

Heksafluoroacetalonadni kompleksi kadmija(II) s amidnim derivatima piridina. Keto-enolna tautomerija i nastava kemije

Bukvić, Kristina

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:832857>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-20**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Kristina Bukvić

Heksafluoroacetalacetatni kompleksi kadmija(II) s amidnim derivatima piridina

Keto-enolna tautomerija i nastava kemije

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistra edukacije kemije i biologije

Zagreb, 2017.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom doc. dr. sc. Marijane Đaković. Metodički dio rada izrađen je pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Nenada Judaša.

Diplomski rad izrađen je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost pod nazivom Engineering crystalline materials using metal complexes and non-covalent interaction (UIP-11-2013-1809).

Zahvale

Veliku zahvalnost, u prvom redu, dugujem svojim mentorima, doc. dr. sc. Marijani Đaković i izv. prof. dr. sc. Nenadu Judašu koji su mi pomogli svojim savjetima pri izradi ovog diplomskog rada. Hvala im na razumijevanju, podršci i svim riječima ohrabrenja.

Također, zahvaljujem se svim svojim prijateljicama i prijateljima, koji su uvijek bili uz mene i bez kojih cijeli ovaj tijek mog studiranja ne bi prošao tako lijepo. Posebno hvala Marini, Katarini, Dariji, Ines i Dunji.

Posebnu zahvalnost iskazujem cijeloj svojoj obitelji koja me uvijek podržavala i upućivala na pravi put.

I na kraju, najveću zaslugu za ono što sam postigla pripisujem svojim roditeljima, Štefici i Zvonku, sestrama Katarini i Luciji i dečku Nikoli, koji su uvijek bili TU, uz mene, bez obzira da li se radilo o teškim ili sretnim trenucima i bez kojih sve ovo što sam dosad postigla ne bi bilo moguće.

Veliko HVALA svima!

SAŽETAK	VI
ABSTRACT.....	VII
1. UVOD.....	1
2. LITERATURNI PREGLED.....	3
2.1. VODIKOVA VEZA	3
2.1.1. Motivi vodikovih veza i „graf-set” oznake.....	4
2.2. KOORDINACIJSKA KEMIJA KADMIJA.....	5
2.2.1. Halogenidi i pseudohalogenidi kao ligandi	6
2.2.2. Biološka strana kadmija.....	7
2.3. PENTAN-2,4-DION.....	8
2.4. 1,1,1,5,5,5-HEKSAFLUORO-2,4-PENTADION	9
2.5. SUPRAMOLEKULSKA KEMIJA	13
2.5.1. Supramolekulski sinton	14
2.5.2. Supramolekulska kemija amida.....	16
2.6. MEHANOKEMIJSKA SINTEZA	18
2.6.1. Metode mehanokemijske sinteze.....	20
2.6.2. Mehanosinteza u supramolekulskoj kemiji.....	21
2.6.3. Mehanokemija u sintezi metalnih kompleksa	22
2.6.3.1. Mehanokemijska sinteza metalnih kompleksa bez otapala	22
2.6.3.2. Mehanokemijska sinteza metalnih kompleksa potpomognuta tekućinom	23
2.6.4. Prednosti i nedostaci mehanokemijske sinteze.....	23
3. EKSPERIMENTALNI DIO	24
3.1. MATERIJALI I METODE	24
3.2. SINTEZA LIGANADA	24
3.2.1. Sinteza N-(piridin-3-il)propanamida (L1)	25
3.2.1.1. Otopinska sinteza N-(piridin-3-il)propanamida	25
3.2.1.2. Mehanokemijska sinteza N-(piridin-3-il)propanamida u tarioniku	25
3.2.2. Sinteza N-(piridin-3-il)etanamida (L2)	25
3.2.2.1. Otopinska sinteza N-(piridin-3-il)etanamida.....	25
3.2.2.2. Mehanokemijska sinteza N-(piridin-3-il)etanamida u tarioniku.....	26
3.2.3. Sinteza N-(piridin-4-il)propanamida (L3)	26
3.2.3.1. Otopinska sinteza N-(piridin-4-il)propanamida	26
3.2.3.2. Mehanokemijska sinteza N-(piridin-4-il)propanamida u tarioniku.....	26
3.2.4. Sinteza N-(piridin-4-il)etanamida (L4)	26
3.2.4.1. Otopinska sinteza N-(piridin-4-il)etanamida.....	26
3.2.4.2. Mehanokemijska sinteza N-(piridin-4-il)etanamida u tarioniku.....	27
3.3. SINTEZA [Cd(HFAC) ₂ · 2 H ₂ O].....	27
3.4. SINTEZA KOMPLEKSA	27
3.4.1. Sinteza [Cd(hfac) ₂ (3-propy) ₂](1).....	27
3.4.1.1. Otopinska sinteza [Cd(hfac) ₂ (3-propy) ₂].....	27
3.4.1.2. Mehanokemijska sinteza [Cd(hfac) ₂ (3-propy) ₂] u mlinu	28
3.4.1.3. Mehanokemijska sinteza [Cd(hfac) ₂ (3-propy) ₂] u mlinu uz dodatak otapala.....	28
3.4.2. Sinteza [Cd(hfac) ₂ (3-acpy) ₂](2)	28
3.4.2.1. Otopinska sinteza [Cd(hfac) ₂ (3-acpy) ₂]	28
3.4.2.2. Mehanokemijska sinteza [Cd(hfac) ₂ (3-acpy) ₂] u mlinu.....	29
3.4.2.3. Mehanokemijska sinteza [Cd(hfac) ₂ (3-acpy) ₂] u mlinu uz dodatak otapala.....	29
3.4.3. Sinteza [Cd(hfac) ₂ (4-propy) ₂](3).....	29
3.4.3.1. Otopinska sinteza [Cd(hfac) ₂ (4-propy) ₂].....	29
3.4.3.2. Mehanokemijska sinteza [Cd(hfac) ₂ (4-propy) ₂] u mlinu	30
3.4.3.3. Mehanokemijska sinteza [Cd(hfac) ₂ (4-propy) ₂] u mlinu uz dodatak otapala.....	30
3.4.4. Sinteza [Cd(hfac) ₂ (4-acpy) ₂](4)	31

3.4.4.1.	Otopinska sinteza $[Cd(hfac)_2(4-acpy)_2]$	31
3.4.4.2.	Mehanokemijska $[Cd(hfac)_2(4-acpy)_2]$ u mlinu	31
3.4.4.3.	Mehanokemijska sinteza $[Cd(hfac)_2(4-acpy)_2]$ u mlinu uz dodatak otapala	31
3.5.	KRISTALIZACIJA KOORDINACIJSKIH SPOJEVA KADMIJA(II) S AMIDINIM LIGANDIMA	32
3.5.1.	Kristalizacija $[Cd(hfac)_2(3-propy)_2]$ (1)	32
3.5.2.	Kristalizacija $[Cd(hfac)_2(3-acpy)_2]$ (2)	32
3.5.3.	Kristalizacija $[Cd(hfac)_2(4-propy)_2]$ (3)	33
4.	REZULTATI I RASPRAVA	34
4.1.	PRIPRAVA SPOJEVA KADMIJEVIH(II) KOMPLEKSA S AMIDNIM DERIVATIMA PIRIDINA	34
4.2.	INFRACRVENA SPEKTROSKOPSKA ANALIZA LIGANADA I KADMIJEVIH(II) KOMPLEKSA	35
4.3.	ANALIZA DIFRAKTOGRAMA PRAHA LIGANADA I PRIPRAVLJENIH KADMIJEVIH(II) KOORDINACIJSKIH SPOJEVA 36	
4.4.	TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)	37
4.5.	ANALIZA KRISTALOGRAFSKIH PODATAKA	38
4.5.1.	Kristalna struktura spoja $[Cd(hfac)_2(3-propy)_2]$ (1)	39
5.	ZAKLJUČAK	43
6.	POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA	44
7.	METODIČKI DIO	45
	KETO-ENOLNA TAUTOMERIJA I NASTAVA KEMIJE	45
7.1.	TAUTOMERIJA	45
7.1.1.	Mehanizam prototropne tautomerizacije	49
7.1.2.	Keto-enolna tautomerija	50
7.1.3.	Važnost tautomerijske ravnoteže u prirodnoj znanosti i životu	52
7.1.4.	Jodoform reakcija	55
7.2.	KETO-ENOLNA TAUTOMERIJA I NASTAVA KEMIJE	59
7.3.	KETO-ENOLNA TAUTOMERIJA U UDŽBENICIMA	61
7.4.	OBJAŠNJENJE NASTAVNOG SATA	63
7.4.1.	Smjernice pri pučavanju keto-enolne tautomerije	63
7.4.2.	Objašnjenje nastavnog sata	64
7.5.	PRIJEDLOG RADNOG LISTIĆA ZA NASTAVNU JEDINICU KETO-ENOLNA TAUTOMERIJA	68
8.	LITERATURNI IZVORI	73
9.	DODATAK	VIII
9.1.	DIFRAKTOGRAMI PRAHA LIGANADA	VIII
9.2.	DIFRAKTOGRAMI PRAHA KOMPLEKSA	XII
9.2.1.	Analiza difraktograma praha spoja (1)	xii
9.2.2.	Analiza difraktograma praha spoja (2)	xv
9.2.3.	Analiza difraktograma praha spoja (3)	xviii
9.2.4.	Analiza difraktograma praha spoja (4)	xxi
9.3.	INFRACRVENA SPEKTROSKOPSKA ANALIZA LIGANADA	xxiv
9.4.	INFRACRVENA SPEKTROSKOPSKA ANALIZA KOMPLEKSA	xxvi
9.4.1.	Infracrvena spektroskopska analiza spoja (1)	xxvi
9.4.2.	Infracrvena spektroskopska analiza spoja (2)	xxvii
9.4.3.	Infracrvena spektroskopska analiza spoja (3)	xxix
9.4.4.	Infracrvena spektroskopska analiza spoja (4)	xxx
9.5.	TERMOGRAVIMETRIJSKE KRIVULJE KOMPLEKSNIH SPOJEVA KADMIJA(II)	xxxii
10.	ŽIVOTOPIS	76



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

Heksafluoroacetilacetonatni kompleksi kadmija(II) s amidnim derivatima piridina
Keto-enolna tautomerija i nastava kemije

Kristina Bukvić

Ovaj diplomski rad sastoji se od dvije cjeline: istraživačkog i metodičkog dijela. U istraživačkom dijelu sintetizirani su heksafluoroacetilacetonatni (hfac) kompleksi kadmija(II) s *N*-(piridin-3-il)propanamidom (3-propy), *N*-(piridin-3-il)etanamidom (3-acpy), *N*-(piridin-4-il)propanamidom (4-propy) i *N*-(piridin-4-il)etanamidom (4-acpy). Spojevi su priređeni klasičnim otopinskim i mehanokemijskim sintetskim postupcima. Kompleksi su okarakterizirani IR spektroskopijom, metodom rentgenske difrakcije u polikristalnom uzorku i termogravimetrijskom analizom. Difrakcijom rentgenskih zraka u jediničnom kristalu određena je molekulska i kristalna struktura spoja $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(3\text{-propy})_2]$. Ustanovljeno je da su mehanokemijski postupci pripreve ove klase liganada kao i koordinacijskih spojeva pogodniji u odnosu na klasičnu otopinsku sintezu.

U metodičkom dijelu rada osmišljen je prijedlog nastavnog sata na temu „Keto-enolna tautomerija”. Prijedlog nastavnog sata namijenjen je završnom razredu gimnazijskog smjera, a temelji se na strategiji učenja otkrivanjem. Učenici trebaju biti dobro pripremljeni za ovakav nastavni sat (navedeni su nužni ulazni obrazovni ishodi) i vještine u izvođenju pokusa.

(110 stranica, 72 slike, 19 tablica, 48 literaturna navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

Ključne riječi: amidni derivati piridina, keto-enolna tautomerija kompleksni spojevi kadmija(II), kristalna struktura, mehanokemijska sinteza, poučavanje kemije, učenje otkrivanjem

Mentori: doc. dr. sc. Marijana Đaković, izv. prof. dr. sc. Nenad Judaš, v. zn. sur.

Ocjenitelji:

1. doc. dr. sc. Marijana Đaković
2. izv. prof. dr. sc. Nenad Judaš, v. zn. sur.
3. izv. prof. dr. sc. Jasna Lajtner

Zamjena: doc. dr. sc. Mirela Sertić Perić

Datum diplomskog ispita: 14. prosinac 2017.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

Hexafluoroacetylacetonato complexes of cadmium(II) with amide derivatives of pyridine
Keto-enol tautomerism and teaching chemistry

Kristina Bukvić

This Diploma thesis consists of two parts: the research part and the methodical part. In the research part a series of hexafluoroacetylacetonato (hfac) cadmium(II) coordination compounds *N*-(pyridin-3-yl)propionamide (3-propy), *N*-(pyridin-3-yl)acetamide (3-acpy), *N*-(pyridin-4-yl)propionamide (4-propy) i *N*-(pyridin-4-yl)acetamide (4-acpy) were prepared. The compounds were synthesized by classical solution and mechanochemical synthetic procedures and characterized by infrared spectroscopy, PXRD methods and thermal analysis. Molecular and crystal structure of the compound $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(3\text{-propy})_2]$ was determined by single crystal X-ray structure analysis. It has been found that the mechanochemical synthetic procedures are more suitable for the preparation of this class of ligands as well as coordination compounds than the classical solution synthesis.

In the methodical part of the thesis, a teaching lesson is designed that deals with Keto-enol tautomerism. The proposed lesson may be applied at the end of high school course of organic chemistry and is based on the strategy of inquiry learning with special emphasis on the use of experiment. Students should be well prepared and skilled in experimental work.

(110 pages, 72 figures, 19 tables, 48 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: amide derivatives of pyridine, cadmium(II) complexes, crystal structure, keto-enol tautomerism, learning by discovery, mechanochemical synthesis, teaching chemistry

Mentors: Dr. sc. Marijana Đaković, Asst. Prof., Dr. sc. Nenad Judaš, Assoc. Prof.

Reviewers:

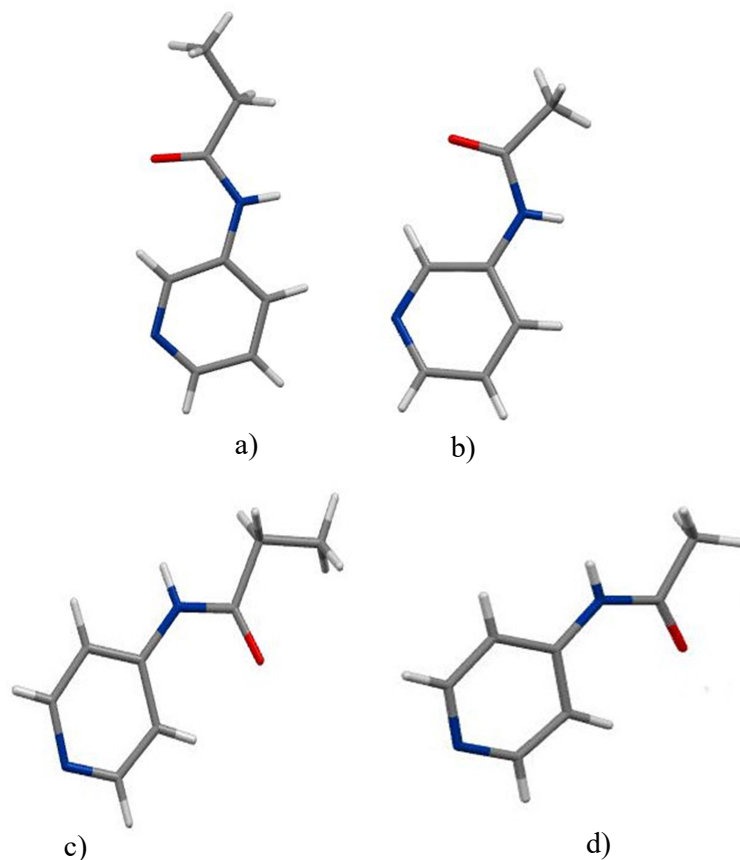
1. Dr. sc. Marijana Đaković, Assistant Professor
 2. Dr. sc. Nenad Judaš, Associate Professor
 3. Dr. sc. Jasna Lajtner, Associate Professor
- Substitute: Dr. sc. Mirela Sertić Perić, Assistant Professor

Date of exam: 14. December, 2017.

1. UVOD

Kristalno inženjerstvo novo je interdisciplinarno područje koje se bavi razumijevanjem međumolekulskih interakcija u kontekstu kristalnog pakiranja i upotrebe takvog razumijevanja u dizajnu novih kristalnih materijala sa željenim fizikalnim i kemijskim svojstvima. Područje kristalnog inženjerstva se tijekom proteklih 50 godina razvilo kao prirodni ishod interakcija između kristalografije i kemije. Da bi se priredio kristalan materijal specifičnog fizikalnog odziva, potrebno je iznaći pouzdane supramolekulske sintetske puteve koji će rezultirati ciljanim topologijama. Prvi korak u ostvarivanju tog cilja jest utvrditi učestalost pojavljivanja određenog supramolekulskog motiva te proučiti u kojim supramolekulskim uvjetima su ti motivi održivi. Činjenica da je kristalna struktura prvenstveno izgrađena na jakim i usmjerujućim specifičnim interakcijama prirodno vodi do strategije opisivanja kristalne strukture kao mreže bazirane na molekulama kao čvorovima i interakcijama kao poveznicama između tih čvorova. Supramolekulski retrosintetski pristup oponaša klasični retrosintetski pristup u kojem organski kemičar kida kovalentne veze u predloženoj sintezi složene ciljne molekule. Ovo metodično razbijanje ciljne molekule vodi do jednostavnijih struktura koje mogu biti sintetizirane poznatim i provedivim reakcijama. Rezultat rastavljanja određene kovalentne veze su *sintoni* – anionski, kationski ili radikalski fragmenti, a iza njih moraju stajati realne molekule.

Cilj ovog rada, sinteza je i karakterizacija heksafluoroacetilacetonatnih kompleksa kadmija(II) s odabranim amidnim derivatima piridina (slika 1. str. 2), kao ligandima u svrhu proučavanja međumolekulskih interakcija i dimenzionalnosti priređenih spojeva. Također će se ispitati je li moguće iste kadmijeve(II) komplekse i ligande pripremiti i mehanokemijskom sintezom te istražiti potencijalne prednosti mehanokemijske sinteze u odnosu na klasičnu otopinsku pripravu ove klase spojeva.



Slika 1. Sintetizirani ligandi koji su korišteni u sintezi heksafluoroacetalacetatnih kompleksnih spojeva kadmija(II): (a) *N*-(piridin-3-il)propanamid, b) *N*-(piridin-3-il)etanamid, c) *N*-(piridin-4-il)propanamid, d) *N*-(piridin-4-il)etanamid

Prirediti će se heksafluoroacetalacetatni kompleksi kadmija(II) iz sintetiziranih liganda te će im se odrediti kristalna struktura pomoću rentgenske difrakcije na jediničnom kristalu. Određivanjem kristalne strukture utvrditi će se dolazi li do pojave željenih amidnih sintona u pripremljenim spojevima. Kompleksi će se proučavati IR spektroskopijom i termogravimetrijskom analizom pomoću koje će se utvrditi čistoća uzorka.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Vodikova veza

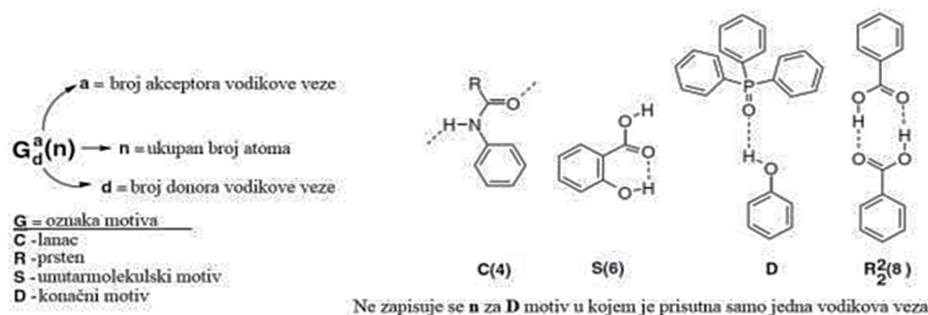
Vodikovu vezu nije jednostavno definirati, riječ je o složenoj pojavi čiji se svi aspekti ne daju sažeti u jednu kratku i jednostavnu definiciju. Stoga, postoji mnogo opisa vodikove veze, a prema jednoj od definicija, vodikova veza je elektrostatska privlačna interakcija između vodikovog atoma neke molekule ili molekulskog fragmenta X–H, u kojem je X elektronegativniji od H i elektronegativnog atoma ili grupa atoma u istoj ili drugoj molekuli. Tipična vodikova veza, prikazuje se X–H···Y–Z, pri čemu tri točke označavaju interakciju. X–H predstavlja donora vodikove veze, akceptor može biti atom ili anion Y ili čak molekulski fragment Y–Z, pri čemu je Y vezan za Z. Akceptor je područje bogato elektronima, a najčešće je akceptor vodikove veze elektronegativan atom s nesparenim jednim ili više elektronskih parova.⁵ Atom X i atom vodika povezani su kovalentnom vezom koja je polarizirana, što nam objašnjava jakost vodikove veze. Jakost vodikove veze povećava se s porastom elektronegativnosti atoma X. To opet objašnjava zašto je vodikova veza jača u fluorovodiku nego bromovodiku. Kut vodikove veze uobičajno je 180°, i što je kut bliži navedenoj vrijednosti, to je vodikova veza jača. Vodikove veze su zbog svoje jakosti i usmjerenosti temelj u predviđanju supramolekulske strukture kristalnog spoja.

S obzirom na jakost, vodikove veze mogu se podijeliti na vrlo jake, jake i slabe vodikove veze. Kod vrlo jakih vodikovih veza, izražen je kovalentan karakter interakcije kao što je slučaj kod fluorovodika, kod jakih vodikovih veza interakcija je većim dijelom elektrostatske prirode kao što je u slučaju karboksilnih kiselina, a kod slabih vodikovih veza elektrostatski karakter je najjače izražen. U vrlo jakim vodikovim vezama kao atome donora i akceptora uglavnom nalazimo atome fluora, kisika i dušika. Ova vrsta veze teži linearnosti i kut interakcija iznosi između 175–180°. Kod jakih vodikovih veza vodikovi atomi najčešće su vezani na atome kisika ili dušika kao što je to kod amida, aminokiselina, proteina i sličnih spojeva. U slabim vodikovim vezama, donor vodikove veze je najčešće atom ugljika, dok akceptor može biti π -elektronski oblak (dvostruka veza, trostruka veza i aromatski prsten) ili elektronegativni atom (Y = Cl, Br, S, O, itd). Što je vodikova veza slabija, podložnija je utjecaju ostalih interakcija u strukturi što utječe na njezinu duljinu i usmjerenost.

2.1.1. Motivi vodikovih veza i „graf-set” oznake

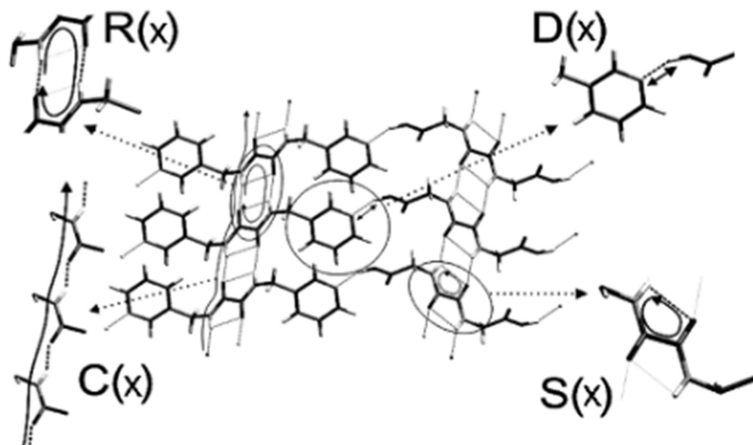
Prilikom povezivanja molekula spoja vodikovom vezom ostvaruju se različiti motivi, tj. načini povezivanja. Razumijevanje nastanka određenih motiva vodikovih veza od iznimne je važnosti u planiranju sinteze spojeva željene topologije. Margaret C. Etter predložila je nomenklaturu tih motiva, te je uvela tzv. „graf-set“ notaciju. Ona opisuje koliko donora i akceptora sudjeluje u ostvarivanju određenog motiva vodikove veze te kakav konačni oblik motiva nastaje. Na temelju „graf-set” analize načini povezivanja mogu se podijeliti u četiri osnovna motiva: S, C, R, i D. Margaret C. Etter definirala je motiv kao: „A motif is a hydrogen-bonded set in which only one type of hydrogen bond is present”.

S („self”) označava unutarmolekulsku vodikovu vezu (unutarmolekulski motiv), C se odnosi na lance vodikove veze (motiv lanca), R označava motiv prstena. Tipični primjer prstena je ciklički dimer karboksilne kiseline. D označava necikličke dimere i ostale konačne motive vodikove veze, kao npr. vodikova veza fenola s acetonom. Osnovnim motivima dodjeljuju se indeksi (d – donator) i eksponenti (a – akceptor) koji prikazuju broj donora i akceptora u motivu. U opisu osnovnog motiva također se navodi ukupan broj atoma (n) koji sudjeluju u stvaranju motiva. Ukupan „graf-set” deskriptor prema tome jest $G_d^a(n)$, (slika 2.).



Slika 2. Označavanje pojedinog motiva ukupnim „graf-set” deskriptorom²

U strukturama može biti prisutno više vrsta osnovnog motiva koji se pojedinačno opisuju odgovarajućim deskriptorom (slika 3.).



Slika 3. Osnovni motivi u „graf-set” opisu mreža vodikovih veza: R-motiv prstena, D-konačni motiv, C-motiv lanca, S-unutarmolekulski motiv. Primjer je struktura uzeta iz baze kristalografskih podataka *Cambridge Structural Database*, CSD³ (refcode: CAJQAG)⁴

2.2. Koordinacijska kemija kadmija

Koordinacijska kemija kadmija, govoreći o njoj u oba slučaja, biološkom i nebiološkom, bila je i jest predmet intenzivnog istraživanja. Jedna od važnih osobitosti kadmija je njegova spremnost podnijeti različite strukturne zahtjeve liganda.¹ Elektronska struktura kadmija u osnovnom stanju je $5d^{10}6s^2$. Upravo popunjena d ljuska razlog je različitih koordinacijskih mogućnosti kadmija.

Istraženo je da je koordinacijska kemija kadmija vrlo raznolika. Jake interakcije kadmija(II) s S^{2-} i HS^- anionima dovode do stvaranja vrlo stabilnih kompleksa. Također, dobro su istražene i interakcije kadmija s ligandima koji sadrže funkcijske skupine s kisikovim atomima. Istraživanja pokazuju da kadmij(II) posjeduje svestranu koordinacijsku sposobnost, dajući strukture u rasponu od jednostavnih monomernih (0D) do kompleksnijih jednodimenzijskih (1D), dvodimenzijskih (2D) i trodimenzijskih (3D) polimernih struktura. Ovi polimeri pokazuju zanimljiva fizikalna svojstva. Osim toga, gledano s biološkog stajališta, kadmij(II) u mogućnosti je zamijeniti cink(II) u aktivnom mjestu cink-enzima i ometati metabolizam kalcija(II). Upravo iz tih razloga, znatan broj istraživanja u proteklom stoljeću, posvećen je koordinacijskoj kemiji kadmija.⁶

Glavni koordinacijski brojevi na koje nailazimo kod kadmija su 4, 5 i 6. Koordinacijski broj 4 kod kadmija uočen je u spojevima CdX_4^{2-} . U otopinama, CdX_4^{2-} anioni, monomerni su te je kadmijev(II) ion tetrakoordiniran halogenidnim ionima. Većina kompleksa CdX_2L_2 pokazuje koordinacijski broj veći od 4 do kojeg dolazi zbog velike tendencije kadmijevog(II) kationa polimerizaciji. Nadalje, koordinacijski broj 5 nalazimo kod monomera $[\text{Cd}(\text{NCS})_2\text{L}]$ (L = bis(2-dimetilaminoetil)metilamin) te kod kadmijevog(II) kationa u kompleksu CdCl_5^{3-} .

Veliki broj kadmijevih(II) kompleksa ima koordinacijski broj 6, kao što su npr. $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{acac})_3]^-$ i $[\text{Cd}(\text{acac})_2]$. Kompleksne vrste kadmija(II) sa šest dušikovih atoma u koordinacijskoj sferi nastaju s mono- i bidentatnim ligandima kao što su imidazol, etilendiamin i tiokarbohidrazid. U čvrstom stanju, kadmijevi(II) kationi u halogenidnim spojevima CdX_2 (X = Cl^- , Br^- , I^-) također imaju koordinacijski broj šest. Isto tako i halogenidni kompleksi kadmija(II) s neutralnim ligandima, CdX_2L_2 , u čvrstom stanju najčešće imaju koordinacijski broj 6. Zahvaljujući svojoj veličini, kadmij(II) ostvaruje koordinacijski broj 6 lakše nego cink(II).

Koordinacijska kemija kadmija(II) bliža je koordinacijskoj kemiji žive(II), nego cinka(II).⁶

2.2.1. Halogenidi i pseudohalogenidi kao ligandi

Polarizabilnost halogenidnih iona, F^- , Cl^- , Br^- , I^- raste od fluoridnog iona do jodidnog iona te su halogenidni ioni dobri ligandi u koordinacijskoj kemiji kadmija(II). Upravo zbog toga što je jodidni ion najpolarizabilniji, on je ujedno i najjači nukleofil za metalne centre nižih oksidacijskih stanja. Suprotno tomu, fluoridni ion općenito nije dobar ligand osim za metalne centre viših oksidacijskih stanja. Razlog tome leži u velikoj elektronegativnosti fluorovog atoma, i posljedično tome nemogućnosti fluoridnog iona da donira dio svoje elektronske gustoće metalnom centru nižeg oksidacijskog stanja. Halogenidi su anionski donori koji općenito doniraju dva elektrona centralnom metalnom ionu. Kao što je već spomenuto, halogeni su jako elektronegativni te iz tog razloga halogenidni ligandi nisu dobri σ -donorni ligandi. Iako halogenidni ioni mogu biti π -donorni ligandi, njihova visoka elektronegativnost ih ograničava na jednostavne dvoelektronske donorne ligande.

Pseudohalogenidi su sve one tvari čije su kemijske naravi slične onima halogenida. U tu skupinu spojeva spadaju cijanidi, cijanati, izocijanati, tiocijanati, izotiocijanati, azidi i još

poneke tvari. Svoje ime zahvaljuju već spomenutoj kemijskoj sličnosti halogenidima, tj. sličnosti pseudohalogenih aniona halogenidnim anionima. U pitanju su redovito razmjerno stabilni jednostruko nabijeni anioni koji se u prikladnim uvjetima mogu reducirati u pseudohalogene spojeve, koji se ponašaju slično halogenim elementima. Prisutnost dvostruke ili trostruke veze u pseudohalogenidima ne utječe na njihovo kemijsko ponašanje.

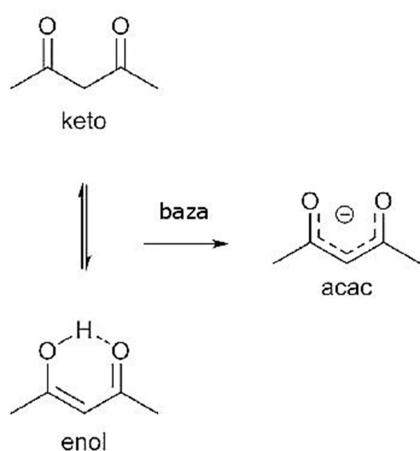
2.2.2. *Biološka strana kadmija*

Izloženost ljudskog organizma kadmiju posljedica je prisutnosti raznih industrija koje tijekom proizvodnje involviraju kadmij i njegove spojeve kao nusprodukte. Jedan od takvih primjera je i proizvodnja cinka, proizvodnja cementa te recikliranje različitih otpada. Nažalost, iz tog razloga, danas je kadmij sveprisutan u biosferi. Do danas istraženi su brojni kemijski, ekološki i biološki učinci kadmija te su još uvijek od izrazite važnosti istraživanja koja uključuju zbrinjavanje kadmija i njegovih spojeva i uklanjanje istih iz okoliša.

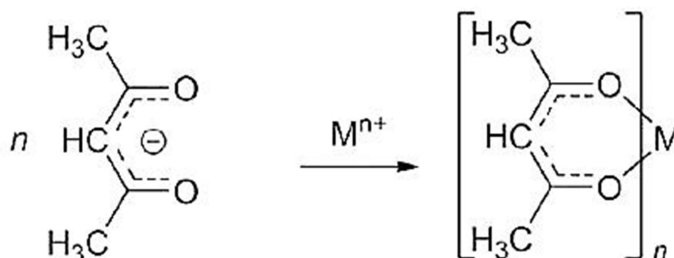
Unos kadmija u ljudski organizam odvija se uglavnom kroz hranu. Prehrambeni proizvodi koji sadrže kadmij mogu uvelike povećati koncentraciju kadmija u ljudskom tijelu. Izlaganje znatno višim razinama kadmija događa se prilikom pušenja cigareta. Duhanski dim transportira kadmij u pluća. Izloženost kadmiju, može se pojaviti i kod ljudi koji žive blizu mjesta zbrinjavanja opasnog otpada ili tvornica koje oslobađaju kadmij u atmosferu te kod ljudi koji rade u industriji rafiniranja metala. Udisanje kadmija znatno oštećuje pluća. Kadmij se prvo prenosi u jetru putem krvi. Tamo se veže na proteine te tako nastali kompleksi prenose kadmij do bubrega. U bubrezima se kadmij akumulira i oštećuje mehanizam filtriranja otpadnih tvari iz krvi. To uzrokuje izlučivanje esencijalnih proteina i šećera iz tijela i daljnje oštećenje bubrega.⁸

2.3. Pentan-2,4-dion

Pentan-2,4-dion (acetilaceton) je β -diketon. U bazičnoj se otopini ovaj spoj deprotonira, što rezultira acetilacetonatnim anionom, kao što je prikazano na slici 4. Acetilacetonatni anion veže se na ione metala preko dva atoma kisika i na taj način tvori šesteročlani kelatni prsten (slika 5). S većinom metalnih kationa daje neutralne koordinacijske spojeve koje uglavnom nalazimo kao kristalne krutine.



