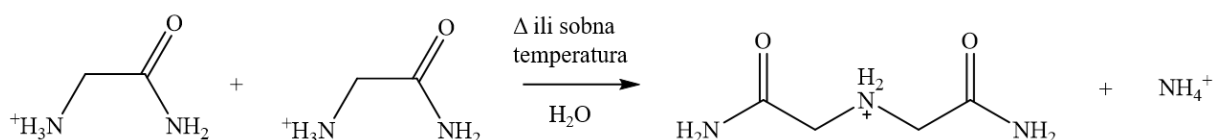
Shema 2. Shema sinteze  $(\text{HGlyam})^+\text{I}^-$  i  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})]$  s prikazanim jediničnim kristalima

$[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  dobiven je dodavanjem glicerola u zasićenu vodenu otopinu kobaltova(II) klorida heksahidrata te nadslojavanjem otopinom glicinamida hidroklorida i kalijeva jodida pri sobnoj temperaturi.  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  dobiven je dodavanjem glicerola u zasićenu vodenu otopinu niklova(II) klorida heksahidrata te nadslojavanjem otopinom glicinamid hidroklorida i kalijeva jodida pri sobnoj temperaturi. Na taj se način pomoću dva otapala, glicerola i vode, ubrzava i pospješuje rast kristala (shema 3).



Shema 3. Shema sinteze  $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  i  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  s prikazanim jediničnim kristalima

2,2'-iminodiacetamid hidroklorid dobiven je zagrijavanjem otopine glicinamid hidroklorida (shema 4).



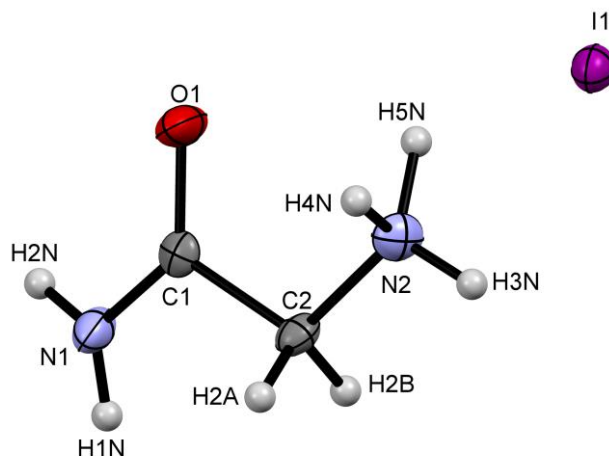
Shema 4. Shema sinteze  $(\text{Hidaa})^+\text{Cl}^-$

## 4.2. Rendgenska strukturna analiza

### 4.2.1. Rendgenska strukturna analiza spojeva $(\text{HGlyam})^+\text{I}^-$ i $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})]$

Pomoću svjetlosnog mikroskopa odabrani su kvalitetni jedinični kristali spojeva  $(\text{HGlyam})^+\text{I}^-$  i  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})]$  za strukturnu karakterizaciju metodom difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

Na temelju podatka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu riješena je kristalna i molekulska struktura spoja  $(\text{HGlyam})^+\text{I}^-$  (slika 41).



Slika 41. Prikaz molekulske strukture  $(\text{HGlyam})^+\text{I}^-$  (za izradu crteža upotrebljen je program *Ortep3*<sup>26</sup>)

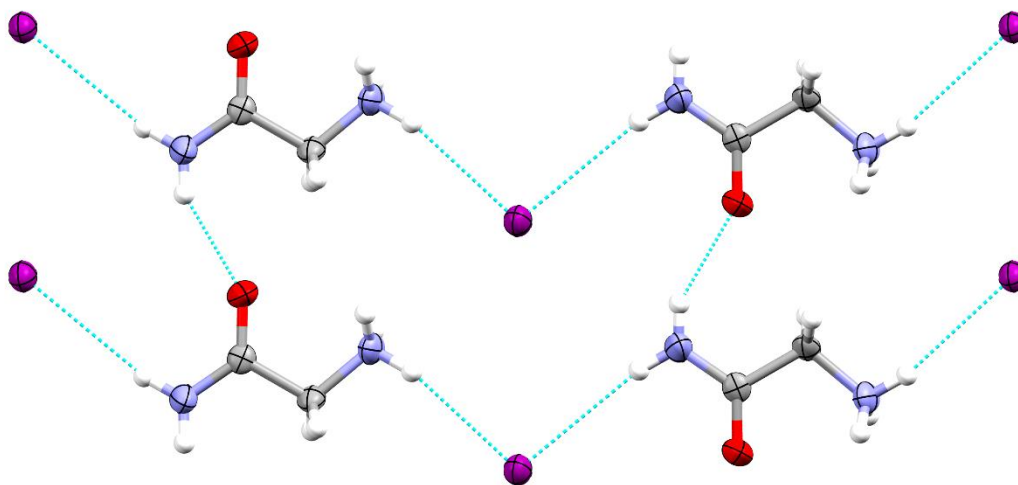
$(\text{HGlyam})^+\text{I}^-$  kristalizira u rompskom sustavu u prostornoj grupi  $Pca2_1$ . Duljine veza u strukturi  $(\text{HGlyam})^+\text{I}^-$  navedene su u tablici 3.

Tablica 3. Duljine veza u kristalnoj strukturi  $(\text{HGlyam})^+\text{I}^-$

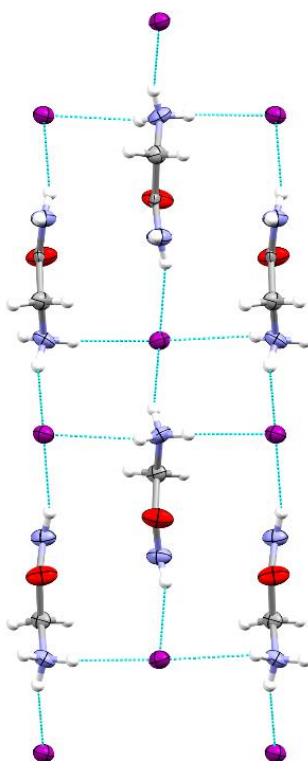
| Veza atomā | <i>d</i> / Å |
|------------|--------------|
| O1–C1      | 1,220(5)     |
| N1–C1      | 1,334(6)     |
| N2–C2      | 1,469(6)     |
| N1–H1N     | 0,85(6)      |
| N1–H2N     | 0,87(5)      |
| N2–H3N     | 0,87(6)      |
| N2–H4N     | 0,87(6)      |
| N2–H5N     | 1,03(10)     |
| C1–C2      | 1,514(5)     |
| C2–H2A     | 0,9700       |
| C2–H2B     | 0,9700       |

Iz podataka u tablici 3 vidljivo je kako su duljine veza u skladu s onim opaženim u strukturama  $(\text{HGlyam})^+\text{Cl}^-$ .<sup>28</sup> i neobjavljenih podataka za strukturu  $(\text{HGlyam})^+\text{Cl}^-$  riješene u sklopu projekta Hrvatske zaklade za znanost IP-2014-09-4274.

Na slici 42 prikazan je način pakiranja u kristalnoj strukturi  $(\text{HGlyam})^+\text{I}^-$  duž ravnine (001), a na slici 43 pakiranje  $(\text{HGlyam})^+\text{I}^-$  duž ravnine (010). Molekule  $(\text{HGlyam})^+\text{I}^-$  u pakiranju su povezane u lance vodikovim vezama, a može se uočiti kako jodidni ion stvara četiri vodikove veze s atomima vodika okolnih amino-skupina i amidnih skupina te na taj način povezuje slojeve molekula u 3D mrežu vodikovih veza. Atomi dušika amino-skupina i amidnih skupina su pritom donori, a jodidni ion je akceptor atoma vodika. U tablici 4 navedene su vodikove veze u kristalnoj strukturi glicinamid hidrojodida.



Slika 42. Prikaz pakiranja  $(\text{HGlyam})^+\text{I}^-$  duž ravnine (001) (za izradu crteža upotrebljen je program *Mercury 3.8.*)<sup>16</sup>



Slika 43. Prikaz pakiranja (HGlyam)<sup>+</sup>I<sup>-</sup> duž ravnine (010) (za izradu crteža upotrebljen je program *Mercury* 3.8.)<sup>16</sup>

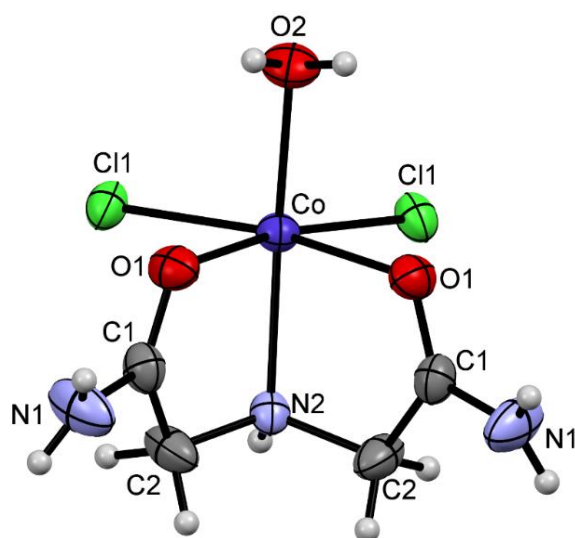
Tablica 4. Vodikove veze u kristalnoj strukturi glicinamid hidrojodida, (HGlyam)<sup>+</sup>I<sup>-</sup>

| D–H⋯A                      | <i>d</i> (D–H) / Å | <i>d</i> (H⋯A) / Å | <i>d</i> (D⋯A) / Å | ∠(D–H⋯A) / ° |
|----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------|
| N1–H1N⋯O1 <sup>(i)</sup>   | 0,85(6)            | 2,19(5)            | 2,936(5)           | 146(7)       |
| N1–H2N⋯I1 <sup>(ii)</sup>  | 0,87(5)            | 2,96(4)            | 3,796(4)           | 161(8)       |
| N2–H3N⋯I1 <sup>(iii)</sup> | 0,87(6)            | 2,74(6)            | 3,580(4)           | 162(9)       |
| N2–H4N⋯I1 <sup>(iv)</sup>  | 0,87(6)            | 2,77(5)            | 3,63(3)            | 172(5)       |
| N2–H5N⋯I1                  | 1,03(10)           | 2,87(9)            | 3,63(3)            | 132(6)       |

Simetrijski operatori:

- (i)  $x, -1 + y, z$
- (ii)  $3/2 - x, y, -1/2 + z$
- (iii)  $1 - x, -y, -1/2 + z$
- (iv)  $x, y, -1 + z$

Spoj  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})]$  kristalizira u rompskom sustavu u prostornoj grupi  $Pmn2_1$ . Iz molekulske strukture  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})]$  (slika 44) uočava se oktaedarska koordinacija  $\text{Co}^{2+}$  iona. Centralni  $\text{Co}^{2+}$  ion koordiniran je s dva kloridna iona, 2,2'-iminodiacetamidom koji je tridentatni ligand (preko jednog atoma imino-dušika i dva atoma amidnih kisika) te jednom molekulom vode. Takva je koordinacija i u kompleksnim spojevima  $[\text{Cu}(\text{idaa})_2](\text{ClO}_4)_2$  i  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2](\text{ClO}_4)_2$ .<sup>6,7</sup> Duljine veza u koordinacijskoj sferi  $\text{Co}^{2+}$  iona date su u tablici 5. U tablici 6 navedene su vodikove veze u kristalnoj strukturi  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})]$ .



Slika 44. Prikaz molekulske strukture  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})]$  (za izradu crteža upotrebljen je program *Ortep3*)<sup>26</sup>

Tablica 5. Duljine veza u koordinacijskoj sferi  $\text{Co}^{2+}$  spoja  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})]$

| Veza atomā | $d / \text{\AA}$ |
|------------|------------------|
| Co–Cl1     | 2,4474(12)       |
| Co–O1      | 2,151(3)         |
| Co–O2      | 2,060(5)         |
| Co–N2      | 2,141(5)         |

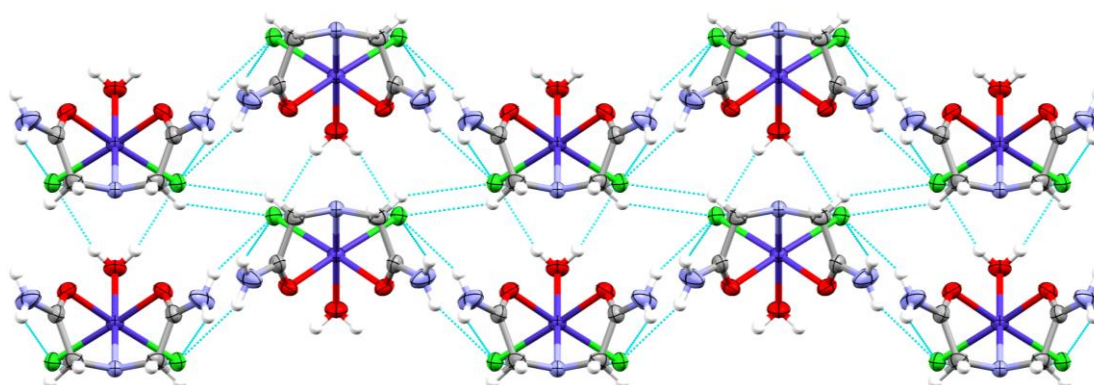
Tablica 6. Vodikove veze u kristalnoj strukturi  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})]$ 

| $\text{D-H}\cdots\text{A}$             | $d(\text{D-H}) / \text{\AA}$ | $d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{\AA}$ | $d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{\AA}$ | $\angle(\text{D-H}\cdots\text{A}) / ^\circ$ |
|----------------------------------------|------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------|
| $\text{N1-H1N}\cdots\text{Cl1}^{(i)}$  | 0,80                         | 2,81                                     | 3,342(5)                                 | 126                                         |
| $\text{O2-H1O}\cdots\text{Cl1}^{(ii)}$ | 0,95                         | 2,30                                     | 3,131(4)                                 | 146                                         |
| $\text{N2-H3N}\cdots\text{O1}^{(iii)}$ | 0,87                         | 2,57                                     | 3,326(5)                                 | 145                                         |
| $\text{N2-H3N}\cdots\text{O1}^{(iv)}$  | 0,87                         | 2,57                                     | 3,326(5)                                 | 145                                         |

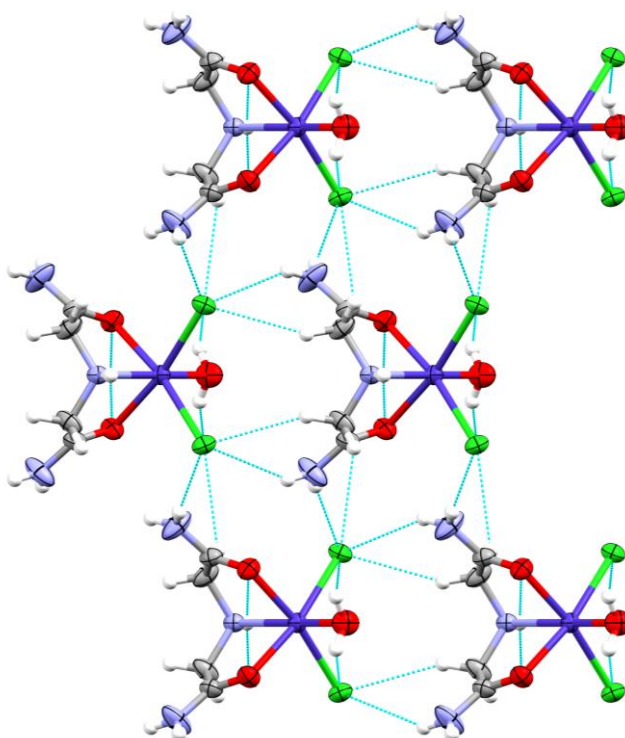
Simetrijski operatori:

- (i)  $-1/2 - x, 1 - y, -1/2 + z$
- (ii)  $-x, 1 + y, z$
- (iii)  $x, -1 + y, z$
- (iv)  $-x, -1 + y, z$

Na slici 45 prikazan je način pakiranja  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})]$  duž ravnine (001), a na slici 46 pakiranje  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})]$  duž ravnine (010).



