Metioninski i cisteinski kompleksi bakra(II) ; E-škola kemije - geografski dosezi

Mikulić, Ines

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:803815

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

INES MIKULIĆ

METIONINSKI I CISTEINSKI KOMPLEKSI BAKRA(II)

E-ŠKOLA KEMIJE – GEOGRAFSKI DOSEZI

Zagreb, srpanj 2016.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za opću i anorgansku kemiju, Kemijskog odsjeka, Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom docenta dr. sc. Nenad Judaša kao dio istraživanja u okviru znanstveno-istraživačkog projekta *Esencijalni metalni ioni u proteinima iz Helicobacter pylori i modelni kompleksni spojevi – struktura i funkcija/svojstva* (IP-09-2014, nositelj: prof. dr. sc. Dubravka Matković-Čalogović) i popularizacijsko-edukacijskog projekta *E-škola kemije* (HPD/HKD, voditelj doc. dr. sc. Nenad Judaš).

Posebna zahvala mentoru doc. dr. sc. Nenadu Judašu na povjerenju, razumijevanju, susretljivosti te stručnoj pomoći i savjetima prilikom izrade ovog rada.

Zahvaljujem dr. sc. Biljani Tomašević s Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu na ugodnoj suradnji i pruženoj pomoći prilikom rada na analizi rezultata projekta *E-škola kemije* u sklopu metodičkog dijela ovog diplomskog rada.

Također, zahvaljujem svim djelatnicima Zavoda za opću i anorgansku kemiju na ugodnoj suradnji.

Posebno hvala mojoj obitelji na pruženoj podršci, odricanju i razumijevanju tijekom mog fakultetskog obrazovanja. Hvala svim mojim prijateljima, kolegicama i kolegama koji su me podržavali čitavo vrijeme i bili potrebna motivacija u teškim trenucima.

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

METIONINSKI I CISTEINSKI SPOJEVI BAKRA(II)

E-ŠKOLA KEMIJE – GEOGRAFSKI DOSEZI

Ines Mikulić

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek
Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu,
Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Hrvatska

U ovom radu ispitana je mogućnost priprave monokristalnih uzoraka cisteinskih i metioninskih kompleksa bakra(II). Pri sintezama s cisteinom cilj je bio istražiti mogućnost usporavanja (ili sprječavanja) oksidacijsko-redukcijskog procesa između bakrovih(II) iona i molekula cisteina. To je pokušano na dva načina: smanjenjm polarnosti medija i kompleksiranjem bakrovih(II) iona molekulama glicina. Smanjenje polarnosti medija usporava oksidacijsko-redukcijsku promjenu, ali istovremeno loše utječe na topljivost reaktanata i otežava kristalizacijske postupke. Zaštita glicinom nije dala rezultata. S metioninom su sinteze provođene pri različitim temperaturama s ciljem dobivanja *cis* ili *trans* izomera. Dobiven je monokristalni uzorak *trans* izomera, koji kristalizira u monoklinskom sustavu, prostorna grupa $P2_1$, s parametrima jedinične ćelije:a = 9,485(1) Å, b = 5,063(1) Å, c = 15,580(1) Å, β = 92,40(1)°. Kristalografski podatci pohranjeni su u *Cambridge Structura Database*.

Metodički dio ovog diplomskog rada bavio se analizom dijela sadržaja portala *E-škola kemije*. Cilj je bio utvrditi kakvi su i koliki geografski dosezi tog dvadesetogodišnjeg internetskog projekta. Analizirano je 5000 odgovorenih pitanja koja su postavljena u periodu od studenoga 2000. godine do rujna 2012. godine. Analiza je pokazala koliko je ukupno škola čiji su učenici postavili pitanja, koje su to škole (iz kojih mjesta, županija, država), kakva je raspodjela učestalosti postavljenih pitanja prema školama, koriste li pojedinci usluge projekta nakon što završe osnovnu ili srednju školu, tko su korisnici (učenici, nastavnici, roditelji i ostali). Ujednoje napravljen i pregled autora odgovora broja odgovora koje je pojedini autor sastavio.

Ključne riječi: bakar(II), metionin, cistein, *E-škola kemije*, analiza, geograski dosezi

Rad sadrži: 63 (50 + 13) stranica, 6 slika, 11 tablica, 11 histograma, 3 tortna prikaza i 47 literaturnih navoda. Izvornik je napisan hrvatskim jezikom. Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Mentor: doc. dr. sc. Nenad Judaš, (Kemijski odsjek, PMF)

Ocjenjivači rada: doc. dr. sc. Nenad Judaš, (Kemijski odsjek, PMF)

izv. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić, (Kemijski odsjek, PMF)

prof. dr. sc. Zlatko Liber (Biološki odsjek, PMF)

Zamjena: izv. prof. dr. sc. Petar Kružić, (Biološki odsjek, PMF)

Rad prihvaćen: 12. srpnja 2016.