Slika 4. Keto-enolna ravnoteža acetilacetona i nastajanje acetilacetonatnog aniona⁹



Slika 5. Acetilacetonatni ioni s većinom metalnih kationa tvore neutralne koordinacijske spojeve⁹

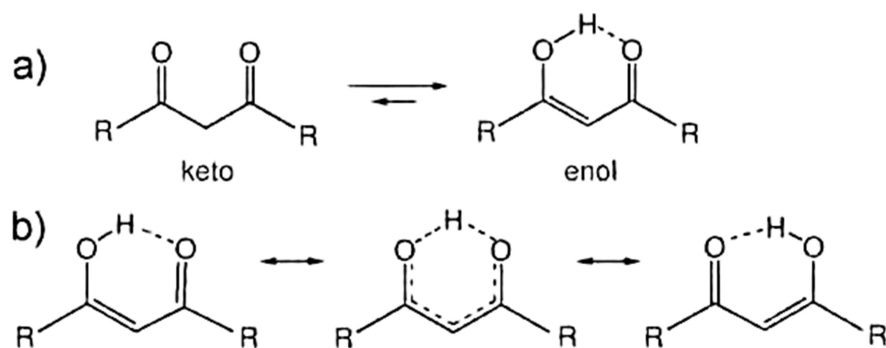
Bitno je spomenuti da je acetilacetonatni anion jedan od vrlo često korištenih liganada u koordinacijskoj kemiji. Molekulska formula ovog liganda je $C_5H_8O_2$ i u otopini postoji u

dva oblika, keto-obliku i enolnom obliku. Te dvije vrste nazivaju se tautomeri. Mehanizam vezanja acetilacetonatnog aniona na metalne centre može se opisati na slijedeći način: u prvom koraku dolazi do deprotoniranja acetilacetona uklanjanjem „kiselog” protona ($pK_a = 9$) s α -ugljkovog atoma nakon čega nastaje negativno nabijena vrsta s izraženom delokalizacijom negativnog naboja u području između dvaju kisikovih atoma. U prisutnosti metalni kationi dolazi do njihovog koordiniranja negativno nabijenim acetilacetonatnim ligandima.

U literaturi su opisani spojevi s različitim brojem acetilacetonatnih aniona u koordinacijskoj sferi metala. Broj acetilacetonatnih aniona uglavnom ovisi o naboju kationa te drugim potencijalnim ligandima prisutnim u reakcijskoj sredini. Tako na primjer kod metala u oksidacijskom stanju III često su pronađeni oktaedarski koordinacijski spojevi tipa $M(\text{acac})_3$ gdje je $M = \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}}$ i Mn^{III} . Kod metala u oksidacijskom stanju II, zanimljivo je istaknuti bakrov(II) kompleks, $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$, koji posjeduje kvadratnu strukturu, dok su $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ i $[\text{Zn}(\text{acac})_2\text{H}_2\text{O}]$ pentakoordinirani, dajući kvadratnu piramidalnu geometriju metalnog centra. Kod nikla(II) i kobalta(II) dolazi do polimerizacije te nastaju niklov acetilacetonatni kompleks $[\text{Ni}(\text{acac})_2]_3$ kao trimer i kobaltov $[\text{Co}(\text{acac})_2]_4$ kao tetramer.

2.4. 1,1,1,5,5,5-heksafluoro-2,4-pentadion

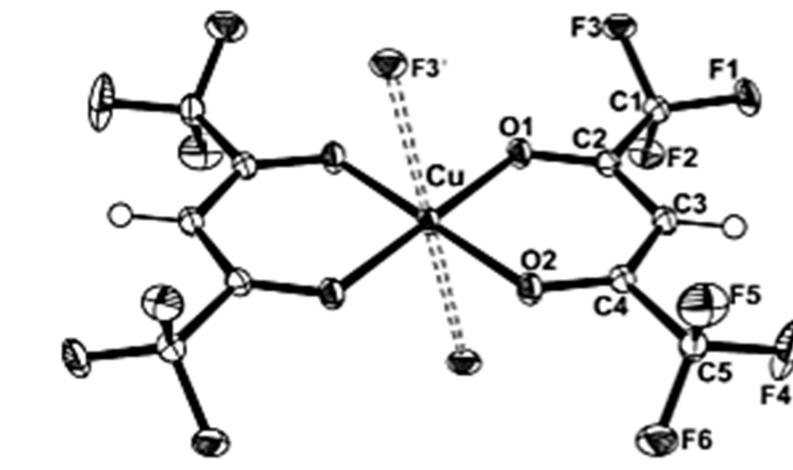
1,1,1,5,5,5-heksafluoro-2,4-pentadion (heksafluoroacetilaceton, hfac) također je β -diketon koji, kao i acetilaceton, postoji u dvije izomerne forme, keto- i enolnoj formi. Veći udio enolnog oblika može se pripisati rezonantnoj stabilizaciji konjugiranih dvostrukih veza i stabilizaciji koju daje intramolekularna $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ vodikova veza. Povećanje delokalizacije π -elektrona može prevesti vodikovu vezu iz asimetrične $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ u simetričnu $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ vodikovu vezu. Ako je delokalizacija π -elektrona potpuna nastaje simetrična C_{2v} struktura u kojoj je vodikov atom jednako podijeljen između dva kisikova atoma. Shema prijelaza je prikazana na slici 6.



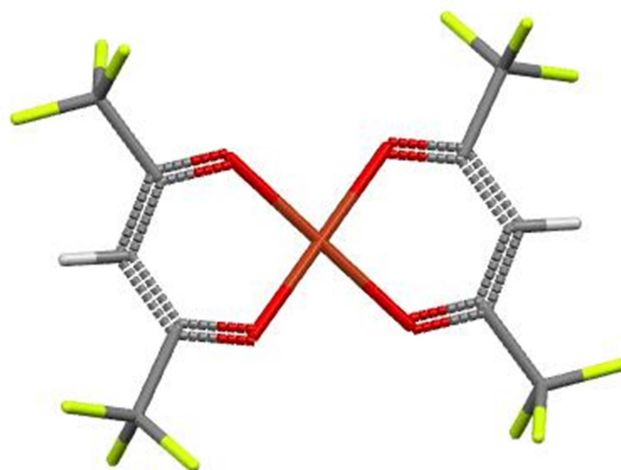
Slika 6. a) Keto-enolna tautomerija u β -dikarbonilnim spojevima, b) Prelazak enolnog oblika β -diketona, tj. prijelaz vodikove veze iz asimetrične O–H \cdots O u simetričnu O \cdots H \cdots O vodikovu vezu. Prijelazno stanje prikazano u sredini posjeduje C_{2v} simetriju.

U posljednjih nekoliko godina u kontekstu kristalnog inženjerstva intenzivno su proučavani β -diketonatni kompleksi metala. Koordiniranjem tih liganada na odabrane metalne centre rezultat će monomernim oktaedarskim gradivnim blokovima u kojima četiri koordinacijska mjesta zauzimaju β -diketonatni ligandi te ostaju još dva slobodna koordinacijska mjesta za vezanje dodatnih liganda koji će na sebi imati vezane funkcijske skupine za povezivanje takvih gradivnih blokova u željenu supramolekulsku strukturu. Acetilaceton, heksafluoroacetilaceton i drugi β -diketonatni ligandi često su korišteni u tu svrhu jer omogućuju jednostavno moduliranje steričkih i elektronskih svojstava uvođenjem prikladnih supstituenata u neposrednoj blizini kisikovih atoma, npr. $-\text{CF}_3$ i $-\text{Ph}$.

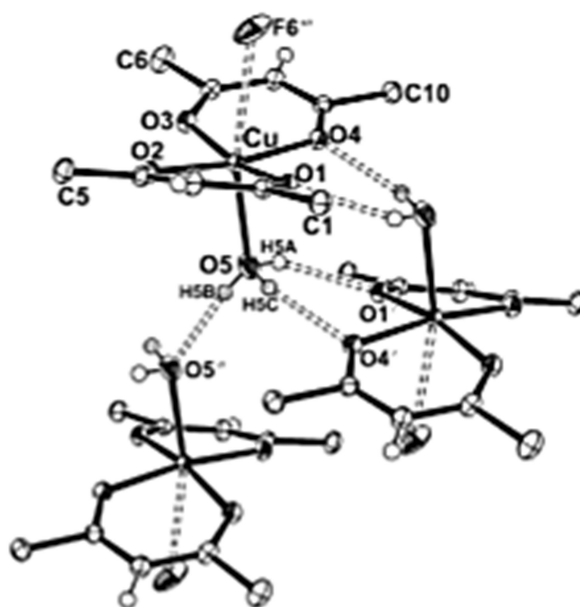
Bakrovi(II) heksafluoroacetilacetonatni koordinacijski spojevi posjeduju određeni afinitet za vezanje dodatnih liganada (u peto i šesto koordinacijsko mjesto) te se iz tog razloga često koriste u izgradnji polimernih supramolekulskih sustava. Reakcija heksafluoroacetilacetonata s bakrovim(II) ionima u vodi daje žuto-zeleni produkt okarakteriziran kao dihidrat. Dihidrat na zraku lako gubi vodu i nastaje plavo-zeleni monohidrat čiji su sastav prvi dokazali Funck i Ortolano. Oba hidrata mogu se dehidratizirati u tamno plavo-ljubičasti bezvodni bakrov(II) heksafluoroacetilacetonat.¹⁵



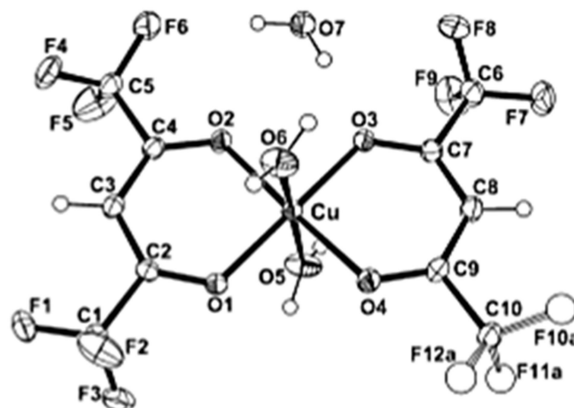
Slika 7. ORTEP crtež $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]$. Isprekidane linije ukazuju na bliske međumolekulske kontakte između $\text{Cu}(\text{II})$ kationa i fluorovog (F3) atoma u susjednim molekulama.¹⁵



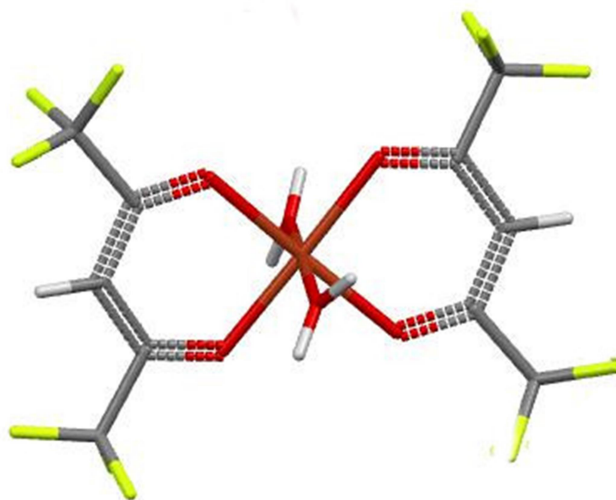
Slika 8. Struktura $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ preuzeta iz CSD baze (BAMGAY)



Slika 9. ORTEP crtež 3 molekule $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})]$. Isprekidanim linijama prikazani su bliski $\text{Cu}\cdots\text{F6}$ kontakti i vodikove veze u susjednim molekulama.¹⁵



Slika 10. ORTEP prikaz molekulske strukture $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. Prikaz uključuje i kokristaliziranu molekulu vode.¹⁵



Slika 11. Struktura $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ preuzeta iz CSD baze (BAMGIG)

Maverick i suradnici provedenim su istraživanjem zaključili da je znatan afinitet $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ za vezanje aksijalnih liganad vidljiv u sve tri strukture. Također, strukture tri polimorfa $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ upućuju na to da se vodikove veze i kratki $\text{Cu}\cdots\text{F}$ kontakti mogu postići različitim načinima slaganja.

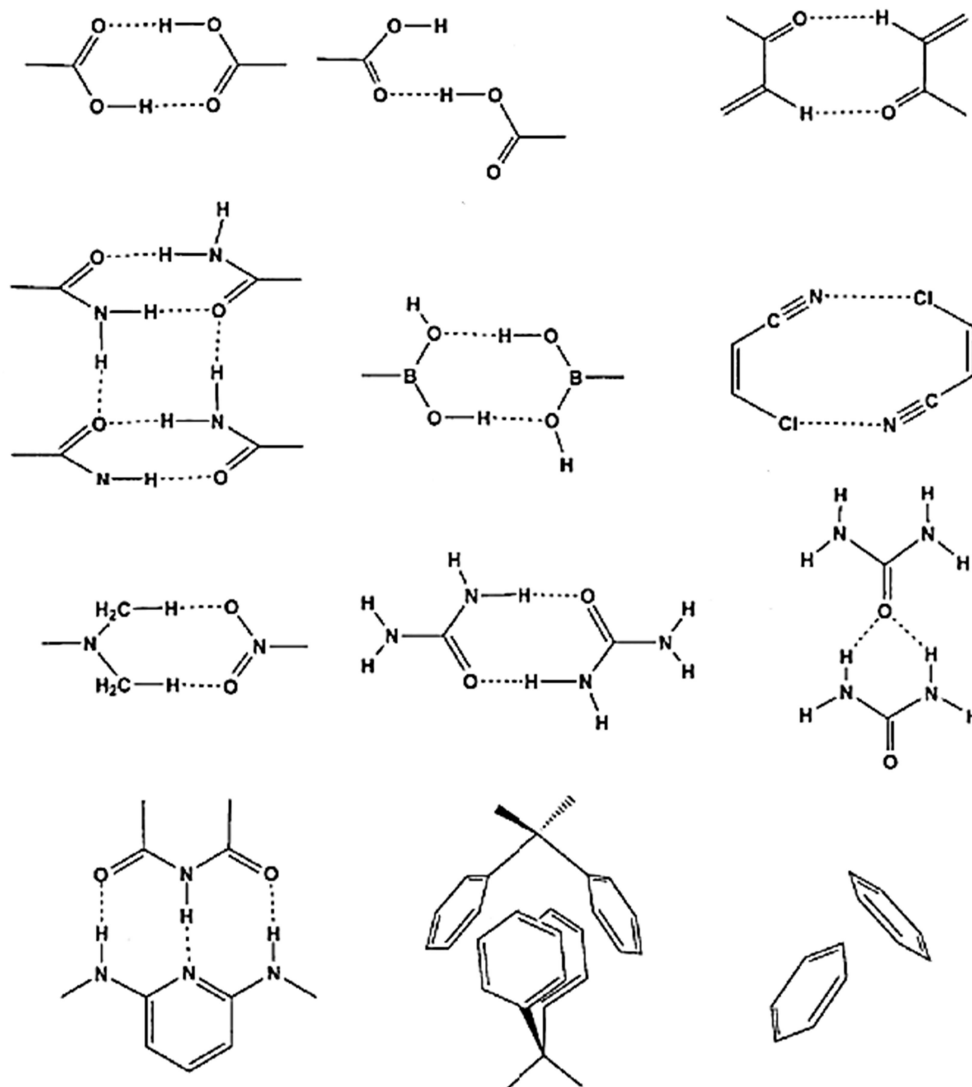
2.5. Supramolekulska kemija

Supramolekulska kemija, ili „*Chemistry beyond the molecule*” kako ju je nazvao J. M. Lehn, kemija je međumolekulskih interakcija. Kratko rečeno, temelji se na međusobnom prepoznavanju molekulskih, odnosno ionskih vrsta. Razvoj supramolekulske kemije u posljednja dva desetljeća dao je novu perspektivu modernoj kemiji i to primjenom nekovalentnih interakcija na racionalan način za organiziranje molekularnih komponenti i tome opravdavajući koncept „*kemije izvan molekule*”.¹⁴ Godine 1987. Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn i Charles J. Pedersen dobili su Nobelovu nagradu za kemiju, tj. za razvoj i upotrebu molekula sa strukturno specifičnim interakcijama visoke selektivnosti. Jean-Marie Lehn u svom je govoru na dodjeli nagrade definirao supramolekulsku kemiju: „*Supramolekulska kemija, kemija je međumolekulskih veza, ona obuhvaća strukture i uloge entiteta (odnosno molekulskih nakupina) dobivenih udruživanjem dviju ili više kemijskih vrsta.*” Bitno je znati da supramolekulska kemija nije isključivo plod laboratorijskih sinteza,

već postoji i u mnogim biološkim sustavima. Jedan od primjera jest molekula DNA, koja svoju strukturu dvostruke uzvojnice posjeduje upravo zbog unutarmolekulskih i međumolekulskih interakcija. Supramolekulske vrste mogu nadalje nastati i povezivanjem metalnih kompleksa, bilo jednodimenzionalnih ili višedimenzionalnih. Takve vrste koje nastaju supramolekulskim interakcijama nazivamo supramolekulski koordinacijskim polimerima. Metalni kompleksi se povezuju preko funkcijskih skupina koje grade supramolekulske motive ili sintone.

2.5.1. *Supramolekulski sinton*

Glavni cilj kristalnog inženjerstva je primjenom znanja o međumolekulskim interakcijama sintetizirati nove materijale željenih svojstava. Iz tog razloga potrebno je dublje razumijevanje međumolekulskih interakcija kako bi se iste mogle upotrijebiti za ostvarivanje cilja. Sustavnim proučavanjem poznatih kristalnih struktura (tzv. *data mining*) dolazi se do informacije o ponavljivosti određenih načina povezivanja funkcijskih skupina u kristalnom stanju. Takvi ponavljajući međumolekulski motivi unutar kristalne strukture nazivaju se supramolekulskim sintonima (slika 12, str. 15).



Slika 12. Neki od čestih supramolekulskih sintona

Broj mogućih supramolekulskih sintona u kristalnoj strukturi je velik. Stoga je važno razlikovati sintone koji su povoljniji od onih koji su u većoj mjeri samo posljedica gustog pakiranja. Bitni faktori koji određuju korisnost pojedinog sintona u kontekstu kristalnog inženjerstava navedeni su u tablici 1, str. 16.

Tablica 1. Faktori koji određuju korisnost supramolekulskih sintona u kontekstu kristalnog inženjerstva i kratko objašnjenje istih.

1. Učestalost ponavljanja sintona	Sintoni koji se sastoje od funkcijskih skupina međusobno povezanih jakim, usmjeravajućim interakcijama često su prisutni u kristalnim strukturama te je njihova učestalost ponavljanja velika (motivi ostvareni vodikovim vezama, halogenskim vezama te π - π interakcijama).
2. Specifičnost nastanka sintona	Za karboksilni dimer kao sinton može se reći da je specifičniji nego jodo...nitro sinton iz razloga što je vjerojatnost nastanka karboksilnih dimernih motiva veća nego jodo...nitro sintona u molekuli koja sadrži jodidnu i nitro skupinu.
3. Omjer veličine sintona i njegove zasićenosti strukturnim informacijama	Mali sintoni su češći pa je veća vjerojanost da se pojave u novim kristalnim strukturama. Iako češći, mali sintoni ne sadrže dovoljno karakterističnih strukturnih informacija te je otežano predviđanje njihovih interakcija. Posljedično tomu, otežana je kontrola izgradnje određene kristalne strukture. Kompleksniji sintoni sadrže mnogo strukturnih informacija, no ograničeni zbog zahtjevnih struktura male su učestalosti u kristalnim strukturama.

2.5.2. Supramolekulska kemija amida

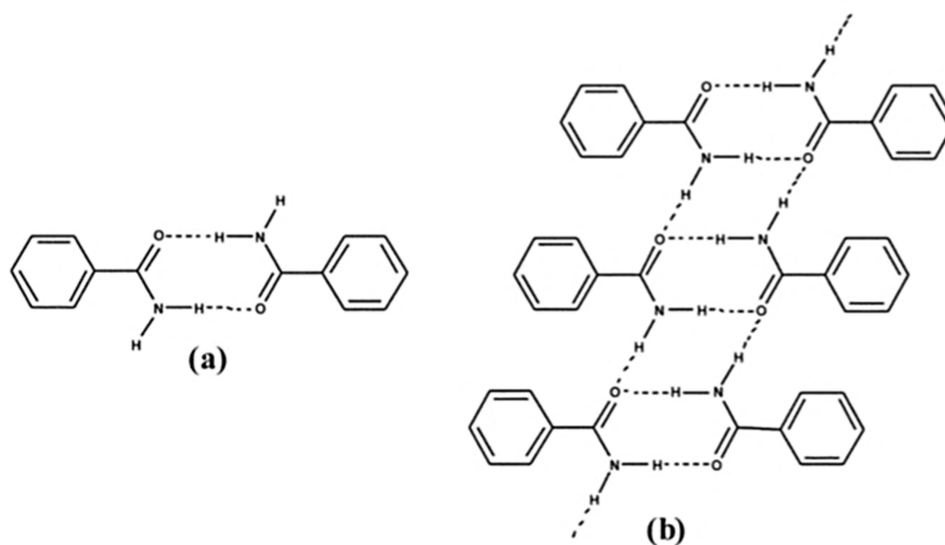
Razumjeti na koje se načine molekule međusobno prepoznaju i komuniciraju putem nekovalentnih međumolekulskih sila te se međusobno povezuju, bitno je za naše razumijevanje biološke kemije i mnogih područja znanosti o materijalima. Izuzetno je važno moći identificirati šablone ponašanja funkcijskih skupina, ali ne samo u smislu njihove kemijske već i supramolekulske aktivnosti. Kemičar mora dobro razumjeti nekovalentne interakcije kako bi mogao pouzdano predvidjeti organizaciju i povezanost molekula u čvrstom stanju, jer to u konačnici kontrolira mnoga fizikalna svojstva krutih materijala.

Strukturna kemija amidne skupine pridobila je znatnu pažnju, ne samo zbog važnosti i sveprisutnosti amidne funkcionalnosti u biološkim sustavima, već i zbog njezine uloge u

supramolekulskom inženjerstvu koja je posljedica samokomplementarne prirode amidne skupine. Naime, amidna skupina posjeduje i donor i akceptor vodikove veze pa iz tog razloga vrlo lako dolazi do međusobnog povezivanja amidnih skupina dvaju susjednih molekula.

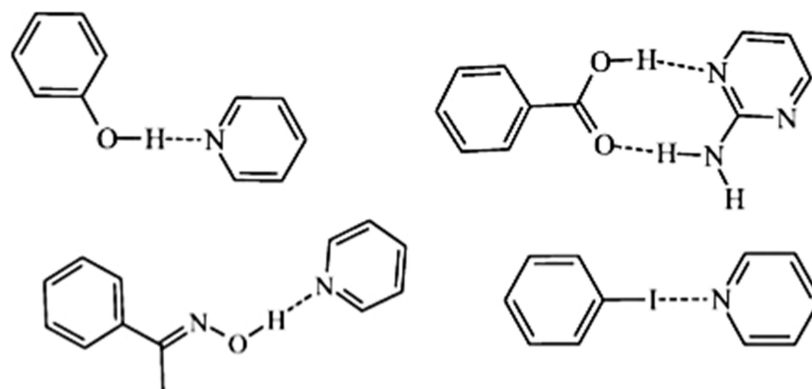
U kristalnim strukturama gdje je prisutna samo amidna funkcionalnost, dolazi do ostvarivanja specifičnog supramolekulskog motiva, tzv. ljestve. Ljestve su rezultat samokomplementarnog $R_2^2(8)$ homomernog amid...amid dimera i lančastog motiva koji nastaje N-H...O interakcijama, između nevodikovog atoma $-NH_2$ grupe i karbonilnog kisika sa susjedne amidne skupine (stvarajući motiv C(4)). Ovaj međumolekulski raspored zadovoljava oba donora vodikove veze (vodikove atome $-NH_2$ skupine) i dva akceptorska mjesta vezanja vodikovih veza na karbonilnom atomu kisika (dva nepodijeljena elektronska para) (slika 13).

Ako se u sustavu uz amidnu skupinu nalazi i dodatan akceptor vodikove veze neće doći do ostvarivanja polimernog supramolekulskog motiva (tzv. ljestve) već će se ostvarti samo prstenasti dimerni motivi $R_2^2(8)$. U prisutnosti slabijih akceptora vodikove veze (npr. $-NO_2$, $-Cl$, $-CN$, $-Br$), za sada je uočeno da se motiv ljestvi zadržava u okvirno 50% slučajeva.



Slika 13. (a) Homomerni amidni dimer; (b) proširene ljestve

Uočeno je da se u organskim sustavima vodikove veze često ostvaruju poštujući „pravilo” hijerarhije, tj. da se najbolji donator vodikove veze povezuje s najboljim akceptorom, drugi najbolji donator s drugim najboljim akceptorom, itd. Na taj je način, uporabom pouzdanih supramolekularnih protokola, sintetiziran veliki broj kokristala.



Slika 14. Primjeri kokristala povezanih vodikovim vezama kod kojih se ostvaruju heteromerni motivi

2.6. Mehanokemijska sinteza

Pojam mehanokemije obuhvaća kemijske reakcije koje su potaknute i provedene primjenom mehaničke sile. Uporaba mehaničke sile (tarenja ili mljevenja) služi za sintezu različitih spojeva, uključujući organske, supramolekulske i organometalne spojeve. Povijest primjene ovakvih reakcija vrlo je duga. Pronađeni su zapisi koji datiraju iz 4. stoljeća prije Krista i opisuju mehanokemijsku redukciju cinabarita mljevenjem u bakrenoj posudi uz dodatak octa. Iako su velikani poput Faradaya i Ostwalda proučavali procese mehanokemije, tijekom 20. stoljeća mehanokemija je u kemijskim laboratorijima polako izlazila iz upotrebe. Međutim, početkom 21. stoljeća nanovo je oživjelo zanimanje za mehanokemiju. Danas slobodno kažemo da se istraživanje mehanokemijske sinteze podijelilo na dva smjera. Jedan smjer se bavi izučavanjem mogućnosti primijene mehanokemijske sinteze u pripravi različitih klasa spojeva, dok se drugi smjer bavi izučavanjem mehanizama mehanokemijske sinteze.¹⁶

Mehanokemijska sinteza zapravo je vrlo jednostavna metoda koja ne zahtjeva puno aparature i laboratorijskog pribora, također ni vremena. Za ručno mljevenje dovoljan je

tarionik i tučak. Provesti mehanokemijsku sintezu na ovaj način nije zahtjevno. U većini slučajeva, reakcije je moguće provesti u vremenskom intervalu od 5 – 30 minuta.



Slika 15. Tarionik s tučkom koji se koristi u mehanokemijskog sintezi

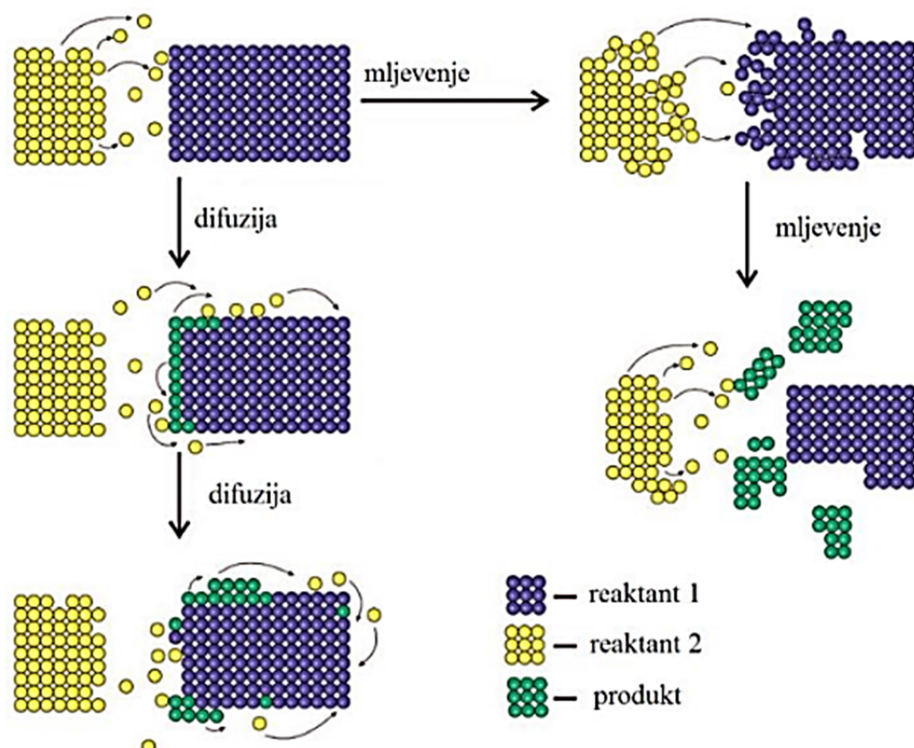
Osim mehanokemijske sinteze u tarioniku, moguća je i mehanokemijska sinteza u mlinu. Kod takve vrste sinteze reaktanti se u stehiometrijskom omjeru dodaju u reakcijsku posudicu određenog volumena zajedno s odgovarajućom tekućinom i određenim brojem kuglica. Broj i promjer kuglica ovisi o samom sustavu. Tvari se u reakcijskim posudicama melju pri određenoj frekvenciji neko vrijeme što opet ovisi o samom kemijskom sustavu. Tipična metoda sinteze provodi se s s 200 μg tvari u reakcijskoj posudi od 10 mL zajedno s 50 μL prikladne tekućine i dvije kuglice promjera 7 mm te se mljevenje provodi 20 min pri 25 Hz.



Slika 16. Razne reakcijske posude za mehanokemijsku sintezu

U mehanokemijskom rječniku često se spominje pojam mljevenja. Mljevenje je fizikalni proces usitnjavanja čestica i osnovni je proces mehanokemijske sinteze.

Mehanokemijska sinteza u čvrstom stanju, kao što je već spomenuto, provodi se tako da se čvrsti reaktanti usitnjavaju i miješaju mljevenjem, bilo rukom, bilo strojno. Na taj se način reaktantima povećava dodirna površina i daje energija potrebna za kretanje molekula. Osim toga, uklanjaju se produkti s površine čestica reakcijske smjese, što omogućava daljnju reakciju.



Slika 17. Dorađeni shematski prikaz toka mehanokemijske reakcije u čvrstom stanju¹⁷

2.6.1. Metode mehanokemijske sinteze

Tri su osnovne metode kojima se provodi mehanokemijska sinteza. Kod sinteze bez prisutnosti otapala (eng. *neat grinding* – NG) kruti se reaktanti melju u suhim uvjetima. Postupak mljevenja moguće je provesti rukom, u tarioniku s tučkom ili strojno. Kod strojnog mljevenja koristi se kuglični ili vibracijski mlin.

Druga metoda mehanokemijske sinteze je sinteza potpomognuta tekućinom (eng. *liquid assisted grinding* – LAG). Specifično za tu metodu je da se reaktanti melju u prisutnosti katalitičke količine otapala, za koju se smatra da ima dvojni efekt. U prvom redu stvara se sloj

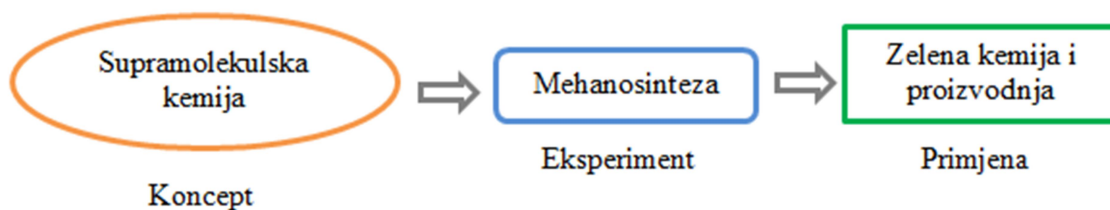
otapala na površini čestica reakcijske smjese koji olakšava međusobno prijanjanje čestica i difuziju molekula reaktanata. S druge strane, dodatak otapala ima i katalitički učinak koji ovisi o vrsti i svojstvima otapala. Tako se upotrebom različitih vrsta i količina otapala može utjecati na vrstu produkta, na njegovo pakiranje u kristalu te na iskoristivost sinteze.¹⁶

Treća metoda mehanokemijske sinteze uključuje mljevenje potpomognuto ionima i tekućinom (eng. *ion and liquid assisted grinding* – ILAG). Frščić i suradnici pokazali su da dodatak katalitičke količine jednostavnih soli može uvelike ubrzati sintetski proces i usmjeriti sintezu u željenom smjeru.

2.6.2. *Mehanokemijska sinteza u supramolekulskoj kemiji*

Interes za mehanokemijskom sintezom povećan je radi njezina izvrsnog uspjeha u stvaranju metal-ligand koordinacijske veze, kod pripravi kokristala temeljenih na različitim nekovalentnim interakcijama, kao što su vodikove veze, halogene veze ili $\pi \cdots \pi$ aromatske interakcije. Osim toga, mehanokemijskom sintezom moguće je pripremiti spojeve koje nije moguće dobiti klasičnom otopinskom sintezom. Također, mehanokemijska sinteza pokazuje prednost u odnosu na konvencionalne metode sinteze jer su u njoj izbjegnuta povišenja temperature i upotreba velikih količina otapala. Uz to, daje veliko iskorištenje reakcije, nastanak produkta u kratkom vremenu, veliku kristaliničnost produkta te lakšu stehiometrijsku kontrolu.

Današnjica zahtjeva povećano očuvanje okoliša te se time potiče korištenje metoda koje su ekološki prihvatljivije. Takozvana „zeleni kemija” budućnost je kemijske sinteze, prvenstveno radi nekorisćenja otapala (ili korištenja vrlo male količine), što isključuje probleme pojave nusprodukata i odlaganja viška otpada. Važno je napomenuti da koncepti supramolekulske kemije omogućuju mehanokemiji da nađe primjenu u zelenoj kemiji. Prema općoj definiciji zelena kemija odnosi se na korištenje tvari (poželjno obnovljivih) za sintezu, tako da se u procesu rada eliminiraju sve otrovne tvari i otapala u najvećoj mogućoj mjeri.²¹ Mehanokemijska sinteza omogućuje osnovne uvjete za istraživanje supramolekulskih spojeva i procesa poput katalize, selektivnosti, reverzibilnosti i različitih vrsta međumolekulskih interakcija. Mehanizmi mljevenja još nisu potpuno jasni, ali se ubrzano ispituju i utvrđuju kroz različite nove istraživačke pristupe. Prema tome, logično je očekivati povećanu primjenu mehanokemijske sinteze u supramolekulskoj kemiji, posebno pri razvoju novih pristupa koji bi trebali biti prilagođeni uvjetima zelene kemije.



Slika 18. Shema povezanosti supramolekulske kemije i mehanosinteze

2.6.3. *Mehanokemija u sintezi metalnih kompleksa*

Metalni kompleksi su od velikog značaja za kemiju i istraživanja u kristalnom inženjerstvu. Kod njih nailazimo na svojstva koja organski sustavi nemaju, kao npr. magnetizam, optička svojstva. Također mogu pokazati polimorfiju, što je interesantna pojava.