Slika 45. Prikaz pakiranja  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})]$  duž ravnine (001) (za izradu crteža upotrebljen je program Mercury 3.8.)<sup>16</sup>



Slika 46. Prikaz pakiranja  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})]$  duž ravnine (010) (za izradu crteža upotrebljen je program *Mercury 3.8.*)<sup>16</sup>

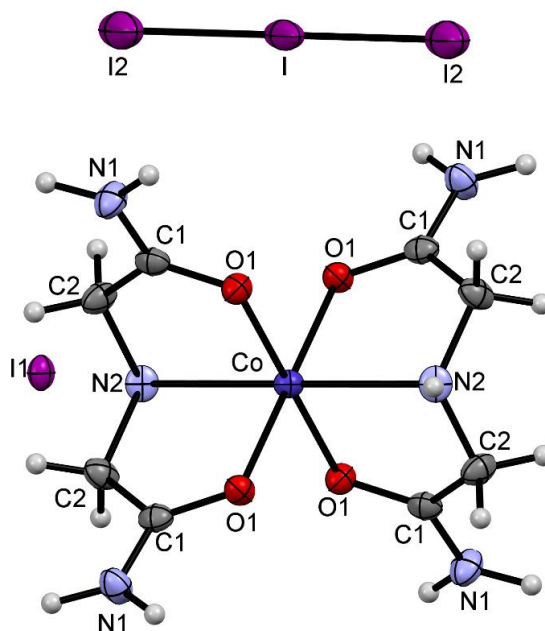
Najduža veza u koordinacijskoj sferi  $\text{Co}^{2+}$  je  $\text{Co}-\text{Cl1}$  dok je najkraća  $\text{Co}-\text{O2}$ . Analizirajući kristalnu strukturu  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})]$  uočava se da se molekule povezuju u mrežu vodikovim vezama. Pritom su donori atomi dušika iz amidne i imino-skupine te atom kisika iz molekule vode dok su akceptori atomi klora i atomi amidnog kisika.

$[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})]$  je analiziran i difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku te je napravljena usporedba difraktograma snimljenog polikristalnog uzorka s izračunatim difraktogramom riješene strukture jediničnog kristala  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})]$  (slika D6). Iz usporedbe je vidljivo da se većina difrakcijskih maksimuma preklapa, no da su u analiziranom uzorku prisutne i nečistoće, odnosno  $\text{KCl}$  koji kristalizira zajedno s kompleksom.

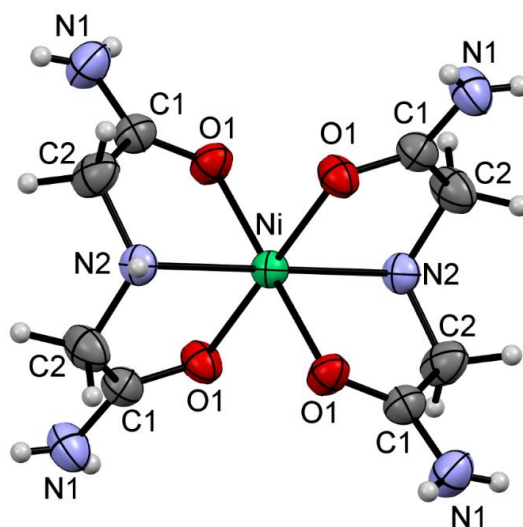
#### 4.2.2. Rendgenska strukturna analiza spojeva $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$ i $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$

Pomoću svjetlosnog mikroskopa odabrani su kvalitetni jedinični kristali spojeva  $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  i  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  za strukturnu karakterizaciju metodom difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu.

Na temelju podatka dobivenih difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu riješene su kristalne strukture spojeva  $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  (slika 47) i  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  (slika 48). Dobiveni spojevi su izostrukturalni. Oba spoja kristaliziraju u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi  $I2/m$ .



Slika 47. Prikaz strukture spoja  $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  (za izradu crteža upotrebljen je program *Ortep3*)<sup>26</sup>



Slika 48. Prikaz strukture spoja  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]^{2+}$  (za izradu crteža upotrebljen je program *Ortep3*)<sup>26</sup>

Kao i kod prethodno opisanog  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})]$  te kao kod spojeva nađenih u literaturi,<sup>6,7</sup> metalni ioni u spojevima  $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  i  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  imaju oktaedarsku koordinaciju. Dvije molekule 2,2'-iminodiacetamida koordinirane su na centralni metalni ion. U oba spoja je 2,2'-iminodiacetamid tridentatni ligand jer je na centralni metalni ion ( $\text{Co}^{2+}$  ili  $\text{Ni}^{2+}$ ) koordiniran preko jednog atoma imino-dušika te preko dva atoma kisika iz dviju amidnih skupina. Također, oba kompleksa su *trans*-izomeri. Duljine veza u koordinacijskoj sferi  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  iona dane su u tablici 7.

Tablica 7. Duljine veza u koordinacijskoj sferi  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  u spojevima  $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  i  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$

| Spoj                                           | Veza atomā | $d / \text{\AA}$ |
|------------------------------------------------|------------|------------------|
| $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$ | Co–O1      | 2,074(4)         |
|                                                | Co–N2      | 2,151(8)         |
| $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$ | Ni–O1      | 2,060(4)         |
|                                                | Ni–N2      | 2,080(7)         |

Duljine veza u skladu su sa onim nađenim u literature za spojeve  $[\text{Cu}(\text{idaa})_2](\text{ClO}_4)_2$  i  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2](\text{ClO}_4)_2$ .<sup>6,7</sup>

U tablici 8 navedene su vodikove veze u kristalnoj strukturi  $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$ , a u tablici 9 su navedene vodikove veze u kristalnoj strukturi  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$ .

Tablica 8. Vodikove veze u kristalnoj strukturi  $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$

| $\text{D}-\text{H}\cdots\text{A}$                    | $d(\text{D}-\text{H}) / \text{\AA}$ | $d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{\AA}$ | $d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{\AA}$ | $\angle(\text{D}-\text{H}\cdots\text{A}) / ^\circ$ |
|------------------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| $\text{N1}-\text{H2}\cdots\text{I1}^{(\text{i})}$    | 0,98                                | 2,82                                     | 3,662(6)                                 | 144                                                |
| $\text{N1}-\text{H3}\cdots\text{O1}^{(\text{ii})}$   | 0,88                                | 2,09                                     | 2,916(8)                                 | 156                                                |
| $\text{N2}-\text{H20}\cdots\text{I1}^{(\text{iii})}$ | 0,77                                | 2,86                                     | 3,531(8)                                 | 147                                                |

Simetrijski operatori:

- (i)  $-1/2+x, 1/2+y, 1/2+z$
- (ii)  $3/2-x, 1/2-y, 1/2-z$
- (iii)  $-1+x, y, z$

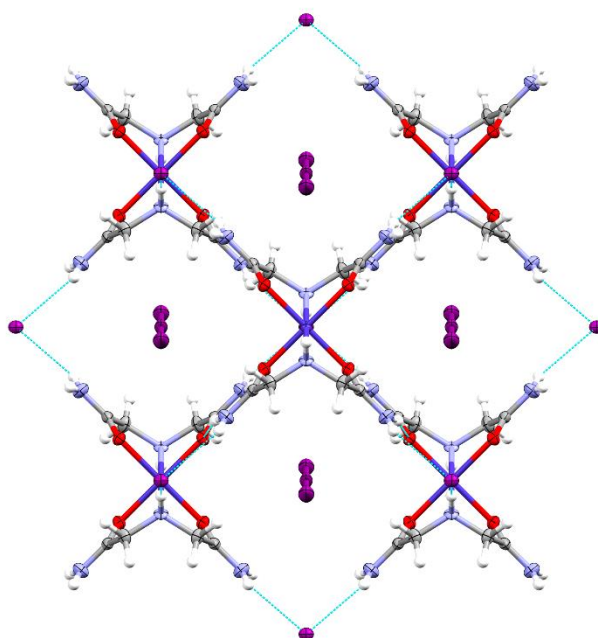
Tablica 9. Vodikove veze u kristalnoj strukturi  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$ 

| $\text{D-H}\cdots\text{A}$            | $d(\text{D-H}) / \text{\AA}$ | $d(\text{H}\cdots\text{A}) / \text{\AA}$ | $d(\text{D}\cdots\text{A}) / \text{\AA}$ | $\angle(\text{D-H}\cdots\text{A}) / ^\circ$ |
|---------------------------------------|------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------|
| $\text{N1-H2}\cdots\text{I1}^{(i)}$   | 0,86                         | 2,94                                     | 3,693(6)                                 | 147                                         |
| $\text{N2-H1}\cdots\text{I1}^{(ii)}$  | 0,98                         | 2,65                                     | 3,530(7)                                 | 149                                         |
| $\text{N1-H4}\cdots\text{O1}^{(iii)}$ | 0,86                         | 2,12                                     | 2,958(8)                                 | 166                                         |

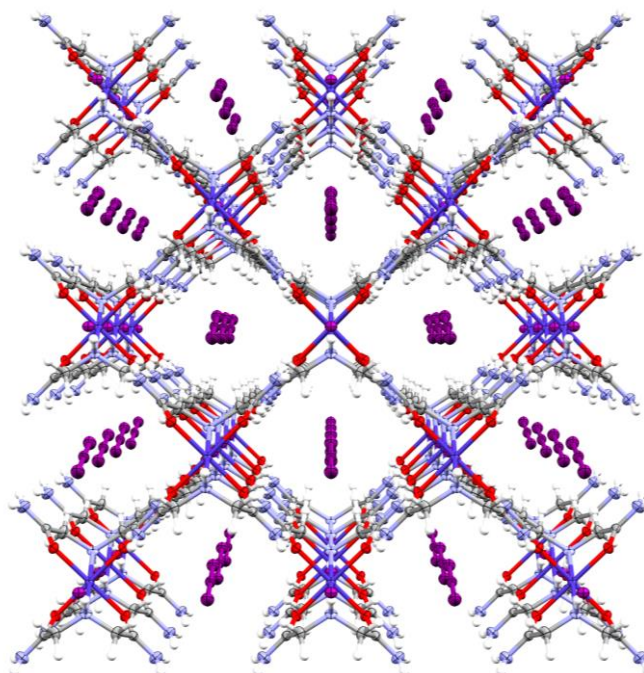
Simetrijski operatori:

- (i)  $-1/2+x, 1/2+y, -1/2+z$
- (ii)  $x, y, z$
- (iii)  $-3/2-x, 1/2-y, 1/2-z$

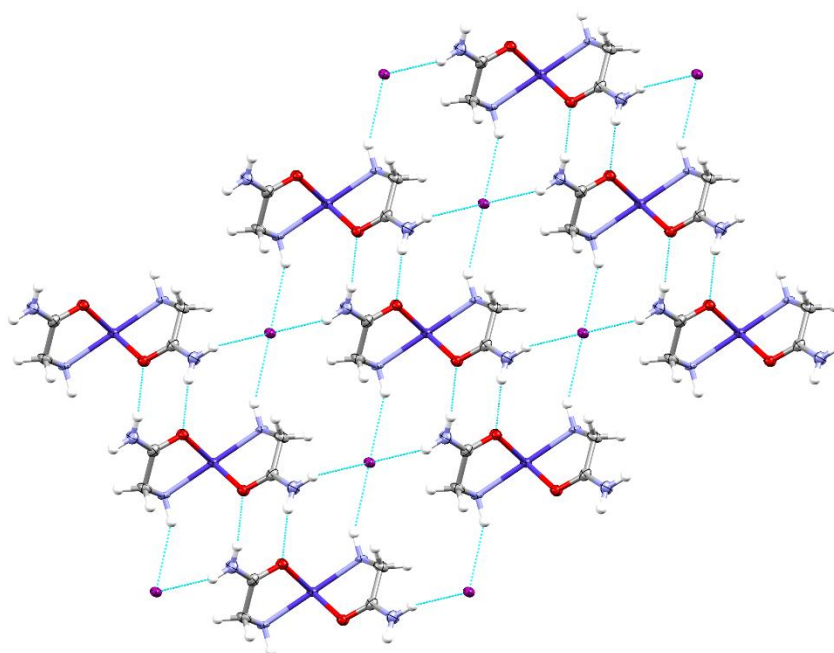
Na slici 49 prikazano je pakiranje  $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  duž osi  $a$ , a na slici 50 je prikaz vizualizacije kanala duž osi  $a$ . Na slici 51 prikazane su vodikove veze spoja  $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  u ravnini (010), a na slici 52 je prikazano oktaedarsko okruženje jodida iz spoja  $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$ . Slike 49–52 odnose se i na spoj  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  koji je izostrukturan spoju  $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$ . U kristalnim strukturama oba spoja vidimo pakiranje građevnih jedinki koje stvaraju kanale ispunjene  $\text{I}_3^-$  ionima. Uočava se niz vodikovih veza u kojima su atomi dušika iz amidnih i imino-skupina donori atoma vodika dok su amidni atom kisika te jodidni ion akceptori vodika (tablica 8 i 9)



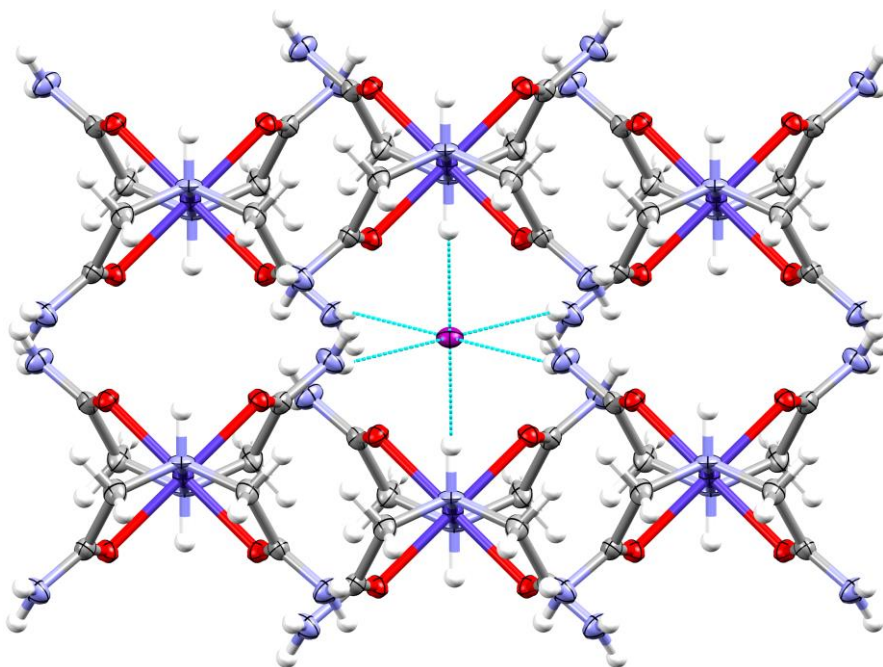
Slika 49. Pakiranje  $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  duž smjera  $[100]$  (za izradu crteža upotrebljen je program *Mercury 3.8.*)<sup>16</sup>



Slika 50. Vizualizacija kanala spoja  $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  duž smjera  $[100]$  (za izradu crteža upotrebljen je program *Mercury 3.8.*)<sup>16</sup>



Slika 51. Vodikove veze spoja  $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  u ravlini (010) (za izradu crteža upotrebljen je program *Mercury 3.8.*)<sup>16</sup>



Slika 52. Prikaz oktaedarskog okruženja jodida iz spoja  $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  (za izradu crteža upotrebljen je program *Mercury 3.8.*)<sup>16</sup>

Spojevi  $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  i  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  su analizirani difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku te je napravljena usporedba difraktograma snimljenih uzoraka s izračunatim difraktogramima riješenih struktura jediničnih kristala (slika D7 i slika D8) kako bi se uočila njihova izostruktturnost. Iz svih usporedbi se mogu uočiti preklapanja većine difrakcijskih maksimuma uz manja odstupanja koja su najvjerojatnije uzrokovana nečistim uzorcima  $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  i  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$ , konkretno kalijevim kloridom kod  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$ .