University of Zagreb
Faculty of science
Department of Chemistry

Diploma thesis

METHIONINE AND CYSTEINE COMPLEXES OF COPPER(II)

E-SCHOOL OF CHEMISTRY – GEOGRAPHICAL SCOPE

Ines Mikulić

Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Chemistry Department,
Faculty of Science, University of Zagreb,
Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Croatia

This diploma thesis deals with problems of obtaining single-crystals of cysteine and methionine complexes of copper(II). One strategy was to try to slow down (or prevent) reaction between copper(II) ions and cysteine molecules. This was tried by changing the polarity of reaction media and by masking copper(II) ions with glycine molecules. Reduced polarity slowed the reaction but also reduced the solubility of reactants and that had negative impact on crystalization proces. When workig with methionine the idea was to check the *cis – trans* equilibria at different temperatures. Single-crystal sample was obtained only for *trans* isomer. Crystal structure is monoclinic, space group $P2_1$, cell parameters: a = 9.485(1) Å, b = 5.063(1) Å, c = 15.580(1) Å,β = 92.40(1)°. Crystallographic data are deposited with *Cambridge Structura Database*.

Methodical (didactical) part of this diploma thesis is the analysis of part of data that are available on the web-site *E-school of chemistry*. The goal was to assess the geographical scope of this twenty years old internet web-site. Analysis was done on 5000 answers and questions given in period from November 2000 to September 2012. The data on number of schools whose pupils and students used the portal, their geographical origins (town, county, state), distribution and frequencies of schools, students and questions were determined. Also, a list of authors that provided answers to questions is given.

Key words: copper(II), methionine, cysteine, *E-school of chemistry*, data analysis, geographical scope

The thesis contains: 63 (50 + 13) pages, 6 figures, 11 tables, 11 histograms, 3 pie diagrams and 47 references. The original is written in Croatian. Thesis is deposited with Central Chemical Library, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb.

Supervisor: dr. sc. Nenad Judaš, Assistant Professor, (Chemistry Department, FoS)

Reviewers: dr. sc. Nenad Judaš, Assistant Professor, (Chemistry Department, FoS)

dr. sc. IvaJuranović Cindrić, Associate Professor, (Chemistry Department, FoS)

dr. sc. Zlatko Liber, Full Professor, (Biology Department, FoS)

Substitute: dr. sc. Petar Kružić, Associate Professor, (Biology Department, FoS)

Thesis accepted: July12th 2016

SADRŽAJ

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA IV

FUNDAMENTAL DOCUMENTATION CARD V

1. UVOD 1

2. LITERATURNI PREGLED 4

2.1. Bakterija *Helicobacter pylori* 5

2.2. Kompleksni spojevi aminokiselina s ionima prijelaznih metala 6

2.3. Prijenos bakra u živim sustavima 7

2.4. Kristalne i molekulske strukture kompleksa bakra(II) s aminokiselinama 9

2.5. Ciljevi ovog istraživanja 11

3. EKSPERIMENTALNI DIO 12

3.1. Opis polaznog materijala 13

3.2. Sinteze kompleksnih spojeva 13

3.2.1. Priprava bis(L-metioninato)bakra(II) 13

3.2.2. Priprava bis(L-cisteinato)bakra(II) u vodenom mediju 13

3.2.3. Priprava bis(L-cisteinato)bakra(II) u etanolu 14

3.2.4. Priprava *cis* bis(glicinato)bakrovog(II) hidrata 14

3.2.5. Pokušaj priprave mješovitog kompleksa Cu(Gly)(L-Cys) 14

3.2.6. Pokušaj priprave mješovitog kompleksa Cu(Gly)(L-Met) 15

3.3. Difrakcijski pokus s monokristalnim uzorkom 15

3.4. Postupci rješavanja i utočnjavanja modela kristalne i molekulske strukture 15

3.5. Analiza vodikovih veza i ostalih međumolekulskih kontakata 16

4. REZULTATI I RASPRAVA 17

4.1. Rezultati kristalizacijskih pokusa 18

4.2. Kristalna i molekulska struktura *trans* bis(L-metioninato)bakra(II) 18

5. METODIČKI DIO 22

5.1. Kratki osvrt na povijest projekta *E*-škola kemije 23

5.2. O srodnim portalima na internetu 25

5.3. Analiza dijela sadržaja portala *E-škola kemije* 28

5.3.1. Metodologija rada 28

5.3.2. Rezultati i rasprava analize odabranih podataka s portala *E-škola kemije* 33

5.3.3. Zaključak metodičkog dijela 46

6. LITERATURNA VRELA 48

7. PRILOG VII

8. ŽIVOTOPIS XII

1. UVOD

1. Uvod

Helicobacter pylori bakterija je spiralnog oblika koja naseljava sluznicu želuca. Određivanje zdravstvenih posljedica infekcije bakterijom *H. pylori* zasigurno je jedno od važnijih otkrića u posljednjih dvadeset godina u medicini.