2.6.3.1. *Mehanokemijska sinteza metalnih kompleksa bez otapala*

Za mehanokemijsku sintezu bez uporabe otapala možemo reći da je mehanokemijska sinteza u pravom smislu riječi s obzirom da otapalo može imati različite uloge tijekom sinteze (vidi opisano u poglavlju 2.5.1). Zanimljiv je i vrijedan spomena slučaj mljevenjem potaknutog polimorfnog prijelaza kod vanadila. U krutom stanju vanadil postoji u dva polimorfna oblika, zeleni (monomerni) i narančasti (polimerni). Narančasti polimorf mljevenjem prelazi u zeleni zbog pucanja polimernih veza.²³

Povećana reaktivnost, osigurava veća iskorištenja mehanokemijske sinteze. Takvi su primjeri osobito česti kod nestabilnih metalnih kationa, a jedan takav primjer je i željezov(II) kation koji reagira s fenatrolinom unutar dvije minute ručnog mljevenja. Osim željeza, s fenatrolinom vrlo dobro reagiraju gotove sve metalne soli prve prijelazne periode. Poznati je primjer reakcije platinova(II) klorida, trifenilfosfina i kalijeva karbonata gdje se mehanokemijskom sintezom na mlinu za dva sata dobiva kompleks platine s trifenilfosfinom i karbonatom koji je didentatno vezan za platinu.²⁴

2.6.3.2. *Mehanokemijska sinteza metalnih kompleksa potpomognuta tekućinom*

Mehanokemijska sinteza metalnih kompleksa potpomognuta tekućinom uglavnom je vezana uz reakcije hidratnih soli gdje se oslobađa voda. Uporaba tahvih soli dodatno smanjuje uporabu pa čak i malih količina otapala. Do sad je istražena velika primjenjivost metalnih soli prilikom mehanokemijske sinteze. Korištenjem metalnih soli, hidroksida ili karbonata u reakciji s ligandom u stehiometrijskom odnosu dobivaju se metalni kompleksi uz eliminaciju vode ili ugljikova dioksida stajanjem. Također, uočeno je da korištenjem različitih tekućina može doći do stvaranja različitih polimera te do prelaska jednog polimera u drugi.³²

2.6.4. *Prednosti i nedostaci mehanokemijske sinteze*

Naravno, kao i kod svih drugih načina pripreve, mehanokemijska sinteza ima svoje prednosti i nedostatke. Jedna od najvećih prednosti je već gore spomenuta, a to je vrlo jednostavna aparatura i laboratorijski pribor. Bitno je spomenuti da je mehanokemijska sinteza gotovo bezotopinska ili uz korištenje vrlo male količine otapala što uvelike smanjuje troškove eksperimenta. Uočeno je za neke reakcije da se dobije daleko veće iskorištenje mehanokemijskim putem nego otopinskim.

Jedan od glavnih nedostataka je što se mehanokemijskim putem ne mogu dobiti monokristali dovoljno veliki za karakterizaciju, stoga je potrebno prekrizalizirati dobiveni produkt što dovodi do ponovne upotrebe otapala. Isto tako, često je potrebno pročititi produkt od reaktanata i nusprodukata.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i metode

IR spektri snimljeni su FT-IR spektrometrom Spectrum Two, proizvođača PerkinElmer, ATR tehnikom u području od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} . Za obradu spektara je korišten program PerkinElmer Spectrum program.

Difraktogrami svih praškastih uzoraka snimljeni su na rentgenskom difraktometru PHILIPS PW 1840. Za upravljanje difraktometrom i samo prikupljanje podataka korišten je programski paket Philips X'Pert Data Collector 1.3^e.¹² Prije pokusa uzorak je smrvljen u sitan prah te je kao takav nanesen na slicijevu pločicu u svojstvu nosača uzorka.

Termička istraživanja obavljena su termogravimetrijskim analizatorom Mettler-Toledo TGA/SDTA 850° u dinamičkoj struji dušika u rasponu od 25 do 600 °C, brzinom zagrijavanja 10 °C min^{-1} uz protok plina od $20\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. Uzorci su uneseni u standardni aluminijski nosač s poklopcem. Za prikupljanje i obradu podataka korišten je program STARE Software 9.01.¹³

Intenziteti difrakcijskih maksimuma za spoj $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(3\text{-propy})_2]$ u radu su prikupljeni pomoću difraktometra Oxford Diffraction Xcalibur pri temperaturi od 296 K uz korištenje molibdenskog zračenja $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=0,71073\text{ \AA}$). Za prikupljanje podataka korišten je programski paket CrysAlisPro Software system.⁹ Metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu određena je molekulska i kristalne strukture spoja. Prilikom rješavanja kristalnih struktura i utočnjavanja njihovih osnovnih strukturnih modela korišten je programski paket SHELX¹⁰ u sklopu WinGX program.¹¹ Za analizu i vizualizaciju riješene kristalne strukture korišten je program Mercury (verzija 3.9).¹⁴

CHN analiza spojeva obavljena je na *Perkin-Elmer* 2400 serije II CHN analizatoru, u Laboratoriju za analitičku kemiju, Instituta Ruđer Bošković.

3.2. Sinteza liganada

Svi ligandi, *N*-(piridin-3-il)propanamid (**L1**), *N*-(piridin-3-il)etanamid (**L2**), *N*-(piridin-4-il)propanamid (**L3**) i *N*-(piridin-4-il)etanamid (**L5**) priređeni su klasičnom otopinskom sintezom prema literaturno opisanom postupku²⁵ i mehanokemijskim postupkom pripreve.

Privedenim ligandima snimljeni su difraktogrami praha i upoređeni s računatima za strukture preuzete iz kristalografske baze podataka (*Cambridge Structural Database*, CSD).

3.2.1. *Sinteza N-(piridin-3-il)propanamida (L1)*

3.2.1.1. *Otopinska sinteza N-(piridin-3-il)propanamida*

U anhidridu propionske kiseline (15 mL, $w = 97\%$) otopljen je 3-aminopiridin (5,00 g; 0,053 mol). Dobivena crveno narančasta smjesa zagrijavana je uz refluks ($\sim 65\text{ }^{\circ}\text{C}$) 1,5 sat te je nakon toga ostavljena stajati uz omogućenu evaporaciju. Tako priređena narančasta krutina prekrizalizirana je iz etilacetata. Nakon prekrizalizacije izoliran je blijedo narančasti kristaliničan produkt. Dobiveno je 7,87 g produkta, uz iskorištenje reakcije od 98 %.

3.2.1.2. *Mehanokemijska sinteza N-(piridin-3-il)propanamida u tarioniku*

3-aminopiridin (0,36 g; 3,83 mmol) i 0,40 mL anhidrida propionske kiseline (15 mL, $w = 97\%$) mljeveni su u tarioniku. Kroz pet minuta dolazi do nastanka krutog blijedo narančastog produkta koji je sastrugan spatulom i ostavljen sušiti.

3.2.2. *Sinteza N-(piridin-3-il)etanamida (L2)*

3.2.2.1. *Otopinska sinteza N-(piridin-3-il)etanamida*

U acetanhidridu (15 mL, $w = 98\%$) otopljen je 3-aminopiridin (5,00 g; 0,053 mol). Dobivena smjesa zagrijavana je uz refluks ($\sim 65\text{ }^{\circ}\text{C}$) 1,5 sat te je nakon toga ostavljena stajati uz omogućenu evaporaciju. Tako priređena bijela krutina prekrizalizirana je iz etilacetata. Nakon prekrizalizacije izoliran je bijeli kristaliničan produkt. Dobiveno je 2,49 g produkta, uz iskorištenje reakcije od 35 %.

3.2.2.2. *Mehanokemijska sinteza N-(piridin-3-il)etanamida u tarioniku*

3-aminopiridin (0,3 g; 3,19 mmol) i 0,35 mL acetanhidrida (15 mL, $w = 98\%$) mljeveni su u tarioniku. Kroz pet minuta dolazi do nastanka krutog bijelog produkta koji je sastrugan spatulom i ostavljen sušiti.

3.2.3. *Sinteza N-(piridin-4-il)propanamida (L3)*

3.2.3.1. *Otopinska sinteza N-(piridin-4-il)propanamida*

U anhidridu propionske kiseline (15 mL, $w = 97\%$) otopljen je 4-aminopiridin (5,00 g; 0,053 mol). Dobivena crveno narančasta smjesa zagrijavana je uz refluks ($\sim 65\text{ }^{\circ}\text{C}$) 1,5 sat te je nakon toga ostavljena stajati uz omogućenu evaporaciju. Tako priređena narančasta krutina prekrizalizirana je iz etilacetata. Nakon prekrizalizacije izoliran je blijedo narančasti produkt. Dobiveno je 6,61 g produkta, uz iskorištenje reakcije od 83 %.

3.2.3.2. *Mehanokemijska sinteza N-(piridin-4-il)propanamida u tarioniku*

4-aminopiridin (0,46 g; 4,89 mmol) i 0,55 mL anhidrida propionske kiseline (15 mL, $w = 97\%$) mljeveni su u tarioniku. Kroz pet minuta dolazi do nastanka krutog blijedo narančastog produkta koji je sastrugan spatulom i ostavljen sušiti.

3.2.4. *Sinteza N-(piridin-4-il)etanamida (L4)*

3.2.4.1. *Otopinska sinteza N-(piridin-4-il)etanamida*

U acetanhidridu (15 mL, $w = 98\%$) otopljen je 4-aminopiridin (5,00 g; 0,053 mol). Dobivena smjesa zagrijavana je uz refluks ($\sim 65\text{ }^{\circ}\text{C}$) 1,5 sat te je nakon toga ostavljena stajati uz omogućenu evaporaciju. Tako priređena bijela krutina prekrizalizirana je iz etilacetata. Nakon prekrizalizacije izoliran je bijeli kristaliničan produkt. Dobiveno je 6,21 g produkta, uz iskorištenje reakcije od 88 %.

3.2.4.2. Mehanokemijska sinteza *N*-(piridin-4-il)etanamida u tarioniku

4-aminopiridin (0,5 g; 5,32 mmol) i 0,55 mL acetanhidrida (15 mL, $w = 98\%$) mljeveni su u tarioniku. Kroz pet minuta dolazi do nastanka krutog bijelog produkta koji je sastrugan spatulom i ostavljen sušiti.

3.3. Sinteza $[\text{Cd}(\text{hfac})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$

Kadmijev acetat dihidrat (0,5 g; 1,91 mmol) otopljen je u vodi (5 mL). 1,1,1,5,5,5-heksafluoro-2,4-pentadion (0,79 g; 3,82 mmol) je otopljen u etanolu (5 mL) uz dodatak koncentrirane otopine amonijaka do pH~10. Tako priređene otopine su pomiješane i nastavljene miješati 30 minuta na sobnoj temperaturi. Nastali bijeli produkt profiltriran je preko Büchnerovog lijevka i ostavljen sušiti na zraku. Dobiveno je 7,85 g produkta, uz iskorištenje reakcije od 79 %.

3.4. Sinteza kompleksa

3.4.1. Sinteza $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(3\text{-propy})_2]$ (**1**)

3.4.1.1. Otopinska sinteza $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(3\text{-propy})_2]$

Prethodno priređeni spoj $[\text{Cd}(\text{hfac})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$ (0,059 g; 0,105 mmol) otopljen je uz zagrijavanje u smjesi otapala etanol–kloroform (15 mL; omjer 2:1), a *N*-(piridin-3-il)propanamid (0,032 g; 0,210 mmol) otopljen je u etanolu (5 mL) uz zagrijavanje. Tako priređene otopine pomiješane su pri sobnoj temperaturi i nakon kraćeg miješanja konačna otopina ostavljena je stajati uz omogućenu evaporaciju. Kroz nekoliko dana dolazi do taloženja blijedo narančastog taloga. Filtracijom uz sniženi tlak, preko Büchnerovog lijevka, izolirano je 0,049 g blijedo narančastog produkta. Iskorištenje reakcije iznosi 54 %.

Tablica 2. CHN analiza spoja (**1**) pripremljenog otopinskom sintezom

Spoj (1)	C	H	N
Računato	37,78 %	2,68 %	6,78 %
Eksperimentalno	41,18 %	3,53 %	8,65 %

3.4.1.2. Mehanokemijska sinteza $[Cd(hfac)_2(3-propy)_2]$ u mlinu

Kadmijev 1,1,1,5,5,5-heksafluoro-2,4-pentadion dihidrat (0,24 g; 0,425 mmol) i 3-proprioamidopiridin (0,13 g; 0,85 mmol) dodani su u čeličnu reakcijsku posudicu. Reakcija mljevenja u mlinu, provedena je s dvije čelične kuglice promjera 5 mm u vremenu od 30 minuta uz frekvenciju od 25 Hz. Dobiveni talog je sastrugan i ostavljen sušiti na zraku.

3.4.1.3. Mehanokemijska sinteza $[Cd(hfac)_2(3-propy)_2]$ u mlinu uz dodatak otapala

Kadmijev 1,1,1,5,5,5-heksafluoro-2,4-pentadion dihidrat (0,24 g; 0,425 mmol), 3-proprioamidopiridin (0,13 g; 0,85 mmol) i dvije kapi etanola dodani su u čeličnu reakcijsku posudicu. Reakcija mljevenja u mlinu, provedena je s dvije čelične kuglice promjera 5 mm u vremenu od 15 minuta uz 25 Hz. Dobiveni talog je sastrugan i ostavljen sušiti na zraku.

Tablica 3. CHN analiza spoja (1) pripremljenog mehanokemijskom sintezom

Spoj (1)	C	H	N
Računato	37,78 %	2,68 %	6,78 %
Eksperimentalno	41,22 %	3,51 %	8,62 %

3.4.2. Sinteza $[Cd(hfac)_2(3-acpy)_2]$ (2)

3.4.2.1. Otopinska sinteza $[Cd(hfac)_2(3-acpy)_2]$

Prethodno priređeni spoj $[Cd(hfac)_2 \cdot 2 H_2O]$ (0,11 g; 0,196 mmol) otopljen je uz zagrijavanje u smjesi otapala etanol–kloroform (15 mL; omjer 2:1), a N-(piridin-3-il)etanamid (0,051 g; 0,375 mmol) otopljen je u etanolu (5 mL) uz zagrijavanje. Tako priređene otopine pomiješane su pri sobnoj temperaturi i nakon kraćeg miješanja konačna otopina ostavljena je stajati uz omogućenu evaporaciju. Kroz nekoliko dana dolazi do taloženja bijelog taloga. Filtracijom uz sniženi tlak, preko Büchnerovog lijevka, izolirano je 0,084 g bijelog produkta. Iskorištenje reakcije iznosi 52 %.

Tablica 4. CHN analiza spoja (2) pripremljenog otopinskom sintezom

Spoj (2)	C	H	N
Računato	36,10 %	2,27 %	7,01 %
Eksperimentalno	36,45 %	2,05 %	6,35 %

3.4.2.2. Mehanokemijska sinteza $[Cd(hfac)_2(3-acpy)_2]$ u mlinu

Kadmijev 1,1,1,5,5,5-heksafluoro-2,4-pentadion dihidrat (0,25 g; 0,44 mmol) i N-(piridin-3-il)etanamid (0,12 g; 0,88 mmol) dodani su u čeličnu reakcijsku posudicu. Reakcija mljevenja u mlinu, provedena je s dvije čelične kuglice promjera 5 mm u vremenu od 30 minuta uz frekvenciju od 25 Hz. Dobiveni talog je sastrugan i ostavljen sušiti na zraku.

3.4.2.3. Mehanokemijska sinteza $[Cd(hfac)_2(3-acpy)_2]$ u mlinu uz dodatak otapala

Kadmijev 1,1,1,5,5,5-heksafluoro-2,4-pentadion dihidrat (0,25 g; 0,44 mmol), 3-proprioamidopiridin (0,12 g; 0,88 mmol) i dvije kapi etanola dodani su u čeličnu reakcijsku posudicu. Reakcija mljevenja u mlinu, provedena je s dvije čelične kuglice promjera 5 mm u vremenu od 15 minuta uz 25 Hz. Dobiveni talog je sastrugan i ostavljen sušiti na zraku.

Tablica 5. CHN analiza spoja (2) pripremljenog mehanokemijskom sintezom

Spoj (2)	C	H	N
Računato	36,10 %	2,27 %	7,01 %
Eksperimentalno	32,62 %	2,08 %	6,26 %

3.4.3. Sinteza $[Cd(hfac)_2(4-propy)_2]$ (3)

3.4.3.1. Otopinska sinteza $[Cd(hfac)_2(4-propy)_2]$

Prethodno priređeni spoj $[Cd(hfac)_2 \cdot 2 H_2O]$ (0,057 g; 0,102 mmol) otopljen je uz zagrijavanje u smjesi otapala etanol–kloroform (15 mL; omjer 2:1), a N-(piridin-4-il)propanamid (0,031 g; 0,204 mmol) otopljen je u etanolu (5 mL) uz zagrijavanje. Tako priređene otopine pomiješane

su pri sobnoj temperaturi i nakon kraćeg miješanja konačna otopina ostavljena je stajati uz omogućenu evaporaciju. Kroz nekoliko dana dolazi do taloženja blijedo narančastog taloga. Filtracijom uz sniženi tlak, preko Büchnerovog lijevka, izolirano je 0,031 g blijedo narančastog produkta. Iskorištenje reakcije iznosi 39 %.

Tablica 6. CHN analiza spoja (3) pripremljenog otopinskom sintezom

Spoj (3)	C	H	N
Računato	37,78 %	2,68 %	6,78 %
Eksperimentalno	37,43 %	2,73 %	7,05%

3.4.3.2. Mehanokemijska sinteza $[Cd(hfac)_2(4-propy)_2]$ u mlinu

Kadmijev 1,1,1,5,5,5-heksafluoro-2,4-pentadion dihidrat (0,24 g; 0,425 mmol) i N-(piridin-4-il)propanamid (0,13 g; 0,85 mmol) dodani su u čeličnu reakcijsku posudicu. Reakcija mljevenja u mlinu, provedena je s dvije čelične kuglice promjera 5 mm u vremenu od 30 minuta uz frekvenciju od 25 Hz. Dobiveni talog je sastrugan i ostavljen sušiti na zraku.

3.4.3.3. Mehanokemijska sinteza $[Cd(hfac)_2(4-propy)_2]$ u mlinu uz dodatak otapala

Kadmijev 1,1,1,5,5,5-heksafluoro-2,4-pentadion dihidrat (0,24 g; 0,425 mmol), 4-proprioamidopiridin (0,13 g; 0,85 mmol) i dvije kapi etanola dodani su u čeličnu reakcijsku posudicu. Reakcija mljevenja u mlinu, provedena je s dvije čelične kuglice promjera 5 mm u vremenu od 15 minuta uz 25 Hz. Dobiveni talog je sastrugan i ostavljen sušiti na zraku.

Tablica 7. CHN analiza spoja (3) pripremljenog mehanokemijskom sintezom

Spoj (3)	C	H	N
Računato	37,78 %	2,68 %	6,78 %
Eksperimentalno	37,40 %	2,96 %	7,14 %

3.4.4. *Sinteza [Cd(hfac)₂(4-acpy)₂] (4)*3.4.4.1. *Otopinska sinteza [Cd(hfac)₂(4-acpy)₂]*

Prethodno priređeni spoj [Cd(hfac)₂·2 H₂O] (0,08 g; 0,143 mmol) otopljen je uz zagrijavanje u smjesi otapala etanol–kloroform (15 mL; omjer 2:1), a N-(piridin-4-il)etanamid (0,039 g; 0,287 mmol) otopljen je u etanolu (5 mL) uz zagrijavanje. Tako priređene otopine pomiješane su pri sobnoj temperaturi i nakon kraćeg miješanja konačna otopina ostavljena je stajati uz omogućenu evaporaciju. Kroz nekoliko dana dolazi do taloženja bijelog taloga. Filtracijom uz sniženi tlak, preko Büchnerovog lijevka, izolirano je 0,054 g bijelog produkta. Iskorištenje reakcije iznosi 49 %.

Tablica 8. CHN analiza spoja (4) pripremljenog otopinskom sintezom

Spoj (4)	C	H	N
Računato	36,10 %	2,27 %	7,01 %
Eksperimentalno	39,09 %	3,13 %	9,34 %

3.4.4.2. *Mehanokemijska [Cd(hfac)₂(4-acpy)₂] u mlinu*

Kadmijev 1,1,1,5,5,5-heksafluoro-2,4-pentadion dihidrat (0,25 g; 0,44 mmol) i N-(piridin-4-il)etanamid (0,12 g; 0,88 mmol) dodani su u čeličnu reakcijsku posudicu. Reakcija mljevenja u mlinu, provedena je s dvije čelične kuglice promjera 5 mm u vremenu od 30 minuta uz frekvenciju od 25 Hz. Dobiveni talog je sastrugan i ostavljen sušiti na zraku.

3.4.4.3. *Mehanokemijska sinteza [Cd(hfac)₂(4-acpy)₂] u mlinu uz dodatak otapala*

Kadmijev 1,1,1,5,5,5-heksafluoro-2,4-pentadion dihidrat (0,25 g; 0,44 mmol), N-(piridin-4-il)etanamid (0,12 g; 0,88 mmol) i dvije kapi etanola dodani su u čeličnu reakcijsku posudicu. Reakcija mljevenja u mlinu, provedena je s dvije čelične kuglice promjera 5 mm u vremenu od 15 minuta uz 25 Hz. Dobiveni talog je sastrugan i ostavljen sušiti na zraku.

Tablica 9. CHN analiza spoja (4) pripremljenog mehanokemijskom sintezom

Spoj (4)	C	H	N
Računato	36,10 %	2,27 %	7,01 %
Eksperimentalno	38,95 %	3,21 %	8,75 %

3.5. Kristalizacija koordinacijskih spojeva kadmija(II) s amidinim ligandima

U tablici 10. prikazani su rezultati topljivosti spojeva 2–4 u šest različitih otapala. Spojevi 2–4 prekrizalizirani su iz etanola i acetona. Priređene otopine ostavljene su stajati na sobnoj temperaturi uz omogućenu evaporaciju. Kao najpogodnije otapalo za prekrizalizaciju spojeva 2–4 do sada se pokazao etanol.

Tablica 10. Topljivost spojeva 1–4 u različitim otapalima

Spoj/otapalo	EtOH	Aceton	CHCl ₃	DMF	DMSO
Cd(hfac) ₂ (3-acpy) ₂ (2)	+	+	–	+	+
Cd(hfac) ₂ (4-propy) ₂ (3)	+	+	–	+	+
Cd(hfac) ₂ (4-acpy) ₂ (4)	+	+	–	+	+

3.5.1. Kristalizacija [Cd(hfac)₂(3-propy)₂] (1)

Jedinični kristali spoja 1 zadovoljavajuće kvalitete za određivanje molekulske i kristalne strukture difrakcijom rentgenskih zraka u kristalu dobiveni su evaporacijom matičnice preostale nakon izolacije praškastog produkta. Spoj [Cd(hfac)₂(3-propy)₂] (1) topljiv je u sljedećim otapalima: EtOH, aceton, DMF, DMSO, a nije topljiv u kloroformu.

3.5.2. Kristalizacija [Cd(hfac)₂(3-acpy)₂] (2)

Kompleks [Cd(hfac)₂(3-acpy)₂] (0,01 g; 12,55 μmol) prekrizaliziran je iz etanola (3 mL). Priređena otopina ostavljena je stajati pri sobnoj temperaturi uz omogućenu evaporaciju.

3.5.3. Kristalizacija $[Cd(hfac)_2(4-propy)_2]$ (3)

Kompleks $[Cd(hfac)_2(4-propy)_2]$ (0,01 g; 12,55 μ mol) prekrizaliziran je iz etanola (3 mL). Priređena otopina ostavljena je stajati pri sobnoj temperaturi uz omogućenu evaporaciju.

3.5.4. Kristalizacija $[Cd(hfac)_2(4-acpy)_2]$ (4)

Kompleks $[Cd(hfac)_2(4-acpy)_2]$ (0,01 g; 12,55 μ mol) prekrizaliziran je iz etanola (3 mL). Priređena otopina ostavljena je stajati pri sobnoj temperaturi uz omogućenu evaporaciju.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Priprava spojeva kadmijevih(II) kompleksa s amidnim derivatima piridina

Pretragom Cambridge Structural Database (CSD) baze podataka utvrđeno je da kristalne strukture heksafluoroacetilacetonatnih kadmijevih(II) kompleksa s amidnim derivatima piridina nisu literaturno poznate.

Heksafluoroacetilacetonatni kompleksi kadmija(II) i ligandi korišteni u ovom diplomskom radu priređeni su na dva različita sintetska načina. Jedan je otopinska sinteza, a drugi mehanokemijska. Općenito, otopinska sinteza pri sobnoj temperaturi kao i otopinska sinteza pri povišenoj temperaturi (uz refluks) daje malo iskorištenje. Polazni kadmijev(II) kompleks, $[\text{Cd}(\text{hfac})_2]$, teško je topljiv u nizu otapala što je dodatno otežavalo otopinski način pripreme. Kao dobro rješenje, pokazala se mehanokemijska sinteza. Reaktanti korišteni u mehanokemijskoj sintezi liganada različitog su agregacijskog stanja. Polazni amini su krutine, dok su korišteni anhidridi u tekućem stanju. Ovo je dobar primjer uspješne mehanokemijske sinteze gdje nije bilo potrebno dodati otapala ni u minimalnoj količini.

Koordinacijski spojevi kadmija(II) priređeni su mehanokemijskom sintezom u mlinu bez otapala (NG metoda) i mehanokemijskom sintezom u mlinu uz dodatak otapala (LAG metoda) gdje je kao otapalo korišten etanol. Razlika u pripravi spojeva 1–4 dvama postupcima mehanokemijske sinteze uočena je u iskorištenju, ali i u tome što su spojevi priređeni mljevenjem u mlinu uz dodatak otapala (LAG) manje amorfni od spojeva priređenih bez dodatka otapala (NG). Ovim sintetskim postupcima (mehanokemijskom sintezom) ne samo da je značajno smanjena uporaba potrebnih otapala već su spojevi bili priređeni i sa znatno većim iskorištenjem. Osim toga, smanjeno je i vrijeme pripreme spojeva što je u današnje vrijeme također važan faktor. Sve navedeno ukazuje da je kod ove klase spojeva mehanokemijska sinteza pogodnija od klasične otopinske sinteze.

Svi su spojevi u čvrstom stanju proučeni IR spektroskopijom, metodom rentgenske difrakcije na polikristalnom uzorku i termogravimetrijskom analizom. Difrakcijom rentgenskih zraka u jediničnom kristalu spoju (1) određena je molekulska i kristalna struktura.

4.2. Infracrvena spektroskopska analiza liganada i kadmijevih(II) kompleksa

Tablica 11. Odabrani apsorpcijski maksimumi IR spektra liganada i kadmijevih(II) kompleksa

Spoj	$\nu(\text{C}=\text{O})/\text{cm}^{-1}$ (amid)	$\nu(\text{C}=\text{O})/\text{cm}^{-1}$ (hfac)	N–H/ cm^{-1} (sekundarni amid)
[Cd(hfac) ₂ (3-propy) ₂] (1)	1673	1645	1549
[Cd(hfac) ₂ (3-acpy) ₂] (2)	1678	1645	1557
[Cd(hfac) ₂ (4-propy) ₂] (3)	1690	1648	1591
[Cd(hfac) ₂ (4-acpy) ₂] (4)	1693	1646	1594
[Cd(hfac) ₂]	–	1646	–
3-propy (L1)	1691	–	1549
3-acpy (L2)	1683	–	1549
4-propy (L3)	1717	–	1590
4-acpy (L4)	1686	–	1532

Iz IR spektara liganada odabrani su apsorpcijski maksimumi C=O (amid) i N–H (sekundarni amid). Dobiveni rezultati uspoređeni su s literaturnim vrijednostima i uočeno je da odgovaraju istima za analogne spojeve.^{47,48} Slike u Dodatku ovom radu (D17–D20) prikazuju usporedbu liganada pripremljenih dvama sintetskim postupcima, otopinskom sintezom i mehanokemijskom sintezom u tarioniku. Na temelju usporedbe IR spektara može se zaključiti da je sintezu liganada moguće provesti na oba načina sinteze. Prema našem saznanju, literaturno još nije opisano da su sekundarni amidi priređeni mehanokemijskim postupcima, te je ovo je takav prvi opisani rezultat.

Istezanje C=O skupine za kompleksne spojeve **1–4** zabilježeno je u rasponu od 1673–1693 cm^{-1} . Na temelju spektara može se zaključiti da je C=O veza očuvana u svim kompleksima. U samom polaznom kompleksu, [Cd(hfac)₂], istaknute su vrpce C=O rezonantne veze, koja je slabija od klasične kovalente C=O veze. Ista vrpca je zadržana kroz sva četiri kompleksna spoja. Istezanje N–H skupine zabilježeno je u rasponu 1549–1594 cm^{-1} za spojeve **1–4**. Na temelju dobivenih vrpca vidljivo je da je N–H veza očuvana u svim kompleksima. Rezultati prikazani u tablici **12** ukazuju na blage pomake C=O i N–H vrpce u odnosu na literaturne vrijednosti,^{47,48} što je i za očekivati radi nastajanja druge vrste vodikove veze u samom kompleksnom spoju u odnosu na polazni ligand.

4.3. Analiza difraktograma praha liganada i pripremljenih kadmijevih(II) koordinacijskih spojeva

Za sva četiri liganda, 3-propy (**L1**), 3-acpy (**L2**), 4-propy (**L3**) i 4-acpy (**L4**), priređena sintezom u otopini i mehanokemijskom sintezom u tarioniku snimljeni su difraktogrami praha te su uspoređeni s računatima za strukture preuzete iz kristalografske baze podataka (*Cambridge Structural Database, CSD*), 3-propy (PAPSIK), 3-acpy (PAPSEG), 4-propy (PAPSAC) i 4-acpy (PAPRUV). Na slikama D1–D4 u Dodatku prikazano je da se za sva četiri liganda difraktogrami praha produkata priređenim otopinskom sintezom i mehanokemijskom sintezom podudaraju s računatima za analogne strukture što potvrđuje da su navedeni sekundarni amidi uspješno pripremljeni i mehanokemijskom metodom sinteze u tarioniku.

Kadmijevi(II) kompleksi, tj spojevi **1–4**, sintetizirani su trima različitim sintetskim putevima. Prvi način pripreme je klasična otopinska sinteza. Isti spojevi su zatim pokušani dobiti mehanokemijskom sintezom u tarioniku, no tim pokušajima pripreme dobivene su ljepljive krutine koje je bilo vrlo teško odvojiti sa stijenki. Stoga, ovaj način sintetskog postupka nismo smatrali adekvatnim za pripravu ove klase spojeva. Nadalje, spojevi **1–4** priređeni su i mehanokemijskom sintezom u mlinu bez otapala (NG metoda) i mehanokemijskom sintezom u mlinu uz dodatak otapala (LAG metoda). Na slikama D6, D9, D12 i D15 uspoređeni su snimljeni difraktogrami praha spojeva **1–4** za obje metode. Na temelju difraktograma praha spojeva **1–4** pripremljenih NG mehanokemijskom metodom može se zaključiti da NG metoda nije pogodna za pripravu ove klase koordinacijskih spojeva. Na difraktogramima praha uočeno je da se NG metodom dobiva djelomično amorfan produkt i da reakciju nije moguće u potpunosti provesti.

Usporedba snimljenih difraktograma praha kompleksnih spojeva (**1–4**), liganada (**L1–L4**) i polaznog kadmijeva kompleksa, $[Cd(hfac)_2]$ ukazuje da su provedenim sintetskim postupcima nastali novi spojevi (D4, D7, D10 i D13). Usporedbom snimljenih difraktograma praha kompleksa **1** pripremljenog otopinskom sintezom i mehanokemijskom sintezom u mlinu (LAG metoda) prikazanom na Slici D6 vidljivo je da se oni dobro slažu s računatim difraktogramom praha za spoj **1** kojemu je određena molekulska i kristalna struktura.

4.4. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termička stabilnost priređenih koordinacijskih spojeva kadmija(II) (1–4) izučavana je termogravimetrijskom analizom. Termogrami svih spojeva prikazani su na slikama D33–D36 u Dodatku. Usporedbom eksperimentalnih i teoretskih udjela kemijskih vrsta u kompleksu pretpostavljene su najvjerojatnije vrste koje nastaju raspadom kompleksa (tablica 12).

Tablica 12. Prikaz eksperimentalnih i teoretskih udjela kemijskih vrsta u kompleksima

	Eksperimentalni gubitak mase		Teoretski gubitak mase	
$[\text{Cd}(\text{hfac})_2(3\text{-propy})_2]$ (1)	76,34 %	gubitak mase u jednom koraku	25,10 % 18,08 % 36,17 %	w(hfac) w(1 ligand) w(2 liganda)
$[\text{Cd}(\text{hfac})_2(3\text{-acpy})_2]$ (2)	73,10 %	gubitak mase u jednom koraku	25,10 % 16,96 % 33,92 %	w(hfac) w (1 ligand) w (2 liganda)
$[\text{Cd}(\text{hfac})_2(4\text{-propy})_2]$ (3)	59,23%	gubitak mase u jednom koraku	25,10 % 18,08 % 36,17 %	w(hfac) w (1 ligand) w (2 liganda)
$[\text{Cd}(\text{hfac})_2(4\text{-acpy})_2]$ (4)	62,96 %	gubitak mase u jednom koraku	25,10 % 16,96 % 33,92 %	w(hfac) w (1 ligand) w (2 liganda)

Termogram kompleksa $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(3\text{-propy})_2]$ (1) pokazuje da je spoj stabilan do 150 °C te se nakon toga raspada u jednom koraku gdje dolazi do gubitka mase u iznosu 76,34 %. Takav rezultat moguće je opisati izlaskom dvije molekule liganda i djelomičnim raspadom heksafluoroacetilacetonatnog iona.

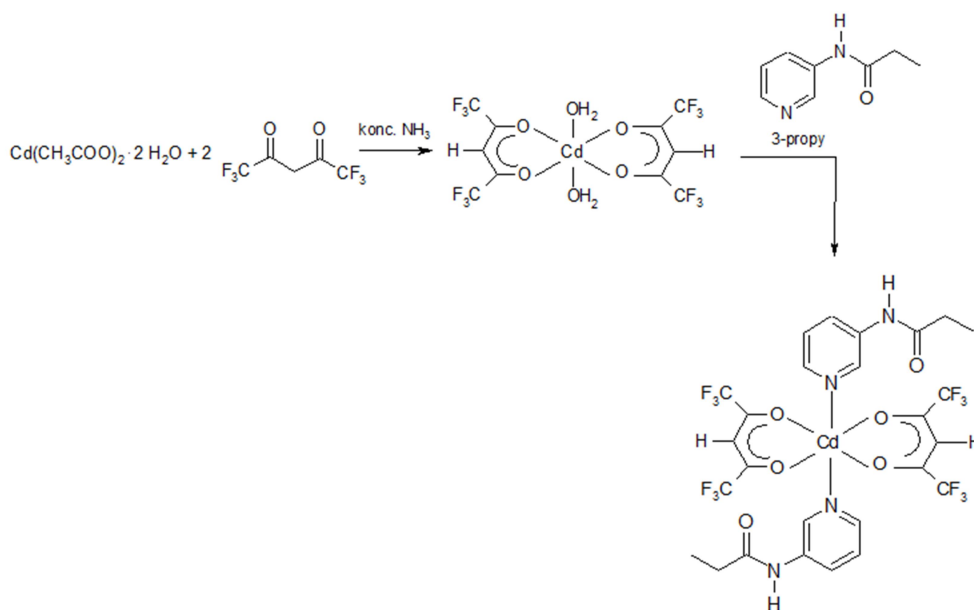
Termogram kompleksa $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(3\text{-acpy})_2]$ (2) pokazuje da je spoj stabilan do 160 °C te se nakon toga raspada u jednom koraku gdje dolazi do gubitka mase u iznosu 73,10 %. Takav rezultat moguće je opisati izlaskom dvije molekule liganda i djelomičnim raspadom heksafluoroacetilacetonatnog iona.