## § 5. ZAKLJUČAK

- istražene su reakcije kobalta(II) i nikla(II) s amidima glicina provođenjem niza otopinskih i mehanokemijskih sinteza
- novosintetizirani spojevi dobiveni otopinskom sintezom i pri sobnoj temperaturi su:  $(\text{HGlyam})^+\text{I}^-$ ,  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})]$ ,  $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  i  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$
- svi novosintetizirani spojevi su analizirani difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu te im je određena kristalna i molekulska struktura
- $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})]$ ,  $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  i  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  analizirani su i difrakcijom rendgenskog zračenja na polikristalnom uzorku
- $(\text{HGlyam})^+\text{I}^-$  i  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})]$  kristaliziraju u rompskom sustavu  $((\text{HGlyam})^+\text{I}^-$  u prostornoj grupi  $Pca2_1$ , a  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})]$  u prostornoj grupi  $Pmn2_1$ )
- u  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})]$  idaa je tridentadno vezan na  $\text{Co}^{2+}$  preko atoma dušika imino-skupine i dva atoma kisika amidne skupine
- rendgenskom strukturnom analizom ustanovljeno je da su  $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  i  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  izostrukturni te da je idaa vezan u *trans* položaju
- $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  i  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  kristaliziraju u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi  $I2/m$
- u kompleksima  $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  i  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  idaa je tridentadno vezan na  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  koji su *trans*-izomeri
- metalni centar u kompleksnim spojevima  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})]$ ,  $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  i  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  ima oktaedarsku koordinaciju

## § 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

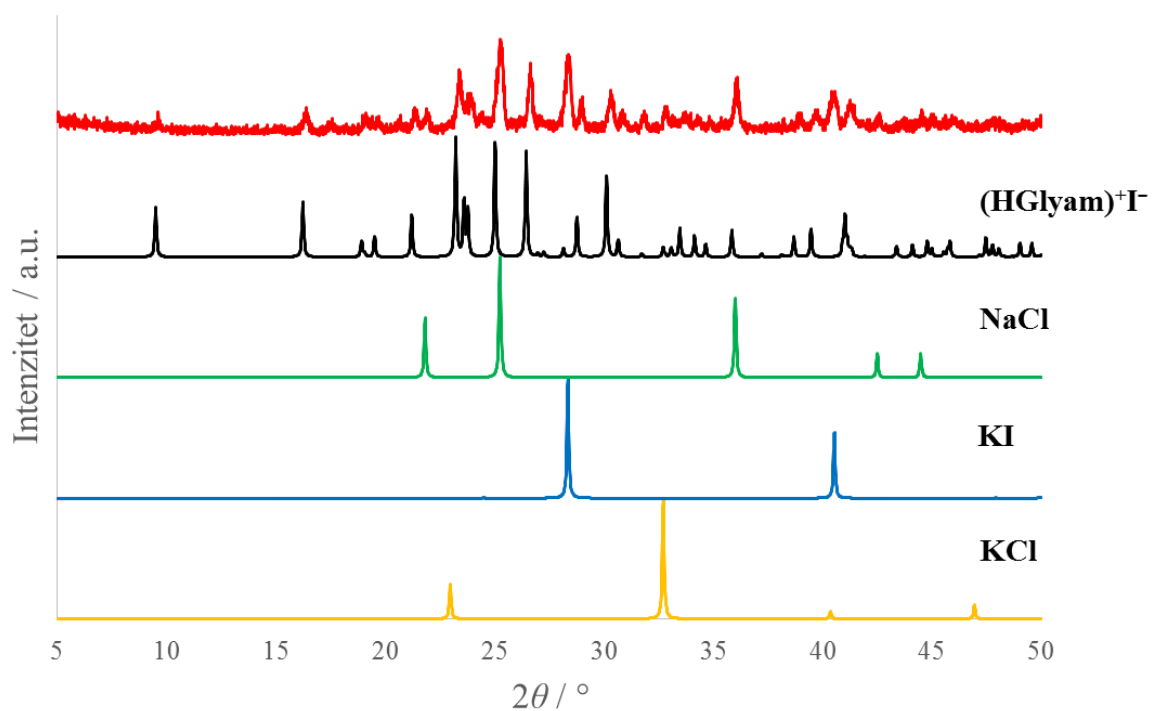
|                     |                                                                                    |
|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Cp*                 | $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$                                                     |
| CSD                 | <i>Cambridge Structural Database</i>                                               |
| Glyam               | glicinamid                                                                         |
| G-NH <sub>2</sub>   | glicinamid                                                                         |
| G-OH                | glicin                                                                             |
| GPG-NH <sub>2</sub> | glicil-prolil-glicinamid                                                           |
| GP-OH               | glicil-prolin                                                                      |
| HIV-1               | virus humane imunodeficijencije tipa 1                                             |
| ICSD                | Inorganic Crystal Structure Database                                               |
| idaa                | 2,2'-iminodiacetamid                                                               |
| LAG                 | pokusi mljevenja potpomognuti kapljevinom (engl. <i>liquid assisted grinding</i> ) |
| NG                  | suho mljevenje (engl. <i>neat grinding</i> )                                       |
| <i>p</i> -Cymol     | 1-metil-4-(1-metiletil)benzen                                                      |
| PG-NH <sub>2</sub>  | prolil-glicinamid                                                                  |
| P-OH                | prolin                                                                             |
| ptpy                | 2-(4-metilfenil)piridin                                                            |
| Tp                  | hidridotris(pirazolil)borat                                                        |

## § 7. LITERATURNI IZVORI

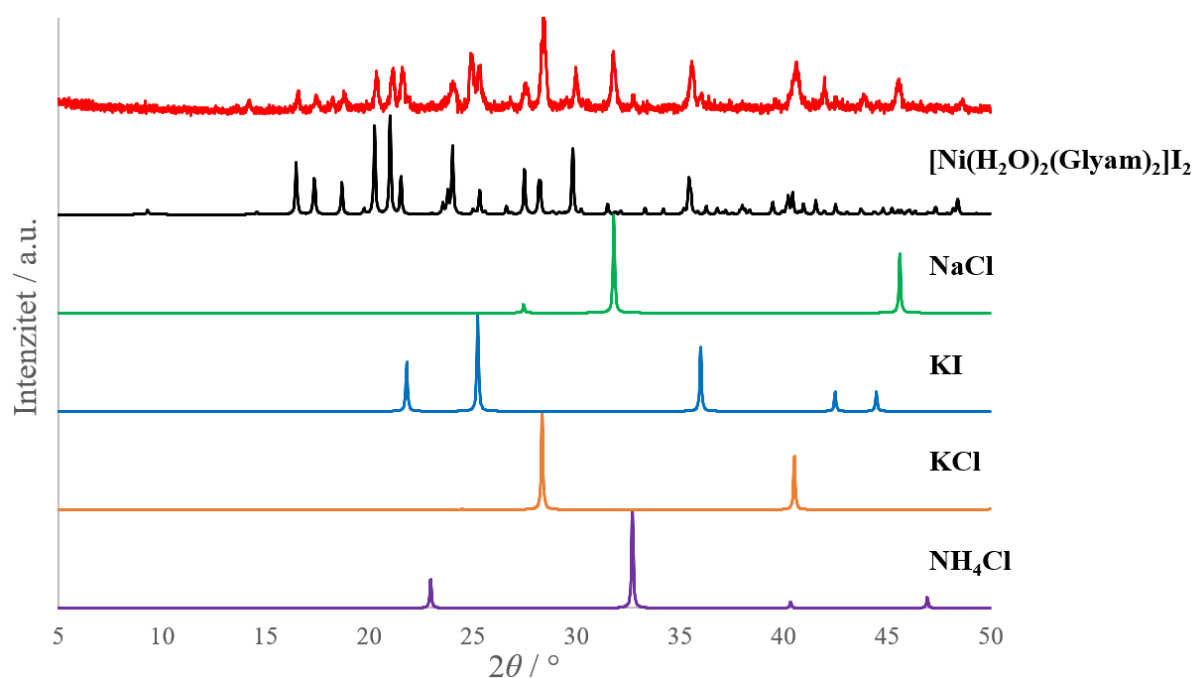
1. J. Torres, C. Kremer, E. Kremer, H. Pardo, S. Russi, Á. Mombrú, S. Domínguez, A. Mederos, *Inorg. Chim. Acta* **355** (2003) 442–448.
2. E. Andersson, P. Horal, A. Jejcic, S. Höglund, J. Balzarini, A. Vahlne, B. Svennerholm, *Antimicrob. Agents Chemother.* **49** (2005) 40–44.
3. N. Usuki, M. Yamada, M. Ohba, H. Ōkawa, *J. Solid State Chem.* **159** (2001) 328–335.
4. A. Fehn, S. Mihan, K. Polborn, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623** (1997) 665–675.
5. M. Sekizaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54** (1981) 3861–3862.
6. M. Sekizaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47** (1974) 1447–1450.
7. M. Sekizaki, *Acta Cryst., Sect B* **32** (1976) 1568–1570.
8. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija, II. dio, kemijski elementi i njihovi spojevi*, Školska knjiga, Zagreb, 1995, str. 1036–1043.
9. P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, M. Hagerman, *Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, 2010, str. 450–455, 724, 796.
10. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic chemistry*, Pearson, Harlow, 2012, str. 718, 757–764.
11. T. Gray, *Elementi: slikovno istraživanje svih poznatih atoma u svemiru*, Školska knjiga, Zagreb, 2010, str. 72–75.
12. J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biokemija*, Školska knjiga, Zagreb, 2013, str. 25–60.
13. S. H. Pine, *Organska kemija*, Školska knjiga, 1994, str. 283.
14. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst., Sect B* **72** (2016) 171–179.
15. M. Graf, K. Karaghiosoff, P. Mayer, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **639** (2013) 1117–1121.
16. C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, M. Towler, J. Van der Streek, P. A. J. Wood, *Appl. Cryst.* **41** (2008) 466–470.
17. Y. Ilan, M. Kapon, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 2350–2354.

18. R. Krämer, M. Maurus, R. Bergs, K. Polborn, K. Sünkel, B. Wagner, W. Beck, *Chem. Ber.* **126** (1993) 1969–1980.
19. B. Prugovečki, E. Meštrović, *Difrakcija rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku, skripta za internu upotrebu – drugo, prošireno izdanje*, Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Zavod za opću i anorgansku kemiju, Zagreb, 2011.
20. D. Grdenić, *Molekule i kristali*, Školska knjiga, Zagreb, 2005, str. 284–298.
21. D. Milić, *Upute za izvođenje instrumentne vježbe „Rentgenska strukturna analiza jediničnog kristala“ – verzija 2*, Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Zavod za opću i anorgansku kemiju, Zagreb, 2013.
22. Rigaku, CrysAlisPro Software System, Version 1.171.38.41. Rigaku Oxford Diffraction, 2015.
23. L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **45** (2012) 849–854.
24. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **A64** (2008) 112–122.
25. A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.* **27** (1994) 435.
26. L. J. Farrugia, ORTEP-3, *J. Appl. Cryst.* **45** (2012) 849–854.
27. X'Pert HighScore Plus package, Panalytical B.V., Almelo, Nizozemska, 2003.
28. B. Ganguly, M. K. Kesharwani, N. Basarić, E. Suresh, A. K. Biswas, K. Mlinarić-Majerski, *Journal of Molecular Graphic and Modelling* **46** (2013) 52–58.

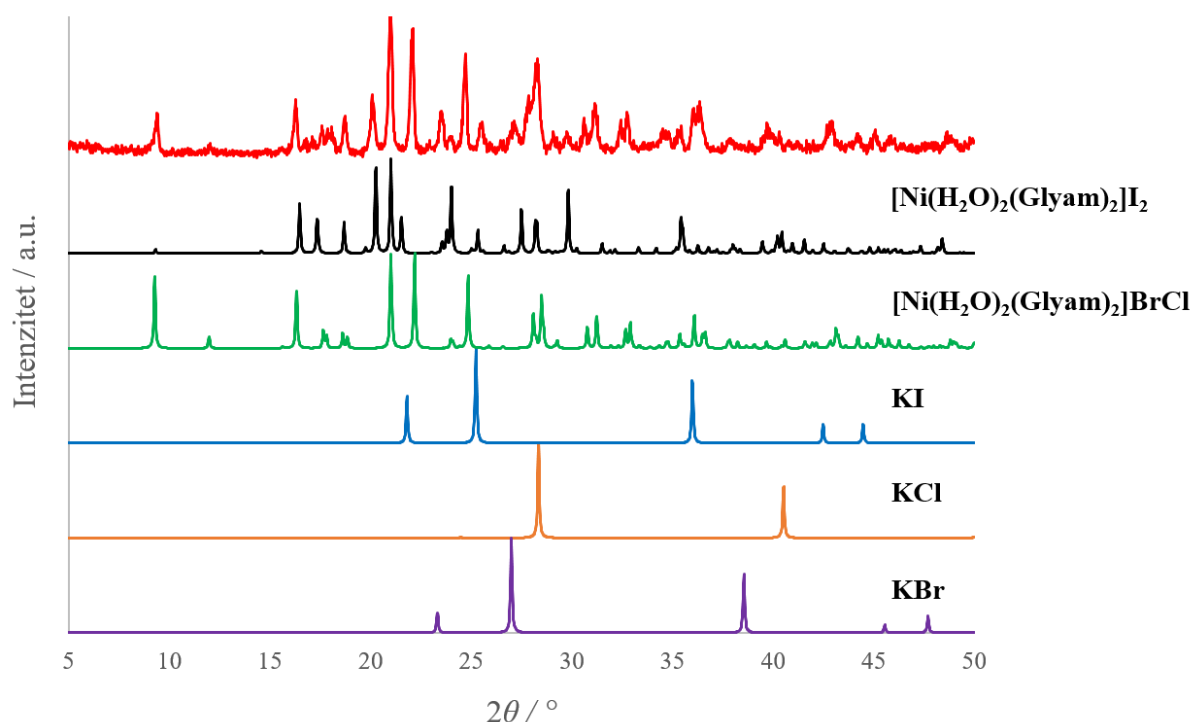
## § 8. DODATAK



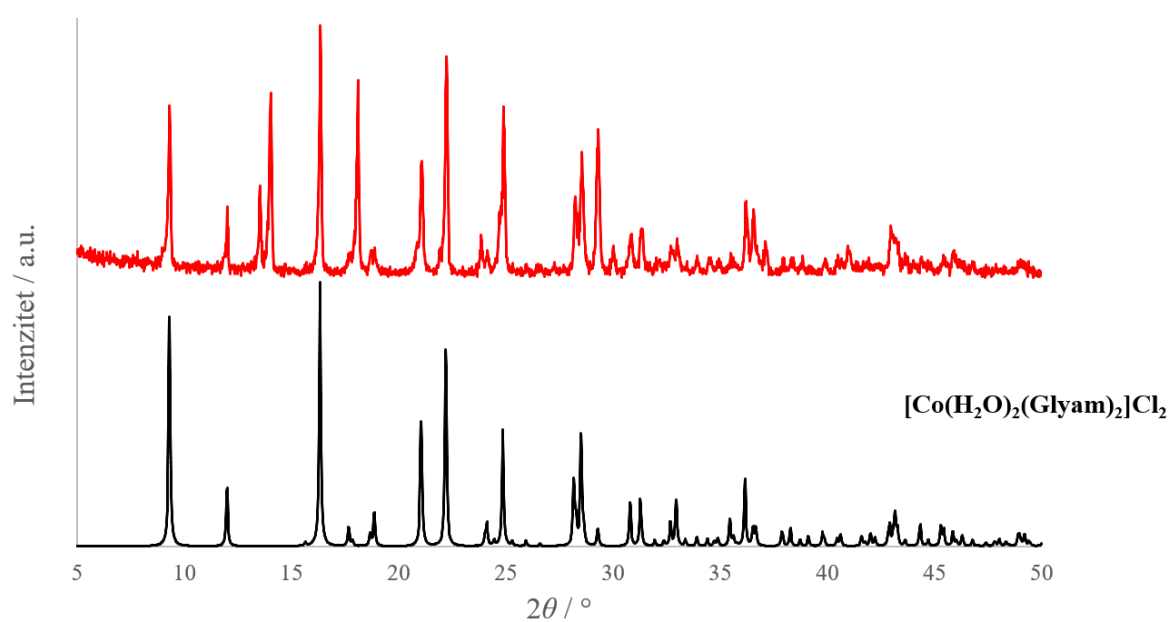
Slika D1. Usporedba snimljenog (crveno) te izračunatog (crno) rendgenskog difraktograma praha (Hidaa)<sup>+</sup>I<sup>-</sup> s difraktogramima NaCl, KI i KCl