Za preživljavanje *H. pylori* u kiselom želučanom mediju bitni su različiti proteini koji sadrže ione nikla i željeza, ali i proteini CrdA i CrdB koji su važni za održavanje koncentracije bakrovih iona u citoplazmi – prevelika koncentracija bakrovih iona bila bi, naravno, toksična. Studije RNA-profiliranja pokazuju da *H. pylori* reagira na promjenu koncentracije bakrovih iona u citoplazmi, ali detaljne informacije o regulacijskom mehanizmu nisu poznate.[1]

Aminokiseline koje su najčešće povezane s regulacijskim mehanizmima su: histidin, cistein, metionin i tirozin te asparaginska i glutaminska kiselina. Zbog toga su one i njihove interakcije s ionima metala zanimljiv predmet istraživanja. Iako postoje mnogi podatci, strukturna karakterizacija kompleksa iona esencijalnih metala, kao što su Co(II), Ni(II), Cu(II), Fe(II), Fe(III) i Zn(II), s bočnim ograncima aminokiselina još uvijek nije dovoljno istražena.

Metionin je ključan čimbenik za prijenos bakra u živim sustavima. Domene bogate metioninom otkrivene su u svim proteinima koji su česti u oksidirajućem okružju. Takvi su, na primjer, visoko afinitetni Ctr-proteini na površini stanica eukariota. Metioninski ogranci jedinstveni su u usporedbi s ostalim aminokiselinskim ograncima koji vežu ione bakra zbog svoje selektivnosti prema bakrovim(I) ionima.

Molekule metionina su zbog metilne skupine koja je vezana na atom sumpora daleko otpornije prema oksidaciji u odnosu na molekule cisteina. Stoga su metioninski ogranci učinkovitiji u vezanju bakrovih(I) iona u izvanstaničnom mediju. S druge strane, cisteinski ogranci učinkovitiji su u reducirajućem mediju citosola. Naime, reducirajuće okružje i visoka koncentracija glutata u citosolu onemogućuju nastajanje disulfidnih mostova.

Cilj istraživačkog dijela ovog diplomskog rada je ispitivanje mogućnosti priprave monokristalnih uzoraka cisteinskih i metioninskih kompleksa bakra(II) u vodenom mediju i smjesama etanola ili metanola i vode. Monokristalni uzorci omogućili bi određivanje koordinacijskog okružja bakrovih(II) iona u ovim modelnim spojevima. Time bi se pomoglo dizajniranju kristalizacijskih postupaka kojima će biti priređeni monokristalni uzorci bakra(II) s metioninom bogatim oligopepidima. Takva saznanja

bila bi doprinos razumijevanju strukturnih promjena do kojih dolazi tijekom vezanja bakrovih(II) iona za metioninske domene peptida.

E-škola kemije započela je s radom pred dvadeset godina (tijekom školske godine 1996./1997.) kao dio većeg edukacijskog programa koji je još uključivao *E-školu fizike, E-školu biologije, E-školu astronomije* i *E-školu geografije*. Temeljnu ideju projekta prirodoslovnih *e*-škola osmislio je dr. sc. Krunoslav Pisk, fizičar s Instituta *Ruđer Bošković*, na temelju vlastitih razmišljanja i iskustava koja je stekao tijekom boravka na Weizmannovom znanstvenom institutu u Izraelu, čiji odjel za edukaciju njeguje poučavanje i uvođenje djece i mladih u znanstveni način razmišljanja.

Projekt je učenicima iz manje razvijenih sredina, koje su udaljene od sveučilišta i velikih kulturnih centara, omogućavao dodir s novijom literaturom, s novim informacijama, ali i da dobiju potrebnu opremu za svoja istraživanja. Nadalje, stalna komunikacija s aktivnim znanstvenicima omogućavala je i nastavnicima da se bolje upoznaju s novim znanstvenim spoznajama što je specifičan dodatak njihovom trajnom stručnom usavršavanju. Za znanstvenike se kao najveću dobrobit može definirati stalno obnavljanje znanja i inzistiranje na dubljem razumijevanju temeljnih kemijskih fenomena te popularizacija znanosti. U listopadu 2000. godine svi web-servisi *E-škole kemije* prebačeni su na PHP/MySQL-tehnologiju. Time je značajno unaprijeđena funkcionalnost, operativnost i mogućnost ažuriranja web-stranica. Ujedno je i izuzetno olakšano ostvarivanje zadanih, kao i planiranje novih sadržaja. Otvorene su nove rubrike, npr. *Kemijski udžbenik, Molekula mjeseca, Susreti i natjecanja* i druge, a neki dotadašnji oblici rada (*chat*-liste za odgovaranje na pitanja, savjetovanje i sl.) zamijenje su novom vrstom komunikacije. Takva je rubrika *Vi pitate, E-škola odgovara* za koju je izrađen poseban obrazac koji je značajno povećao operativnost rubrike, a ujedno je omogućio i prikupljanje podataka o dnevnoj učestalosti upita, području upita, dobi (razred, vrsta škole) osobe koja je postavila upit, kemijskoj tematici upita te mnoge druge parametre.