Termogram kompleksa $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(4\text{-propy})_2]$ (3) pokazuje da je spoj stabilan do 150 °C te se nakon toga raspada u jednom koraku gdje dolazi do gubitka mase u iznosu od 59,23 %. Takav rezultat moguće je opisati izlaskom dvije molekule liganda i djelomičnim raspadom heksafluoroacetilacetonatnog iona.

Termogram kompleksa $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(4\text{-acpy})_2]$ (**4**) pokazuje da je spoj stabilan do 150 °C te se nakon toga raspada u jednom koraku gdje dolazi do gubitka mase u iznosu od 62,96 %. Takav rezultat moguće je opisati izlaskom dvije molekule liganda i djelomičnim raspadom heksafluoroacetilacetonatnog iona.

4.5. Analiza kristalografskih podataka

U okviru ovog rada sintetizirana su četiri različita liganda, derivata piridina sa sekundarnom amidnom skupinom u *m*- i *p*- položaju u odnosu na piridinski dušikov atom. Priređeni su heksafluoroacetilacetonatni kompleksi kadmija(II) i sintetiziranih liganada s ciljem izučavanja supramolekulskog povezivanja metalo-organskih gradivnih jedinaka. Unatoč brojnim kristalizacijskim pokusima, jedino je za spoj **1** bilo moguće prirediti jedinične kristale odgovarajuće kvalitete za difrakcijski eksperiment. Spoju **1** određena je molekulska i kristalna struktura rendgenskom strukturnom analizom. Na temelju provedenih istraživanja moguće je prikazati pripravu spoja **1** shemom danom na slici 19.

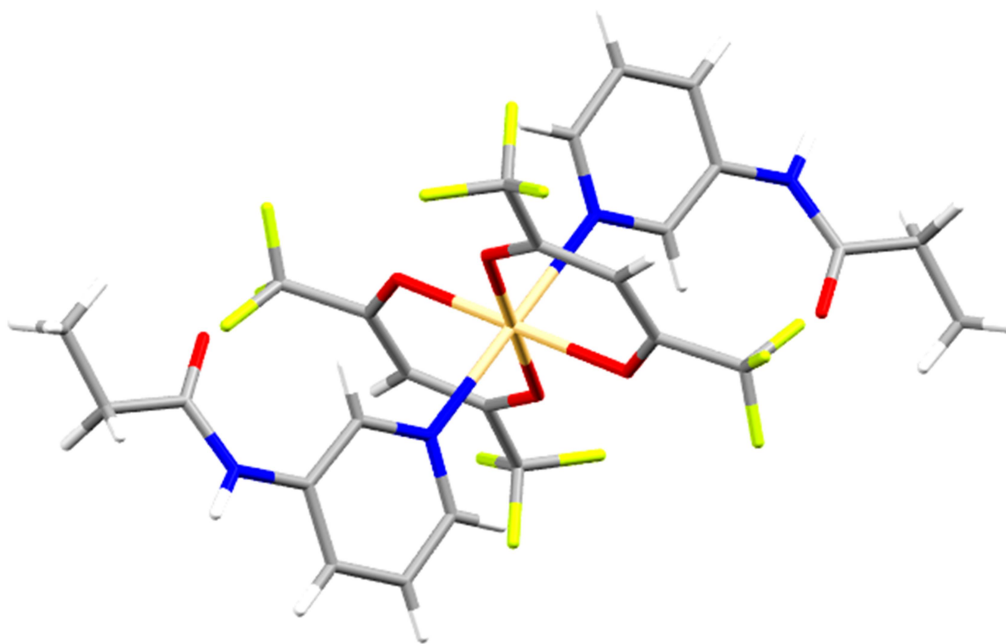


Slika 19. Shematski prikaz ottopinske sinteze kompleksa $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(3\text{-propy})_2]$ (**1**)

4.5.1. Kristalna struktura spoja $[Cd(hfac)_2(3-propy)_2]$ (**1**)

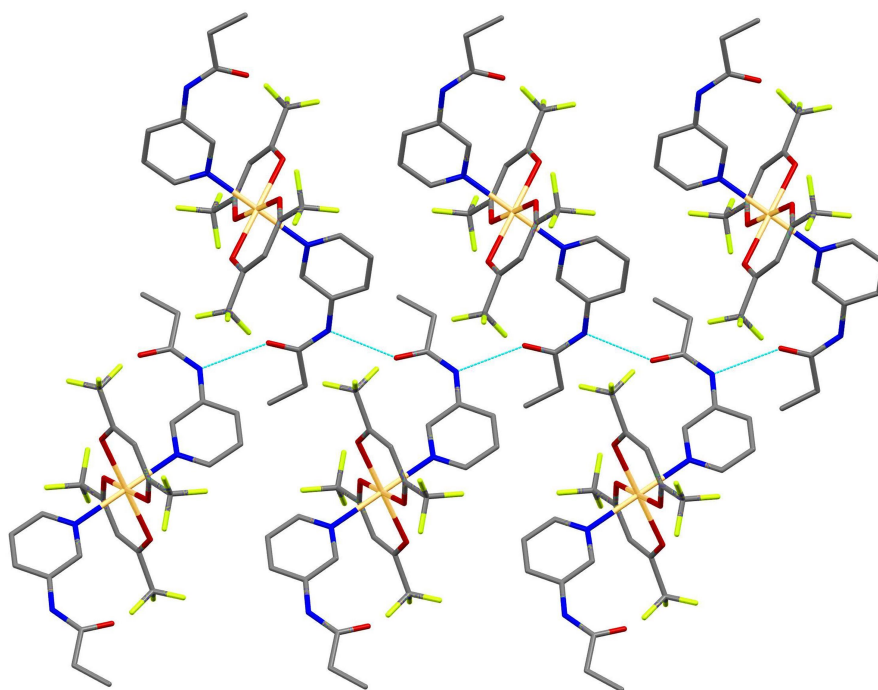
Metodom difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu određena je kristalna struktura spoja $[Cd(hfac)_2(3-propy)_2]$ (**1**). Kompleks kristalizira u monoklinskom sustavu u $P2_1/c$ prostornoj grupi. Kristalografski podaci spoja nalaze se u tablici 13, str. 39 i 40. Popis veznih i kutnih udaljenosti u kristalnoj strukturi spoja **1** nalaze se u tablicama 14 i 15. (str. 40), dok se popis svih vodikovih veza s pripadajućom geometrijom u kristalnoj strukturi spoja **1** nalazi u tablici 16, str. 41.

U kompleksu $[Cd(hfac)_2(3-propy)_2]$ kadmijevi(II) kationi oktaedarske su koordinacije. Na kadmijeve(II) kation koordinirana su dva heksafluoroacetilacetatna iona koji se nalaze u ekvatorijalnoj ravnini i dvije molekule *N*-(piridin-3-il)propanamida koje se nalaze u aksijalnim položajima. Heksafluoroacetilacetatni ligandi vezani su preko dvaju kisikovih atoma, dok su dva *N*-(piridin-3-il)propanamidska liganda vezana preko dušikovog atom piridinskog prstena.



Slika 20. Molekulska struktura spoja $[Cd(hfac)_2(3-propy)_2]$ $[Cd(hfac)_2(3-propy)_2]$ (**1**)

Dobiveni kompleks $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(3\text{-propy})_2]$ (**1**) je monomernan. Monomerne jedinice kompleksa međusobno se povezuju preko $\text{N-H}\cdots\text{O}$ vodikovih veza između susjednih molekula liganada (slika 21). Na taj način tvore C(4) motiv koji ih povezuje u supramolekulske lance. Opaženi način povezivanja u kristalnoj strukturi spoja **1**, povezivanje uz ostvarivanje C(4) katemernih (lančastih) motiva, odgovara jednom od dvaju najučestalijih supramolekulskih motiva prisutnih u kristalnim strukturama amida u samim organskim sustavima.



Slika 21. Povezivanje monomernih jedinki kompleksa $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(3\text{-propy})_2]$ (**1**) pomoću $\text{N-H}\cdots\text{O}$ interakcija.

Tablica 13. Kristalografski podaci za spoj **1**

Spoj	1
Kemijska formula	$[\text{Cd}(\text{hfac})_2(3\text{-propy})_2]$
Kristalni sustav	monoklinski

Prostorna grupa	$P2_1/c$
$a / \text{Å}$	8,9604(9)
$b / \text{Å}$	20,7135(15)
$c / \text{Å}$	9,780(11)
$\beta / ^\circ$	112,233(12)
$V / \text{Å}^3$	1667,9(3)
Z	2

Tablica 14. Vezne udaljenosti u kristalnoj strukturi spoja 1

vezna udaljenost	$d / \text{Å}$
Cd1 – O1	2,271(3)
Cd1 – O2	2,287(3)
Cd1 – N1	2,311(3)

Tablica 15. Kutne udaljenosti u kristalnoj strukturi spoja 1

kutna udaljenost	$\sphericalangle / ^\circ$
O1 – Cd1 – O1 ⁱ	180,0
O1 – Cd1 – O2	82,59(11)
O1 – Cd1 – O2 ⁱ	97,41(11)
O1 – Cd1 – N1 ⁱ	90,07(11)
O1 – Cd1 – N1	89,93(11)
O2 – Cd1 – O2 ⁱ	180,0
O2 – Cd1 – N1	87,30(11)
O2 – Cd1 – N1 ⁱ	92,70
N1 – Cd1 – N1 ⁱ	180,0

ⁱ Simetrijski operator: (i) $-x, -y, -z$

Tablica 16. Geometrija vodikovih veza u kristalnoj strukturi spoja 1

Vodikova interakcija	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$\sphericalangle(\text{D}-\text{H}\cdots\text{A})/^\circ$
N-H \cdots O	2,028(2)	2,879(3)	175,5(5)

5. ZAKLJUČAK

- Priređeni su koordinacijski spojevi kadmija(II) s 1,1,1,5,5,5-heksafluoro-2,4-pentandionatom (hfac) i s amidnim derivatima piridina: *N*-(piridin-3-il)propanamid (**L1**), *N*-(piridin-3-il)etanamid (**L2**), *N*-(piridin-4-il)propanamid (**L3**) i *N*-(piridin-4-il)etanamid (**L4**).
- Svi priređeni spojevi okarakterizirani su IR spektroskopijom i metodom termičke analize (TG).
- Svi ligandi i kadmijevi(II) kompleksi pripremljeni su i mehanokemijskom sintezom.
- Reaktanti korišteni u mehanokemijskoj sintezi liganada različitog su agregacijskog stanja (polazni amini su krutine, dok su korišteni anhidridi u tekućem stanju). Mehanokemijska sinteza je provedena u tarioniku i rezultirala je pripravom željenih liganada bez uporabe otapala te je provedena u znatno kraćem vremenu nego što je to potrebno za pripravu istih spojeva klasičnom otopinskom sintezom.
- Za pripremu kadmijevih(II) kompleksa LAG metoda mehanokemijske sinteze se pokazala kao najbolji način pripreve ove klase spojeva zbog izrazito slabe topljivosti polaznog kadmijevog(II) spoja $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ u većini otapala.
- Difrakcijom rentgenskih zraka na jediničnom kristalu određena je molekulska i kristalna struktura spoju $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(3\text{-propy})_2]$ (**1**).
- U strukturi spoja je ion kadmija(II) oktaedarski koordiniran s dva heksafluoroacetilacetonatna iona koji se nalaze u ekvatorijalnoj ravnini i dvije molekule *N*-(piridin-3-il)propanamida koje se nalaze u aksijalnim položajima.
- Monomerne jedinice $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(3\text{-propy})_2]$ kompleksa međusobno se povezuju preko N–H \cdots O vodikovih veza između susjednih molekula liganada te na taj način tvore C(4) motiv koji ih povezuje u supramolekulske lance.
- Opaženi način povezivanja u kristalnoj strukturi spoja **1**, povezivanje uz ostvarivanje C(4) katemernih (lančastih) motiva, odgovara jednom od dvaju najučestalijih supramolekulskih motiva prisutnih u kristalnim strukturama amida u samim organskim sustavima.

6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

3-propy – *N*-(piridin-3-il)propanamid

3-acpy – *N*-(piridin-3-il)etanamid

4-propy – *N*-(piridin-4-il)propanamid

4-acpy – *N*-(piridin-4-il)etanamid

hfac – heksafluoroacetilacetatni ion

acac – acetilacetatni ion

EtOH – etanol

DMF – dimetilformamid

DMSO – dimetil sulfoksid

Spoj (1) – $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(3\text{-propy})_2]$

Spoj (2) – $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(3\text{-acpy})_2]$

Spoj (3) – $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(4\text{-propy})_2]$

Spoj (4) – $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(4\text{-acpy})_2]$

L1 – 3-propy

L2 – 3-acpy

L3 – 4-propy

L4 – 4-acpy

7. METODIČKI DIO

KETO-ENOLNA TAUTOMERIJA I NASTAVA KEMIJE

7.1. Tautomerija

Tautomerija, konkretni slučaj izomerije, ima važnu ulogu u suvremenoj organskoj kemiji, biokemiji, medicinskoj kemiji, farmakologiji, molekularnoj biologiji i samom životu. Razumijevanje mehanizama mnogih organskih reakcija i biokemijskih procesa, uključujući one koji uključuju specifične interakcije s proteinima, enzimima i receptorima nije moguće bez razumijevanja koncepta tautomerije. Tautomerija djelomično objašnjava strukturu nukleinskih kiselina i njihove mutacije. Osim toga, današnje dizajniranje lijekova teško je zamisliti bez razumijevanja tautomernosti.

Tautomerija (grč. *tauto* = isto, *meros* = dio) je definirana kao postojanje više oblika iste molekule, koji mogu prelaziti jedan u drugi intramolekulskim pomakom atoma. Tautomeri su posebna vrsta strukturnih izomera. Dva ili više tautomera razlikuju se u položaju veza, atoma ili funkcijskih skupina. Prelaze jedan u drugi reverzibilno i u sustavu su prisutni u ravnoteži koju određuju čimbenici okoline kao što su pH-vrijednost, temperatura, otapalo te prisutnost katalizatora (kiselina ili baza). Tautomerni oblici pretvaraju se jedni u druge heterolitičkim premještanjem veza. Dakle, tijekom tautomerne izomerizacije može doći do premještanja jedne ili više veza te atoma ili skupina unutar molekule.

Mnogi često ne razlikuju tautomeriju od rezonancije. Delokalizacija elektrona izvorno je uvedena kao koncept kojim je objašnjena izuzetna postojanost molekula benzena. Ingold je u svojoj izvornoj teoriji mezomerije delokalizaciju elektrona prvotno i nazvao „intraprstenastom tautomerijom”, a molekule benzena prikazane su s nekoliko dinamički izmjenjivih Lewisovih struktura. Razvojem kvantne teorije uveden je pojam *rezonantni hibrid*, koji potpuno odgovara delokalizaciji elektronske gustoće pa je time jasno napravljena razlika između tautomerije i rezonancije. Tautomerija podrazumijeva ravnotežu između dva ili više izomera (tautomera) koji su prisutni u sustavu i neovisni jedan o drugome, a razlikuju se po položajima veza, atoma ili funkcijskih skupina. Delokalizacija elektrona podrazumijeva

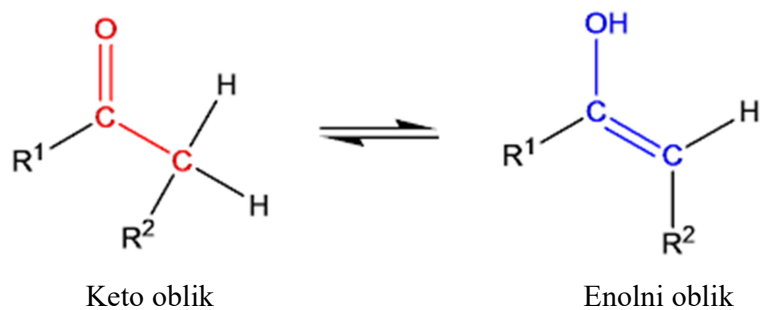
jedinstveni raspored atoma, a karakteriziraju je dvije ili više rezonantnih struktura, koje se razlikuju samo po rasporedu veznih i neveznih elektrona i raspodjeli naboja unutar molekula.

Ova razlika ne znači da su tautomerija i delokalizacija elektrona međusobno isključive, jer između njih postoji određeni odnos. Tautomerna tvar može postojati u dva ili više tautomernih oblika, a svaki od tih oblika može biti opisan s više rezonantnih struktura. Delokalizacijom π -elektrona u molekulama tautomera često možemo objasniti sastav tautomerne smjese. Njome se može objasniti zašto je kod pojedinog aromatskog spoja u tautomernoj smjesi zastupljeniji drugačiji tautomerni oblik u odnosu na tautomernu smjesu odgovarajućeg alifatskog spoja. Primjerice, molekule fenola su enolni oblik, koji je stabilniji zbog potpune delokalizacije elektronske gustoće (aromatičnost) u prstenu, dok je u slučaju cikloheksanona zastupljeniji keto-oblik (nema aromatičnosti). Delokalizacija elektronske gustoće u molekuli cikloheksanona moguća je samo u neposrednoj blizini tautomerne skupine. Rezonantne strukture enolnog oblika molekule cikloheksanona ukazuju na polarizaciju molekule koja bi na atomu kisika uzrokovala smanjenje elektronske gustoće. Zbog toga ne dolazi do prijenosa atoma vodika na atom kisika već on ostaje vezan za α -ugljikov atom.²⁷ Glavne razlike između tautomerije i rezonancije su:

- tautomerija uključuje promjenu položaja atoma (općenito vodika), a rezonancija uključuje promjenu u položaju samo neveznih ili π -elektrona
- tautomerija podrazumijeva promjenu položaja atoma (općenito vodika), a rezonancija podrazumijeva samo preraspodjelu neveznih i veznih π -elektrona
- tautomeri su kemijske vrste koje je moguće izolirati, a rezonantne strukture nije
- dva tautomerna oblika imaju različite molekulske strukture (tj. funkcijske skupine), a rezonantne strukture imaju jednake funkcijske skupine
- tautomeri su u međusobnoj dinamičkoj ravnoteži, a rezonantne strukture nisu
- tautomerija nema utjecaja na duljinu veze, dok rezonancija utječe na duljinu veze
- tautomerija ne utječe na postojanost molekule, a rezonancija je povećava
- tautomerni odnos označavaju ovakve strelice \rightleftharpoons , a rezonanciju ovakve \longleftrightarrow

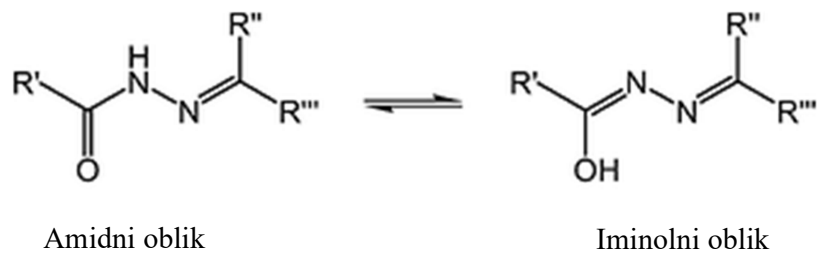
Nakon sažetog objašnjenja tautomerije i razlike između tautomerije i rezonancije, dobro je navesti i uobičajene tautomerne parove:

- Keto-enolna tautomerija najčešći je oblik tautomerije. Javlja se u ketonima, aldehidima i srodnim spojevima (uglavnom karbonilni spojevi s jednim ili više vodika na α -ugljikovom atomu).



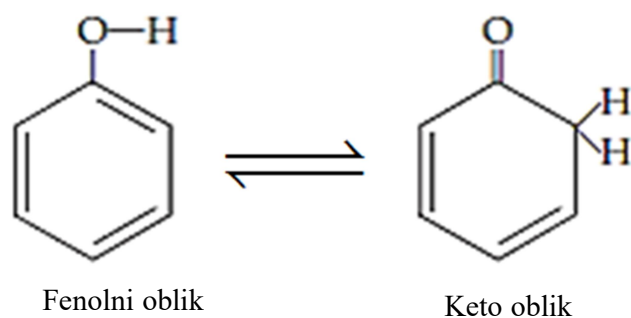
Slika 22. Shematski primjer keto-enolne tautomerije²⁸

- Keto-iminolna tautomerija



Slika 23. Shematski primjer keto-iminolne tautomerije²⁹

- Keto-fenol tautomerija



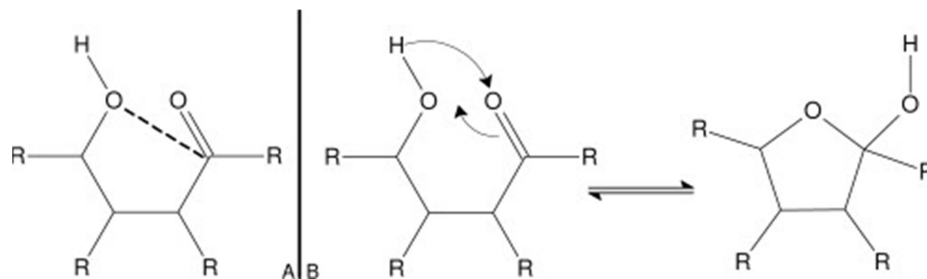
Slika 24. Shematski prikaz keto-fenol tautomerije³⁰

- Imin-enamin tautomerija, primjer je tautomerije u kojoj je imin u ravnoteži s enaminom.



Slika 25. Shematski prikaz imin-enamin tautomerije³¹

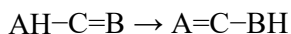
- Prsten-lanac tautomerija je oblik tautomerije kod kojeg prijenos atoma vodika može biti popraćen (uzrokovan) nastajanjem prstenastog oblika molekule.



Slika 26. Shematski prikaz prsten-lanac tautomera³²

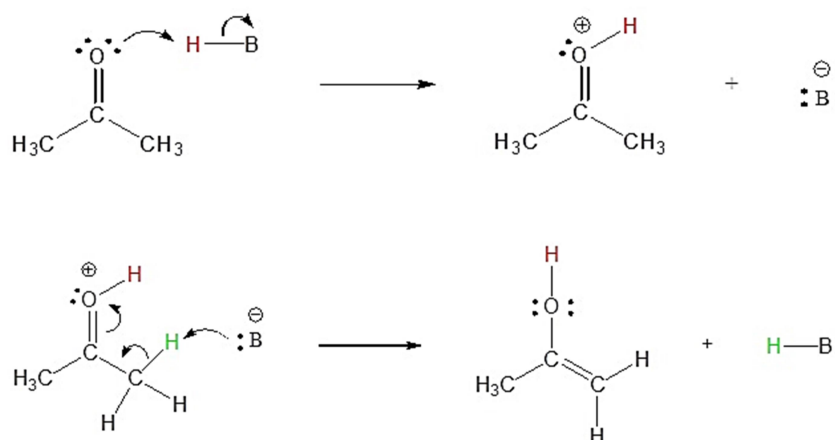
7.1.1. Mehanizam prototropne tautomerizacije

Prototropnu tautomerizaciju možemo opisati simboličkim prikazom, u kojem je prikazan pomak *protona* (atoma vodika) s položaja A na položaj B, uz istovremeni pomak π -elektrona s položaja B na položaj A:

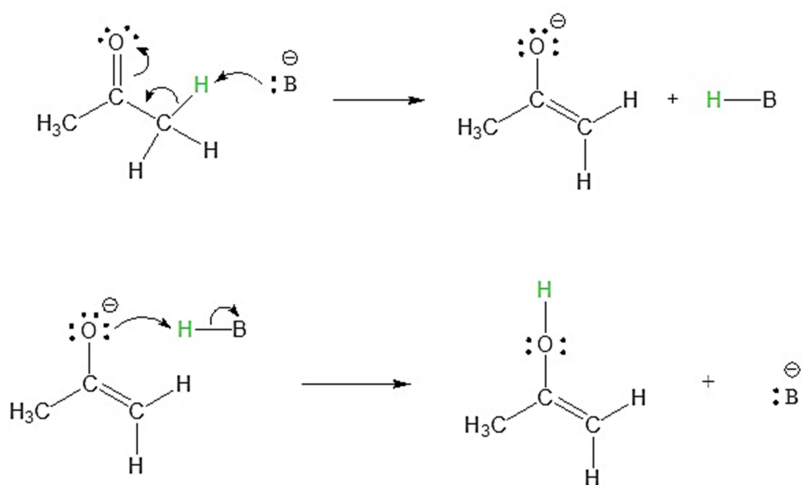


Skupina A je *proton*-donorska, a skupina B *proton*-akceptorska. U molekulama s amfiprotičnim svojstvima zbiva se prototropna tautomerija. Amfiprotični dijelovi molekule su Brønsted-Lowryeve kiseline koje *protoniraju* bazične dijelove molekule. U plinovitoj fazi ili aprotičnim otapalima *proton* se prenosi intramolekulski, dakle s jednog dijela molekule na drugi. Molekule polarnih protičnih otapala mogu poslužiti kao katalizatori procesa tautomerizacije izmjenjujući *protone* s molekulom.³³

Kiselinom katalizirana reakcija uključuje *protoniranje* bazičnog dijela molekule, tj. prijenos *protona* s Brønsted-Lowryeve kiseline na konjugiranu Brønsted-Lowryevu bazu. Proces može biti kataliziran i Brønsted-Lowryevom bazom. Isti procesi, ali obrnutim redosljedom, zbivaju se pri ketonizaciji (tj. pretvorbi u keto-oblik).³⁴



Slika 27. Mehanizam nastajanja enolnog oblika u kiselom mediju³⁵



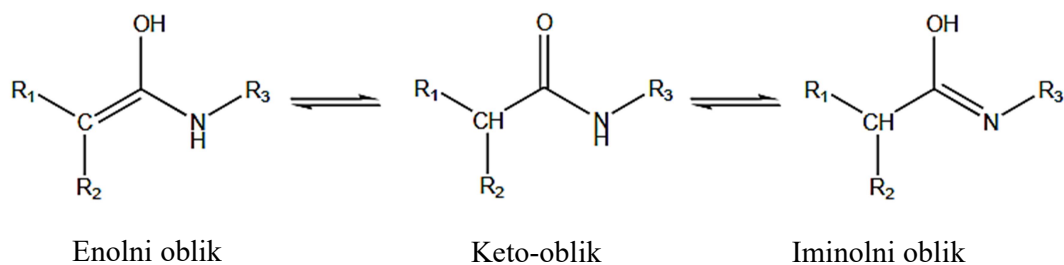
Slika 28. Mehanizam nastajanja enolnog oblika u bazičnom mediju³⁵

7.1.2. Keto-enolna tautomerija

Keto-enolna tautomerija opsežno je istraživana. Definirana je kao premještanje vodikova atoma (*protona*) na karbonilni atom kisika koji se nalazi na susjednom ugljikovom atomu. U većini slučajeva utvrđeno je da je keto-oblik značajno postojaniji od enolnog oblika. To je objašnjeno činjenicom da atom kisika kao elektronegativniji privlači π -elektrone te nastaje dvostruka veza s atomom ugljika za koji je vezan.²⁷ Relativna postojanost keto-oblika

u odnosu na enolni veća je kod derivata karboksilnih kiselina (esteri i amidi) nego kod aldehida i ketona zbog elektron-donirajućeg učinka alkoksi- ili amino-skupine. Te su molekule u otopini ili plinovitoj fazi prisutne gotovo isključivo u keto-obliku. Iznimke od ovog pravila su molekule u kojima je enolni oblik stabiliziran aromatizacijom ili produženom konjugacijom (npr. molekule fenola) ili nastajanjem intramolekulske vodikove veze (npr. molekule acetilacetona). Prisutnost elektron-akceptora (poput nitro-skupine) na α -ugljikovom atomu stabilizira enolni tautomer jer omogućuje delokalizaciju elektrona u enolnom obliku. Također, sterički učinci i elektrostatsko odbijanje mogu doprinijeti stabilizaciji, odnosno destabilizaciji enolnog oblika molekule, npr. u slučaju α -nitroketona. Istraživanjima keto-iminolnih tautomera uočeno je da stabilnost keto-oblika vrijedi i u ovom slučaju. Stoga je logično pretpostaviti da ista pravila vrijede za keto-iminolne, kao i za keto-enolne sustave.

Molekule koje u strukturi sadrže $-\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ ogranak mogu i enolizirati i iminolizirati, odnosno, mogu postojati u tri tautomerna oblika. Enolizacija i iminolizacija kompetitivni su procesi. Zastupljenost pojedinog oblika u ravnotežnoj smjesi ovisi o njihovoj relativnoj postojanosti.



Slika 29. Shematski prikaz keto-enolne i keto-iminolne tautomerije u molekulama s

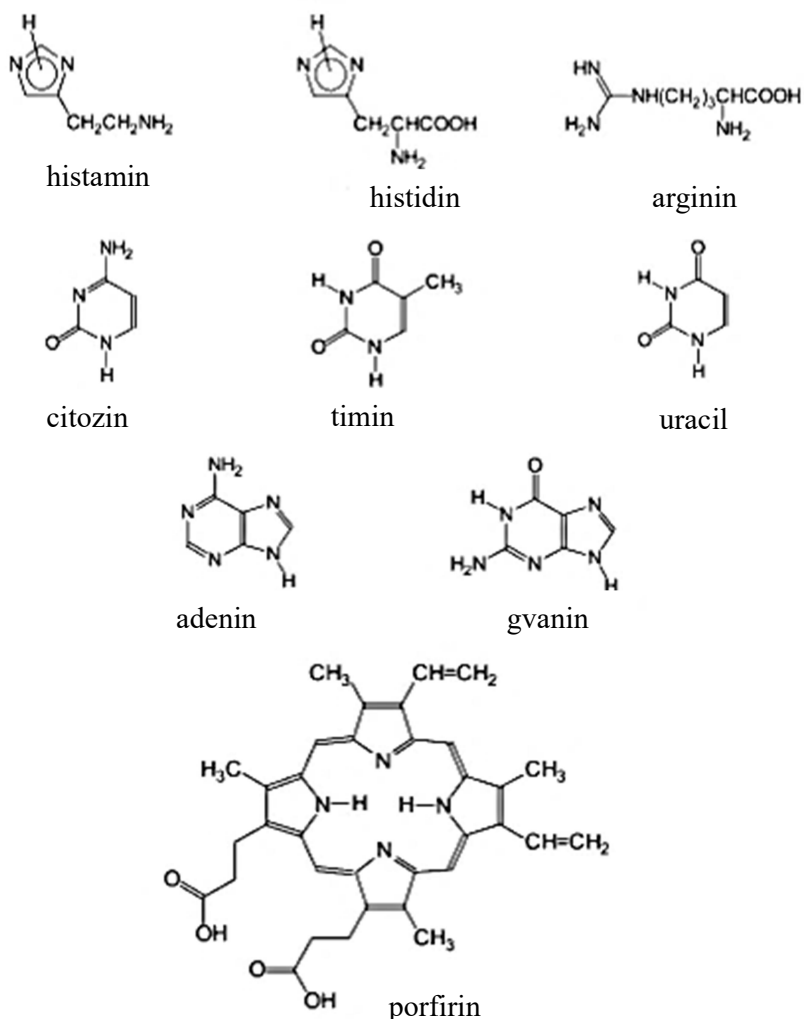


Već je ranije spomenuto da će u ovakvim molekulama daleko najpostojaniji, a time i najzastupljeniji, biti keto-oblik. Međutim, zanimljivo je pitanje relativne razlike u postojanosti između enolnog ili iminolnog oblika. Na primjeru najjednostavnije molekule s traženim fragmentom, acetamida, utvrđeno je da je iminolni oblik stabilniji od enolnog, što je kasnije uočeno i u drugim sustavima poput sukcinimida i hidantoina. S druge strane, obrnut je slučaj otkriven kod barbiturne kiseline, kod koje je enolni oblik stabilniji od iminolnog. Takvi rezultati upućuju na zaključak da relativna stabilnost enola u odnosu na iminol ovisi o

strukturnim svojstvima molekule: vezanim supstituentima, mogućnosti produžene konjugacije ili stvaranju intramolekulskih vodikovih veza. Ciljanom izmjenom strukture molekule može se postići promjena postojanosti, a time i zastupljenosti pojedinih tautomernih oblika u određenim uvjetima.³⁴

7.1.3. Važnost tautomerijske ravnoteže u prirodnoj znanosti i životu

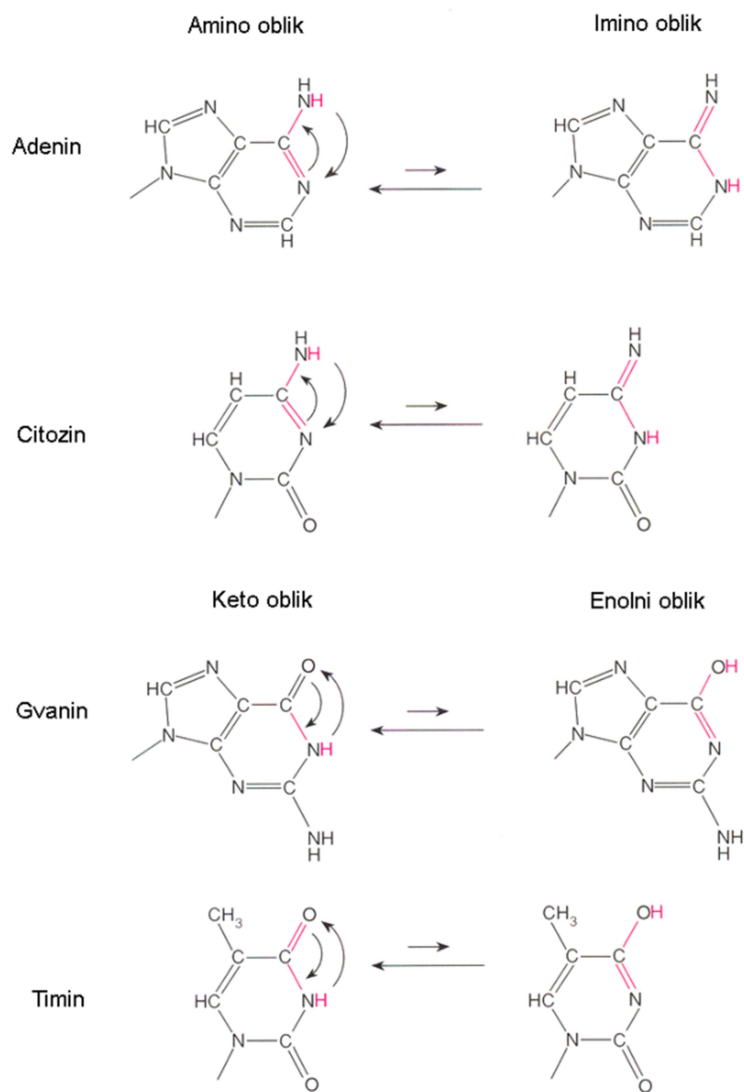
Tautomerija, zapravo, uglavnom prototropija, često se pojavljuje u biološkim tvarima. Neki od glavnih primjera su bioamini poput histamina, aminokiselina kao što su histidin i arginin, pirimidinskih baza (citozin, timin i uracil), purinskih baza (adenin i gvanin) i porfirina (slika 30., str. 47.). Istraživanja mnogih važnih bioloških pretvorbi pokazuju da je energijski manje postojan tautomer često aktivan međuprodukt koji određuje mehanizam pretvorbe i strukturu produkta. Intramolekulski prijenos *protona* u tautomerijskim sustavima, kao i intermolekulski prijenos *protona* između neutralnih ili ionskih vrsta, ili oboje, temeljni je korak u brojnim biološki važnim procesima.²⁷