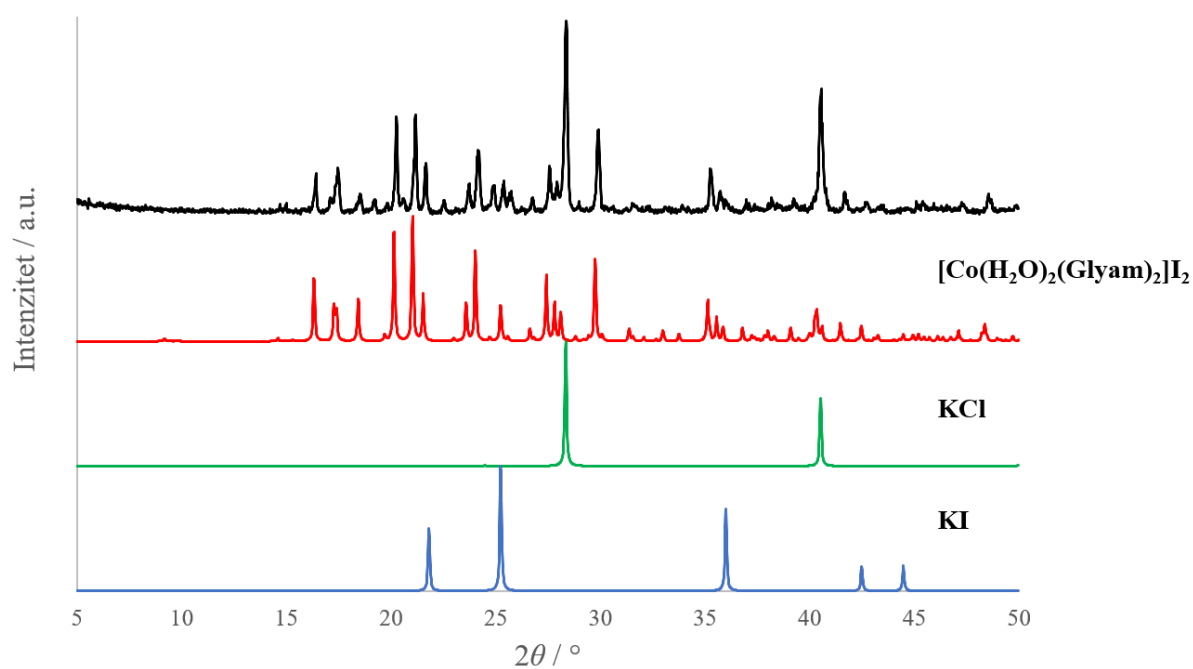
Slika D2. Usporedba snimljenog (crveno) te izračunatog (crno) rendgenskog difraktograma praha  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Glyam})_2]\text{I}_2$  s difraktogramima NaCl, KI, KCl i  $\text{NH}_4\text{Cl}$



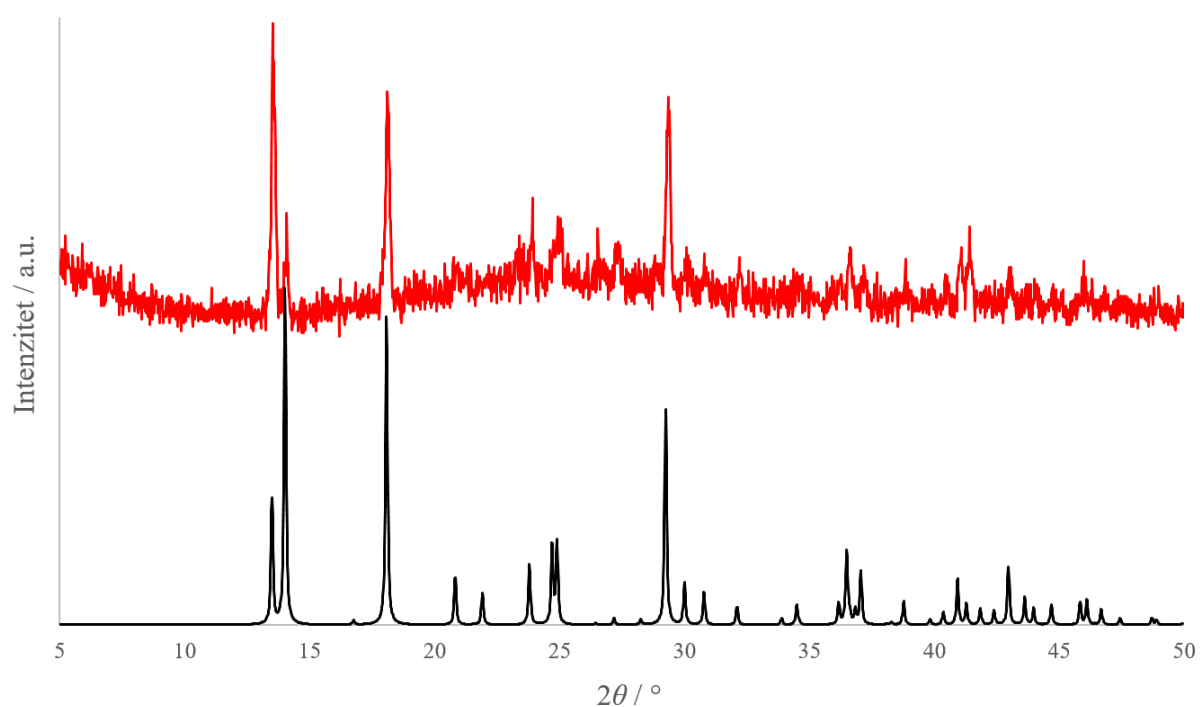
Slika D3. Usporedba snimljenog (crveno) te izračunatog (crno) rendgenskog difraktograma praha  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Glyam})_2]\text{I}_2$  s difraktogramima  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Glyam})_2]\text{BrCl}$ , KI, KCl i KBr



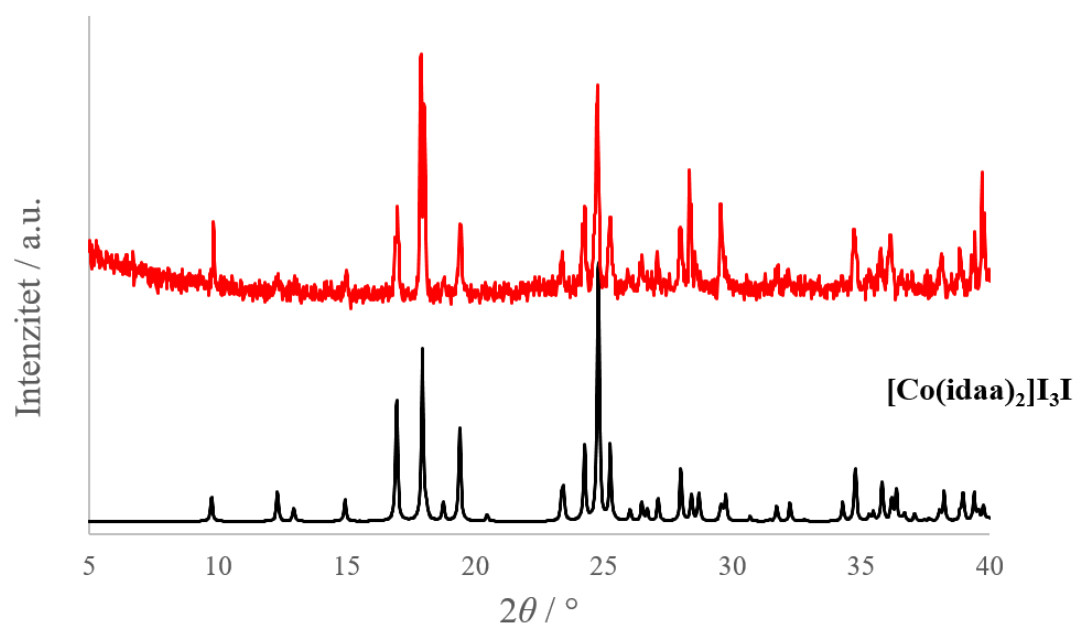
Slika D4. Usporedba snimljenog (crveno) te izračunatog (crno) rendgenskog difraktograma praha  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Glyam})_2]\text{Cl}_2$



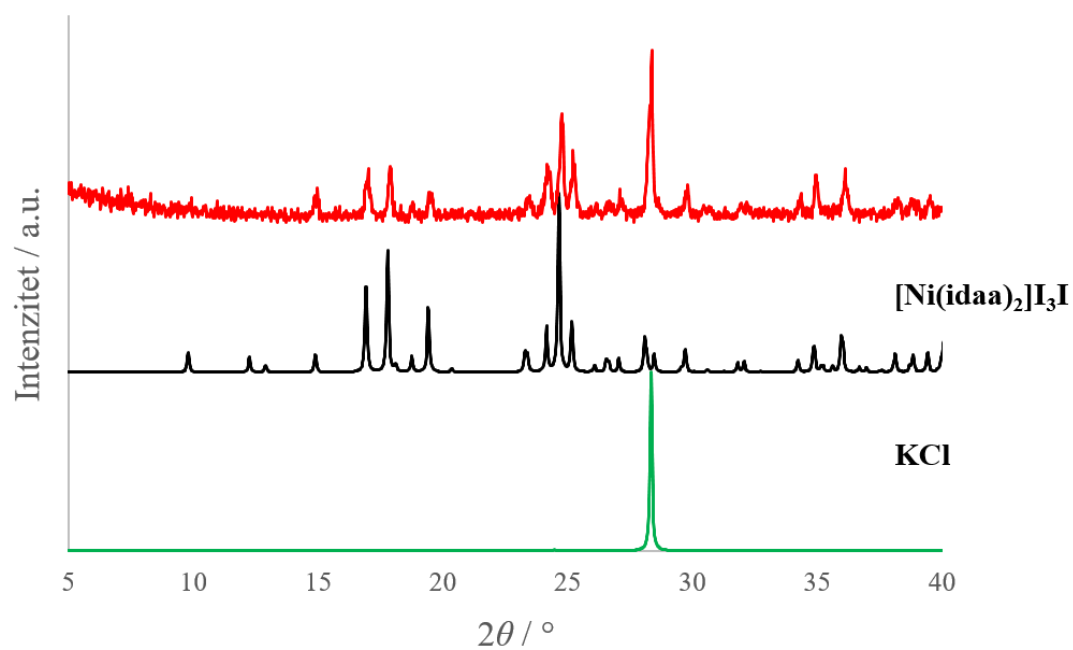
Slika D5. Usporedba snimljenog (crveno) te izračunatog (crno) rendgenskog difraktograma praha  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Glyam})_2]\text{I}_2$  s difraktogramima KI i KCl



Slika D6. Usporedba rendgenskog difraktograma snimljenog polikristalnog uzorka  $[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{idaa})]$  (crveno) s izračunatim difraktogramom riješene strukture jediničnog kristala (crno)



Slika D7. Usporedba rendgenskog difraktograma snimljenog polikristalnog uzorka  $[\text{Co}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  (crveno) s izračunatim difraktogramom riješene strukture jediničnog kristala (crno)



Slika D8. Usporedba rendgenskog difraktograma snimljenog polikristalnog uzorka  $[\text{Ni}(\text{idaa})_2]\text{I}_3\text{I}$  (crveno) s izračunatim difraktogramom riješene strukture jediničnog kristala (crno)

## § 9. METODIČKI DIO

### 9.1. Dokazivanje prisutnosti cijanida u gorkim sjemenkama

#### 9.1.1. Uvod

Cilj metodičkog dijela ovog diplomskog rada je predložiti nastavne aktivnosti i izbor sadržaja u redovitoj ili izbornoj nastavi kemije o cijanidima prisutnim u prehrambenim namirnicama (gorki sastojci koštice marelice, breskve, jabuke, badema i sl.). Sadržaji će se temeljiti na ciljanim obrazovnim postignućima učenika trećeg razreda gimnazije i značaja kemije u svakodnevnom životu.

#### 9.1.2. Kemija kao nastavni predmet u hrvatskom obrazovnom sustavu

Uz fiziku i biologiju, kemija za cilj ima razviti interes učenika prema prirodnim znanostima koje im olakšavaju razumjeti svijet oko sebe. Učenici se postupno uvode u znanstveni način razmišljanja i osposobljavaju za primjenu kemijskih znanja u svakodnevnom životu, tehnici i proizvodnji. Budući da je kemija znanost o tvarima i njihovim kemijskim promjenama u središte nastave kemije stavlja se pokus. Na taj način učenici lakše pamte te bolje razumiju na temelju vlastitog iskustva. Također, jedan od glavnih ciljeva nastave kemije je na malom broju dobro odabranih temeljnih sadržaja razviti sustav mišljenja u učenika. Takav način učenja koji se temelji na vlastitom iskustvu naziva se učenje otkrivanjem (iskustveno učenje). Uz strategiju učenja otkrivanjem bitna je i strategija učenja poučavanjem kako bi učenik stekao znanja koja ne može dobiti vlastitim otkrivanjem (strategija podrazumijeva sve nastavne metode i postupke karakteristične za određena odgojno-obrazovna područja koji su potrebni za ostvarivanje cilja). Posebno je dobar odabir postupka unutar strategije učenja otkrivanjem rad u zuj-skupinama (engl. *buzz groups*). Naziv zuj-skupina potječe od poželjnog žamora koji nastaje dok učenici u grupama izvode pokus, bilježe opažanja i donose pojedinačne zaključke koje međusobno komentiraju i analiziraju kako bi izveli konačni zajednički zaključak. Tako doneseni zaključak, predstavnik svake skupine izlaže ostalim skupinama ili izlaže suprotstavljena mišljenja unutar skupine ako nije donesen konačni zaključak.<sup>1,2</sup>

Budući da je kemija sveprisutna, već od predškolske dobi je dobro djecu upoznavati s kemijom na njima primjeren način, što kroz igru što kroz učenje otkrivanjem. Iako se kemija kao nastavni predmet provodi tek od 7. razreda osnovne škole, neke kemijske sadržaje učenici

će upoznati u 5. i 6. razredu u okviru nastavnog predmeta prirode. Svoje učenje kemije nastavljaju kroz osnovnu školu i srednju školu, a dio učenika (studenata) će se s kemijom susresti i u svom visokoškolskom obrazovanju. Na svim razinama učenja kemije potrebno je učenicima na njima prihvatljiv način poticati razvijanje: vještine eksperimentiranja, opažanja promjena tijekom eksperimenta, usmenog i pisanog izražavanja o opaženim promjenama, zaključivanja te predviđanja kemijskih promjena na temelju iskustva. U tablici M1 navedeni su specifičniji zadaci nastave kemije u pojedinim obrazovnim razdobljima.<sup>1,2</sup>

Tablica M1. Specifični zadaci nastave kemije u pojedinim obrazovnim razdobljima<sup>1,2</sup>

|                                           | Specifični zadaci nastave kemije                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Predškolska dob i razredna nastava        | <ul style="list-style-type: none"> <li>Stjecanje znanja o tvarima iz kućanstva i svakodnevnog života (ocat, limunska kiselina, šećer, sol...).</li> <li>Upoznavanje vatre i mogućih opasnosti (npr. gušenje dimom).</li> <li>Razvijanje svijesti o otrovnim i opasnim tvarima u kućanstvu te razvijanje navika o načinima postupanja s njima (npr. solna kiselina, sredstva za čišćenje, vodikov peroksid, gnojiva, lijekovi...).</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Osnovna škola (priroda u 5. i 6. razredu) | <ul style="list-style-type: none"> <li>Poticati zanimanje za uočavanje pojava u prirodi te stjecanje iskustva i znanja o njima (npr. disanje, hrđanje, gorenje...).</li> <li>Stjecanje iskustva o izmjeni energije pri svakoj promjeni stanja, odnosno da se energija ili veže ili oslobađa (npr. gorenje-toplina...).</li> <li>Stjecanje iskustva i shvaćanje da tvari ne nastaju ni iz čega te ne nestaju (npr. gorenje-zrak-ugljičkov dioksid, disanje-vapnena voda-ugljičkov dioksid...)</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Osnovna škola (kemija u 7. i 8. razredu)  | <ul style="list-style-type: none"> <li>Zaključivanje o pojavama u prirodi na temelju pokusa, odnosno promatranjem pojava i mjerenjem.</li> <li>Planiranje i izvođenje jednostavnih pokusa kako bi se uočile kemijske promjene i svojstva tvari uz sigurno rukovanje kemijskim priborom i kemikalijama.</li> <li>Uočavanje osnovnih fizikalnih svojstava krutina, tekućina i plinova (npr. gustoća, tvrdoća, stlačivost...).</li> <li>Objasniti pojmove: element, spoj, smjesa, otopina.</li> <li>Stjecanje znanja o kemijskim izvorima energije te razvijanje svijesti o obnovljivim i neobnovljivim izvorima energije kao i o potrebi štednje i racionalne upotrebe svih oblika energije.</li> <li>Shvaćanje kvantitativnih odnosa u jednostavnijim kemijskim reakcijama (npr. gorenje, neutralizacija, oksidacija...).</li> <li>Predočavanje građe nežive tvari (jednostavni modeli atoma, molekula, kristalnih struktura...).</li> <li>Shvaćanje osnovnih fizikalnih i kemijskih svojstava vode te njenog značenja u svakodnevnom životu (npr. kišnica, kruženje vode u prirodi, destilirana voda...).</li> <li>Shvaćanje osnovne kemijske građe žive tvari (npr. shematski prikazi građe molekula masti, ulja, aminokiselina...).</li> <li>Pridavanje važnosti vlastitom zdravlju (održavanje higijene, kvalitetna prehrana, tjelovježba, odbacivanje alkohola, pušenja i droga...).</li> <li>Rukovanje s korozivnim, otrovnim i zapaljivim tvarima u kućanstvu uz primjenjivanje svih mjera zaštite (sredstva za čišćenje, boje, lakovi, razrjeđivači...).</li> <li>Razvijanje ekološke svijesti.</li> <li>Poticanje logičkog zaključivanja, apstraktnog, kritičkog i kreativnog mišljenja.</li> </ul> |
| Srednja škola                             | <ul style="list-style-type: none"> <li>Uočavanje, promatranje te mjerenje promjena.</li> <li>Znanstveno pristupanje pri objašnjavanju pojava.</li> <li>Shvaćanje kvantitativnih odnosa u kemijskim reakcijama.</li> <li>Izvođenje jednostavnijih pokusa i interpretiranje dobivenih rezultata te uočavanje uzajamne veze pokusa i teorije.</li> <li>Objasniti građu tvari i prirodu kemijske veze.</li> <li>Proučavanje brzine i mehanizma kemijske reakcije.</li> <li>Shvaćanje biokemijskih procesa u prirodi.</li> <li>Pridavanje važnosti vlastitom zdravlju i zdravoj životnoj okolini.</li> <li>Osposobljavanje za nastavak obrazovanja kao i za cjeloživotno učenje.</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Sveučilište                               | <ul style="list-style-type: none"> <li>Znanstvenim pristupom poticati kreativnost u daljnjem radu.</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |

Kemiju kao nastavni predmet učenici imaju u 7. i 8. razredu osnovne škole dok se u srednjoj školi kemija kao nastavni predmet razlikuje prema nastavnom planu i programu za gimnazije,

prirodoslovne gimnazije te strukovne škole. U prirodoslovnim gimnazijama je uz teorijski dio nastave organizirana i praktikumska nastava (Kemija s vježbama). U strukovnim se školama provode dva programa, jednogodišnji program A i dvogodišnji program B. Godišnja satnica kemije je 70 sati prema svim programima osim programa prirodoslovnih gimnazija gdje je satnica 70 + 70 sati zbog dodatne praktikumske nastave. U tablici M2 navedeni su nastavni sadržaji koji se obrađuju u određenim razredima osnovne i srednjih škola.<sup>1-6</sup> U okviru državne mature, kemija se polaže kao izborni predmet pa se time podrazumijeva da se piše samo na višoj razini.

Tablica M2. Nastavni sadržaji kemije u osnovnoj i srednjim školama<sup>1-6</sup>

| Škola         |                             | Razred | Nastavni sadržaj         |
|---------------|-----------------------------|--------|--------------------------|
| Osnovna škola |                             | 7.     | opća i anorganska kemija |
|               |                             | 8.     | organska kemija          |
| Srednja škola | Gimnazija                   | 1.     | opća kemija              |
|               |                             | 2.     | fizikalna kemija         |
|               |                             | 3.     | anorganska kemija        |
|               |                             | 4.     | organska kemija          |
|               | Prirodoslovna gimnazija     | 1.     | opća i anorganska kemija |
|               |                             | 2.     | fizikalna kemija         |
|               |                             | 3.     | organska kemija          |
|               |                             | 4.     | biokemija                |
|               | Strukovna škola (program A) | 1.     | opća i anorganska kemija |
|               | Strukovna škola (program B) | 1.     | opća i anorganska kemija |
|               |                             | 2.     | organska kemija          |

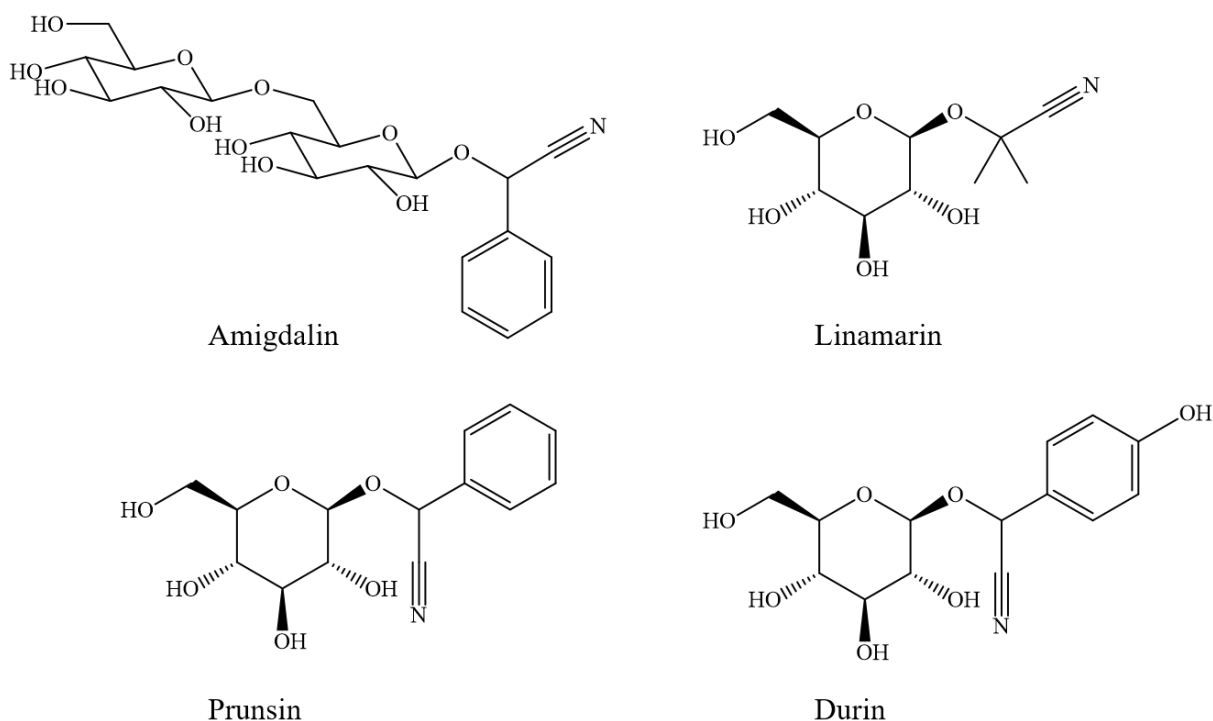
Kroz propisane sadržaje, na različitim obrazovnim nivoima u nastavu kemije se može uvrstiti i tema predložena u ovom dijelu diplomskog rada kao poticaj istraživačkoj nastavi te značaju kemije u svakodnevnom životu.

### 9.1.3. Općenito o cijanidima

Soli cijanovodične kiseline nazivaju se cijanidi ( $\text{CN}^-$ ). Plin cijanovodik je vrlo hlapljiv (vrelište pri 26 °C) i izuzetno otrovan baš kao i cijanidi. Budući da mnogi otrovi djeluju tako da inhibiraju neki korak oksidacijske fosforilacije tako je cijanid po toksičnosti sličan izoelektronskom ugljikovom monoksidu (CO) jer oba sprječavaju tok elektrona u oksidazi

citokroma *c*. Takvom inhibicijom lanca prijenosa elektrona ne stvara se više proton-motorna sila pa se inhibira i sinteza ATP-a.<sup>7,8</sup>

Zbog opisane toksičnosti, pokusi s cijanidima se često izbjegavaju u nastavi kemije. Ipak, nastavnici se ne trebaju bojati takvih pokusa ako rade pažljivo i savjesno te uz sve potrebne mjere zaštite. Cijanogene komponente se pojavljuju u kemijskom sastavu mnogih biljaka i svaki učenik se sigurno na neki način susreo s njima, a da nije bio ni svjestan. Takve cijanogene komponente su zapravo cijanogeni glikozidi kojih ima u gorkim bademima te u sjemenkama iz koštica marelica, breskvi, jabuka, krušaka, trešnji, šljiva i sl.<sup>9</sup> Strukturne formule molekula nekih cijanogenih glikozida prikazane su na slici M1.



Slika M1. Strukturne formule molekula nekih cijanogenih glikozida

#### 9.1.4. Gorki bademi

U ovom dijelu diplomskog rada predložen je učenički mini-projekt dokazivanja cijanida u gorkim bademima (Poglavlje 9.2.). Poznate su dvije vrste badema, gorki i slatki (slika M2). Drvo badema je listopadno i može narasti 8 do 12 m u visinu. Uzgojene biljke imaju grane bez trnja dok divlje imaju trnje. Listovi badema su izdužena oblika te im je vanjski dio testerast (nazubljen). Dugi su 5–12 cm, a široki 1–3 cm. Badem cvjeta u ožujku i travnju

(može i ranije), a cvijetovi su mu u nijansama od ružičaste do bijele boje dugi 3–5 cm. Koštunica badema je sivo-zelene boje te je dlakava i spljoštena sa suhim mezokarpom koji se odvaja od hrapavog i rebrasto okruženog dijela ploda. Badem podnosi suha, topla i kamenita staništa pa se uzgaja po Sredozemlju (i po hrvatskom primorju), a prirodno je rasprostranjen u Aziji i sjevernoj Africi. Drvo se koristi u stolarstvu i tokarstvu, a badem se još koristi i za dobivanje ulja, za jelo te kao lijek.<sup>10,11</sup>



Slika M2. Plod gorkog (lijevo) i slatkog badema (desno)

Gorki bademi sadrže cijanogeni glikozid amigdalín čijom se razgradnjom djelovanjem raznih enzima oslobađa cijanid pa je preporučljivo ne jesti ih. Jedna koštica gorkog badema sadrži 4–9 mg cijanida, a letalna doza je 0,5–1,0 mg po kilogramu tjelesne mase. Iz tih podataka proizlazi da osoba od 60 kg može pojesti 3–15 badema do letalne doze. Iz tog razloga se slatki bademi koriste za jelo, a gorki bademi se upotrebljavaju kao lijek. Alternativna medicina je gorkim sjemenkama poput gorkog badema dala veliku važnost kao mogućem lijeku protiv raka. Pritom se amigdalín naziva vitaminom B17. Tako alternativna medicina predlaže da se preventivno dnevno pojedju 3 jabuke s košticama ili 5 do 7 marelica sa sjemenkama kako bi se namirile dnevne potrebe vitamina B17. Oboljelima od raka predlaže se uzimati 3 do 5 sjemenki svakih sat vremena tijekom dana te se smatra da se oboljeli mogu tako izliječiti ako njihovi vitalni organi nisu dotad nepopravljivo oštećeni kemoterapijama i zračenjem. Alternativna medicina za vitamin B17 navodi dva sinonima: amigdalín i laetril.<sup>10-13</sup>

S medicinske pak strane, vitamin B17 nije vitamin jer vrlo malo dokaza upućuje na bilo kakvo svojstvo vitamina. Također, u medicini se naglašava da je laetril kemijski modificirani spoj amigdalina te da ne postoji dokazana učinkovitost na liječenje zloćudnih bolesti kod ljudi jer ne postoje dostupna klinička istraživanja na ljudima. Provedena su istraživanja na izoliranim stanicama i laboratorijskim životinjama. Medicina smatra da je uzimanje amigdalina štetno te može izazvati trovanje jer se u organizmu metabolizira u cijanid, a u prilog takvom stajalištu idu i realni slučajevi trovanja koji potvrđuju takvu mogućnost.

Veoma opasno može biti i međudjelovanje različitih terapija pa tako uzimanje vitamina C uz amigdalin ubrzava pretvorbu amigdalina u cijanid, a smanjuje tjelesne rezerve cisteina koji služi za detoksikaciju cijanida.<sup>14-16</sup>

#### 9.1.5. Cijanidi u slikarstvu

Pigment berlinsko modrilo u svom kemijskom sastavu ima cijanide. Berlinsko modrilo se često naziva i pariško plavo, a sasvim slučajno ga je dobio Heinrich Diesbach, berlinski proizvođač slikarskih boja. Oko 1704. godine, on je pokušavao dobiti crvenu boju karmin iz košenilske uši (*Dactylopius coccus*). Osušene košenilske uši kuhao je u vodi s aluminijevom stipsom ( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), željezovim(II) sulfatom ( $\text{FeSO}_4$ ) i potašom (kalijev karbonat,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) sa željom da ekstrahira crvenilo (karminsku kiselinu). Diesbachu je nedostajalo potaše pa je taj sastojak kupio od zloglasnog alkemičara Johanna Konrada Dippela koji je proizvodio „životinjsko ulje“. Radeći s tim kemikalijama dobio je tamnoplavi talog jer je potaša koju je kupio od alkemičara bila zagađena „životinjskim uljem“. To „životinjsko ulje“ bio je destilat životinjske krvi, kostiju i iznutrica te nimalo ugodnog mirisa. Bez obzira na neugodan miris takav tzv. eliksir koristio se kao panaceja, odnosno lijek za sve bolesti. Uzevši u obzir današnja znanja, taj je tzv. eliksir bio mješavina organskih dušičnih baza (poput pirola) i alkila cijanida. Tamnoplavi talog je bio dobar pigment, a uz to i jeftin pa ga je Diesbach počeo proizvoditi. Johann Leonhard Frisch bio je veletrgovac koji je po Europi prodavao novi pigment, a ime mu je promijenio iz *prusko modrilo* u *berlinsko modrilo*. Pigment je doradio i pojeftinio proces proizvodnje. Sve do 1724. godine proces izrade berlinskog modrila se držao u tajnosti, a objavio ga je John Woodward.<sup>17,18</sup> Prva slika naslikana berlinskim modrilom je slika „Sahranjivanje Krista“ Pietera van der Werffa iz 1709. godine prikazana na slici M3. Na toj slici se berlinsko modrilo vidi u nebu i u Marijinom velu.<sup>17</sup>



Slika M3. Slika „Sahranjivanje Krista“ Pietera van der Werffa iz 1709. (ref. 17)

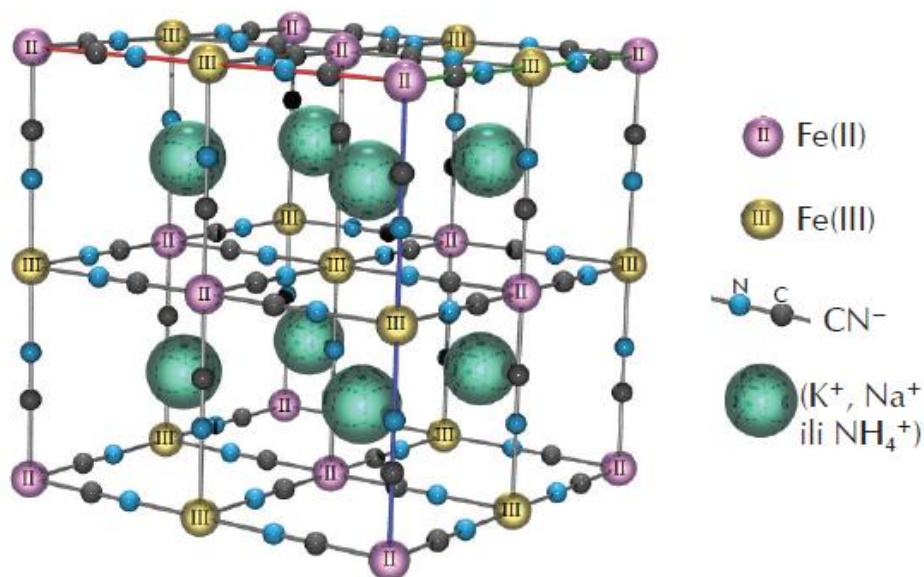
Berlinsko modriilo je kompleksni spoj, odnosno hidratizirani željezov(III) heksacijanoferat(II) promijenjiva sastava pa može biti topljivo ili netopljivo. Promjenljivost sastava ovisi o uvjetima taloženja, metodi proizvodnje, stupnju hidratacije te o pratećim kationima  $K^+$ ,  $Na^+$  ili  $NH_4^+$ .<sup>17,18</sup> Kemijski sastav netopljivog i topljivog berlinskog modrila prikazan je u tablici M3.