Kakvi su rezultati projekta *E-škola kemije* danas, nakon dvadeset godina njegova postojanja? Na to će pitanje pokušati odgovoriti, barem u jednom njegovom dijelu, analiza kojom se bavi metodički dio ovog diplomskog rada.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Bakterija *Helicobacter pylori*

Helicobacter pylori bakterija je spiralnog oblika koja naseljava sluznicu želuca. Određivanje zdravstvenih posljedica infekcije bakterijom *H. pylori* zasigurno je jedno od važnijih otkrića u posljednjih dvadeset godina u medicini. Prema podatcima Svjetske zdravstvene organizacije (WHO), iz 1994. godine, polovica ljudske populacije zaražena je ovom bakterijom.[2] Infekcija bakterijom *H. pylori* glavni je rizični čimbenik za razvoj ulkusa želuca i dvanaesnika kao i kroničnog gastritisa i karcinoma želuca. U 10 % ljudske populacije koja je zaražena s *H. pylori* razvit će se ulkus želuca, a u 1 % zaražene populacije karcinom želuca. Zahvaljujući enzimu ureazi, *H. pylori* može preživjeti u kiselom mediju želuca i kolonizirati probavne puteve, a to uspijeva samo malome broju mikroorganizama.[3] Činjenica da je *H. pylori* najčešća patogena bakterija u ljudskom organizmu stvara potrebu za lijekovima i cjepivom kojima će se suzbiti infekcije koje ona uzrokuje. Zbog toga je u potpunosti sekvencioniran genom *HP26695*.[2]

Za virulentnost *H. pylori* važna su dva enzima koja sadrže atome nikla.[4] Prvi je hidrogenaza, koja proizvodi vodik koji bakterija koristi kao izvor energije, a drugi ureaza, koja omogućuje preživljavanje i kolonizaciju bakterije u želučanom kiselom mediju. Sinteza enzima koji sadrže ione metala zahtijeva sudjelovanje pomoćnih proteina. Ni hidrogenaza ni ureaza nisu iznimke.[4] Utvrđeno je da su za sintezu ovih enzima potrebna dva pomoćna proteina, HypA i HypB. Ovi enzimi omogućuju normalno funkcioniranje hidrogenaze i ureaze. Proteini HypA i HypB iz *H. pylori* vežu ione nikla(II) i cinka(II).[5] Da bi to mogli, pomoćni proteini nužno moraju sadržavati funkcionalnu nukleotidnu veznu domenu i domenu koja je sposobna donirati, odnosno vezati, ion nikla u aktivno mjesto.[4] Protein HypA i enzim GTP-aza HypB dostavljaju ione nikla ureazi koja je potrebna za enzimsko djelovanje i kolonizaciju želuca.

Prema vrsti iona metala koji se nalazi u aktivnom mjestu razlikujemo tri vrste hidrogenaze:

a) [NiFe]-hidrogenazu,
b) [FeFe]-hidrogenazu i
c) [Fe]-hidrogenazu.

[NiFe]-hidrogenaza sastoji se od velike i male podjedinice. Reakcijsko središte u velikoj podjedinici sadrži [NiFe]-skupinu sastavljenu od atoma (iona) nikla i željeza, koji su

vezani za cisteinski ostatak velike podjedinice. Biosintezu [NiFe]-skupine katalizira šest Hyp-proteina: HypA, HypB, HypC, HyD, HypE i HypF.

Proteini HypA i HypB uključeni su u umetanje (uvođenje) atoma nikla u podjedinicu, proteini HypC i HypD zaduženi su za umetanje (uvođenje) atoma željeza u podjedinicu, a proteini HypE i HypF sudjeluju u sintezi CN-liganada.

Iako su sve kristalne i molekulske strukture, osim onih od proteina HypF, danas poznate,[6] strukturna karakterizacija proteinskog kompleksa HypA i HypB još uvijek nije obavljena. Poznavanje tih kristalnih i molekulskih struktura pomoglo bi razumijevanju načina na koji ovi pomoćni metaloproteini pomažu pri izgradnji [NiFe]-hidrogenaze i ureaze.