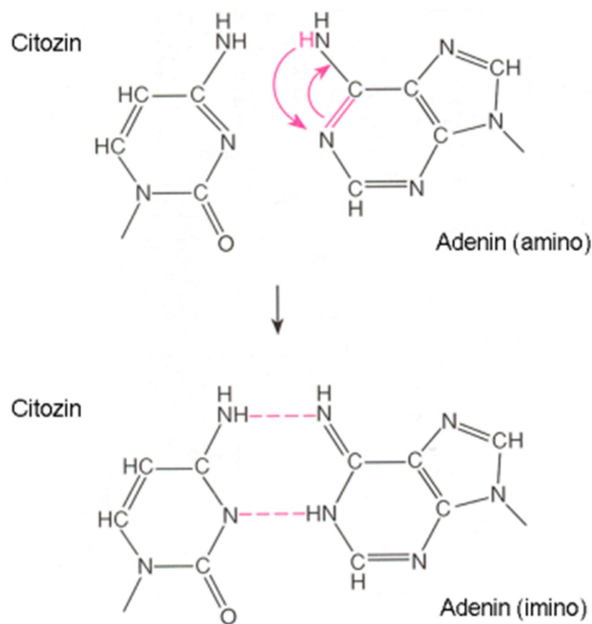
Slika 30. Dorađeni primjeri prirodnih spojeva koji pokazuju prototropni tautomerizam²⁷

DNA-mutacije privlače pažnju kemičara, biokemičara i biologa posljednjih 50 godina. U literaturi se može pronaći različite hipoteze i modele, a provedena su brojna eksperimentalna i teorijska istraživanja kako bi se objasnile fizikalne i kemijske promjene DNA. Svaka promjena DNA-sekvence, kao temelja genetičke informacije, može prouzročiti mutaciju tijekom repliciranja ili procesa popravka. Dakle, razumijevanje mutacija DNA ključno je, ne samo za objašnjenje, već i za predskazivanje, a time i sprječavanje različitih bolesti koje utječu na ljudska bića. Međutim, priroda i mehanizam DNA-mutacija još uvijek nisu sasvim jasni. Komplementarni parovi nukleinskih kiselina u DNA stabilizirani su višestrukim vodikovim vezama, ali i drugim učincima koji se ponekad natječu jedni s

drugima. Jedinstveno i posebno snažno povezivanje komplementarnih purinskih i pirimidinskih baza presudno je za život. Spontane mutacije najčešće nastaju zbog pogrešaka tijekom replikacije DNA (primjerice zbog tautomerne promjene baza). Ako se tautomerni imino-oblik citozina spari s adeninom nakon replikacije rezultat je mutacija (par CG zamijenjen je parom AT) (slika 32., str. 54.).³⁶



Slika 31. Normalni i tautomerni oblici baza³⁶

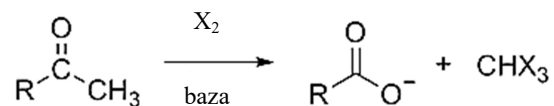


Slika 32. Sparivanje tautomernih oblika adenina: amino-oblik sparuje se s timinom; imino-oblik sparuje se s citozinom³⁶

Enoli i iminoli mogu reagirati s nukleofilima zbog prisutnosti C=C i C=N dvostrukih veza. Istraživanja da je enolni oblik reaktivni međuprodukt u različitim reakcijama, poput halogeniranja, dekarboksilacije dikarboksilnih kiselina, reduktivne debrominacije karboksilnih kiselina, nitrozilacije malonske kiseline, adicija alkohola na ketene, adicije vode na ketenimine i elektrofilne supstitucije na malonamidu, fotolize dienona u prisutnosti amina ili adicije tritilnog kationa na acetanhidrid. Iminol je reaktivna tvar u reakcijama kloriranja amida. Tautomerizacija također utječe na reaktivnost molekule. Određeni tautomerni oblik može npr. biti reaktivniji na zraku, što ima veliku važnost u farmaceutskoj tehnologiji i oblikovanju lijekova.³⁴

7.1.4. Jodoform reakcija

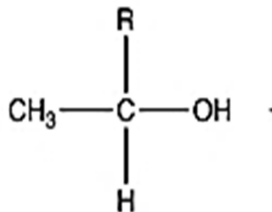
Haloform reakcija je reakcija metil ketona s klorom, bromom ili jodom u prisutnosti hidroksidnih iona tijekom koje nastaje karboksilatni anion i haloform. Reakcija se može upotrijebiti za transformiranje acetilnih skupina u karboksilne skupine ili za proizvodnju kloroforma, bromoforma ili jodoforma.



Slika 33. Shema haloform reakcije, gdje je R = H, alkil ili aril, X = Cl, Br, I

Kada se kao halogen koristi jod, haloform reakcija se može upotrijebiti i kao karakteristični test za prepoznavanje strukturnog fragmenta metil ketona, jer će nastati jodoform, žuta krutina karakterističnog mirisa. Taj test poznat je pod nazivom jodoformni test.

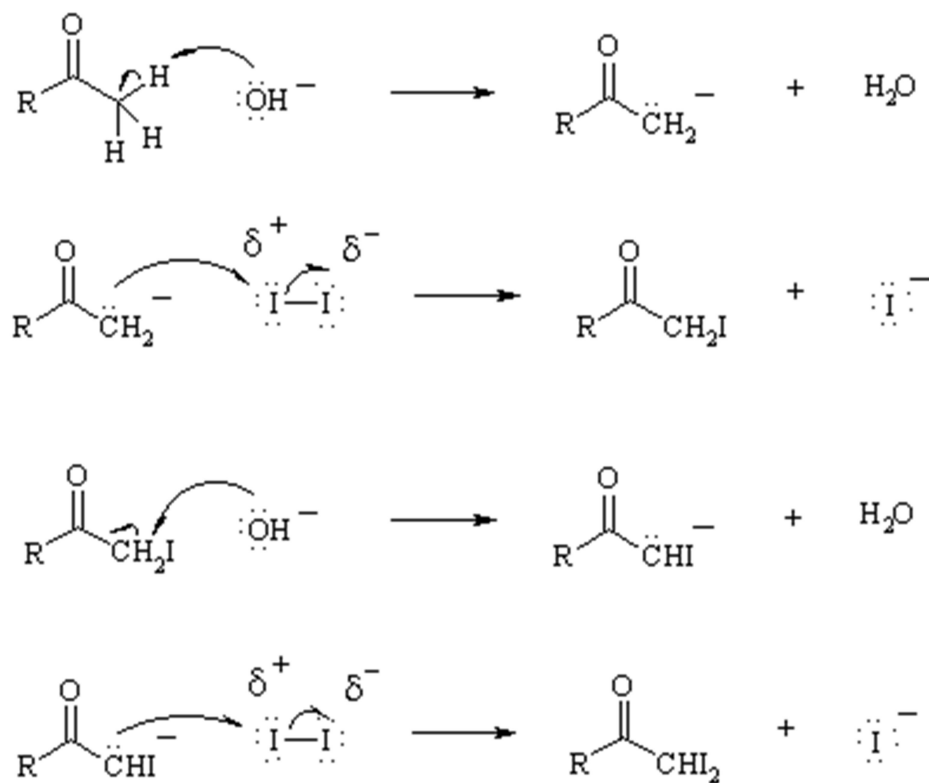
Alkoholi koji imaju opću strukturnu formulu kao na slici 34, također daju pozitivan jodoformni test, jer se u reakcijskim uvjetima oksidiraju do odgovarajućeg metil ketona ili u slučaju etanola do acetaldehida, koji je ujedno jedini aldehid koji prolazi haloform reakciju



Slika 34. Strukturna formula alkohola

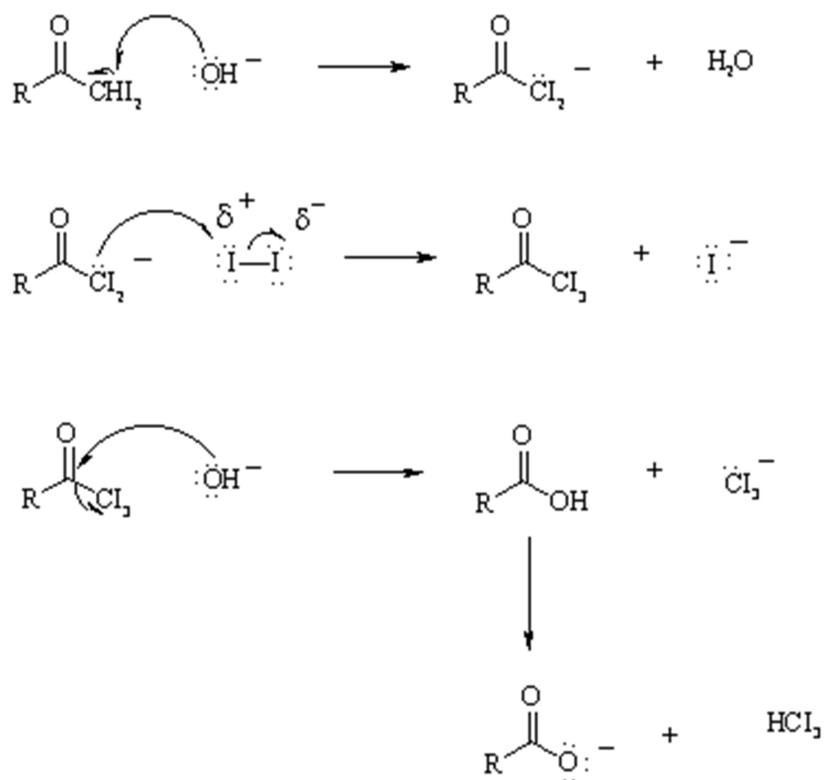
Reakcija joda i baze s metil ketonima tako je pouzdana da se jodoformni test (pojava žutog taloga) koristi za ispitivanje prisutnosti metil ketona. To je također slučaj kod ispitivanja specifičnih sekundarnih alkohola koji sadrže najmanje jednu metilnu skupinu u α -položaju.

Mehanizam haloform reakcije opisuje prikazana shema mehanizma jodoform reakcije (slike 35. i 36., str. 56-57.)



Slika 35. Mehanizam jodiformne reakcije 1.

U prvom koraku jaka Brønsted-Lowryeva baza oduzima *kiseli metilni proton* s molekule metil ketona te na taj način nastaje enolat. U drugom koraku nastali enolat, kao nukleofil, reagira s molekulom halogena te nastaje C-I veza. Nakon toga, ovaj ciklus ponovi se još dva puta.



Slika 36. Mehanizam jodoformne reakcije 2.

Nakon što je uzastopnim jodiranjem nastao CI_3 ogranak u molekuli ketona slijedi nukleofilno povezivanje molekule vode s ugljikovim atomom karbonilne skupine i kidanje veze prema CI_3 skupini te nastaje karboksilna kiselina i CI_3^- karbanion čijim *protoniranjem* nastaje trijodmetan.

Jodoform se upotrebljavao kao antiseptik. Aktivan je sastojak u mnogim praškastim tvarima protiv ušiju kod mačaka i pasa, zajedno s cinkovim oksidom i propanskom kiselinom, koji se koriste za sprječavanje infekcije.

7.2. Keto-enolna tautomerija i nastava kemije

Kemija je znanost o tvarima i njihovim kemijskim promjenama. Učenici se s kemijom, kao nastavnim predmetom, susreću u sedmom i osmom razredu osnovne škole te kasnije tijekom srednjoškolskog obrazovanja. U srednjoj školi kemija se poučava prema dva programa (A i B). Program A je četverogodišnji, dok je program B prilagođen za učenje kemije tijekom dvije godine. I u osnovnoj i u srednjoj školi program nastave kemije temelji se na 70 nastavnih sati godišnje.³⁷

Pregledani su nastavni programi iz kemije za osnovne škole i srednje škole.^{38,39} U programima nije pronađen ili zabilježen pojam keto-enolne tautomerije iz čega proizlazi da učenici tijekom osnovnoškolskog i srednjoškolskog obrazovanja ne uče o keto-enolnoj tautomeriji. U nastavnom programu za osmi razred osnovne škole, ne spominju se ketoni niti aldehidi, kao glavni organski spojevi kod kojih je zabilježena keto-enolna tautomerija. U nastavnom programu navedeni su spojevi s kisikom, koji se obrađuju u osmom razredu osnovne škole, a to su: alkoholi, karboksilne kiseline i eteri (derivati karboksilnih kiselina). Nastavni program kemije za osmi razred, temeljit je i, što je najbitnije, prati mogućnosti učenika u razumijevanju i učenju kemije u toj dobi. Stoga izostanak koncepta keto-enolne tautomerije u nastavnom programu osmog razreda ne predstavlja problem, jer je srednjoškolska dob pogodnija za učenje i razumijevanje tog koncepta – naravno u korelaciji s nastavom biologije, što bi učenicima uveliko olakšalo razumijevanje dijela bioloških tema. Više zabrinjava činjenica da se u nastavnom programu srednje škole (strukovne ili gimnazije) opet ne nailazi na pojam keto-enolne tautomerije, niti ima naznaka da bi jedan srednjoškolac išta trebao čuti i naučiti o keto-enolnoj tautomeriji. Četvrti razred gimnazije vezan je uz nastavne sadržaje organske kemije. U ovom slučaju u nastavnom programu spominju se ketoni i aldehidi i ostali organski spojevi s kisikom, ali u navođenju obrazovnih ishoda, ne postoji obrazovni ishod vezan uz keto-enolnu tautomeriju, što je vidljivo iz tablice 17, str. 61. U nastavnom programu, također nisu spomenuti spojevi s dušikom, što je veliki nedostatak. Keto-enolna tautomerija koncept je koji se, kao što je vidljivo, ne spominje tijekom formalnog kemijskog obrazovanja. Ovakvim stanjem nijedan nastavnik, koji zna važnost keto-enolne tautomerije, ne bi smio biti zadovoljan. Prije svega zato što sama keto-enolna tautomerija ima veliku biološku važnost u ljudskim životima, a također ima važnost i u kemiji. Od tautomerizacije dušikovih baza koja može rezultirati genskim mutacijama, tj. pogrešnim sparivanjem dušikovih baza prilikom sinteze DNA, preko uloge i važnosti

tautomerizacije u farmaceutskoj tehnologiji i oblikovanju lijeka, do utjecaja tautomerizacije i na najvažnije i najraširenije molekule s amidnim skupinama u organizmu – peptide i proteine, itd...

Učenike bi trebalo poučavati o ovom bitnom konceptu jer ima primjenu i važnost u svakodnevnom životu, kako za profesionalne kemičare tako i za laike. Dakle, u nastavnom programu napravljen je veliki propust izbjegavanjem koncepta keto-enolne tautomerije ili tautomerije općenito.

Cilj predloženog metodičkog dijela ovog diplomskog rada je potaknuti budućeg nastavnika na promišljanje nastave kemije utemeljene na učenju otkrivanjem pri poučavanju temeljnih kemijskih koncepata. U ovom slučaju riječ je o konceptu keto-tautomerije.

Učenje otkrivanjem ili iskustveno učenje strategija je učenja u kojoj se učenici stavljaju u situaciju da do novih spoznaja dolaze vlastitom aktivnošću.³⁷ Prednost učenja otkrivanjem zanimljiv je i dinamičan način prikazivanja kemijskih sadržaja, veća motivacija i interes učenika za predmet, razvijanje sposobnosti induktivnog zaključivanja, aktivno sudjelovanje učenika u iskustvenom učenju, integriranje znanja kako unutar kemije tako i kemijskih znanja sa znanjima iz drugih područja. Pri provođenju učenja otkrivanjem nastavnici uz brojne prednosti nailaze i na probleme. Ovakva vrsta rada od nastavnika iziskuje zahtjevnije i opsežnije pripreme te suradnju s kolegama iz drugih predmetnih područja. Također, obrada nastavnih sadržaja traži značajno više vremena nego neka druga metoda.⁴⁰ Ovo su neki od razloga zbog kojih se pojedini nastavnici ustručavaju napraviti promjenu u svom dosadašnjem načinu rada. Nastavnicima, učenici moraju biti na prvom mjestu i ako su dokazane mnoge prednosti učenja otkrivanjem, nastavnik se upustiti u novu, uspješniju „avanturu” sa svojim učenicima i njima pružiti bolje. Pri tome mora i sam sebe hrabriti, ali i biti ohrabren (potican).

Tablica 17. Pregled odgovarajućih nastavnih tema i željenih obrazovnih ishoda (4. razred gimnazije) u sklopu kojih nedostaje koncept keto-enolne tautomerije³⁹

Nastavna jedinica	Razred	Obrazovni ishod	Obvezni pokusi
Aldehidi i ketoni	4.	<ul style="list-style-type: none"> • crtežom prikazati nacrtati karbonilnu funkcijsku skupinu • primjeniti nomenklaturu ketona i aldehida • navesti svojstva ketona i aldehida i njihovu primjenu • objasniti osnovne kemijske reakcije ketona i aldehida • provesti osnovne kemijske reakcije ketona i aldehida 	<ul style="list-style-type: none"> • dokazivanje aldehida • alkotest
Alkoholi, fenoli i eteri	4.	<ul style="list-style-type: none"> • objasniti strukturu alkohola, fenola i etera • primjeniti nomenklaturu alkohola, fenola i etera • navesti fizikalna i kemijska svojstva alkohola, fenola i etera • navesti karakteristične reakcije alkohola • opisati industrijske metode dobivanja i uporabu predstavnika ove skupine spojeva 	<ul style="list-style-type: none"> • dobivanje alkoksida • svojstva etera • alkoholno vrenje i svojstva alkohola

7.3. Keto-enolna tautomerija u udžbenicima

U kemijskim udžbenicima osnovne škole analizirane su nastavne cjeline i jedinice i ne nailazi se na pojam keto-enolne tautomerije.⁴¹⁻⁴³

Srednjoškolski udžbenici (4. razred, gimnazijsko usmjerenje),⁴⁴⁻⁴⁶ analizirani su na isti način kao i osnovnoškolski udžbenici. Analizirane su nastavne cjeline i jedinice u kojima se prvi puta uvodi pojam keto-enolne tautomerije. Analiza udžbenika prikazana je u obliku tablice 18. U analiziranim udžbenicima, nastavne cjeline i jedinice izložene su na različite načine. Predloženi pokusi, dizajn, količina priloženih fotografija i dijagrama razlikuju se od udžbenika do udžbenika. Obradeni nastavni sadržaji u većoj ili manjoj mjeri popraćeni su dijagramima, fotografijama, shematskim prikazima, tablicama, čestičnim prikazima koji su korišteni u predočavanju i kao pomoć pri usvajanju apstraktnih kemijskih sadržaja.

Na temelju analize utvrđena je raznolikost u načinu izlaganja nastavnih sadržaja. U svakom od analiziranih udžbenika napisane su rečenice, dvije, o keto-enolnoj tautomeriji – taman toliko da je pojam spomenut, ali ništa više od toga. Nijedan udžbenik ne spominje važnost keto-enolne tautomerije te ni u jednom nije opisan ili spomenut pokus povezan s ovim konceptom.

Tablica 18. Pregled sadržaja u srednjoškolskim udžbenicima (4. razred gimnazije) koji spominju koncept keto-enolne tautomerije

Nastavna cjelina/jedinica	Udžbenik	Osvrt
Aldehidi i ketoni/Aldehidi i ketoni u svakodnevnom životu	UDŽ 1 ⁴⁴	U nastavnoj jedinici opisana su fizikalna i kemijska svojstva etanala te industrijski postupak dobivanja, a isti je i shematski prikazan. U shemi je naznačena tautomerizacija etanol-etanal te je jednom rečenicom objašnjeno što je keto-enolna tautomerija. Nema predloženog pokusa niti zadataka na navedenu temu.

Aldehidi i ketoni/Svojstva aldehyda i ketona	UDŽ 2 ⁴⁵	Kao i u prethodnom udžbeniku opisana su fizikalna i kemijska svojstva etanala. Spomenuto je da je za etanal i druge jednostavne aldehide i ketone karakteristična pojava keto-enolne tautomerije te je napisana njezina definicija. Uočena je slika koja prikazuje tautomere. Nema predloženog pokusa ni zadataka na navedenu temu.
Aldehidi i ketoni	UDŽ 3 ⁴⁶	U nastavnoj cjelini nema riječi o keto-enolnoj tautomeriji niti predloženih pokusa niti zadataka.

7.4. Objašnjenje nastavnog sata

7.4.1. Smjernice pri pučavanju keto-enolne tautomerije

Dobro poznati citat Williama Glassera glasi: „Najbolji učitelji ujedno su i najzahtjevniji učitelji: oni od učenika zahtijevaju razmišljanje.” Da bi nastavnik bio najbolji, a ujedno i najzahtjevniji, neophodno je da neprestano nadograđuje i usavršava vlastito stručno i metodičko znanje. To će mu pomoći da što lakše prepozna i pokuša ukloniti (ili spriječiti) pogrešna shvaćanja temeljnih koncepata koja uzrokuju pogrešni pretkoncepti i alternativni koncepti koji nastaju tijekom osobnog ili stručnog poučavanja učenika. Većina učenika tijekom školovanja stekne o nekoj temi određene pretkoncepte, tj. ideje, zaključke, stavove (bez nekog prethodnog znanja o toj temi). Nastavnik mora biti upoznat s tim problemom kako bi znao izbjeći pogrešno shvaćanje pojava i promjena koje se obrađuju. Da bi se nastava poboljšala i smanjio broj pogrešnih shvaćanja potrebno je provoditi aktivnu nastavu. Analizom udžbenika (tablica 18, str 62.) utvrđeno je da samo određeni broj udžbenika pokuse uvodi u svrhu učenja otkrivanjem čime bi i nastavnicima bila olakšana priprema aktivne nastave. Da bi se smanjilo ili potpuno uklonilo pogrešno shvaćanje keto-enolne tautomerije neophodno je povezivanje starih i novih nastavnih sadržaja. Na taj način lakše je prepoznati pogrešna shvaćanja uz navedeni koncept te organizirati nastavu u svrhu njihova izbjegavanja.

Ovo je moguće u slučajevima kada učenici posjeduju prethodno znanje o keto-enolnoj tautomeriji, ali razgovori s nekoliko nastavnika pokazali su da se učenici tek na samoj nastavi susreću s navedenim konceptom i to u srednjoškolskoj dobi. Tijekom procesa učenja, učenicima je potrebno omogućiti izvođenje pokusa i vođenje rasprava kako bi mogli iskustveno naučiti o keto-enolnoj tautomeriji. Pri učenju keto-enolne tautomerije potrebno je osmisliti odgovarajuće zadatke i pokuse pomoću kojih će se smanjiti broj pogrešnih shvaćanja tog kemijskog koncepta. Nastavni plan i program ne spominje koncept keto-enolne tautomerije, stoga nastavnik sam treba promišljati koje pokuse odabrati i na koji način ih izvoditi. Ovo nije jednostavan izbor, jer je koncept zahtjevan i mnogim učenicima vjerojatno apstraktan. Nastavnik treba dobro promisliti što i kako učiniti da bi učenici mogli aktivno sudjelovati u iskustvenom učenju.

„*Bene docet, qui bene distinguit.*” – *Dobro uči, tko dobro razlikuje.* – kaže stara latinska poslovice. Da bi učenici razumjeli nastavne sadržaje o keto-enolnoj tautomeriji i povezivali ih sa svakodnevnim životom neophodno je koristiti više različitih primjera. Tijekom obrade nastavnih jedinica mogu se izvesti pokusi pomoću kojih se može ostvariti aktivna nastava. Srednjoškolski uzrast pogodniji je za otkrivanje i razumijevanje koncepta keto-enolne tautomerije. Pri obradi nastavnih jedinica *Alkoholi* i *Aldehidi i ketoni* može se izvesti pokus „*Jodoformni test.*”

7.4.2. Objašnjenje nastavnog sata

U ovom diplomskom radu dan je prijedlog nastavnog sata tijekom kojeg učenici radeći u skupinama koriste prethodno stečena znanja kako bi usvojili koncept keto-enolne tautomerije. Glavni nastavni cilj je da učenici samostalno izvedu pokus, opišu i shematski potkrijupe mehanizam jodoformne reakcije te njime objasne nastajanje taloga.

Da bi učenici mogli pratiti tijek nastavnog sata potrebno je definirati ulazne obrazovne ishode:

- služiti se kemijskim posuđem
- provesti pokus prema napatku
- opisati sastav Lugolove otopine
- opisati građu sustava na atomsko-molekularnoj razini
- razlikovati alkohole od aldehida i ketona

- strukturnim formulama prikazati molekule organskih spojeva
- objasniti mehanizme koji se zbivaju u pojedinom kemijskom sustavu
- razlikovati pojmove: nukleofil, nastajanje veze, kidanje veze, protoniranje
- objasniti što je oksidacija alkohola

Ulazni obrazovni ishodi neophodni su za uspješan rad svakog učenika. Ako nastavnik procjenjuje da učenici ne posjeduju potrebno znanje za uspješno provođenje nastavnog sata, on ih za to mora pripremiti tijekom prethodne nastave. Dakle, potrebno je na vrijeme objasniti i razriješiti nedoumice ili pitanja. U tablici 19 dana su detaljna pojašnjenja opažanja i pojava iz Radnog listića.

Tablica 19. Detaljna pojašnjenja i opaske uz *Radni listić*

KORAK/Pitanje/Zadatak	Opaske/Pojašnjenja
Pitanje 1	Učenici na temelju ranije stečenog znanja riješavaju pitanje. Nastavnik nakon što učenici riješe pitanje, provjeri odgovor.
Zadatak 1	Zadatak je odabran kako bi učenicima bio pomoć u donošenju daljnih zaključaka.
KORAK 1	Nastavnik pripremi pribor i kemikalije za pet skupina. Učenicima naglasi da redom rješavaju radni listić i izvode pokus po koracima. Nastavnik će prekinuti učenike i provjeriti što su učinili po vlastitoj procjeni.
KORAK 2	<ul style="list-style-type: none"> • Aceton je bezbojna tekućina karakterističnog mirisa. • Lugolova otopina je smeđe boje. Nakon obavljenog koraka, potrebno je prokomentirati opažanja. Svi učenici trebaju sudjelovati u komentiranju.
Pitanje 2	Ova vrsta pitanja je važna kod svake kemijske promjene koju učenici otkrivaju. Nastavnik od učenika treba zahtijevati da

	<p>pričaju na atomsko-molekularnoj razini. Pitanje im olakšava daljnje zaključivanje.</p>
Zadatak 2, Zadatak 3 i Pitanje 3	<p>Crtanje i objašnjavanje mehanizama kemijske reakcije predstavlja većini učenika problem te je neophodno crtež nacrtati na ploči i provjeriti crteže učenika da bi se uočilo eventualno pogrešno shvaćanje koncepta. Mehanizam jodoformne reakcije podijeljen je u više zadataka/pitanja kako bi učenicima bilo lakše razumjeti, napisati i objasniti ono što se od njih traži.</p>
Zadatak 4	<p>Podrazumijeva sistematizaciju mehanizma jodoformne reakcije koji se tražio od učenika u prethodnim zadacima/pitanjima i predviđanje zadnjeg koraka samog mehanizma.</p> <p>Nastavniku ova vrsta zadatka pomaže da provjeri jesu li učenici razumijeli što i kako se događa i kako bi se razjasnilo eventualno nerazumijevanje.</p>
KORAK 3	<p>U prvom dijelu sata, učenici su otkrili da ketoni podliježu haloformnoj reakciji, u ovom slučaju jodoformnoj reakciji. Daljni cilj je da isti pokus ponove s alkoholima i zabilježe opažanja.</p> <ul style="list-style-type: none">• Etanol, propan-1-ol i propan-2-ol bezbojne su tekućine karakterističnog mirisa.• Lugolova otopina je smeđe boje.• Etanol i propan-2-ol daju pozitivan jodoformni test. <p>Nakon obavljenog koraka, potrebno je</p>

prokomentirati opažanja. Svi učenici trebaju sudjelovati u komentiranju.

Zadatak 5

Zadatak učenika je da strukturnim formulama prikažu polazne organske spojeve korištene u **KORAKU 3**. Učenici vježbaju crtanje organskih spojeva i olakšavaju si daljnje rješavanje i praćenje radnog listića.

Pitanje 4

Učenici trebaju objasniti opažanja iz **KORAKA 3**, naznačeno im je da pomoć mogu potražiti u **Zadatku 5**. Što uistinu i mogu. Promatranjem i razmišljanjem nad **Zadatkom 5** (ali i temeljem prethodnog dijela radnog listića) učenici trebaju zaključiti da etanol i propan-2-ol daju pozitivan jodoformni test (kao i aceton) u pristunosti hidroksidnih iona jer imaju metilnu skupinu u α -položaju.

Nastavnik daje učenicima dovoljno vremena da riješe ovo pitanje i nakon toga je potrebno provjeriti odgovore, zaključke, misli i komentare.

Zadatak 6

Cilj zadatka je da učenici služeći se dosadašnjim znanjem i informacijama otkrivenim tijekom izvedbe ovog radnog listića i pokusa, objasne prikazanu shemu te se zaključi sat na temu otkrivanja kako i zašto nastaje jodoform te što se njime može dokazati.

7.5. Prijedlog radnog listića za nastavnu jedinicu Keto-enolna tautomerija

Glavni nastavni cilj: izvesti pokus, opisati i shematski potkrijepiti mehanizam jodoformne reakcije te njime objasniti nastajanje taloga.

POKUS 1. Svaki „muto” nosi žuto! ☺

Pribor: stalak za epruvete, 4 epruvete, menzure od 5 mL, kapaljke, kuhalo za vodu, laboratorijska čaša od 250 mL

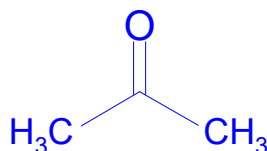
Kemikalije: aceton (**E1**), etanol (**E2**), propan-1-ol (**E3**), propan-2-ol (**E4**), Lugolova otopina, 10 %-tna kalijeva lužina, destilirana voda

Oprez! Lugolova otopina štetna je za zdravlje. Kalijeva lužina može oštetiti kožu.

Pitanje 1 Što je Lugolova otopina?

Lugolova otopina je otopina joda u vodenoj otopini kalijeva jodida.

Zadatak 1 Nacrtaj strukturnu formulu acetona (propan-2-ona).



KORAK 1 U epruvetu **E1** dodaj 1 mL 10 %-tne kalijeve lužine.

KORAK 2 U epruvetu **E1** dodaj i 5 kapi Lugolove otopine uz neprestano protresanje sadržaja epruvete. Epruvetu stavi u čašu s toplom vodom (50 do 60 °C). **Zabilježi opažanja.**

Aceton je bezbojna tekućina karakterističnog mirisa. Lugolova otopina je smeđa. Nakon dodavanja Lugolove otopine javlja se blago žuto замуćenje (talog).

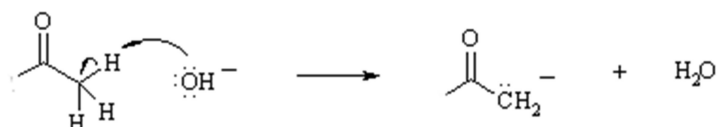
Pitanje 2 Navedi glavne kemijske vrste koje izgrađuju tekućine koje su dodane u epruvetu **E1**. Napiši njihove kemijske nazive i kemijske formule.

Jučer sam bio pametan. Stoga sam želio mijenjati svijet. Danas sam mudar. Stoga mijenjam sebe. (Sri Chinmoy)

Molekule acetona C_3H_6O , molekule vode H_2O , kalijevi kationi K^+ , hidroksidni ioni OH^- , molekule joda I_2 , jodidni ioni I^- , trijodidni ioni I_3^- .

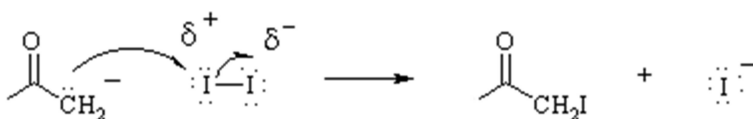
Kemijska promjena koja se dogodila u epruveti E1 je jodoformna reakcija. Haloformne reakcije su kemijske reakcije različitih metil ketona s elementarnim klorom, bromom ili jodom u lužnatom mediju. Pri tome nastaje karboksilna kiselina (ionizirana je) i talog haloforma.

Zadatak 2 Opiši riječima i shematski potkrijepi nastajanje enolatnog iona.



Između molekula acetona i hidroksidnih iona dolazi do protolitičkih reakcija (prijenosa protona) pri čemu nastaje enolat.

Zadatak 3 Shematski prikaži reakciju enolatnog iona s molekulom halogena. Je li enolat u ovoj promjeni nukleofilna ili elektrofilna vrsta? Objasni svoj odgovor.

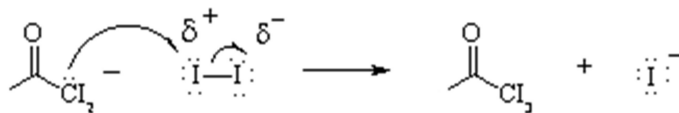


Enolat je nukleofilna vrsta, zato što se povezuje s pozitivnijim krajem polarizirane molekule joda.

Pitanje 3 Koliko puta se može ponoviti ovaj ciklus (nastajanje enolata i reakcija s molekulom joda)? Završni ciklus potkrijepi shematskim prikazom.