Tablica M3. Kemijski sastav netopljivog i topljivog berlinskog modrila<sup>17,18</sup>

| Berlinsko modriilo | netopljivo                                | topljivo                                              |
|--------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| kemijska formula   | $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$ | $M^I Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] \cdot xH_2O$             |
| x                  | 14–16                                     | 1–5                                                   |
| M                  | –                                         | monovalentni kation poput $K^+$ , $Na^+$ ili $NH_4^+$ |

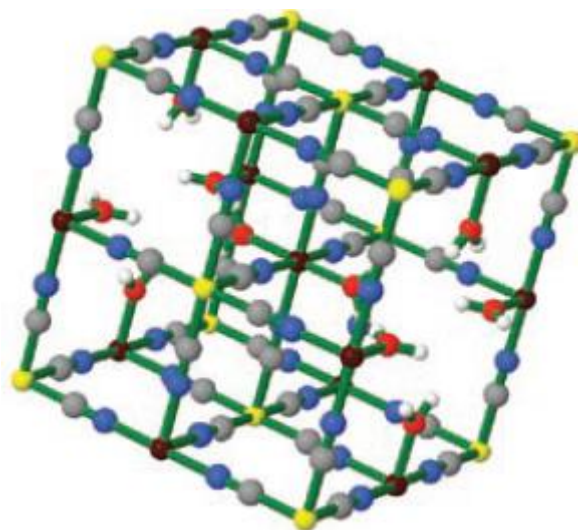
Berlinsko modriilo kristalizira po tipu guste kubična slagaline. Ioni  $Fe(II)$  i  $Fe(III)$  imaju oktaedarsku koordinaciju i naizmjenično su raspoređeni te premošteni cijanidnim ionima pa se na taj način stvara polimerna mreža. Osnovna strukturna jedinica u sve tri dimenzije je –

$\text{Fe}^{\text{II}}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}^{\text{III}}-\text{N}\equiv\text{C}-$ . Takva struktura, odnosno elektronski prijelazi s  $\text{Fe}(\text{II})$  iona na  $\text{Fe}(\text{III})$  ion pri čemu  $\text{CN}^-$  ioni služe kao mostovi za prijenos naboja, uzrok su intenzivne boje berlinskog modrila. Na slici M4 je prikazana jedinična ćelija kristalne strukture topljivog berlinskog modrila.<sup>17</sup>



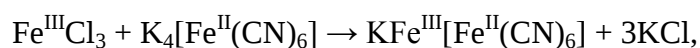
Slika M4. Prikaz jedinične ćelije kristalne strukture topljivog berlinskog modrila<sup>17</sup>

Kod netopljivog berlinskog modrila omjer iona željeza je  $\text{Fe}(\text{III}):\text{Fe}(\text{II}) = 4:3$ , odnosno nedostaje četvrtina  $\text{Fe}(\text{II})$  u obliku  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  pa takva prazna mjesta mogu zauzeti molekule vode.<sup>17,18</sup> Na slici M5 prikazana je jedinična ćelija kristalne strukture netopljivog berlinskog modrila sa šupljinom.<sup>18</sup>

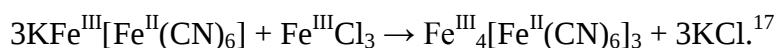


Slika M5. Prikaz jedinične ćelije kristalne strukture netopljivog berlinskog modrila sa šupljinom (prikazane vrste:  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (žuto),  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (smeđe), C (sivo), N (plavo), O (crveno), H (bijelo))<sup>18</sup>

Reakcijom kalijeva heksacijanoferata(II) sa soli željeza(II) dobiva se berlinsko modrilo dok se reakcijom kalijeva heksacijanoferata(II) sa soli željeza(III) dobiva Turnbullovo modrilo, no istraživanja su pokazala da su to isti spojevi. Dobivanje topljivog berlinskog modrila prikazano jednadžbom kemijske reakcije:



a dobivanje netopljivog:



#### 9.1.6. Primjeri pokusa s cijanidima u nastavi kemije

##### Primjer 1. Kemičari ili umjetnici?<sup>19</sup>

Pribor: veliki list bijelog papira, dva kista za vodene boje i prazna bočica s raspršivačem.

Kemikalije: vrlo razrijeđene otopine bakrova(II) sulfata,  $\text{Cu}(\text{SO}_4)$ , željezova(III) klorida,  $\text{FeCl}_3$  i kalijeva heksacijanoferata(II),  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

**Mjere opreza!**

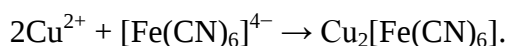
**Navedene kemikalije mogu izazvati upalne procese na koži!**

##### Postupak

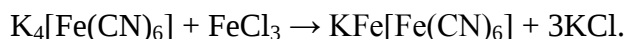
Običnom olovkom se nacrtava jednostavan crtež po želji koji će sadržavati samo tri boje (crvenosmeđu, plavu i bijelu). Željeni crvenosmeđi dijelovi „oboje“ se kistom umočenim u otopinu bakrova(II) sulfata. Željeni plavi dijelovi „oboje“ se kistom umočenim u otopinu željezova(III) klorida. U praznu bočicu s raspršivačem stavi se otopina kalijeva heksacijanoferata(II). Nakon što se crtež osuši, poprskaju se otopinom kalijeva heksacijanoferata(II) te se pojave željene boje.

#### Objašnjenje

Dio crteža koji je bio premazan otopinom bakrova(II) sulfata poprimio je crvenosmeđu boju nakon prskanja otopinom kalijeva heksacijanoferata(II) jer bakrovi ioni s heksacijanoferatnim ionima tvore crvenosmeđi talog bakrova heksacijanoferata(II). Takvu promjenu opisuje jednažba kemijske reakcije:



Dio crteža koji je bio premazan otopinom željezova(III) klorida poprimio je plavu boju berlinskog modrila nakon prskanja otopinom kalijeva heksacijanoferata(II). Takvu promjenu opisuje jednažba kemijske reakcije:



#### Primjer 2. Blueprinting (prvi način kopiranja)<sup>19</sup>

Pribor: Petrijeva zdjelica ( $\Phi = 8\text{--}10\text{ cm}$ ), vrpca crnog papira ili aluminijske folije (duga  $10\text{--}12\text{ cm}$ , a široka  $3\text{--}4\text{ cm}$ ), čaša od  $100\text{ mL}$  i grafoprojektor.

Kemikalije: otopina kalijeva heksacijanoferata(III),  $w(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 5\%$ , otopina oksalne kiseline,  $w(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 5\%$ .

**Mjere opreza!**

Navedene kemikalije mogu izazvati upalne procese na koži!

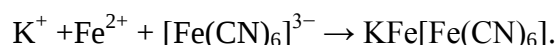
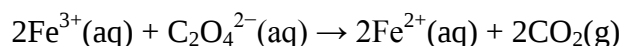
#### Postupak

Vrpca crnog papira ili aluminijske folije stavi se na ploču grafoprojektora te se na vrpcu postavi Petrijeva zdjelica. U čaši se pomiješa  $20\text{ mL}$  otopine oksalne kiseline s  $20\text{ mL}$  otopine kalijeva heksacijanoferata(III). Takva smjesa treba biti što svježija i zakrivena od izravne Sunčeve svjetlosti. Pripremljena smjesa ulije se do polovice Petrijeve zdjelice, a kada se sadržaj zdjelice umiri, upali se grafoprojektor. Čitavo vrijeme trajanja pokusa sadržaj zdjelice se ne smije miješati niti se zdjelica smije potresati. U osvijetljenom dijelu zdjelice pojaviti će

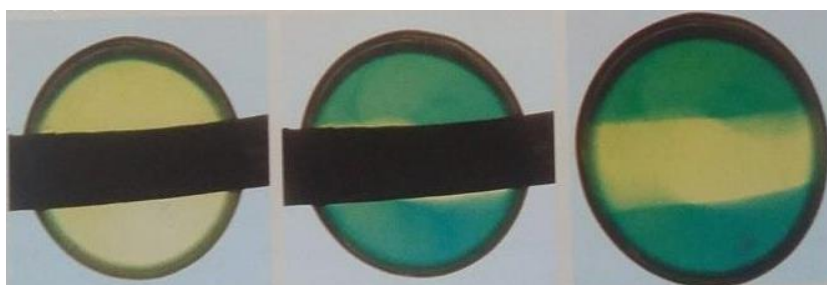
se nakon nekog vremena plavi talog. Potom se pažljivo izvuče vrpca ispod Petrijeve zdjelice. Dio koji je bio osvijetljen je tamnoplave boje dok je dio koji je bio neosvijetljen svijetlozelene boje kako je prikazano na slici M6.

#### Objašnjenje

Pod utjecajem svjetlosti oksalna kiselina reducira  $\text{Fe}^{3+}$  ione u  $\text{Fe}^{2+}$  ione koji pak reagiraju s heksacijanoferatnim(III) ionima pri čemu nastaje netopljivi talog berlinskog modrila. Jednadžbe kemijskih reakcija koje opisuju uočene promjene su:



*Blueprinting* je prvi način kopiranja nacрта koji se temelji na kemijskim reakcijama iz opisanog pokusa. Postupak je ime dobio prema plavoj boji kopiranih nacрта (*blueprint*).<sup>19</sup>



Slika M6. Prikaz dobivanja berlinskog modrila u osvijetljenom dijelu reakcijske smjese<sup>19</sup>

Predloženi pokusi mogu se izvoditi u 3. razredu gimnazije. Iako gradivo o kompleksnim spojevima nije predviđeno u obveznim sadržajima, savjestan nastavnik svojim će učenicima pružiti najosnovnija znanja. Učenicima će takvo gradivo biti zanimljivije i lakše savladivo ako im se pokažu primjeri iz svakodnevnog života kao što je to u slučaju berlinskog modrila. Ako nastavnik ovakve pokuse ne uspije izvesti na redovnoj nastavi, bilo bi dobro izvesti ih na dodatnoj nastavi.<sup>1,3,4,19</sup>

## **9.2. Učenički mini-projekt: dokazivanje prisutnosti cijanida u gorkim bademima**

### *9.2.1. Cilj nastavnih aktivnosti*

Cilj učeničkog mini-projekta u kojem se dokazuje prisutnost cijanida u gorkim bademima je da učenici 3. razreda gimnazije dobiju dodana znanja o kompleksnim spojevima na temelju eksperimenta. Kompleksni spojevi nisu predviđeni kao nastavna tema/jedinica već se spominju tijekom obrade pojedinih nastavnih jedinica trećeg razreda, a ti sadržaji su dostupni

u udžbeničkoj literaturi. Na primjer, u okviru nastavne jedinice *Bakar*, učenici će čuti za kompleksni spoj trivijalnog naziva modra galica,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Neki kompleksni spojevi su opisani i u dodatku za učenike koji žele znati više. Pokus dokazivanja prisutnosti cijanida u gorkima bademima može se izvesti i u 4. razredu gimnazija kada učenici u okviru organske kemije uče o glikozidima. Poželjno je da mini-projekt rade učenici koji žele znati više jer će steći ili unaprijediti neke važne kemijske vještine i znanja, poput pripremanja otopina zadanog sastava. Također, usvojiti će dodatna znanja o kompleksnim spojevima te o cijanidima općenito. Učenici će puno toga naučiti o gorkom bademu (opisano u poglavlju 9.1.4.), a taj dio znanja mogu usporediti i nadopuniti s gradivom biologije u 3. razredu gimnazija o biljkama i njihovim životnim procesima. Odgojni cilj predložene nastavne aktivnosti je i da učenici rade zajedno u skupini te da pritom što bolje surađuju.<sup>3,9,20–22</sup>

#### 9.2.2. Uputa za nastavnike

Odabir pokusa te predložene nastavne aktivnosti u uputi za nastavnike i radnom listiću temelje se na literaturnom izvoru pod rednim brojem 9. ovog dijela diplomskog rada. Motivacijska priča u radnom listiću načinjena je na temelju sadržaja u poglavlju 9.1.4.

**Razred:** 3. (dodatna nastava)

**Nastavna cjelina/tema:** Kompleksni spojevi

**Nastavna jedinica:** Dokazivanje prisutnosti cijanida u gorkim sjemenkama

**Cilj:** dokazati prisutnost cijanida u gorkim bademima, pripremiti otopine željenog sastava, definirati i imenovati kompleksne spojeve, obrazložiti spektrokemijski niz, povezati nove sadržaje s gradivom srodnih nastavnih predmeta, motivirati učenike za obradu sadržaja organske kemije u četvrtom razredu, potaknuti rad u skupini

**Potrebna predznanja i vještine:** poznavati i koristiti kemijski račun, prirediti otopinu zadanog sastava, poznavati kemijsku ravnotežu, definirati Brønsted-Lowryjeve kiseline i baze, koristiti prikaz Lewisovim simbolima, obrazložiti boju kemijskih spojeva, definirati standardni redukcijski potencijal, koristiti redoks-reakcije u opisu kemijskih promjena

**Vrsta sata:** učenički mini-projekta (moguća prilagodba za dvosat)

**Potrebni materijali:** pribor i kemikalije za pokus, radni listići, školska ploča i kreda (flomasteri)

Pojedine aktivnosti nastavnika i učenika u mini-projektu te u dvosatu navedene su u tablici M4.

Tablica M4. Pojedine aktivnosti nastavnika i učenika u mini-projektu te u dvosat

|                       | Učenički mini-projekt                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Dvosat                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Aktivnosti učenika    | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Proučavaju literaturni izvor pod rednim brojem 9. metodičkog dijela ovog diplomskog rada i drugu literaturu.</li> <li>• Računaju potrebne količine kemikalija za pripremu otopina željenog sastava prema uputama iz literature (zadaci Z1-Z3).</li> <li>• Pripremaju otopine željenog sastava te sva opažanja bilježe u laboratorijski dnevnik (postupak P1 i P2).</li> <li>• Pripremaju potrebno kemijsko posuđe te slažu aparaturu.</li> <li>• Čiste i usitnjavaju gorke bademe, pripremaju reakcijsku smjesu (postupak P3).</li> <li>• Prateći upute u radnom listiću, izvode pokus te odgovaraju na pitanja iz radnog listića.</li> <li>• Provode korak koji nije predviđen Radnim listićem za dvosat. Nastavljaju upuhivanje zraka kroz ispiralicu s reakcijskom smjesom u epruvetu s otopinom bakrovih kompleksa do nastanka taloga.</li> <li>• Sudjeluju u završnoj raspravi i evaluaciji rezultata.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Prateći upute u radnom listiću, izvode pokus te odgovaraju na pitanja iz radnog listića.</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                          |
| Aktivnosti nastavnika | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Načine materijalnu pripremu, postave jasan cilj i zadatke nastavne aktivnosti.</li> <li>• Prate rad učenika.</li> <li>• Provjeravaju pojedine korake u provedbi nastave (npr. stehiometrijski račun kod pripreme otopina).</li> <li>• Pomažu učenicima savjetima i prijedlozima kako raditi lakše i brže.</li> <li>• Sudjeluju u završnoj raspravi i evaluaciji rezultata.</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Materijalna priprema za nastavu, pokus (slika M7), demonstracijski pokus za postupak P1 (bez dodatka sumporne kiseline) i radni listić.</li> <li>• Prate rad učenika te u ključnim trenucima postavljaju pitanja koja potiču učenje otkrivanjem.</li> <li>• Sudjeluju u završnoj raspravi i evaluaciji rezultata.</li> </ul> |

|                        |                                                                                             |                                                                                                                      |
|------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Sociološki oblici rada | <ul style="list-style-type: none"> <li>• rad u grupi</li> <li>• individualni rad</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• rad u grupi</li> <li>• individualni rad</li> <li>• frontalni rad</li> </ul> |
|------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

U okviru učeničkog mini-projekta učenici trebaju pripremiti otopine željenog sastava i predložiti postupak pripreme. Nakon što nastavnik posluša sve učeničke prijedloge, zadaje učenicima konkretne zadatke (**Z1**, **Z2** i **Z3**). Ostale potrebne otopine učenici priređuju prema danim uputama **P1** i **P2**. Učenici bilježe svoja opažanja za **P1** i **P2** te za postupak čišćenja badema i pripremanje kašaste smjese za pokus (**P3**). Kroz svaki korak aktivnosti nastavnik upozorava na provođenje potrebnih mjera opreza i zaštite.

#### Zadaci i upute za pripremu otopina željenog sastava te čišćenje badema

**Kemikalije:** koncentrirana sumporna kiselina,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konc.), natrijev karbonat,  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ , koncentrirana otopina amonijaka,  $\text{NH}_3$  (konc.), ninhidrin, otopina natrijeva karbonata ( $w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2\%$ ), bakrov(II) sulfat pentahidrat,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ , otopina amonijaka ( $w(\text{NH}_3) = 10\%$ ), natrijev hidroksid,  $\text{NaOH}$ , gorki bademi, destilirana voda.