Uz navedene metaloproteine, *H. pylori* sadrži i proteine CrdA i CrdB koji su važni za održavanje koncentracije bakrovih iona u citoplazmi – prevelika koncentracija bakrovih iona bila bi, naravno, toksična. Studije RNA-profiliranja pokazuju da *H. pylori* reagira na promjenu koncentracije bakrovih iona u citoplazmi, ali detaljne informacije o regulacijskom mehanizmu nisu poznate.[1] Strukture CrdA i CrdB proteina još uvijek nisu poznate, no provedena su početna istraživanja proteina CrdA pa je danas relativno lako eksprimirati njegovu verziju koja je obogaćena His- ili Strep-privjeskom. No, topljivost prerađenih enzima je mala pa ih je potrebno denaturirati i renaturirati uz postupno razrijeđivanje.

Enzimski kompleks HypA-HypB i proteini CrdA i CrdB imaju važan fiziološki značaj za bakteriju *H. pylori* jer pomažu pravilnoj strukturnoj organizaciji dvaju enzimskih sustava koji su bitni za njezino preživljavanje i kolonizaciju u nepovoljnim uvjetima na želučanoj sluznici. Poznavanje trodimenzijske strukture proteinskog kompleksa HypA-HypB te proteina CrdA i proteina CrdB pomoći će razumijevanju mehanizma prijenosa atoma nikla kroz stanicu i omogućiti bolje razumijevanje sustava održavanja koncentracije bakrovih iona ispod toksične razine.

2.2. Kompleksni spojevi aminokiselina s ionima prijelaznih metala

Aminokiseline su temeljne građevne jedinice proteina i najvažniji su organski ligandi u biološkim sustavima. Oko dvadeset prirodno prisutnih aminokiselina stvara uglavnom stabilne kompleksne spojeve s ionima metala, ali različitost bočnih ogranaka aminokiselina dovodi do različite termodinamičke stabilnosti i različitih strukturnih svojstava tih kompleksnih spojeva.[7] Bočni ogranci aminokiselina sadrže funkcijske

skupine koje na različite načine utječu na svojstva proteina (vezanje iona, molekulsko prepoznavanje, enzimska aktivnost...).

Aminokiseline koje su najčešće povezane s ovim ulogama, a sadrže različite funkcijske skupine u svojim bočnim ograncima, su: histidin, cistein, metionin i tirozin te asparaginska i glutaminska kiselina. Zbog toga su one i njihove interakcije s ionima metala zanimljiv predmet istraživanja. U jednostavnim kompleksnim spojevima α-aminokiseline koordiniraju ione metala uglavnom bidentatno, a pri tome nastaju peteročlani koordinacijski kelatni prstenovi (*N,O*-kelatiranje). S druge strane, u biološkim sustavima aminokiseline su svojim primarnim funkcijskim skupinama (α-amino i α-karboksilna) povezane u proteinski (oligopeptidni) lanac pa ione metala mogu vezati samo svojim bočnim ograncima (vrlo često svojim imidazolnim, fenolnim ili indolnim dijelom). Osim ovih, još su, kao bočni ogranci, bitni His-imidazol i Cys-tiolat. Istraživanja su pokazala da je imidazolni donorski atom histidinskog ogranka (atom dušika obično obilježen oznakom N3) primarno vezno mjesto za ione bakra u prionima koji su odgovorni za razvoj Alzheimerove i drugih neurodegenerativnih bolesti.[7]

Iako postoje mnogi podatci, strukturna karakterizacija kompleksa iona esencijalnih metala, kao što su Co(II), Ni(II), Cu(II), Fe(II), Fe(III) i Zn(II), s bočnim ograncima aminokiselina još uvijek nije dovoljno istražena.

2.3. Prijenos bakra u živim sustavima

Metionin je ključan čimbenik za prijenos bakra u živim sustavima. Domene bogate metioninom otkrivene su u svim proteinima koji su česti u oksidirajućem okružju. Takvi su, na primjer, visoko afinitetni Ctr-proteini na površini stanica eukariota. Metioninski ogranci jedinstveni su u usporedbi s ostalim aminokiselinskim ograncima koji vežu ione bakra zbog svoje selektivnosti prema bakrovim(I) ionima.

Za razliku od metioninskih ogranaka, histidinski i cisteinski ogranci imaju podjednako izražen afinitet i prema bakrovim(I) i prema bakrovim(II) ionima, ali i prema ionima drugih esencijalnih metala. Ta selektivnost dijelova proteina koji su bogati metioninskim ograncima posljedica je činjenice da je vezanje bakrovih iona putem atoma sumpora neovisno o pH-vrijednosti medija. Za razliku od metioninskih ogranaka, histidinske i cisteinske ogranke potrebno je prije vezanja deprotonirati.