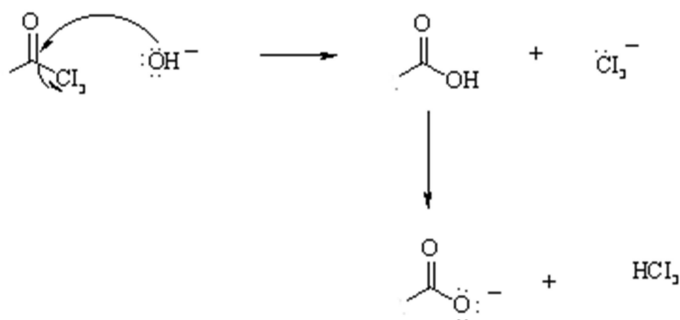
Ciklus se može ponoviti još dva puta.

Jučer sam bio pametan. Stoga sam želio mijenjati svijet. Danas sam mudar. Stoga mijenjam sebe. (Sri Chinmoy)



Zadatak 4 Uzastopnim jodiranjem nastat će trijodometilni ogranak u molekuli ketona. Dolazi do polarizacije molekule te se smanjuje elektronska gustoća na karbonilnom ugljikovom atomu. Zbog toga se na njega može vezati dobar nukleofil poput molekule vode (ili hidroksidnog iona) što ima za posljedicu pucanje veze prema Cl_3 skupini te nastaju molekule trijodmetana.

Na temelju prethodnog opisa napiši shematski prikaz mehanizma reakcije.



KORAK 3 Ponovi **KORAK 1** i **KORAK 2** sa sadržajima epruveta **E2**, **E3** i **E4**. Zabilježi opažanja.

E2: _____

Etanol je bezbojna tekućina karaktersitičnog mirisa. Lugolova otopina je smeđa. Nakon dodavanja Lugolove otopine u **E2** pojavljuje se žuto zamućenje (talog).

E3: _____

Propan-1-ol je bezbojna tekućina karakterističnog mirisa. Lugolova otopina je smeđa. Nakon dodavanja Lugolove otopine u **E3** ne dolazi do promjene.

E4: _____

Jučer sam bio pametan. Stoga sam želio mijenjati svijet. Danas sam mudar. Stoga mijenjam sebe. (Sri Chinmoy)

Propan-2-ol je bezbojna tekućina karakterističnog mirisa. Lugolova otopina je smeđa. Nakon dodavanja Lugolove otopine u **E4** pojavljuje se žuto zamućenje (talog).

Zadatak 5 Nacrtaj stukturane formule organskih spojeva koji se na početku nalaze u epruvetama **E2**, **E3** i **E4**.

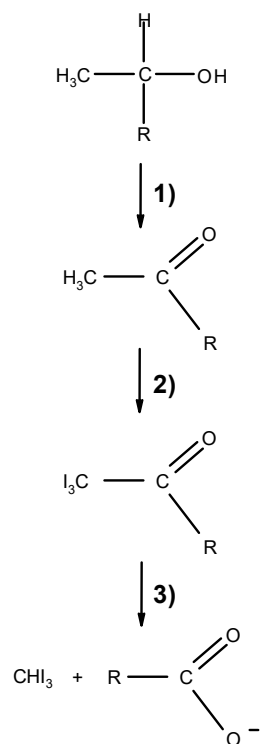
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
etanol	propan-1-ol
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	
propan-2-ol	

Pitanje 4 Objasni opažanja iz **KORAKA 3** (pomoć **Zadatak 5**).

Etanol i propan-2-ol, također daju pozitivan jodoformni test u prisutnosti hidroksidnih iona, jer oba sadrže metilnu skupinu u α -položaju. Propan-1-ol ne sadrži metilnu skupinu u α -položaju.

Zadatak 6 U okvire napiši kratka objašnjenja za korake (1, 2 i 3) koji su navedeni u shemi.

Jučer sam bio pametan. Stoga sam želio mijenjati svijet. Danas sam mudar. Stoga mijenjam sebe. (Sri Chinmoy)



1) Oksidacija alkohola do ketona.

2) Uzastopnim jodiranjem nastaje CI_3 ogranak u molekuli ketona.

3) Kidanje veze prema CI_3 skupini i nastajanje trijodmetana (žuti talog) i karboksilata.

8. LITERATURNI IZVORI

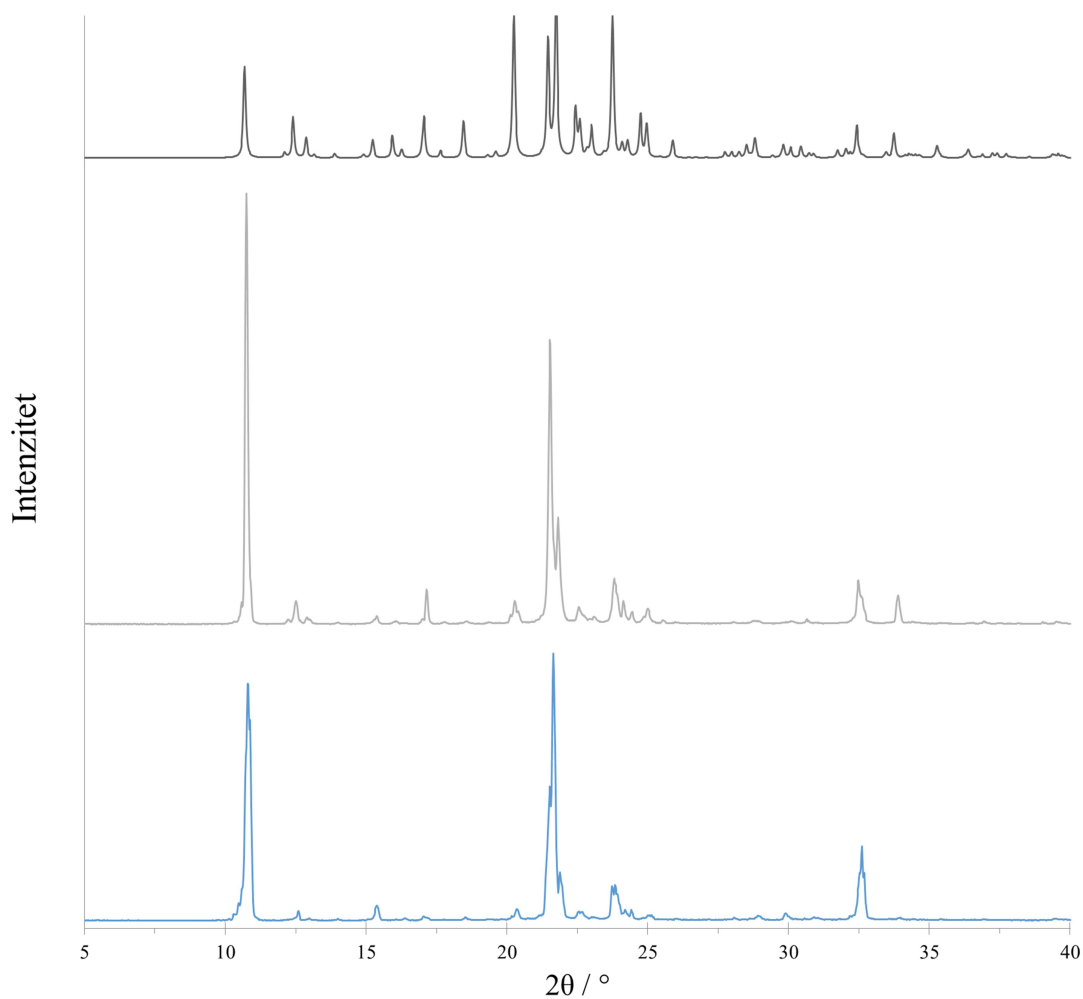
1. Reg. H. Prince, *Zinc and Cadmium*, University Chemical Laboratory, Cambridge, UK, str. 926-1004.
2. J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular chemistry*, Johan wiley and Sons, Wiltshire, UK, 2009.
3. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot and S. C. Ward, *Acta Cryst.* (2016). B72, 171-179
4. B. Kojić-Prodić, K. Molčanov, *Kem. Ind.* 55 (2006) 261-270.
5. E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, D. J. Nesbitt, *Pure Appl. Chem.* **83** (2011) 1637.
6. M. Borsari, *Cadmium: Coordination Chemistry, Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, 1-16, 2014.
7. D. L. Kays, *Extremely bulky amide ligands in main group chemistry*, *Chem. Soc. Rev* **45** (2016) 1004-1018.
8. <http://www.lenntech.com/periodic/elements/cd.htm> (datum pristupa 14. kolovoza 2017.)
9. <http://www.magritek.com/wp-content/uploads/2015/03/Lab-Manual-Metal-acetylacetonate-Complexes-web.pdf> (datum pristupa 16. kolovoza 2017.)
10. <http://slideplayer.com/slide/5190373/> (datum pristupa 16.kolovoza 2017.)
11. Y. Moreno, R. Arrue, R. Saavedra, J-Y. Pivan, O. Pena, T. Roisnell, *J. Chil. Chem. Soc.* vol.**58** no.4 *Conception dec.2013*.
12. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds : Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. 5 ed., New York, 1997, Vol. A, p 387
13. D. L. Howard, H. G. Hjaergaard, J. Huang, M. Meuwly, *J. Phys. Chem.*, **119** (2015) 7980-7990.
14. A. Mishra, R. Gupta, *Dalton Trans.*, **43** (2014) 7668.
15. A. V. Maverick, F. R. Fronczek, E. F. Maverick, D. R. Billodeaux, Z. T. Cygan, R. A. Isovitsch, *Inorg. Chem.*, **41** (2002) 6488-6492.

16. S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Dhearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 413-447.
17. T. Friščić, W. Jones, *Cryst. Growth. Des.*, **9** (2009) 1621-1637.
18. T. Friščić, D. G. Reid, I. Halasz, R. S. Stein, R. E. Dinnebier, M. J. Duer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49** (2010) 712-715.
19. J. D. Dunitz, *Pure and Appl. Chem.*, **63** (1991) 177.
20. T. Friščić, *Chem. Soc. Rev.*, **41** (2012) 3493-3510.
21. R. A. Sheldon, *Green Chem.* **7** (2005) 267-278.
22. K. Tanaka, F. Toda, *Chem. Rev.*, **100** (2000) 1025-1074.
23. V. Chandrasekhar, V. Baskar, R. Boomishankar, K. Gopal, S. Zacchini, J. F. Bickaley, A. Steiner, *Organometallics* **22** (2003) 3710.
24. A. A. Aruffo, L. D. Anderson, E. C. Lingafelter, V. Schomaker, *Acta Cryst.* **C39** (1983) 201.
25. Christer B. Aakeroy, Arabin Rajbanshi, Z. Jane Li and John Desper, *Cryst. Eng. Comm.*, **12** (2010) 4231-4239
26. R. Thorwirth, A. Stolle, B. Ondruschka, A. Wild, U. S. Schunert, *Chem. Commun.* **47** (2011) 4370-4372.
27. E. D. Raczyn'ska, W. Kosin'ska, *Chem. Rev.*, **105** (2015) 3561-3567.
28. <https://www.abiweb.de/organische-chemie/organische-verbindungen-typen-eigenschaften-und-reaktionen/carbonylverbindungenaldehydeketo/reaktionen-von-aldehyden-und-ketonen/keto-enol-tautomerie.html> (datum pristupa 15.09.2017.)
29. https://www.researchgate.net/figure/262196650_fig6_Figure-2Amideiminoltautomerism-and-resonance-structures-for-the-amide-form-upper (datum pristupa 15.09.2017.)
30. https://www.researchgate.net/figure/262196650_fig6_Figure-2Amide-iminol-tautomerism-and-resonance-structures-for-the-amide-form-upper (datum pristupa 15.09.2017.)
31. https://www.google.hr/search?client=firefox-b&dcr=0&biw=1360&bih=659&tbm=isch&sa=1&q=imin+enamin+tautomerism&oq=imin+enamin+tautomerism&gs_l=psy-ab.3...526717.533927.0.534139.23.19.1.0.0.0.424.2160.0j5j2j1j1.9.0....0...1.1.64.psy-

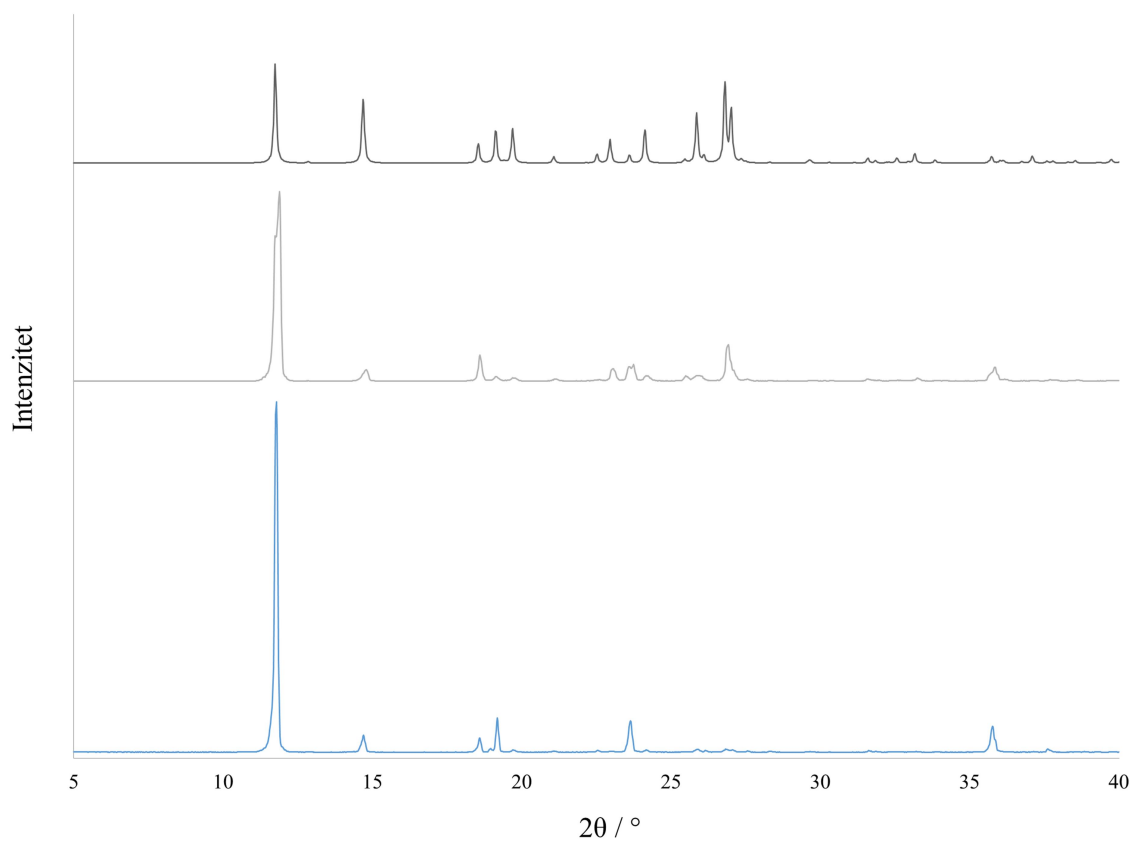
- ab..13.6.1176...0j0i30k1j0i19k1.0.pOzJGNQmpsM#imgrc=Ekz8y9h1DWg6mM: (datum pristupa 15.09.2017.)
32. https://www.researchgate.net/figure/47244965_fig1_Figure-3-Scheme3-Ring-chain-tautomerism-example-with-oxo-cyclo-tautomerism-A-Two (datum pristupa 15.9.2017.)
33. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, Zagreb, Školska knjiga 1995, str. 432-556.
34. B.Pem, *Računalna studija tautomerizacije benzodiazepina*, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2017, str. 1-3.
- 35
- https://chem.libretexts.org/LibreTexts/Athabasca_University/Chemistry_360%3A_Organic_Chemistry_II/Chapter_22%3A_Carbonyl_Alpha-Substitution_Reactions/22.01_Keto-Enol_Tautomerism (datum pristupa 26.09.2017.)
36. M. Pavlica, *Mrežni udžbenik iz genetike*, <http://www.genetika.biol.pmf.unizg.hr/> (datum pristupa 18.9.2017.)
37. M. Sikirica, *Metodika nastave kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 2003.
- 38
- http://www.azoo.hr/images/AZOO/Ravnatelj/RM/Nastavni_plan_i_program_za_osnovnu_skolu_-_MZOS_2006_.pdf
39. http://dokumenti.ncvvo.hr/Nastavni_plan/gimnazije/obavezni/kemija.pdf (datum pristupa 04.09.2017.)
40. http://www.azoo.hr/index.php?option=com_content (datum pristupa 20.9.2017.)
41. S. Lukić, M. Varga, S. Krmpotić-Gržančić, I. Marić Zerdun, M. Maričević, *Kemija 8*, Školska Knjiga, Zagreb, 2014.
42. D. Mrvoš Sermek, N. Ribarić, *Kemija 8*, ALFA, Zagreb, 2014.
43. M. Sikirica, K. Holenda, *Kemija istraživanjem 8*, Školska Knjiga, Zagreb, 2006.
44. D. Stričević, B. Sever, *Temelji organske kemije*, PROFIL, Zagreb, 2013.
45. N. Ribarić, I. Futivić, N. Sakač, *Kemija 4*, ALFA, Zagreb, 2014.
46. V. Petrović Peroković, D. Turčinović, I. Halasz, *Kemija ugljikovih spojeva*, Školska knjiga, 2014.
47. G. Mukherjee, K. Biradha, *Cryst. Growth Des.* **11(12)** (2011) 5649-5658.
48. C. B. Aakeröy, I. Hussain, S. Forbes, J. Desper. *CrystEngComm* **9** (2007) 46-54.

9. DODATAK

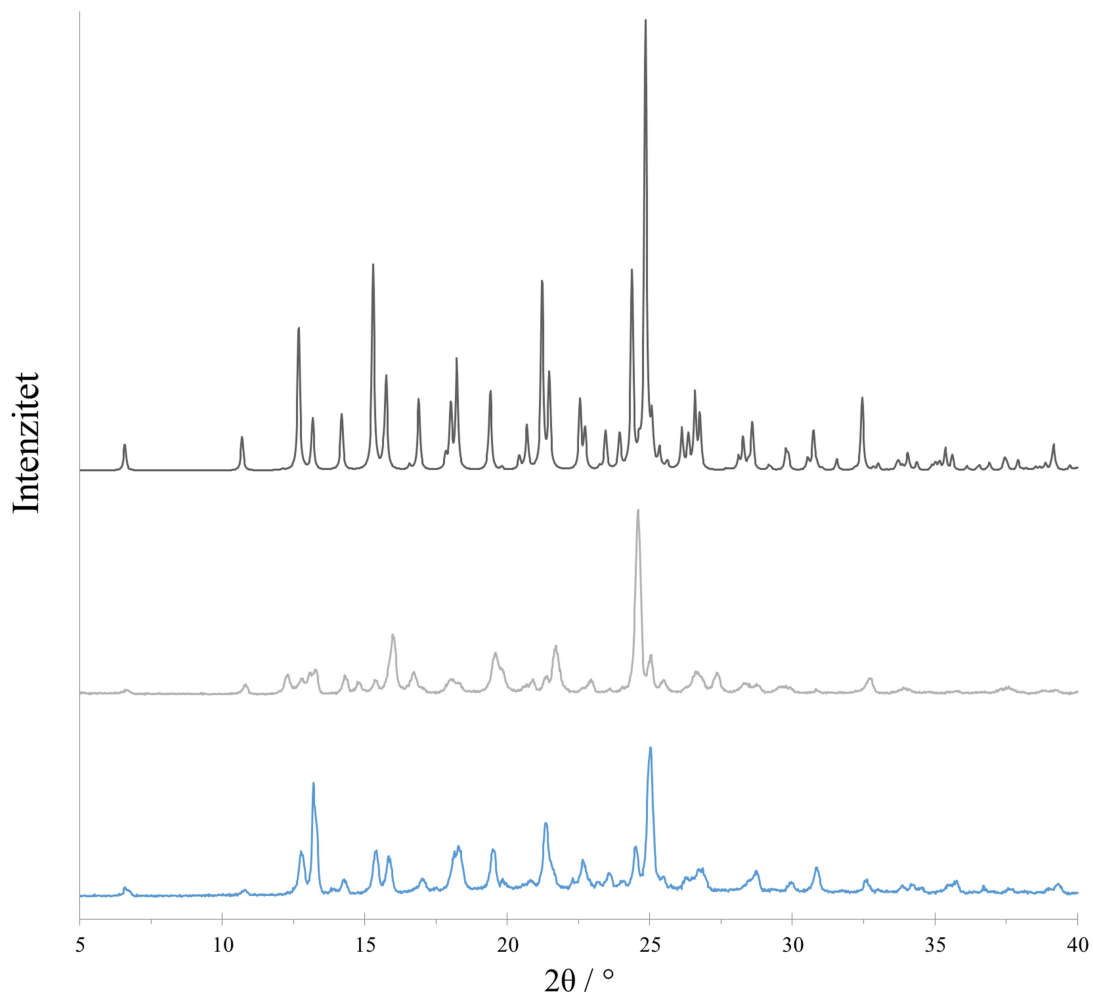
9.1. Difraktogrami praha liganada



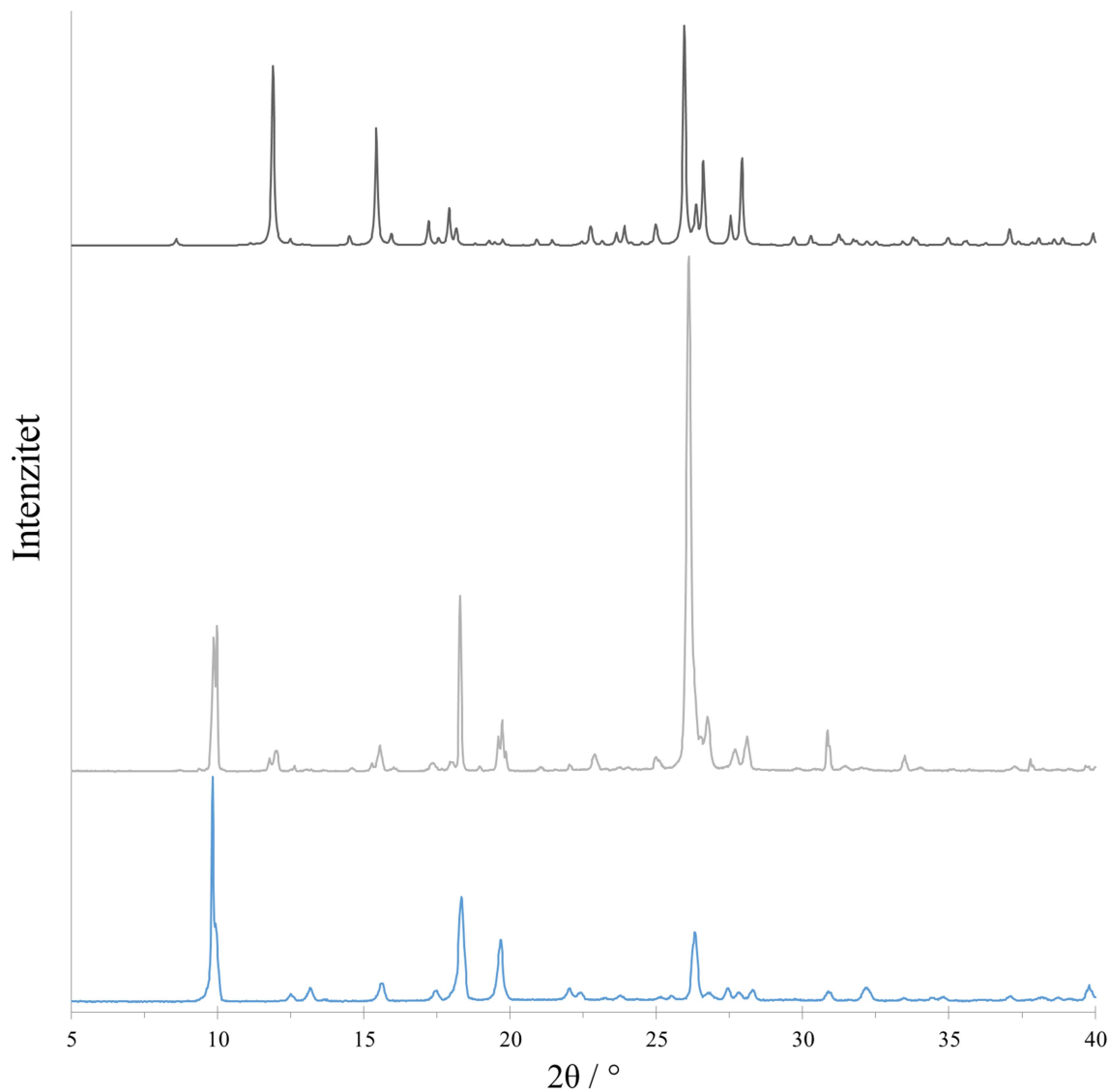
Slika D1. Usporedba računatog difraktograma praškastog uzorka 3-propy (**L1**) (crno) s eksperimentalnim difraktogramom praškastog uzorka 3-propy (**L1**) pripremljenog otopinskom sintezom (sivo) i eksperimentalnim difraktogramom praškastog uzorka 3-propy (**L1**) pripremljenog mehanokemijskom sintezom u tarioniku (plavo)



Slika D2. Usporedba računatog difraktograma praškastog uzorka 3-acpy (**L2**) (crno) s eksperimentalnim difraktogramom praškastog uzorka 3-acpy (**L2**) pripremljenog otopinskom sintezom (sivo) i eksperimentalnim difraktogramom praškastog uzorka 3-acpy (**L2**) pripremljenog mehanokemijskom sintezom u tarioniku (plavo)



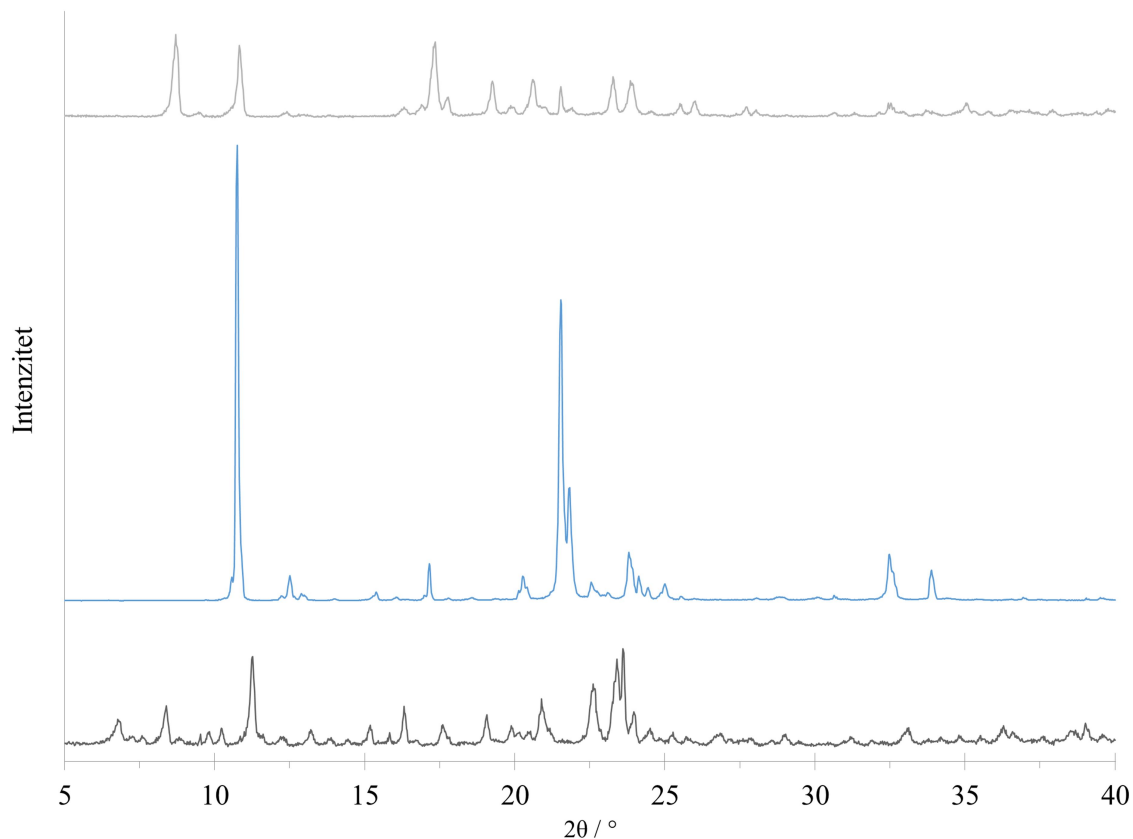
Slika D3. Usporedba računatog difraktograma praškastog uzorka 4-propy (**L3**) (crno) s eksperimentalnim difraktogramom praškastog uzorka 4-propy (**L3**) pripremljenog otopinskom sintezom (sivo) i eksperimentalnim difraktogramom praškastog uzorka 4-propy (**L3**) pripremljenog mehanokemijskom sintezom u tarioniku (plavo)



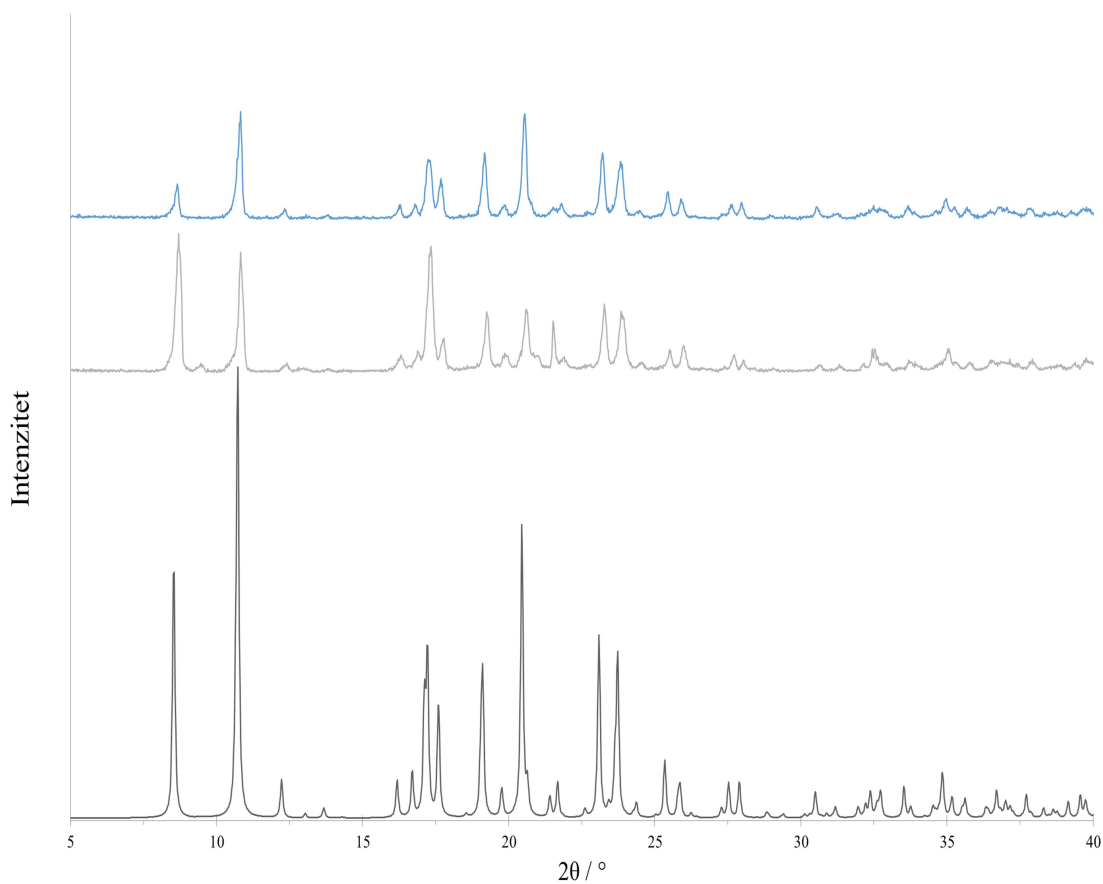
Slika D4. Usporedba računatog difraktograma praškastog uzorka 4-acpy (**L4**) (crno) s eksperimentalnim difraktogramom praškastog uzorka 4-acpy (**L4**) pripremljenog otopinskom sintezom (sivo) i eksperimentalnim difraktogramom praškastog uzorka 4-acpy (**L4**) pripremljenog mehanokemijskom sintezom u tarioniku (plavo)

9.2. Difraktogrami praha kompleksa

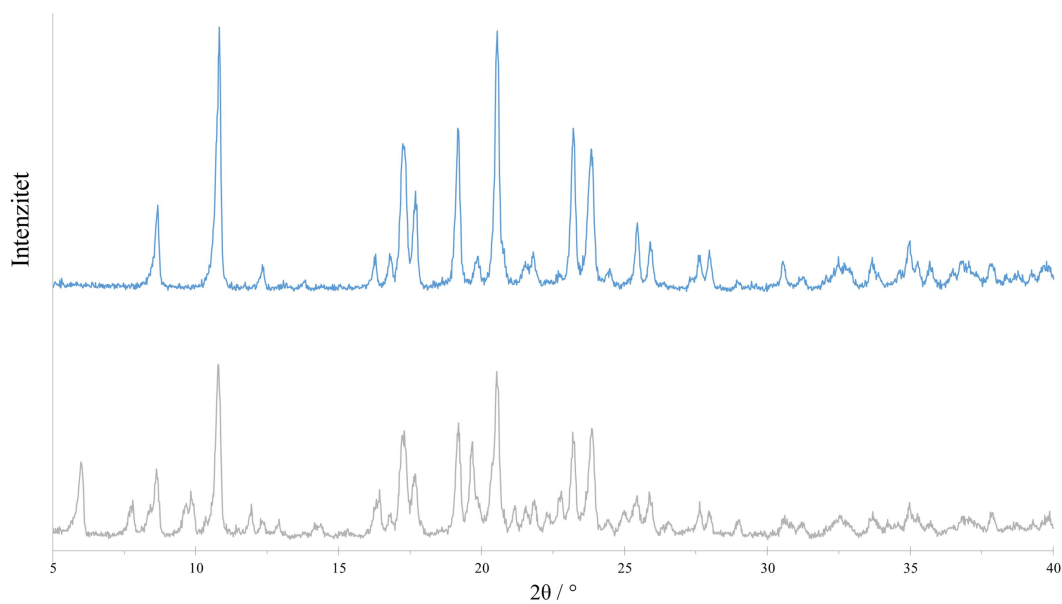
9.2.1. Analiza difraktograma praha spoja (**1**)