**Z1** Priredite 250 mL vodene otopine sumporne kiseline koncentracije  $1,00 \text{ mol dm}^{-3}$ . Gustoća koncentrirane sumporne kiseline je  $1,84 \text{ g mL}^{-1}$ , a maseni udio sumporne kiseline iznosi 96 %.

**(Opaska!** U odmjernu tikvicu ulije se voda do polovine volumena, a potom se uz miješanje i hlađenje ulijeva potreban volumen koncentrirane sumporne kiseline. Sadržaj tikvice se nadopuni do oznake vodom.)

Račun:

$$n_1 = n_2$$

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$

$$c_1 \cdot M = w_1 \cdot \rho(\text{H}_2\text{SO}_4, \text{konc.})$$

$$c_1 = \frac{w_1 \cdot \rho}{M} = \frac{0,96 \cdot 1,84 \frac{\text{g}}{\text{mL}}}{98,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,0180 \frac{\text{mol}}{\text{mL}} = 0,0180 \frac{\text{mol}}{10^{-3} \text{ L}} = 18,0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$c_1 = 18,0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$V_1(\text{H}_2\text{SO}_4, \text{konc.}) = \frac{c_2 \cdot V_2}{c_1} = \frac{1,00 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 250 \text{ mL}}{18,0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 13,9 \text{ mL}$$

**Z2** Priredite 2 %-tnu vodenu otopinu natrijeva karbonata uzevši 3,0 g natrijeva karbonata. Gustoća vode u uvjetima eksperimenta je približno  $1,0 \text{ g mL}^{-1}$ .

Račun:

$$\begin{aligned} w(\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{otopina}) &= \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m(\text{Na}_2\text{CO}_3) + m(\text{H}_2\text{O})} \\ m(\text{H}_2\text{O}) &= \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{w(\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{otopina})} - m(\text{Na}_2\text{CO}_3) \\ m(\text{H}_2\text{O}) &= \frac{3,0 \text{ g}}{0,02} - 3,0 \text{ g} \\ m(\text{H}_2\text{O}) &= 147 \text{ g} \\ \rho(\text{H}_2\text{O}) &= \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{V(\text{H}_2\text{O})} \\ V(\text{H}_2\text{O}) &= \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O})} = \frac{147 \text{ g}}{1,0 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} = 147 \text{ mL} \\ V(\text{H}_2\text{O}) &= 147 \text{ mL} \end{aligned}$$

**Z3** Priredite 25,0 mL vodene otopine amonijaka u kojoj je maseni udio amonijaka 10 %, a relativna gustoća takve otopine amonijaka iznosi 0,958. Relativna gustoća koncentriranog amonijaka je 0,882, a maseni udio amonijaka u koncentriranoj otopini je 34,95 %.

$$\begin{aligned} m(\text{NH}_3) &= w(\text{NH}_3, \text{otopina}) \cdot m(\text{otopina}) \\ m(\text{NH}_3) &= w(\text{NH}_3, \text{otopina}) \cdot \rho(\text{otopina}) \cdot V(\text{otopina}) \end{aligned}$$

$$m_1(\text{NH}_3) = m_2(\text{NH}_3)$$

$$V_1(\text{NH}_3, \text{konc.}) = \frac{w_2(\text{NH}_3, 10 \% ; \text{otopina}) \cdot \rho_2(\text{NH}_3, 10 \% ) \cdot V_2(\text{otopina})}{w_1(\text{NH}_3, \text{konc.} ; \text{otopina}) \cdot \rho_1(\text{NH}_3, \text{konc.})}$$

$$V_1(\text{NH}_3, \text{konc.}) = \frac{0,10 \cdot 0,958 \cdot 25,0 \text{ mL}}{0,3495 \cdot 0,882} = 7,8 \text{ mL}$$

$$V_1(\text{NH}_3, \text{konc.}) = 7,8 \text{ mL}$$

Pripremite sljedeće otopine te zabilježite opažanja.

**P1** - priprema otopine ninhidrina

50 mg ninhidrina otopi se u 10 mL otopine natrijeva karbonata ( $w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2 \%$ ). Potrebno je raditi sa svježom otopinom ninhidrina kako bi se dobili što pouzdaniji rezultati.

Opazanja: Dobivena otopina ninhidrina je žuta obojena i bistra.

**P2 - priprema otopine bakrova kompleksa**

U 8 mL destilirane vode otopi se 0,2 g bakrova(II) sulfata pentahidrata,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Čaša s otopinom se stavi na magnetsku miješalicu (540 rpm) te se u otopinu kap po kap dodaje 8 mL otopine amonijaka ( $w(\text{NH}_3) = 10\%$ ). Bez magnetske miješalice, ali uz lagano miješanje, doda se još 16 mL otopine amonijaka ( $w(\text{NH}_3) = 10\%$ ). \*U tako pripremljenu otopinu doda se koncentrirana sumporna kiselina,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konc.), toliko da se postigne obezbojenje (oko 20 kapi), a potom se doda koncentrirana otopina amonijaka,  $\text{NH}_3$ , da otopina poprimi prijašnju boju (oko 2 kapi). Prilikom dokapavanja sadržaj čaše se lagano miješa.

Opažanja: otapanjem plavog  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  dobivena je svijetloplava otopina. Dokapavanjem 10 %-tne otopine  $\text{NH}_3$  sadržaj postaje mutan i nešto tamniji. Nakon što je sva otopina  $\text{NH}_3$  dodana, otopina u čaši je intenzivno plave boje te bistra. Dodatkom 20 kapi  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konc.) otopina u čaši se skoro obezbojila (bila je vrlo svijetloplava), a dodatkom 2 kapi  $\text{NH}_3$  (konc.) otopina je poprimila boju kao i prije dodavanja  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konc.).

\*Obrazloženje: Dodavanjem  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{konc.})$  postignuta je granična pH-vrijednost, a dodatkom  $\text{NH}_3(\text{konc.})$  postignut je vrlo mali suvišak molekula  $\text{NH}_3$  u otopini u koju se uvodi  $\text{HCN}(\text{g})$ . Time se olakšalo i ubrzalo dobivanje zelene otopine u kojoj prevladava  $\text{Cu}_3(\text{NH}_3)_4(\text{CN})_4(\text{aq})$ .

Opaska: vodena otopina bakrova(II) sulfata nije pogodan reagens na cijanide zbog promjena opisanih jednadžbama kemijskih reakcija koje slijede i otrovnog plinovitog produkta dicijana  $(\text{CN})_2$  koji može nastati.

- (1)  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{CN}^{-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}(\text{CN})_2(\text{s})$ ; žuti talog, nestabilan
- (2)  $2\text{Cu}(\text{CN})_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{CuCN}(\text{s}) + (\text{CN})_2(\text{g})$ ; bijeli talog i vrlo otrovan plin
- (3)  $\text{CuCN}(\text{s}) + 3\text{CN}^{-}(\text{aq}) \rightarrow [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}(\text{aq})$ ; koncentracija cijanidnih iona u opisanom postupku dobivanja  $\text{HCN}$  nije dostatna za odvijanje treće reakcije, pa produkti reakcije (2) čine otopinu  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  lošim izborom reagensa u ovom pokusu

**P3 - postupak čišćenja badema i pripremanje kašaste smjese za pokus**

Očistite bademe od tvrde ljuske. Usitnite 20 g badema pomoću noža, a potom tarionika s tučkom i tako usitnjene stavite u ispiralicu. Potom se u ispiralicu doda 62,5 mL destilirane vode, 0,75 g natrijeva karbonata,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , i 0,125 g natrijeva hidroksida,  $\text{NaOH}$ . Na grlo ispiralice se umjesto njenog ubrušenog čepa s cjevčicama stavi gumeni ili pluteni čep te se smjesa u ispiralici snažno miješa 15 minuta (slika M6). Usitnjavanje badema te pripremu kaše prema uputama učinite neposredno prije izvođenja pokusa kojim želite dokazivati cijanide u gorkim bademima. Zabilježite svoja opažanja.

Opažanja: Plod iz ljuske ima oblik kapljice, a smeđa opna obavijena je oko samog glavnog dijela ploda koji je prljavo bijele boje. Plod je tvrd. Dodavanjem vode,  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$  i  $\text{NaOH}(\text{s})$

te snažnim miješanjem dobivena je smjesa koja se već nakon nekoliko trenutaka razdijeli na smeđi tekući sloj ispod kojeg je talog usitnjenih badema.

Nakon pripreve kašaste smjese usitnjenih gorkih badema s vodom,  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$  i  $\text{NaOH}(\text{s})$  na mjesto čepa kojim je začepljena ispiralica stavlja se ubrušeni čep ispiralice s cjevčicama. Na cjevčicu koja seže do dna ispiralice stavlja se pumpica za upuhivanje zraka. Na drugu cjevčicu ispiralice stavlja se gumena cijev. Na drugi kraj gumene cijevi stavlja se kapalica, a kapalica se uroni u epruvetu kako je prikazano na slici M7.

Nakon što učenici pripreme sve potrebno, može se započeti s izvođenjem pokusa prema priloženom Radnom listiću (9.2.3.). Po završetku te aktivnosti slijedi rasprava i zajednička evaluacija rezultata pokusa, odgovora na pitanja i zaključaka.

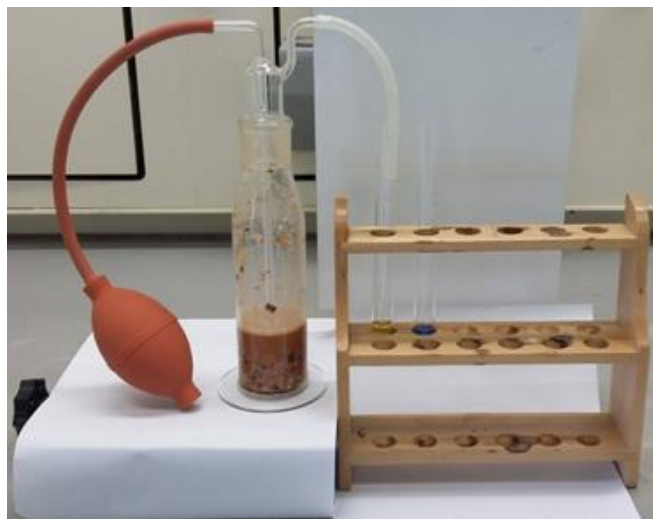
#### Tijek pokusa u slikama

Na slici M7 prikazana je pripremljena kaša usitnjenih badema s vodom,  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$  i  $\text{NaOH}(\text{s})$  nakon snažnog 15-minutnog miješanja.



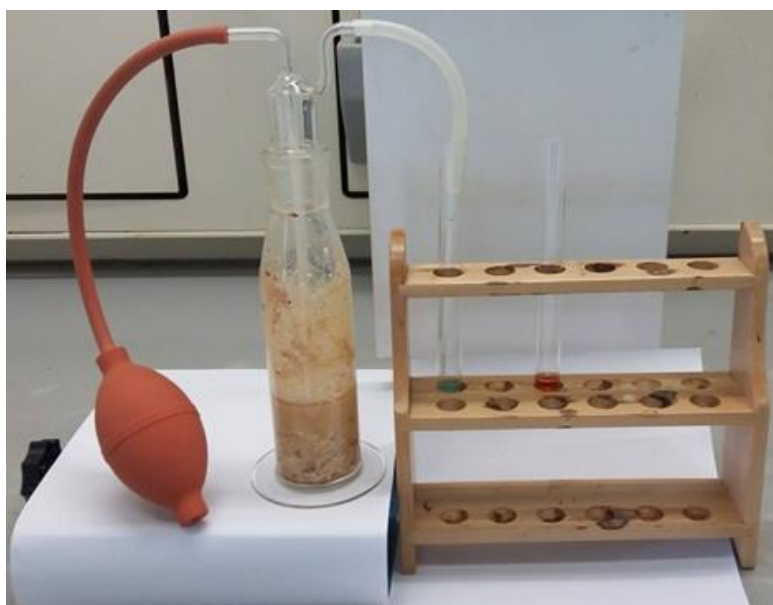
Slika M7. Pripremljena kaša usitnjenih badema s vodom,  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$  i  $\text{NaOH}(\text{s})$

Postavljena aparatura prije izvođenja pokusa prikazana je na slici M8 te se može uočiti žuta otopina ninhidrina u prvoj epruveti te plava otopina bakrovog kompleksa u drugoj.



Slika M8. Aparatura za dokazivanje cijanida u gorkim bademima. Prva epruveta sadrži otopinu ninhidrina, a druga otopinu bakrova kompleksa koja sadrži  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

Na slici M9 uočavaju se promjene boje reagensa u epruvetama, opažene dodatkom sumporne kiseline i upuhivanjem zraka u reakcijsku smjesu. Vodena otopina ninhidrina promijenila je obojenje iz žutog u crveno, a vodena otopina bakrova kompleksa iz plavog u zeleno.



Slika M9. Prikaz aparature nakon uočenih promjena boje reagensa

Dodatnim upuhivanjem zraka (oko 30 min) kroz ispiralicu s reakcijskom smjesom i uvođenjem dobivenih produkata u zelenu otopinu sa slike M9 (otopina bakrovih kompleksa) uočen je zeleni talog prikazan na slici M10 koji je po kemijskom sastavu najvjerojatnije bakrov hidroksid,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .



Slika M10. Uočeni zeleni talog nakon dugotrajnog uvođenja cijanovodika

*OPASKA: ukoliko se predloženi pokus izvodi u nastavi (dvosat) učenici na stol dobivaju aparaturu prikazanu na slici M7 koju ranije pripremi nastavnik, kao i sve potrebne kemikalije. Preporuka je da postupak P2 nastavnik demonstrira učenicima tako da mogu zabilježiti opažanja značajna za uvođenje sadržaja o kompleksnim spojevima. Predloženi radni listić napisan je za provedbu nastavne u razredu (dvosat), a može se prilagoditi (dopuniti) i za druge vrste provedbe nastave (npr. učenički mini-projekt). Preporuka je da se postupak P1 demonstrira učenicima uz zadatak 6 ali ne nužno kako je opisano (može se izbjeći dodavanje sumporne kiseline i obrazloženje tog koraka u postupku).*

### 9.2.3. Radni listić

#### Motivacijska priča

*Davor i Ana su srednjoškolci. Ana je stigla iz Zagreba na odmor u Dalmaciju gdje živi Davor. U jednoj popodnevnoj šetnji, naišli su na drvo badema oko kojeg je bilo i plodova po zemlji. Ana, sva sretna, odmah ih je počela brati, ali ju je Davor upozorio da su ti bademi divlji i da nisu jestivi. Čuo je da divlji bademi u svom sastavu sadrže cijanide, a neki njegovi sumještani tvrdili su da se takvi bademi jedu i da su zdravi. Davor je ipak zamolio Anu da radije ne jede takve bademe jer nije siguran smiju li se jesti. Ana je poslušala i nije ih jela, ali ih je ipak malo nabrala kako bi sa svojom nastavnicom kemije provjerila sadrže li zaista cijanide. Proučile su literaturu, načinile probe, a potom opisale svoj istraživački put.*

Prema danim uputama, izvedite pokus koji su izvele Ana i njena nastavnica. Prije početka provedbe pokusa provjerite potreban pribor i kemikalije i odgovorite na postavljena pitanja i zadatke.

**Pribor:** ispiralica, gumena cijev, kapalica, dvije epruvete, pumpica za upuhivanje zraka, lakmus papir, čaša za otpad, boca sa štrcaljkom

**Kemikalije:** gorki bademi, otopina ninhidrina, otopina tetraamminbakrova(II) sulfata,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , otopina sumporne kiseline ( $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), otopina natrijeva hidroksida ( $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ )

**MJERE OPREZA!**

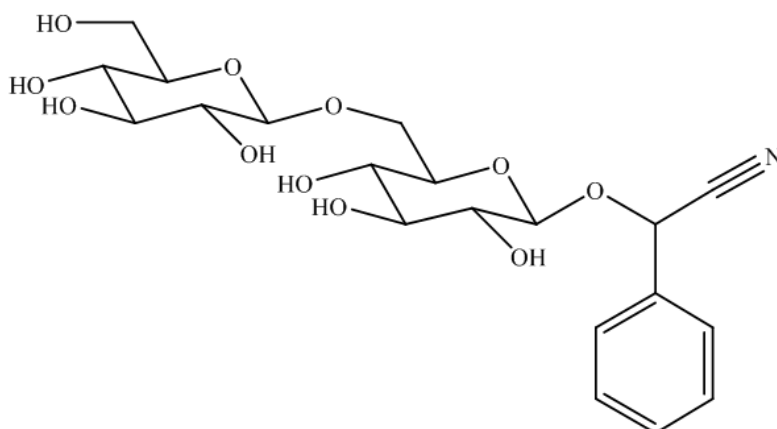
**Radite u digestoru! Koristite zaštitne naočale, kutu i rukavice!**

**ZADATAK 1** Opišite reakcijsku smjesu u ispiralici koja sadrži i usitnjene gorke bademe. Provjerite pH-vrijednost sadržaja i zabilježite opažanja.