No, iako su selektivni, metioninski ogranci nisu ujedno i specifični. Istraživanje, koje je napravljeno s petnaest strukturno različitih oligopeptida koji su bili bogati metioninom, je otkrilo da ne dolazi do promjena u afinitetu vezanja iona bakra(I) čak ni kada su u oligopeptidu prisutne aminokiseline sa sterički zahtjevnim ograncima.[8]

Molekule metionina su zbog metilne skupine koja je vezana na atom sumpora daleko otpornije prema oksidaciji u odnosu na molekule cisteina. Stoga su metioninski ogranci učinkovitiji u vezanju bakrovih(I) iona u izvanstaničnom mediju. S druge strane, cisteinski ogranci učinkovitiji su u reducirajućem mediju citosola. Naime, reducirajuće okružje i visoka koncentracija glutata u citosolu onemogućuju nastajanje disulfidnih mostova. Zbog toga mogu nastati veze bakar-tiolat koje su zbog izraženijeg elektrostatskog karaktera pogodnije u odnosu na veze bakar-tioeter. Zbog tako pojačane interakcije, ioni bakra(I) bit će čvršće povezani s dva cisteinska ogranka, dok će u slučaju metionina za jednak učinak biti potrebna minimalno tri metioninska ostatka.[8] Za očekivati je da će manji koordinacijski broj u takvim cisteinskim kompleksima olakšati prijenos iona metala uslijed povećane kinetičke labilnosti tih kompleksa.

Odnedavno su poznate kristalne i molekulske strukture kompleksa bakra(II) s L-histidinom, kojeg se koristi pri tretiranju Menkesove bolesti – genetskog neurodegenerativnog poremećaja koji je uzrokovan oslabljenim metabolizmom iona bakra.

Kompleksiranje iona bakra(II) s L-histidinom omogućuje održavanje stalne koncentracije bakrovih(II) iona u krvi. Bez toga bi ta koncentracija bila promjenjiva (labilna) što bi imalo negativan utjecaj na funkciju albumina. Stoga je ravnoteža izmjene bakrovih(II) iona između kompleksnih molekula bakar-His i bakar-albumin onaj čimbenik koji određuje dostupnost bakrovih iona u stanici. Iako uloga L-histidina i ravnoteža bakar-His i bakar-albumin u prijenosu bakra u stanicu još uvijek nije u potpunosti razjašnjena, do sada stečena saznanja pomažu razumijevanju fizikalno-kemijskih i strukturnih svojstava mnogih drugih kompleksnih spojeva iona bakra(II) s L-histidinom.[9]

Interakcije između iona metala i sumpornih elektron-donirajućih dijelova molekula imaju poseban značaj u bioanorganskoj kemiji. Prema koordinacijskim svojstvima, aminokiseline koje sadrže sumpor možemo podijeliti u nekoliko skupina:

a) aminokiseline s jednom ili više tiolnih skupina (R–SH) kao što je cistein,
b) aminokiseline s tioeterskom skupinom (R–S–R) kao što je metionin i

c) aminokiseline koje tvore disulfidne mostove (R–S–S–R) što je ponovo cistein.

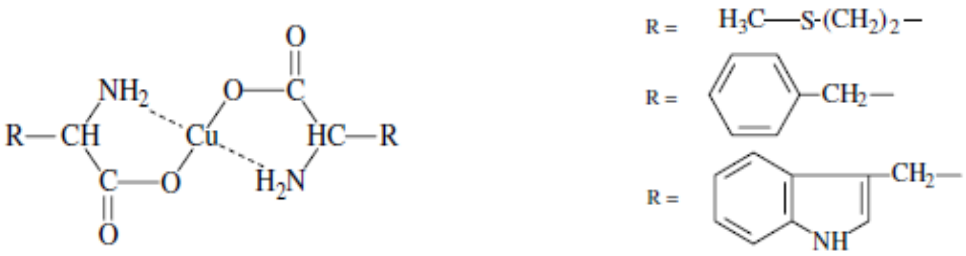
Iako je poznato samo nekoliko kompleksnih spojeva kod kojih je ion metala vezan za molekulu aminokiseline preko tiolne skupine, proučavanje takvih spojeva izuzetno je bitno zbog terapijskog učinka pri liječenju trovanja metalima.[10]

2.4. Kristalne i molekulske strukture kompleksa bakra(II) s aminokiselinama

Posljednjih godina, kompleksnim spojevima iona bakra(II) s molekulama aminokiselina, ponovo raste značaj jer je utvrđeno da imaju dobro antibakterijsko djelovanje protiv bakterija *Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli*. Općenito, kompleksi iona prijelaznih metala s aminokiselinskim ograncima proteina sudjeluju u brojnim biološkim procesima koji su povezani s prijenosom elektrona i oksidacijom. Za te procese bitni su dvovalentni ioni metala (često bakrovi(II) ioni) koji su vezani u enzimska aktivna mjesta.