Slika D5. Usporedba eksperimentalnog difraktograma praškastog uzorka $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(3\text{-propyl})_2]$ (**1**) pripremljenog otopinskom sintezom (sivo) s eksperimentalnim difraktogramom praškastog uzorka 3-propyl (**L1**) pripremljenog otopinskom sintezom (plavo) i eksperimentalnim difraktogramom praškastog uzorka $[\text{Cd}(\text{hfac})_2]$ pripremljenog otopinskom sintezom (crno)

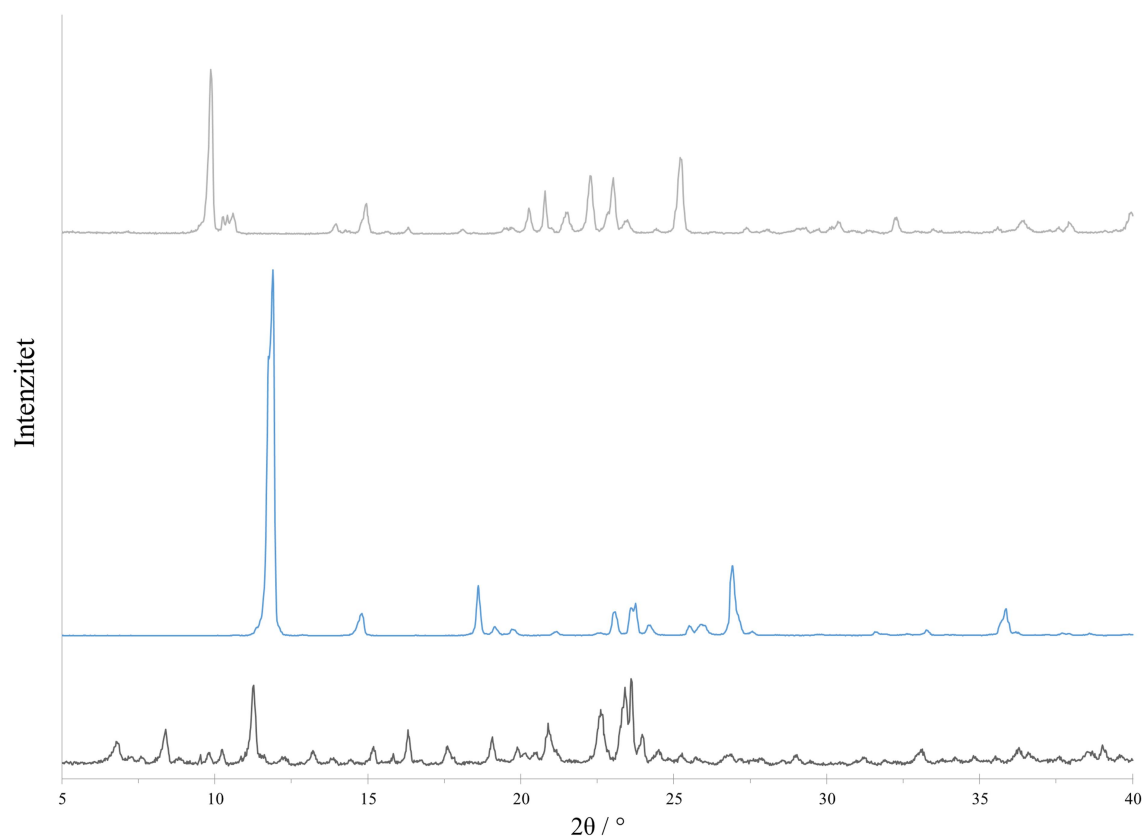


Slika D6. Usporedba računatog difraktograma praškastog uzorka $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(3\text{-propyl})_2]$ (1) (crno) s eksperimentalnim difraktogramom praškastog uzorka $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(3\text{-propyl})_2]$ (1) pripremljenog otopinskom sintezom (sivo) i eksperimentalnim difraktogramom praškastog uzorka $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(3\text{-propyl})_2]$ (1) pripremljenog mehanokemijskom sintezom uz dodatak otapala (plavo)

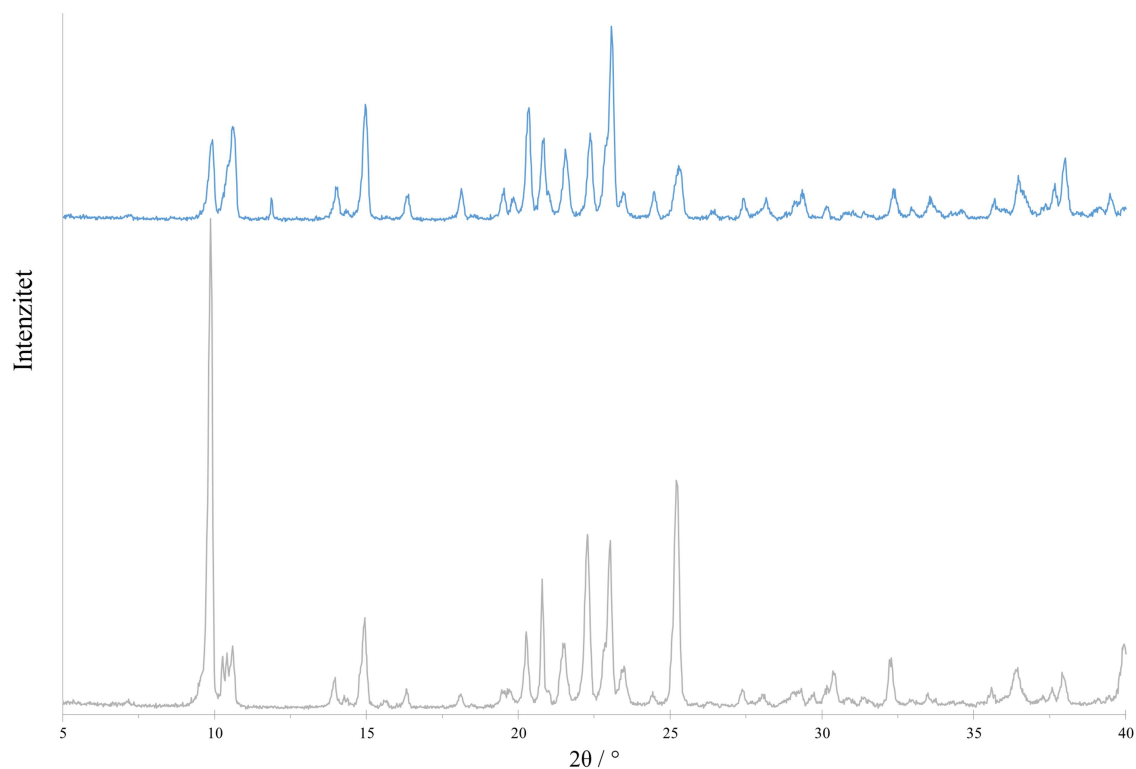


Slika D7. Usporedba eksperimentalnog difraktograma praškastog uzorka $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(3\text{-propyl})_2]$ (**1**) pripremljenog mehanokemijskom sintezom (sivo) s eksperimentalnim difraktogramom praškastog uzorka $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(3\text{-propyl})_2]$ (**1**) pripremljenog mehanokemijskom sintezom uz dodatak otapala (plavo)

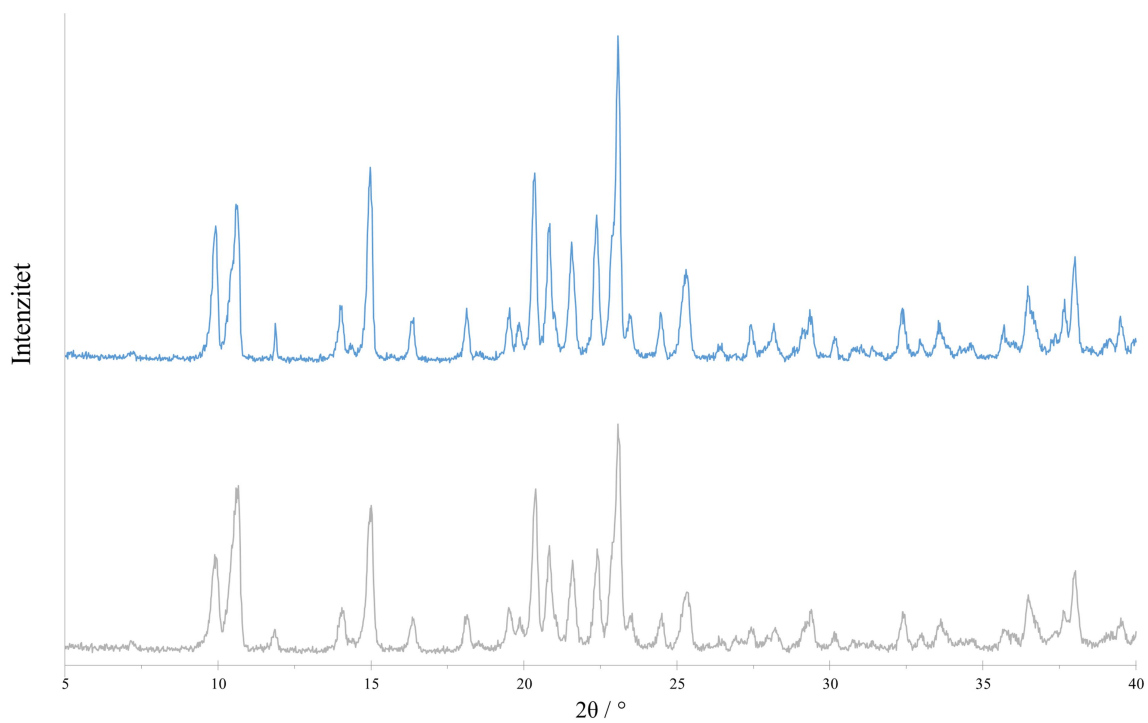
9.2.2. Analiza difraktograma praha spoja (2)



Slika D8. Usporedba eksperimentalnog difraktograma praškastog uzorka $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(3\text{-acpy})_2]$ (2) pripremljenog otopinskom sintezom (sivo) s eksperimentalnim difraktogramom praškastog uzorka 3-acpy (L2) pripremljenog otopinskom sintezom (plavo) i eksperimentalnim difraktogramom praškastog uzorka $[\text{Cd}(\text{hfac})_2]$ pripremljenog otopinskom sintezom (crno)

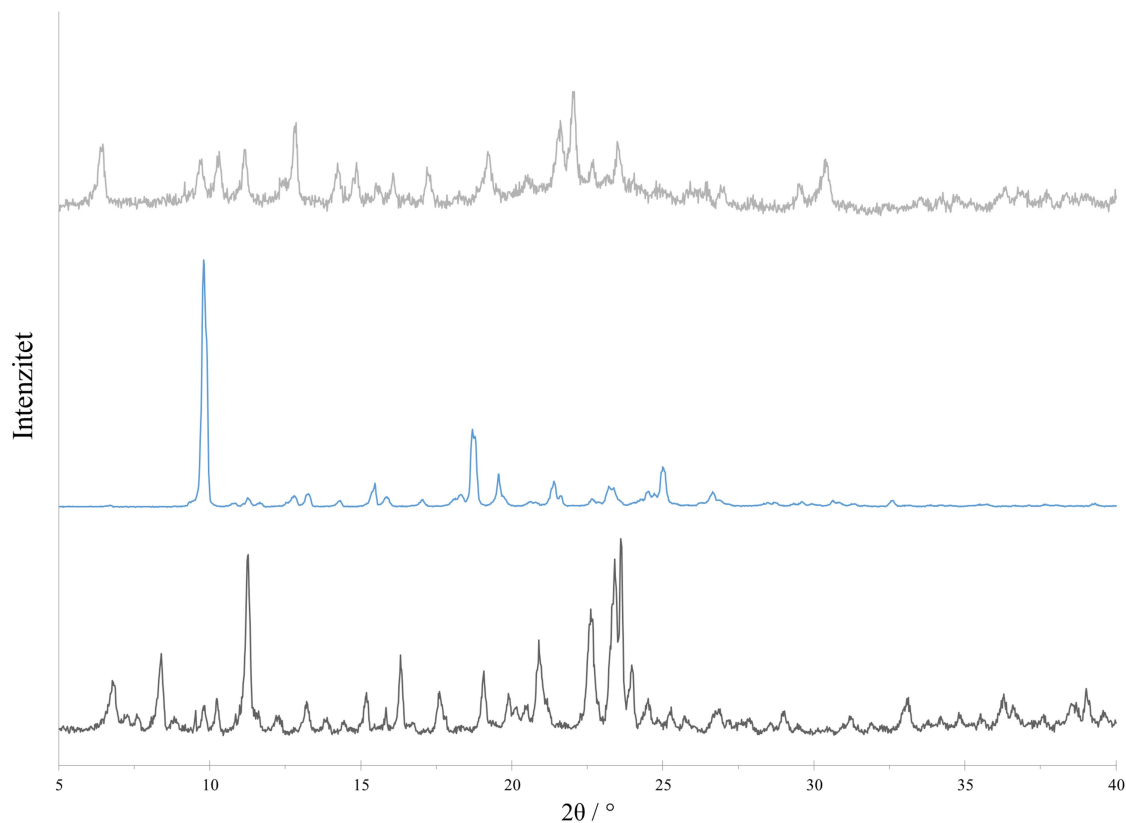


Slika D9. Usporedba eksperimentalnog difraktograma praškastog uzorka $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(3\text{-acpy})_2]$ (**2**) pripremljenog otopinskom sintezom (sivo) s eksperimentalnim difraktogramom praškastog uzorka $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(3\text{-acpy})_2]$ (**2**) pripremljenog mehanokemijskom sintezom uz dodatak otapala (plavo)



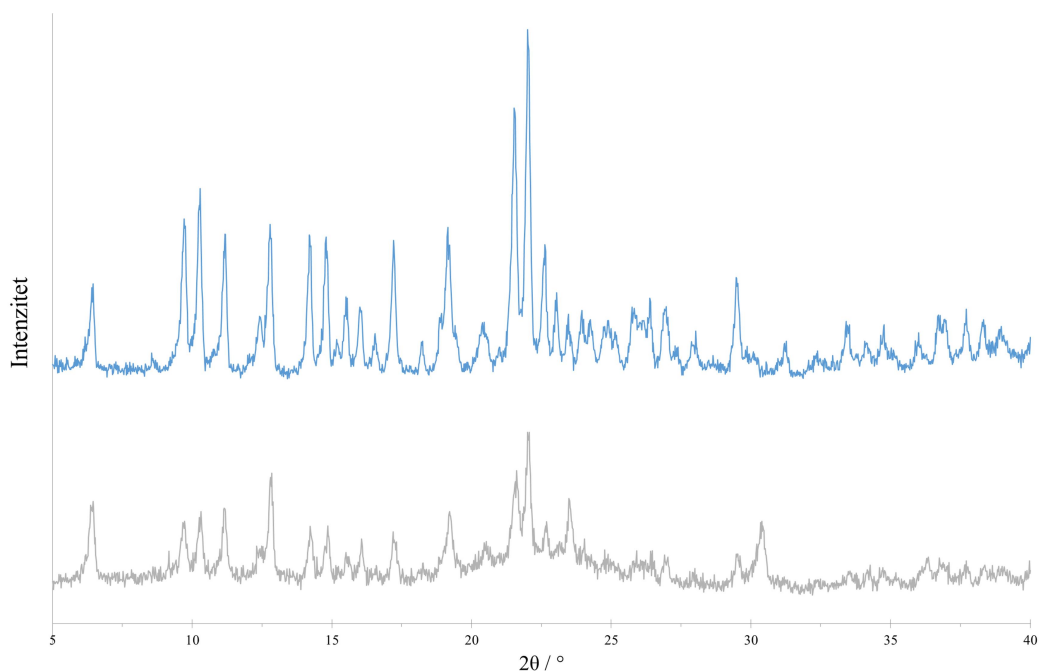
Slika D10. Usporedba eksperimentalnog difraktograma praškastog uzorka $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(3\text{-acpy})_2]$ (2) pripremljenog mehanokemijskom sintezom (sivo) s eksperimentalnim difraktogramom praškastog uzorka $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(3\text{-acpy})_2]$ (2) pripremljenog mehanokemijskom sintezom uz dodatak otapala (plavo)

9.2.3. Analiza difraktograma praha spoja (3)

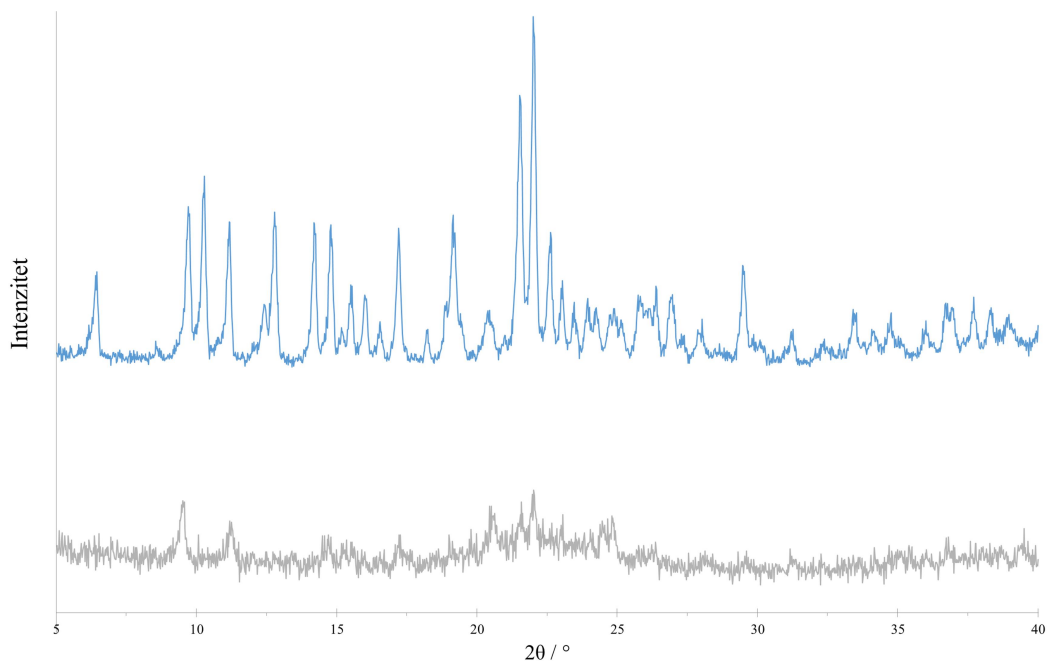


Slika D11. Usporedba eksperimentalnog difraktograma praškastog uzorka

$[\text{Cd}(\text{hfac})_2(4\text{-propy})_2]$ (**3**) pripremljenog otopinskom sintezom (sivo) s eksperimentalnim difraktogramom praškastog uzorka 4-propy (**L3**) pripremljenog otopinskom sintezom (plavo) i eksperimentalnim difraktogramom praškastog uzorka $[\text{Cd}(\text{hfac})_2]$ pripremljenog otopinskom sintezom (crno)

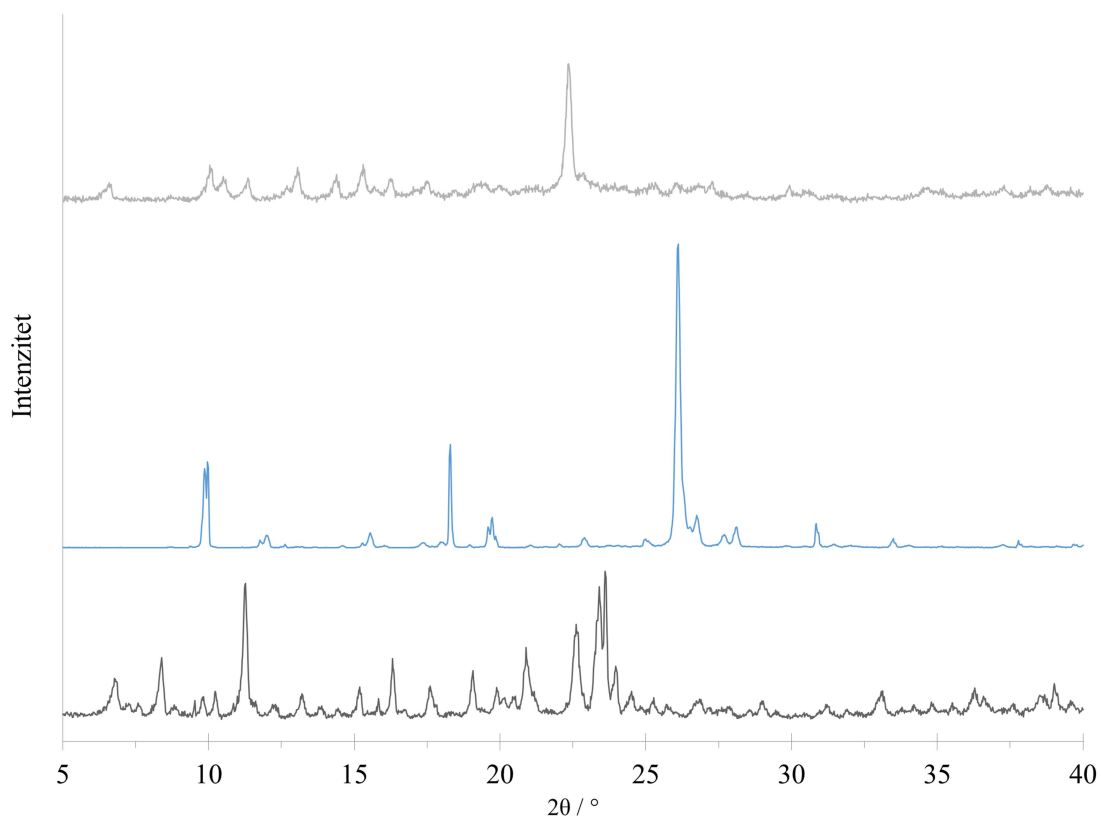


Slika D12. Usporedba eksperimentalnog difraktograma praškastog uzorka $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(4\text{-propyl})_2]$ (**3**) pripremljenog otopinskom sintezom (sivo) s eksperimentalnim difraktogramom praškastog uzorka $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(4\text{-propyl})_2]$ (**3**) pripremljenog mehanokemijskom sintezom uz dodatak otapala (plavo)



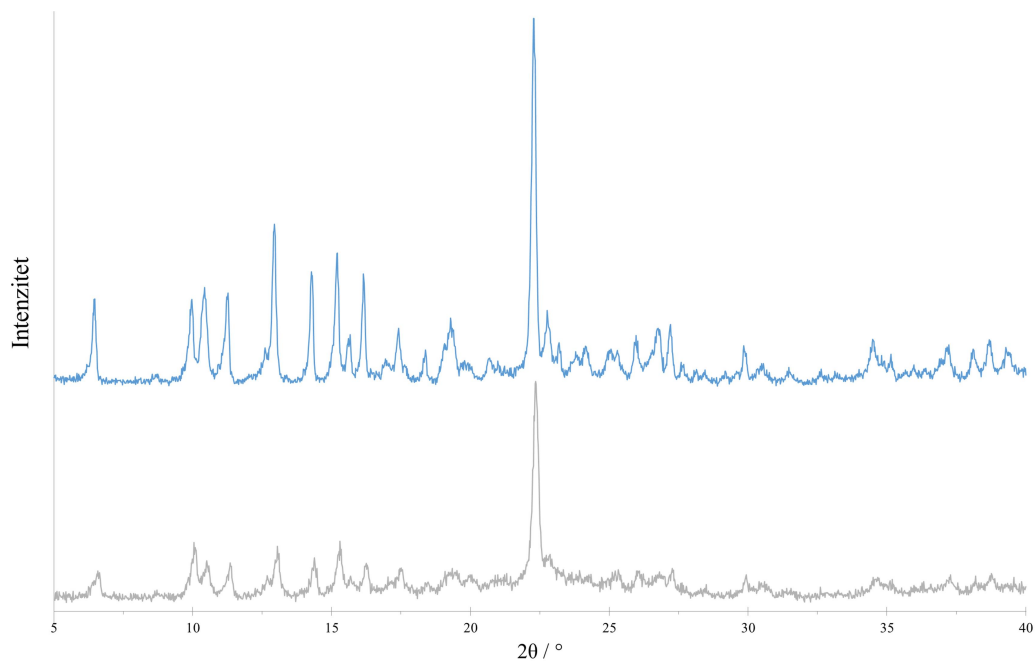
Slika D13. Usporedba eksperimentalnog difraktograma praškastog uzorka $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(4\text{-propyl})_2]$ (3) pripremljenog mehanokemijskom sintezom (sivo) s eksperimentalnim difraktogramom praškastog uzorka $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(4\text{-propyl})_2]$ (3) pripremljenog mehanokemijskom sintezom uz dodatak otapala (plavo)

9.2.4. Analiza difraktograma praha spoja (4)

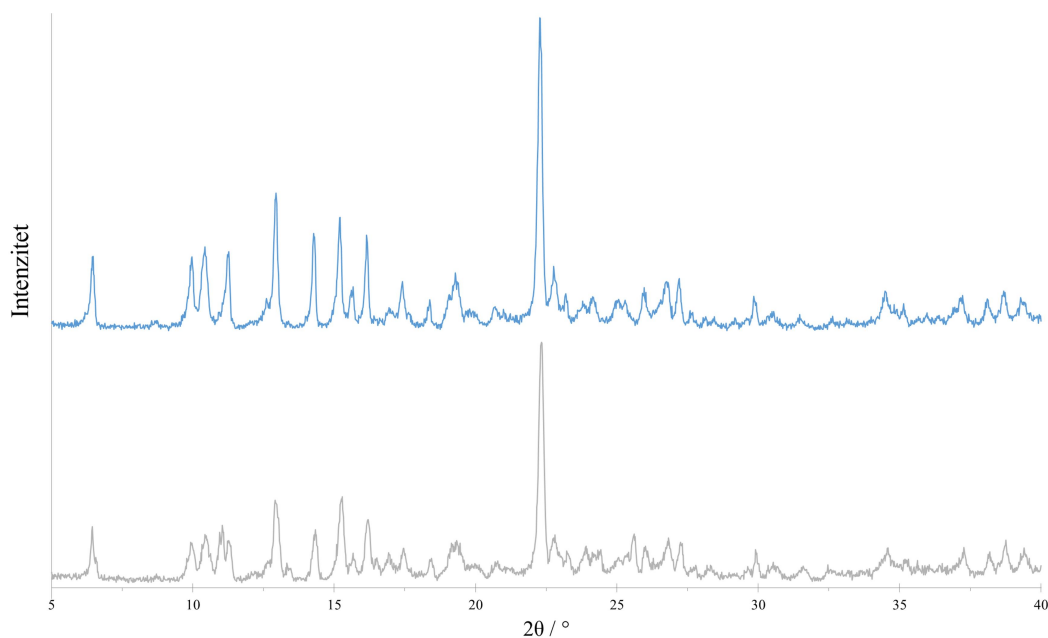


Slika D14. Usporedba eksperimentalnog difraktograma praškastog uzorka

$[\text{Cd}(\text{hfac})_2(4\text{-acpy})_2]$ (4) pripremljenog otopinskom sintezom (sivo) s eksperimentalnim difraktogramom praškastog uzorka 4-acpy (L4) pripremljenog otopinskom sintezom (plavo) i eksperimentalnim difraktogramom praškastog uzorka $[\text{Cd}(\text{hfac})_2]$ pripremljenog otopinskom sintezom (crno)

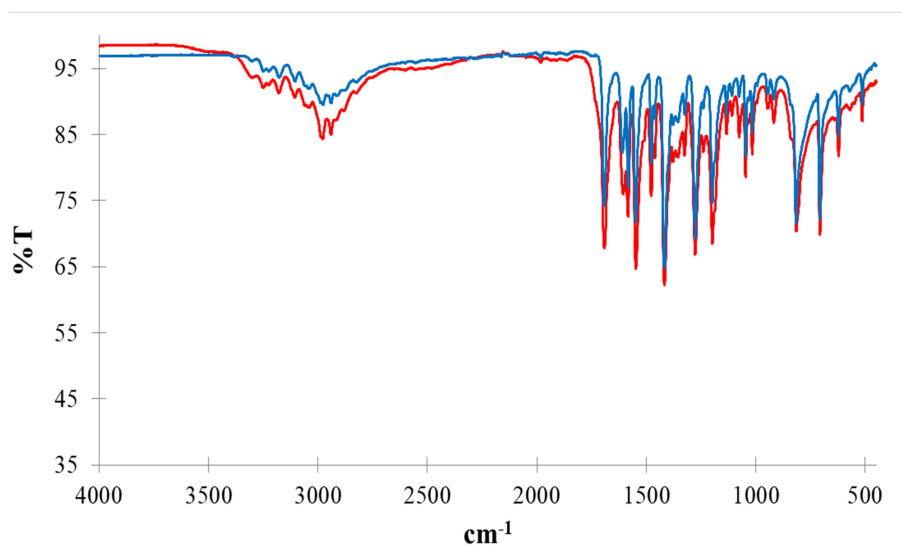


Slika D15. Usporedba eksperimentalnog difraktograma praškastog uzorka $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(4\text{-acpy})_2]$ (4) pripremljenog otopinskom sintezom (sivo) s eksperimentalnim difraktogramom praškastog uzorka $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(4\text{-acpy})_2]$ (4) pripremljenog mehanokemijskom sintezom uz dodatak otapala (plavo)

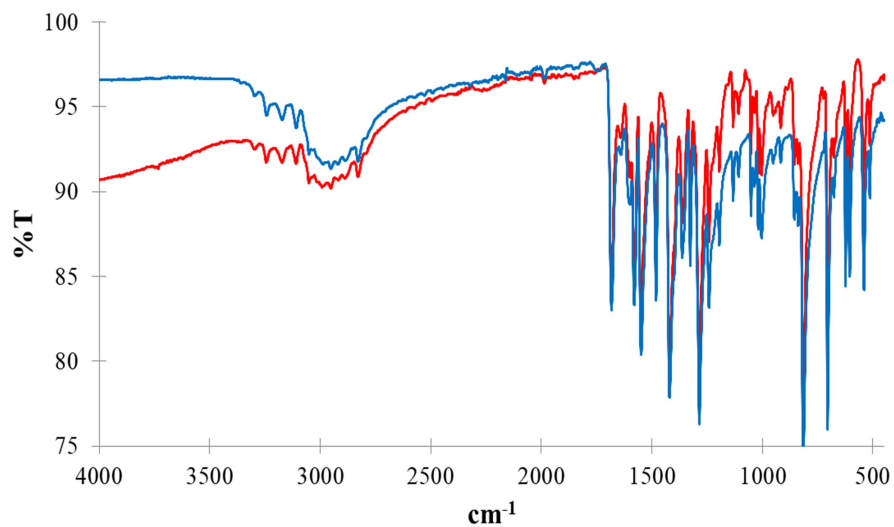


Slika D16. Usporedba eksperimentalnog difraktograma praškastog uzorka $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(4\text{-acpy})_2]$ (4) pripremljenog mehanokemijskom sintezom (sivo) s eksperimentalnim difraktogramom praškastog uzorka $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(4\text{-acpy})_2]$ (4) pripremljenog mehanokemijskom sintezom uz dodatak otapala (plavo)

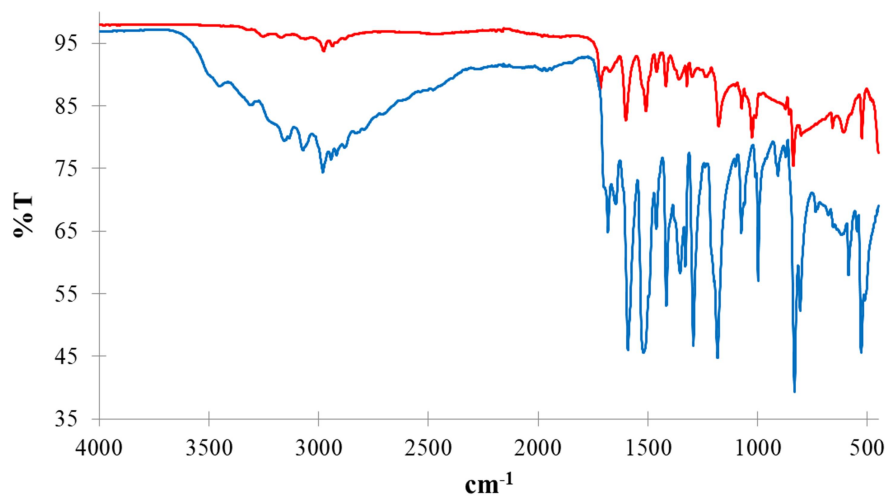
9.3. Infracrvena spektroskopska analiza liganada



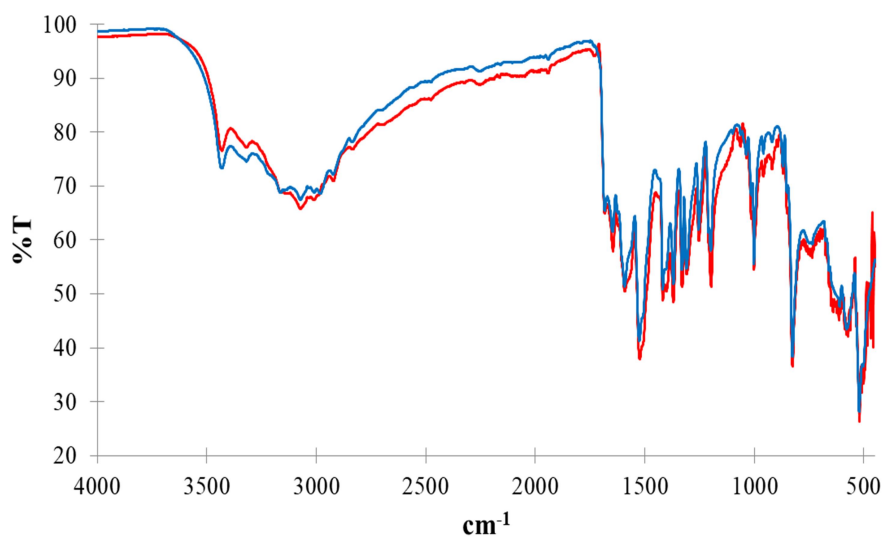
Slika D17. Usporedba IR spektra 3-propy (L1) priremljenog otopinskom sintezom (crveno) i IR spektra 3-propy (L1) priremljenog mehanokemijskom sintezom u tarioniku (plavo)



Slika D18. Usporedba IR spektra 3-acpy (L2) priremljenog otopinskom sintezom (crveno) i IR spektra 3-acpy (L2) priremljenog mehanokemijskom sintezom u tarioniku (plavo)