---

Reakcijska smjesa je mutna, usitnjeni gorki bademi su na dnu ispiralice, a lakmus papirom je utvrđeno da je otopina lužnata.

**ZADATAK 2A** Gorki bademi sadrže glikozid amigdalina. Proučite strukturnu formulu molekule amigdalina i pretpostavite mogući produkt razgradnje ove molekule, ako je on jednovalentni anion iznimno otrovne slabe kiseline.



Slika M11. Strukturna formula molekule amigdalina

---

$\text{CN}^-$ , cijanidi ion

**ZADATAK 2B** U vodenu otopinu usitnjenih badema prethodno je dodano 0,75 g natrijeva karbonata i 0,125 g natrijeva hidroksida. Napišite naziv i kemijsku formulu ostalih značajnih vrsta na atomsko/molekulskoj razini, koje se nalaze u reakcijskoj smjesi ispiralice.

---

Kemijska formula:  $\text{CN}^-(\text{aq})$ ,  $\text{Na}^+(\text{aq})$ ,  $\text{OH}^-(\text{aq})$ ,  $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Kemijsko ime: cijanidni ioni, natrijevi ioni, hidroksidni ioni, karbonatni ioni, molekule vode

**ZADATAK 3** Provedite pokus prema koracima postupka i uz dodatne upute nastavnika.

**Postupak**

- ✓ U prvu epruvetu uliveno je 1,25 mL reagensa ninhidrina, a u drugu 0,75 mL otopine bakrova kompleksa  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (slika M8.). Provjerite i zabilježite pH-vrijednost otopina u epruvetama.
- ✓ Uronite kapalicu u epruvetu s otopinom ninhidrina. Potom polagano u malim obrocima u ispiralicu dodaje 17,5 mL sumporne kiseline ( $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), a nakon svakog dodanog obroka promiješajte smjesu. Pumpicom upuhajte zrak do vidljive promjene u epruveti s ninhidrinom. Nakon uočene promjene dodajte u tu epruvetu nekoliko kapi otopine natrijeva hidroksida ( $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ).
- ✓ Isperite kapalicu destiliranom vodom tako da je uronite u čašu s vodom (koristite jednu čašu za otpad) i uronite je u drugu epruvetu s otopinom bakrova kompleksa  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  kako bi proveli još jednu kvalitativnu analizu. Pumpicom upuhajte zrak do vidljive promjene boje otopine reagensa.

**ZADATAK 4** Zabilježite svoja opažanja u obje epruvete tijekom izvedenog pokusa.

---

Otopina ninhidrina te otopina  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  bile su lužnate.

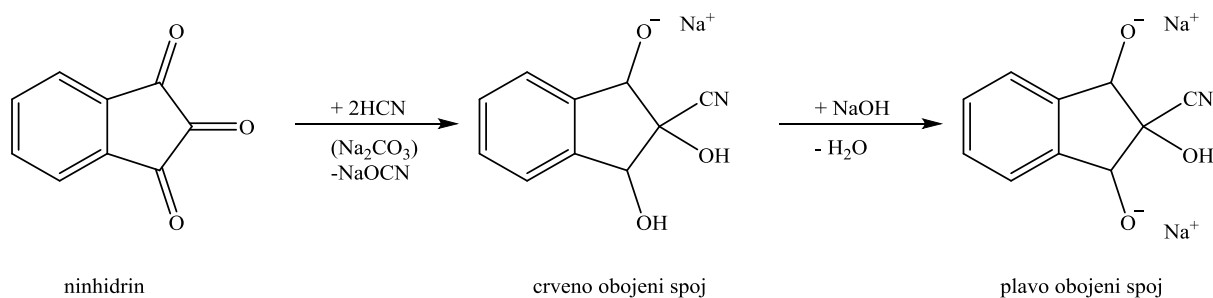
U prvoj je epruveti žuta otopina ninhidrina vrlo brzo poprimila crvenu boju. Dodavanjem  $\text{NaOH}(\text{aq})$  u crvenu otopinu boja otopine se promijenila u plavu.

Potom je u drugoj epruveti plava otopina  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  postala zelena, no vrijeme potrebno za promjenu boje bilo je dulje nego u prethodnom slučaju s otopinom ninhidrina. Obje otopine su ostale prozirne.

**PITANJE 1** Pretpostavite koja se dva plinovita produkta oslobađaju iz reakcijske smjese u ispiralici i objasnite kako je potaknuto njihovo oslobađanje.

Sukladno kemijskim vrstama navedenim u odgovoru 2A (cijanidni ioni  $\text{CN}^-$ ) i 2B (karbonatni ioni  $\text{CO}_3^{2-}$ ) oslobađaju se cijanovodik ( $\text{HCN}$ ) i ugljikov dioksid ( $\text{CO}_2$ ). Njihovo je oslobađanje potaknuto dodavanjem  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$  koja je jaka kiselina i istiskuje slabije kiseline iz otopine. Vodene otopine oba navedena plina se ponašaju kao slabe kiseline.

**ZADATAK 5** Otopina ninhidrina korištena u pokusu pripremljena je otapanjem 50 mg ninhidrina u 10 mL otopine natrijeva karbonata ( $w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2\%$ ). Proučite reakciju ninhidrina s cijanovodikom koja je prikazana reakcijskom shemom na slici M12. Zaključite na temelju pokusa i opažanja u prvoj epruveti kako povećanje pH-vrijednosti utječe na boju nastalog kemijskog spoja.



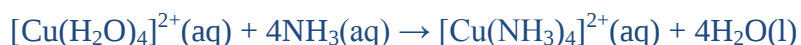
Slika M12. Reakcija ninhidrina s cijanovodikom<sup>9</sup> (ilustracija je prilagođena hrvatskom jeziku)

Reakcijom cijanovodika i ninhidrina nastaje monovalentni anion pri čemu je otopina obojena crveno u lužnatom mediju (2 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ ). Dodavanjem  $\text{NaOH}(\text{aq})$  dodatno se povećava pH-vrijednost otopine, kemijska ravnoteža 'se pomiče u desno'. Anion postaje dvovalentni, a otopina mijenja boju u plavo.

(Opaska: nastavnik će izvesti demonstracijski pokus opisan ranije kao postupak P1, a učenici zapisati opažanja.)

**ZADATAK 6** Otapanjem plavog  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  u vodi dobivena je svijetloplava otopina u kojoj prevladava vrsta  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}(\text{aq})$ . Napišite kemijsku formulu i naziv vrste koja prevladava u otopini nakon dodavanja otopine amonijaka te jednadžbu kemijske reakcije koja opisuje njeno nastajanje.

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , tetraamminbakrov(II) ion;



**PITANJE 2.** Na temelju odgovora u zadatku 6 odredite koji se ligand jače veže na  $\text{Cu}^{2+}$  ion, molekule vode ili amonijaka?

---

$\text{NH}_3$  je jači ligand od  $\text{H}_2\text{O}$ .

**PITANJE 3** Što zaključujete o prisutnosti cijanida u reakcijskoj smjesi na temelju opažanja ?

---

Promjena boje otopine ninhidrina u crveno te vjerojatno promjena boje otopine  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  upućuju na prisutnost cijanida u reakcijskoj smjesi.

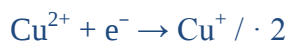
**ZADATAK 7** Na temelju opažanja tijekom pokusa (druga epruveta) i danih standardnih redukcijskih potencijala obrazložite moguću kemijsku reakciju u drugoj epruveti. Svoj odgovor potkrijepite jednadžbom kemijske reakcije.

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^+) = 0,153 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{CN}^-|\text{OCN}^-) = -0,970 \text{ V}$$

---

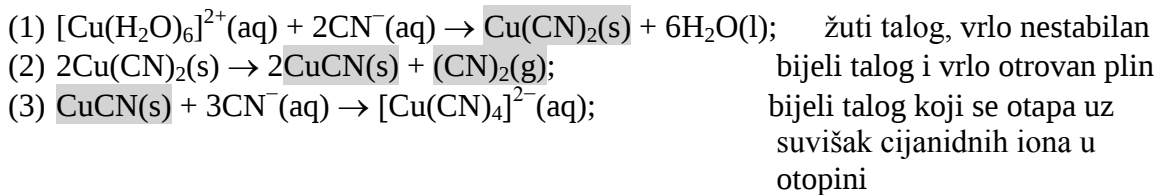
Na temelju danih standardnih redukcijskih potencijala može se zaključiti da se  $\text{Cu}^{2+}$  reducira do  $\text{Cu}^+$ , a  $\text{CN}^-$  oksidira do  $\text{OCN}^-$ .



**ZADATAK 8** Zeleno obojenje otopine u drugoj epruveti potječe od novonastale vrste  $\text{Cu}_3(\text{NH}_3)_4(\text{CN})_4(\text{aq})$ . Uzimajući u obzir da se u epruveti nalazi u suvišku kation  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  i odgovor iz zadatka 7, napišite jednadžbu kemijske reakcije kojom se može opisati nastajanje novonastale kemijske vrste.



**ZADATAK 9** Na temelju navedenih jednadžbi kemijskih reakcija (1) do (3) i dodatnih opisa, obrazložite je li vodena otopina bakrova sulfata koja sadrži ione  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  također dobar reagens za cijanidne ione? Uzmite u obzir da se u provedenom pokusu razvija vrlo malo cijanovodika.



---

Koncentracija cijanidnih iona u opisanom pokusu dobivanja HCN nije dostatna za odvijanje treće reakcije, pa produkti reakcije (2) čine otopinu  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  lošim izborom reagensa u ovom pokusu.

**ZADATAK 10** Na temelju odgovora na pitanje 2, zadatak 8 i 9 usporedite jakost vezanja molekula vode, cijanidnih iona i molekula amonijaka na ione  $\text{Cu}^{2+}$ .



### 9.3. Zaključak

U metodičkom dijelu ovog diplomskog rada naslova *Dokazivanje prisutnosti cijanida u gorkim sjemenkama* dan je prijedlog učeničkog mini-projekta s prilagodbom za provedbu u redovitoj ili dodatnoj nastavi za uzrast učenika 3. razreda gimnazije. Opisan je primjer s gorkim bademima, no učenici svoje istraživanje mogu proširiti i na druge gorke sjemenke poput onih iz koštica marelica, breskvi, trešanja, šljiva, jabuka, krušaka i sl. Iako takve sjemenke sadrže cijanogene komponente, njihova upotreba u nastavi kemije je moguća ako se provode sve mjere opreza. Takva kemija je učenicima zanimljiva jer istražuju namirnice iz svakodnevnog života, a učenjem otkrivanjem njihova su stečena znanja kvalitetnija. Učenici na dodatnoj nastavi kemije prije ovog pokusa sami pripremaju potrebne otopine čime stječu dodatne vještine, a radom u grupama potiče se njihova međusobna suradnja, komunikacija i povjerenje te se razvijaju pozitivni međuljudski odnosi. Navedeni nastavni sadržaj pogodan je za konstruktivističko oblikovanje i planiranje nastave uključujući stara znanja i vještine i proširujući ih novim sadržajima na poznatim temeljnim konceptima.

## § 10. LITERATURNI IZVORI

1. M. Sikirica, *Metodika nastave kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 2003, str. 3–51.
2. [http://www.azoo.hr/images/AZOO/Ravnatelj/RM/Nastavni\\_plan\\_i\\_program\\_za\\_osno\\_vnu\\_skolu\\_-\\_MZOS\\_2006\\_.pdf](http://www.azoo.hr/images/AZOO/Ravnatelj/RM/Nastavni_plan_i_program_za_osno_vnu_skolu_-_MZOS_2006_.pdf) (datum pristupa 25. srpnja 2017.)
3. [http://dokumenti.ncvvo.hr/Nastavni\\_plan/gimnazije/obvezni/kemija.pdf](http://dokumenti.ncvvo.hr/Nastavni_plan/gimnazije/obvezni/kemija.pdf) (datum pristupa 31. srpnja 2017.)
4. [http://dokumenti.ncvvo.hr/Nastavni\\_plan/pmg/kemija.pdf](http://dokumenti.ncvvo.hr/Nastavni_plan/pmg/kemija.pdf) (datum pristupa 31. srpnja 2017.)
5. [http://dokumenti.ncvvo.hr/Nastavni\\_plan/strukovne/kemija-1.pdf](http://dokumenti.ncvvo.hr/Nastavni_plan/strukovne/kemija-1.pdf) (datum pristupa 31. srpnja 2017.)
6. [http://dokumenti.ncvvo.hr/Nastavni\\_plan/strukovne/kemija-2.pdf](http://dokumenti.ncvvo.hr/Nastavni_plan/strukovne/kemija-2.pdf) (datum pristupa 31. srpnja 2017.)
7. P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, M. Hagerman, *Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, 2010, str. 353, 365–366.
8. J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biokemija*, Školska knjiga, Zagreb, 2013, str. 533.
9. G. Volpi, *J. Chem. Educ.* **93** (2016) 891–897.
10. Z. Potočić (ur.) i suradnici, *Šumarska enciklopedija*, Vol. 3, Jugoslavenski leksikografski zavod “Miroslav Krleža”, Zagreb, 1987, str. 98–99.
11. Z. Potočić (ur.) i suradnici, *Šumarska enciklopedija*, Vol. 2, Jugoslavenski leksikografski zavod “Miroslav Krleža”, Zagreb, 1983, str. 376.
12. <https://nutricionizam.com/da-li-su-gorki-bademi-jestivi/> (datum pristupa 2. kolovoza 2017.)
13. <http://alternativa-za-vas.com/index.php/clanak/article/vitamin-b17> (datum pristupa 2. kolovoza 2017.)
14. <http://dokaziumedicini.hr/vitamin-b17-nije-vitamin-i-moze-uzrokovati-trovanje/> (datum pristupa 2. kolovoza 2017.)

15. <https://www.canceractive.com/cancer-active-page-link.aspx?n=512> (datum pristupa 2. kolovoza 2017.)
16. [http://otrovno.com/otrovi\\_biljaka.html](http://otrovno.com/otrovi_biljaka.html) (datum pristupa 2. kolovoza 2017.)
17. P. Kalinovčić, M. Raos Melis, *Kem. Ind.* **64** (2015) 645–648.
18. M. Ware, *J. Chem. Educ.* **85** (2008) 612–621.
19. M. Sikirica, *Zbirka kemijskih pokusa za osnovnu i srednju školu*, Školska knjiga, Zagreb, 2011, str. 283–286.
20. S. Habuš, D. Stričević, V. Tomašić, *Anorganska kemija - udžbenik iz kemije za treći razred gimnazije*, Profil, Zagreb, 2008.
21. V. Petrović Peroković, D. Turčinović, I. Halasz, *Kemija ugljikovih spojeva - udžbenik kemije za četvrti razred gimnazije*, Školska knjiga, Zagreb, 2009, str. 139.
22. [http://dokumenti.ncvvo.hr/Nastavni\\_plan/gimnazije/obvezni/biologija.pdf](http://dokumenti.ncvvo.hr/Nastavni_plan/gimnazije/obvezni/biologija.pdf) (datum pristupa 6. kolovoza 2017.)

## § 11. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Inka Kirasić

Datum rođenja: 27. veljače 1992.

Mjesto rođenja: Zagreb

### Obrazovanje

1998.–2007. Prva osnovna škola, Ogulin

2001. –2007. Osnovna glazbena škola, Ogulin

2007.–2010. Gimnazija Bernardina Frankopana (smjer: opća gimnazija), Ogulin

2010.–2015. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

2015. – Diplomski studij kemije; smjer: nastavnički, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2015-2017. sudjelovanje u projektima Znanstvenih čarolija

2015. Otvoreni dan Kemije

2016. Otvoreni dan Kemije

2016. Festival znanosti, Zagreb

2016. Znanstveni piknik

2017. Otvoreni dan Kemije

### Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. D. Vušak, I. Kirasić, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, *Synthesis and crystal structures of the essential metal complexes with 2,2'-iminodacetamide*, Twenty-fifth Slovenian-Croatian Crystallographic Meeting, Ljubljana, 2017, Zbornik radova str. 32.