Kompleksni spojevi bakrovih(II) iona s molekulama metionina, fenilalanina i triptofana sintetizirani su u vodenim otopinama, a istraživani su spektroskopijskim metodama (IR, UV/VIS, EPR) i metodama termičke analize (uglavnom TG).

Rezultati IR-spektroskopijskih mjerenja pokazuju da su molekule aminokiselina u tim kompleksima bidentatni ligandi koji ione metala koordiniraju jednim atomom kisika iz karboksilne skupine i atomom dušika α-amino skupine. Stehiometrijski omjer iona bakra i aminokiselinskih liganada u tim kompleksima je 1 : 2. S druge strane, EPR-spektri pokazuju da se aminokiselinski ligandi oko iona bakra uglavnom tvore kvadratna ili kvadratno-piramidna koordinacijska okružja[11] (slika 1).



Slika 1. Opći strukturni dijagram kompleksnih molekula bakra(II) s molekulama aminokiselina. R označava ogranak molekule metionina, fenilalanina ili triptofana.

Rezultati spektroskopijskih istraživanja potvrđeni su i rentgenskom strukturnom analizom. Pri tome je utvrđeno da prostorna građa i geometrijske karakteristike ovih

molekula mogu ovisiti o pH-vrijednosti medija u kojem se provodi sinteza i kristalizacija.

Na primjer, u molekuli bis(L-histidinato)bakra(II), koji je priređen pri pH-vrijednosti medija od 7,4,[9] bakrovi(II) ioni nalaze se u kvadratno-piramidnom okružju. Jedan od L-histidinskih liganada veže se bidentatno za središnji bakrov(II) ion atomom dušika iz α-amino skupine i jednim atomom kisika iz karboksilne skupine. Drugi histidinski ligand veže se za bakrov(II) ion kao tridentatni ligand, tj. osim atomom dušika iz α-amino skupine i jednim atomom kisika iz karboksilne skupine dodatno se veže za bakrov(II) ion i atomom dušika imidazolne skupine. Dakle, jedna imidazolna skupina vezana je za središnji ion bakra(II), ali druga nije jer je se nalazi u nepovoljnom aksijalnom položaju.[9]

S druge strane, u molekuli kompleksa bis(L-histidinato)bakra(II), koji je priređen pri pH-vrijednosti medija od 3,7,[12] ioni bakra(II) imaju kvadratno okružje, tj. oba histidinska liganda vezana su za bakrov(II) ion samo atomom dušika iz α-amino skupine i jednim atomom kisika iz karboksilne skupine. Inače, strukturni parametri (duljina veze i valentni i torzijski kutovi) u oba kompleksa u skladu su s vrijednostima koje su izmjerene u analognim kompleksima.[13,14]

Tridentatno vezanje histidinskih liganada za ione bakra(II) stabilnije je (jače je, povoljnije je) u odnosu na bidentatno vezanje. Pri tome je bitno da promjenu prostorne građe ovih molekula možemo reverzibilno kontrolirati promjenom pH-vrijednosti medija.

Pretraživanjem baze podataka *Cambridge Structural Database* (CSD, verzija 5.37 obnovljena u veljači 2016. godine),[15] koje je obavljeno programskim paketom ConQuest (verzija 1.18),[16] pokazalo je da su kristalografski podatci o strukturnom i koordinacijskom okružju iona bakra u kompleksnim molekulama s aminokiselinskim ligandima oskudni. U bazi je pohranjen 131 set strukturnih podataka za 82 različita bis-bidentatna kompleksna spoja iona bakra s aminokiselinskim ligandima. Od toga, dva seta strukturnih podataka pripadaju bis-bidentatnim kompleksima bakra(II) s metioninskim ligandima (CSD-kodovi: METHCU[17] i TBLMCU[18]), ali u strukturnom setu podataka METHCU nisu dostupni podatci o koordinatama atoma.

Što se tiče bis-bidentatnih kompleksa bakra(II) s cisteinskim ligandima, kristalna i molekulska struktura kompleksa s jednostavnim cisteinskim ligandima nije poznata. Najbliži takvoj vrsti kompleksa je set podataka koji opisuje kristalnu i molekulsku

strukturu kompleksa bakra(II) s *S*-metiliranim cisteinskim ligandom, Cu(*S*-MetCys)$_2$, (CSD-kod: CIWLID10[19]).