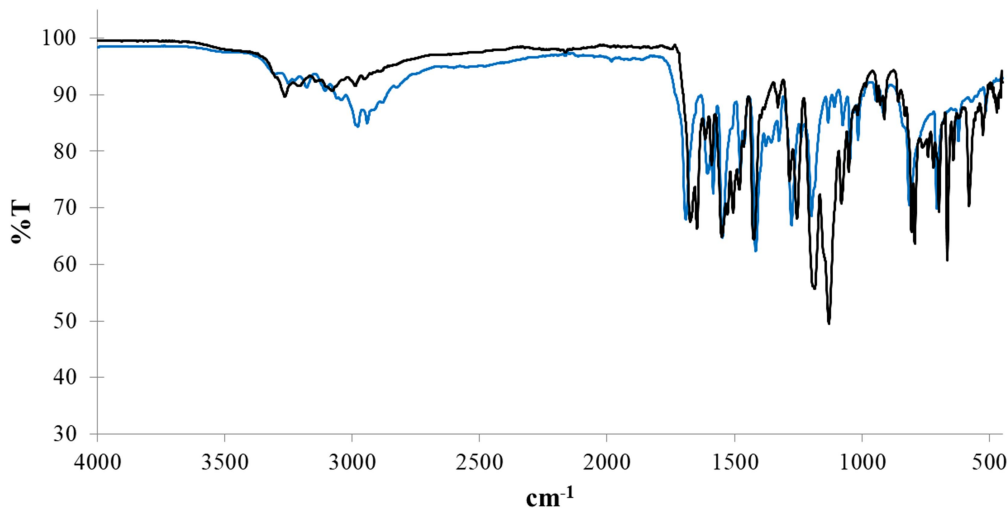
Slika D19. Usporedba IR spektra 4-propy (**L3**) pripremljenog otopinskom sintezom (crveno) i IR spektra 4-propy (**L3**) pripremljenog mehanokemijskom sintezom u tarioniku (plavo)



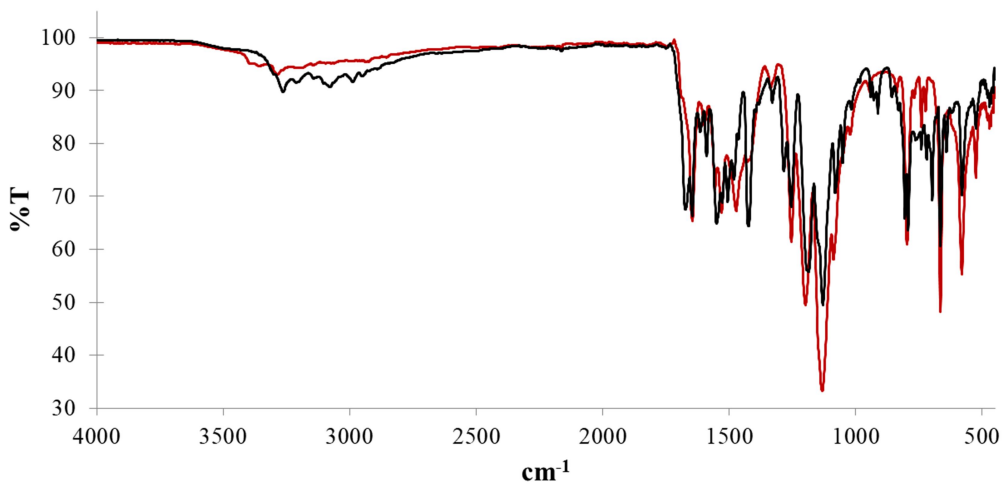
Slika D20. Usporedba IR spektra 4-acpy (**L4**) pripremljenog otopinskom sintezom (crveno) i IR spektra 4-acpy (**L4**) pripremljenog mehanokemijskom sintezom u tarioniku (plavo)

9.4. Infracrvena spektroskopska analiza kompleksa

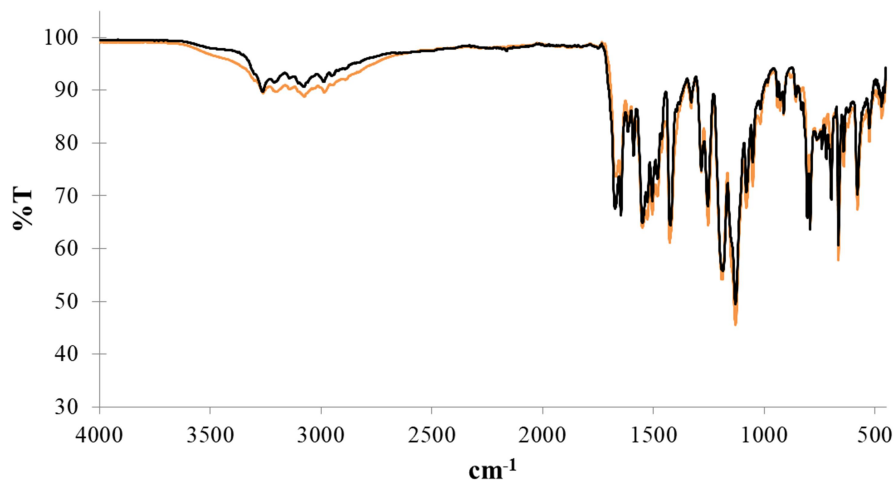
9.4.1. Infracrvena spektroskopska analiza spoja (1)



Slika D21. Usporedba IR spektra [Cd(hfac)₂(3-propy)₂] (1) pripremljenog otopinskom sintezom (crno) i IR spektra 3-propy (L1) pripremljenog otopinskom sintezom (plavo)

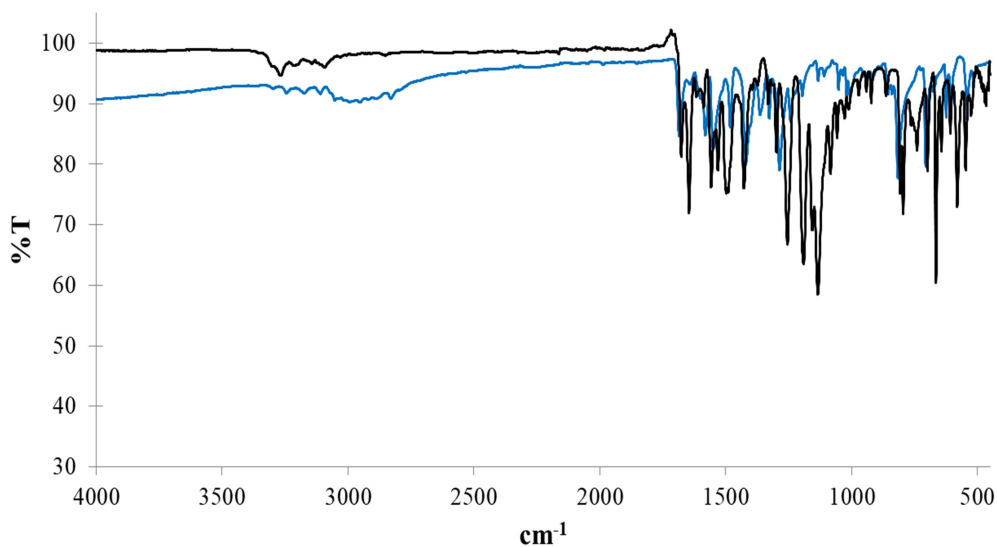


Slika D22. Usporedba IR spektra [Cd(hfac)₂(3-propy)₂] (1) pripremljenog otopinskom sintezom (crno) i IR spektra [Cd(hfac)₂] pripremljenog otopinskom sintezom (crveno)

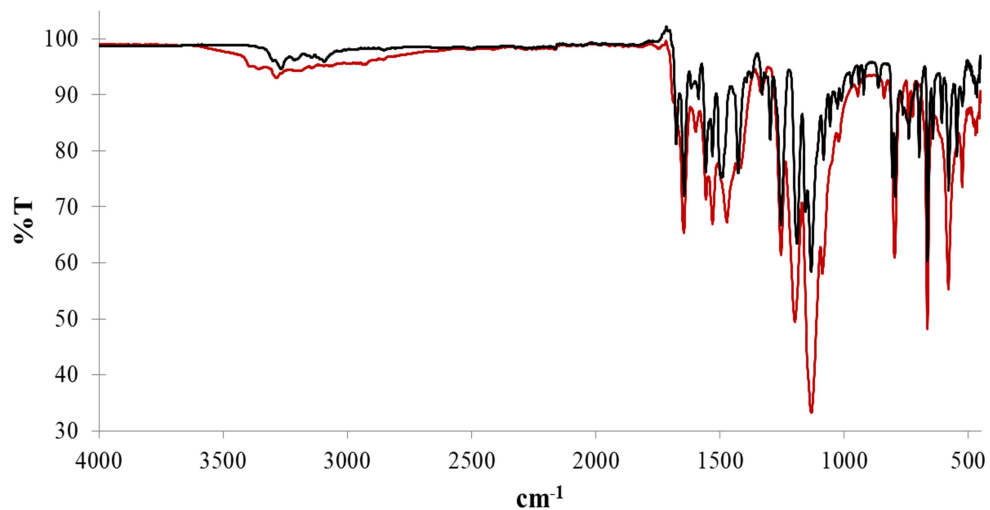


Slika D23. Usporedba IR spektra $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(3\text{-propyl})_2]$ (**1**) pripremljenog otopinskom sintezom (crno) i IR spektra $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(3\text{-propyl})_2]$ (**1**) pripremljenog mehanokemijskom sintezom u mlinu (narančasto)

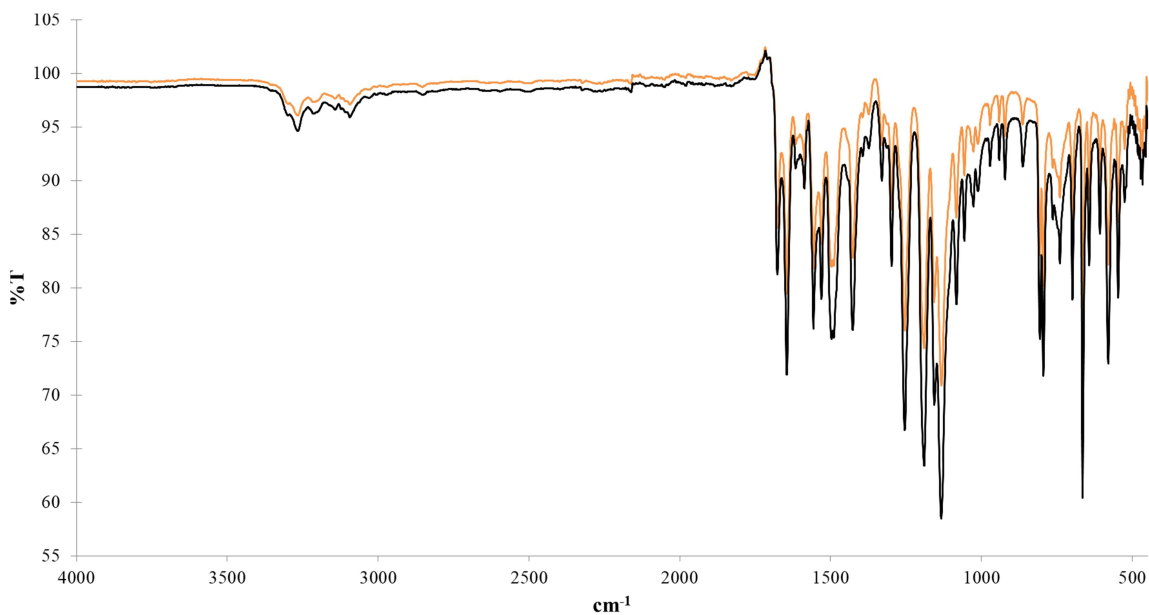
9.4.2. Infracrvena spektroskopska analiza spoja (**2**)



Slika D24. Usporedba IR spektra $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(3\text{-acetyl})_2]$ (**2**) pripremljenog otopinskom sintezom (crno) i IR spektra 3-acetyl (**L2**) pripremljenog otopinskom sintezom (plavo)

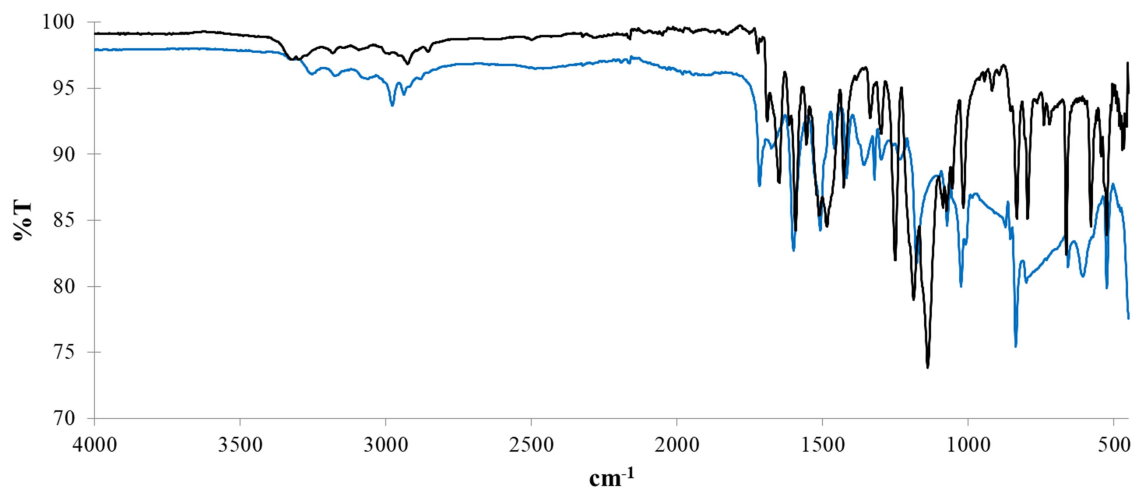


Slika D25. Usporedba IR spektra [Cd(hfac)₂(3-acpy)₂] (**2**) pripremljenog otopinskom sintezom (crno) i IR spektra [Cd(hfac)₂] pripremljenog otopinskom sintezom (crveno)

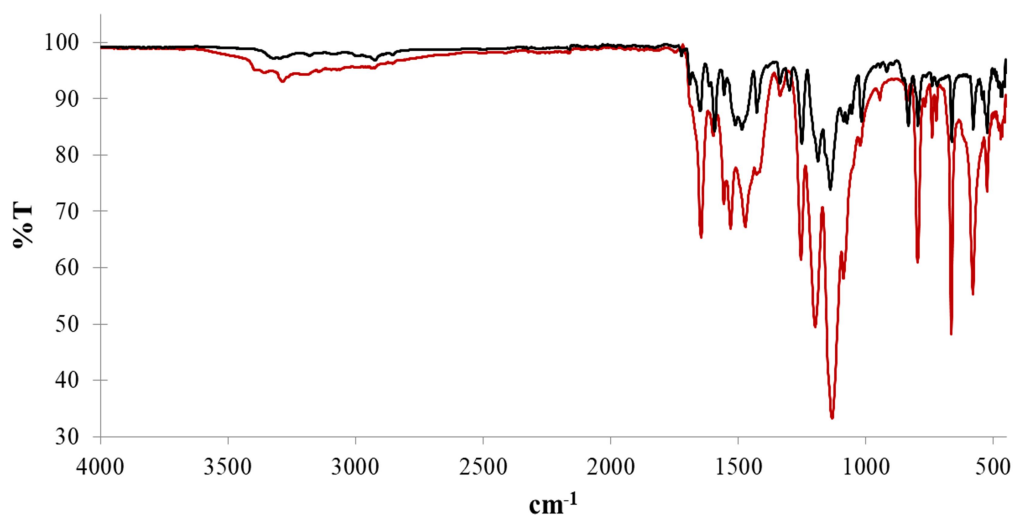


Slika D26. Usporedba IR spektra [Cd(hfac)₂(3-acpy)₂] (**2**) pripremljenog otopinskom sintezom (crno) i IR spektra [Cd(hfac)₂(3-acpy)₂] (**2**) pripremljenog mehanokemijskom sintezom u mlinu (narančasto)

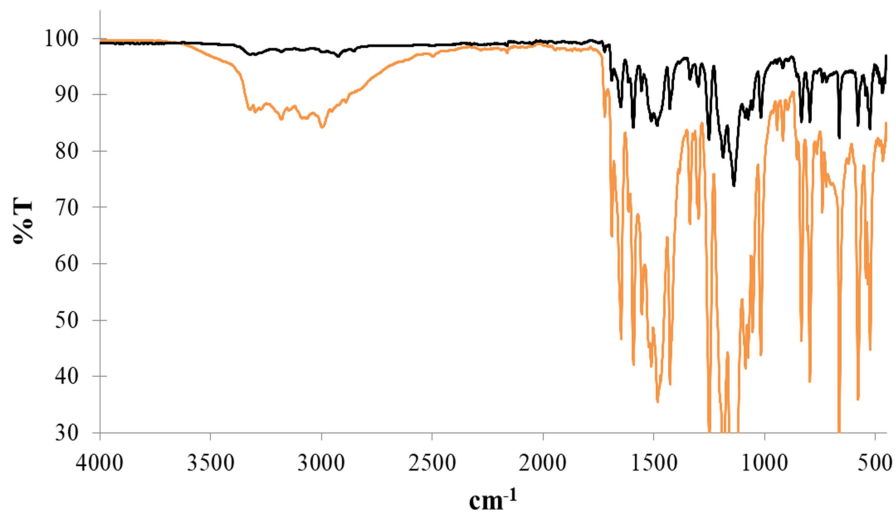
9.4.3. Infracrvena spektroskopska analiza spoja (3)



Slika D27. Usporedba IR spektra $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(4\text{-propy})_2]$ (3) pripremljenog otopinskom sintezom (crno) i IR spektra 4-propy (L3) pripremljenog otopinskom sintezom (plavo)

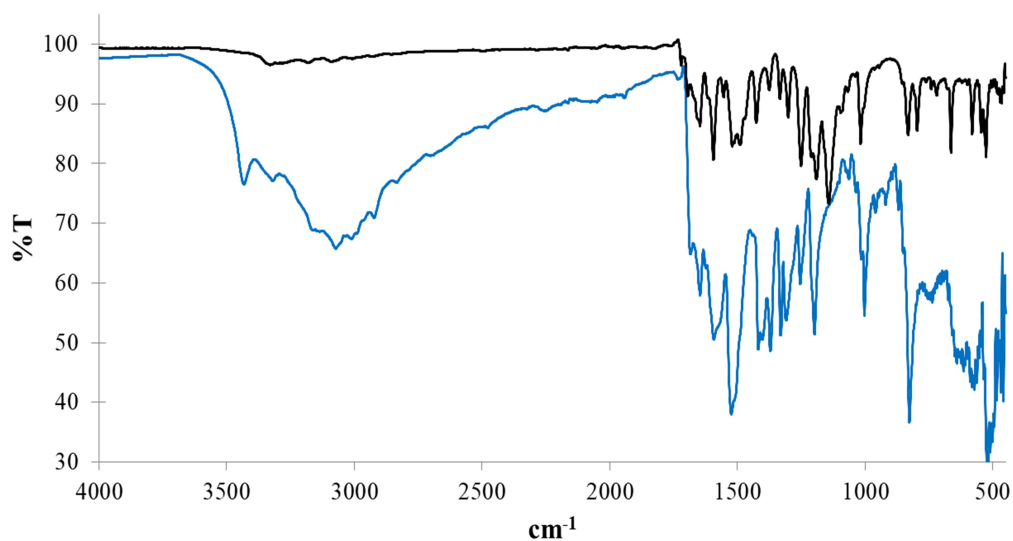


Slika D28. Usporedba IR spektra $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(4\text{-propy})_2]$ (3) pripremljenog otopinskom sintezom (crno) i IR spektra $[\text{Cd}(\text{hfac})_2]$ pripremljenog otopinskom sintezom (crveno)

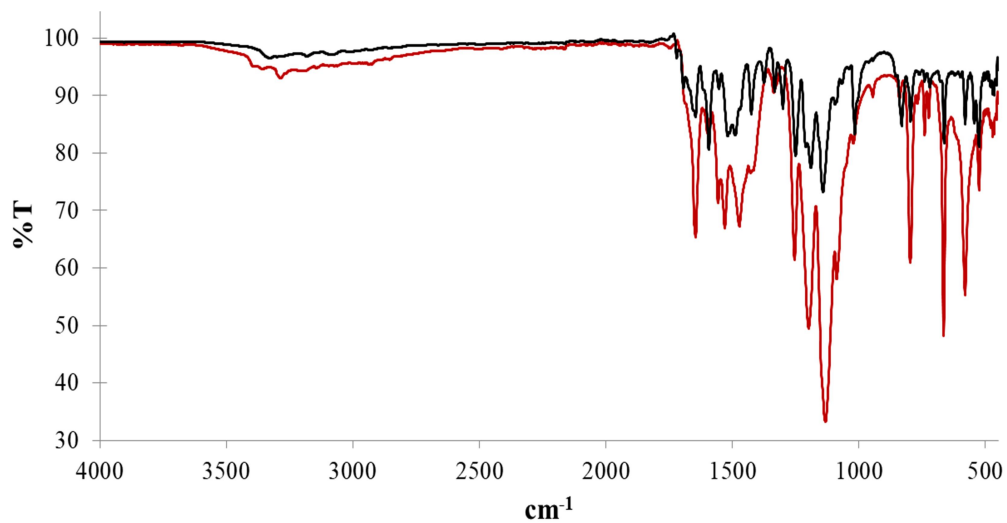


Slika D29. Usporedba IR spektra $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(4\text{-propyl})_2]$ (**3**) pripremljenog otopinskom sintezom (crno) i IR spektra $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(4\text{-propyl})_2]$ (**3**) pripremljenog mehanokemijskom sintezom u mlinu (narančasto)

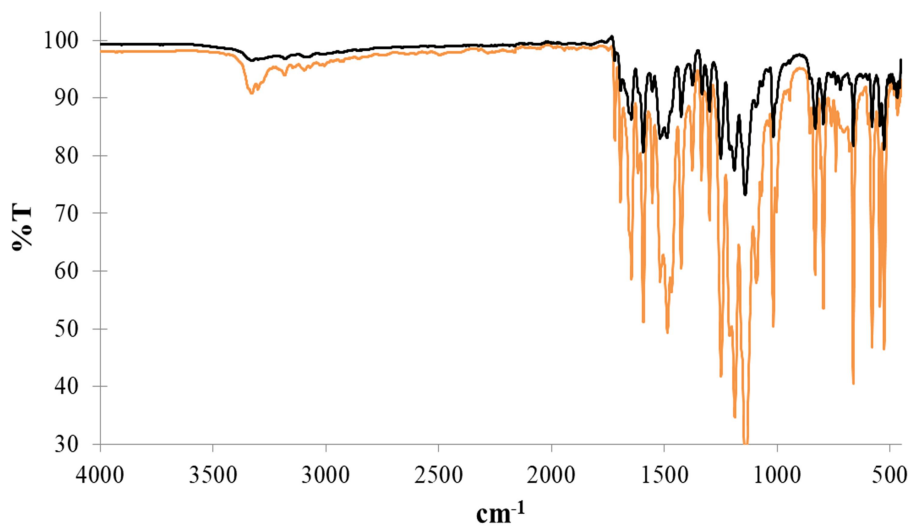
9.4.4. Infracrvena spektroskopska analiza spoja (**4**)



Slika D30. Usporedba IR spektra $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(4\text{-acpy})_2]$ (**4**) pripremljenog otopinskom sintezom (crno) i IR spektra 4-acpy (**L4**) pripremljenog otopinskom sintezom (plavo)

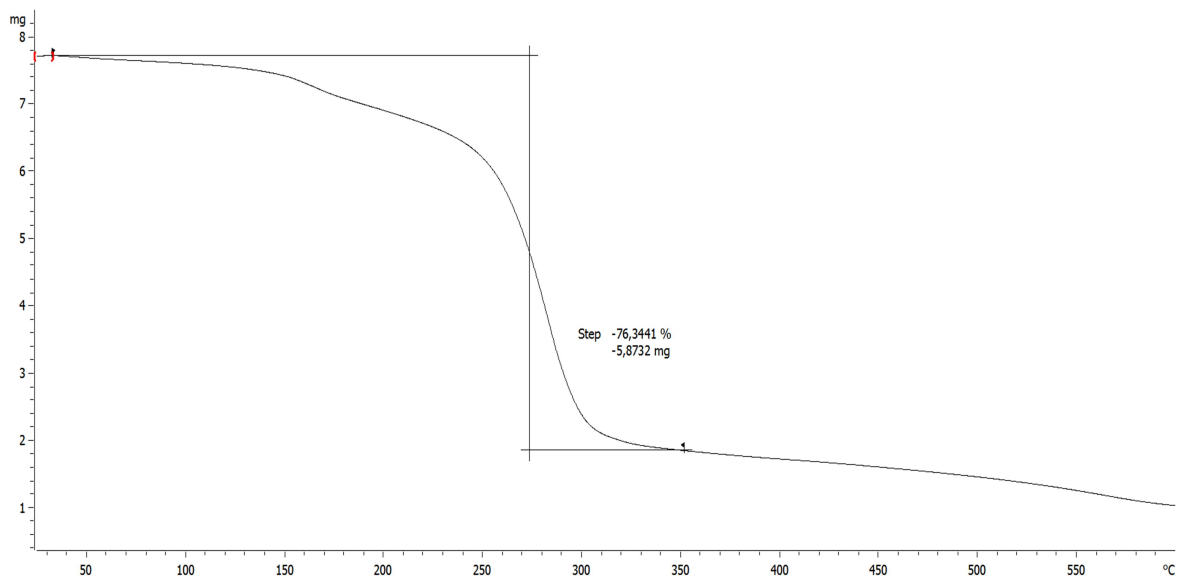


Slika D31. Usporedba IR spektra [Cd(hfac)₂(4-acpy)₂] (4) pripremljenog otopinskom sintezom (crno) i IR spektra [Cd(hfac)₂] pripremljenog otopinskom sintezom (crveno)

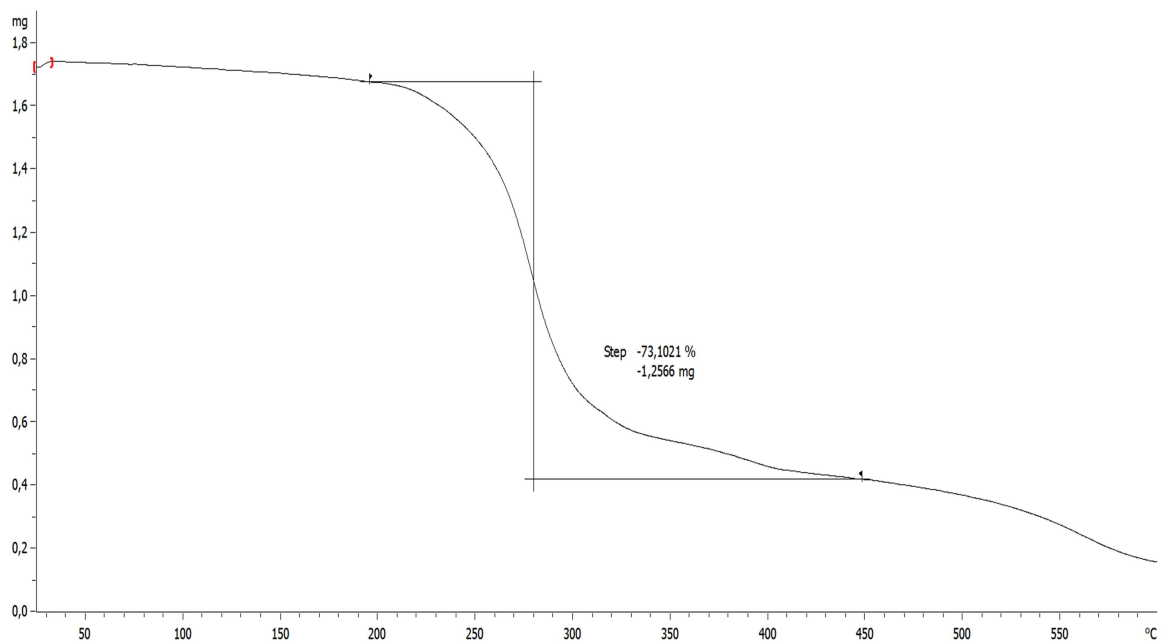


Slika D32. Usporedba IR spektra [Cd(hfac)₂(4-acpy)₂] (4) pripremljenog otopinskom sintezom (crno) i IR spektra [Cd(hfac)₂(4-acpy)₂] (4) pripremljenog mehanokemijskom sintezom u mlinu (narančasto)

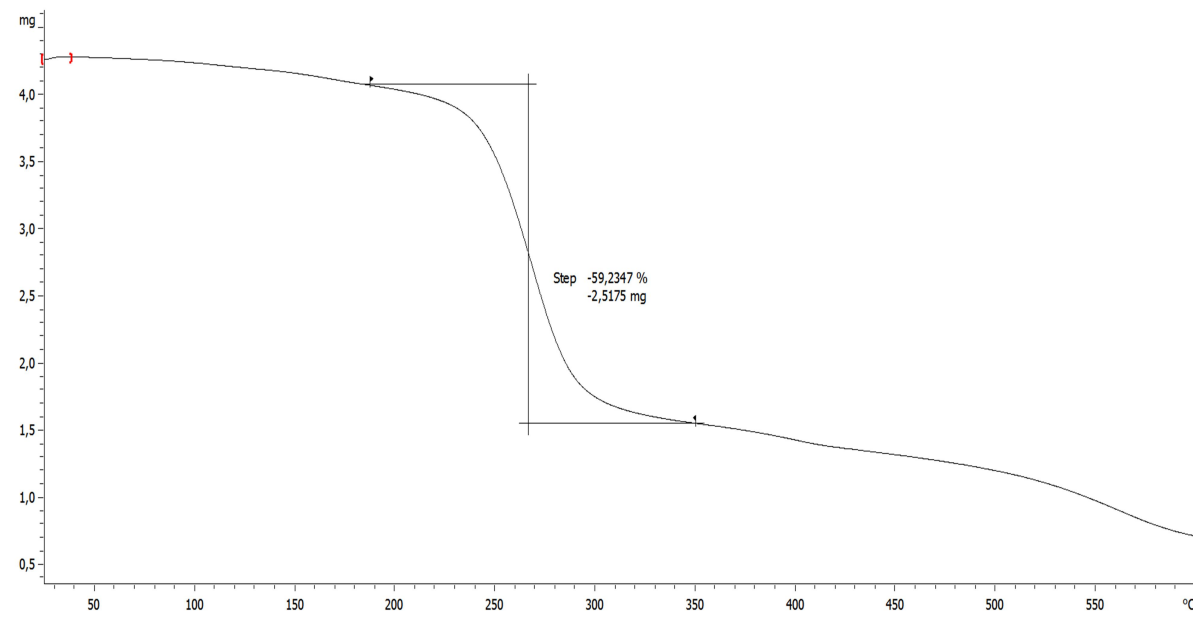
9.5. Termogravimetrijske krivulje kompleksnih spojeva kadmija(II)



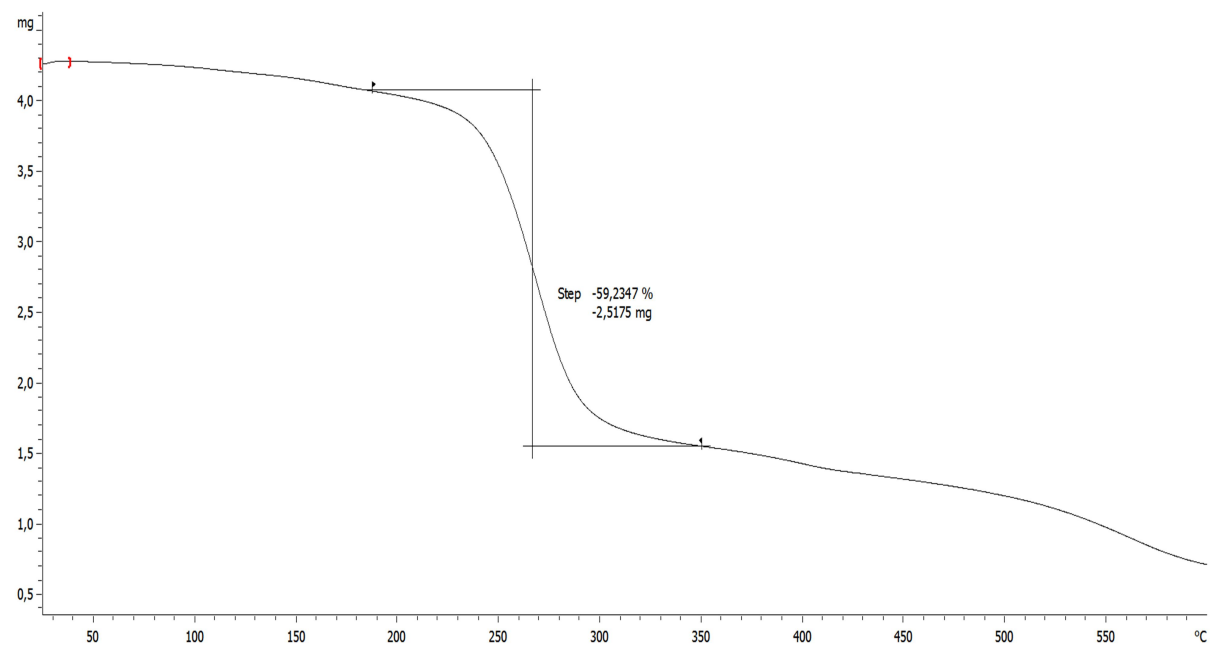
Slika D33. Termogravimetrijska krivulja spoja $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(3\text{-propy})_2]$ (1)



Slika D34. Termogravimetrijska krivulja spoja $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(3\text{-acpy})_2]$ (2)



Slika D35. Termogravimetrijska krivulja spoja $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(4\text{-propy})_2]$ (3)



Slika D36. Termogravimetrijska krivulja spoja $[\text{Cd}(\text{hfac})_2(4\text{-acpy})_2]$ (4)

10. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Kristina Bukvić

Datum rođenja: 19. prosinac 1993.

Mjesto rođenja: Koprivnica

Obrazovanje

2000–2008 Osnovna škola Braće Radić, Koprivnica

2008–2012 Gimnazija Fran Galović, Koprivnica

2012–2017 Integrirani preddiplomski i diplomski studij biologije i kemije,
Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Nagrade i priznanja

2012 Stipendija grada Koprivnice

2012 Studentski kredit Koprivničko-križevačke županije

2016 Stipendija Sveučilišta u Zagrebu

2017 Stipendija Sveučilišta u Zagrebu

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2016, 2015, 2013 Noć biologije

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. XI. Mladih kemijskih inženjera, FKIT, Zagreb u trajanju od 18.–19.02.2016, Tkalčec, Ines; Bukvić, Kristina; Smrečki, Neven; Kukovec, Boris-Marko; Pulić, Ivana; Matković-Čalogović, Dubravka; Popović, Zora; *Reactions of nickel(II) and cobalt(II) salts with iminodiacetamide derivatives*

Publikacije

1. Tkalčec, Ines; Bukvić, Kristina; Smrečki, Neven; Kukovec, Boris-Marko; Pulić, Ivana; Matković-Čalogović, Dubravka; Popović, Zora; *Reactions of nickel(II) and cobalt(II) salts with iminodiacetamide derivatives*