2.5. Ciljevi ovog istraživanja

Kao opći cilj istraživanja može se smatrati određivanje funkcija proteina i određivanje svojstva pripadajućih modelnih kompleksnih spojeva. Specifični cilj ovog istraživanja je ispitivanje mogućnosti priprave monokristalnih uzoraka cisteinskih i metioninskih kompleksa bakra(II) u vodenom mediju i smjesama etanola ili metanola i vode. Monokristalni uzorci omogućili bi određivanje koordinacijskog okružja bakrovih(II) iona u ovim modelnim spojevima. Time bi se pomoglo dizajniranju kristalizacijskih postupaka kojima će biti priređeni monokristalni uzorci bakra(II) s metioninom bogatim oligopepidima. Takva saznanja bila bi doprinos razumijevanju strukturnih promjena do kojih dolazi tijekom vezanja bakrovih(II) iona za metioninske domene peptida.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Opis polaznog materijala

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

Tablica 1. Pregled porijekla i čistoće polaznih spojeva.

Spoj	Proizvođač	Stupanj čistoće
Bakrov(II) klorid dihidrat	Kemika	p.a.
Bakrov(II) acetat monohidrat	Kemika	p.a.
Urea	Kemika	za sintezu
L-metionin	Merck	p.a.
L-cistein	Merck	za sintezu.
Glicin	Merck	p.a.
Etanol	Merck	p.a.
Metanol	Carlo Erba	p.a.

3.2. Sinteze kompleksnih spojeva

3.2.1. Priprava bis(L-metioninato)bakra(II)

U 25 mL vruće vode (80 °C) otopljeno je 0,43 g $CuCl_2 \cdot 2\ H_2O$ (2,5 mmol), 0,75 g L-Met (5 mmol) i 0,15 g uree (2,5 mmol). Smjesa je zagrijavana grijaćom kapom pri 80 °C prilikom čega je nastao svijetloplavi talog koji je nakon toga otfiltriran preko Büchnerovog lijevka. Matičnica je ostavljena hlapiti u sušioniku pri 80 °C. Nakon nekoliko dana na stijenkama čaše pojavili su se tamnoplavi kristali koji su otfiltrirani (m = 0,55 g). Ovaj sintetski postupak ponovljen je više puta s razlikama u obradi matičnice koja je nakon prvog filtriranja ostavljana hlapiti pri različitim temperaturama. Boja kristala varirala je od tamnozelene do tamnoplave ovisno o smjeru gledanja. Kristalna pločica s kojom je napravljen difrakcijski pokus dobivena je hlapljenjem matičnice pri 80 °C.

3.2.2. Priprava bis(L-cisteinato)bakra(II) u vodenom mediju

U 15 mL vode sobne temperature otopljeno je 0,17 g $CuCl_2 \cdot 2\ H_2O$ (1 mmol). U 15 mL vode sobne temperature otopljeno je 0,25 g L-cisteina (2 mmol). U vodenu otopinu $CuCl_2 \cdot 2\ H_2O$ dokapavana je vodena otopina cisteina uz zagrijavanje i miješanje magnetskom mješalicom. Brzo je nastala mutna svijetlosiva suspenzija koju se nije dalo filtrirati ni filterima sitnih pora. Stoga je sustav centrifugiran (20 minuta pri 50 000 okretaja u minuti). Centrifugiranjem bi se izdvojio sivkasti talog, ali bi matičnica ostala

mutna i crvenkasta u prolaznom svjetlu. Matičnica je odlivena, a njezinim ishlapljivanjem zaostao bi vrlo sitni talog cistina.

3.2.3.Priprava bis(L-cisteinato)bakra(II) u etanolu

U 10 mL etanola otopljeno je 0,17 g $CuCl_2 \cdot 2\ H_2O$ (1 mmol). U 15 mL etanola napravljena je suspenzija s 0,25 g L-cisteina (2 mmol). U etanolnu otopinu $CuCl_2 \cdot 2\ H_2O$ dokapavana je suspenzija cisteina uz zagrijavanje i miješanje magnetskom mješalicom. Tijekom dokapavanja otopina je bila bistra i svijetlozelena, ali bi se dodatkom zadnjih nekoliko kapi suspenzije cistina obojila plavo uz pojavu plavkastog praha koji je ofiltriran pomoću Bücherovog lijevka. Dobivena bezbojna matičnica bi na zraku ubrzo poplavila (tijekom sat vremena). Hlapljenjem matičnice dobivala se smjesa kristalića bakrovog(II) klorida dihidrata i cistina, a sve bi bilo sljepljeno tamnocrvenom smjesom (poput laka).
Postupak je ponavljan više puta, ponekad i s metanolom. Ponekad je u etanolnu suspenziju cisteina dokapavan različit broj kapi vode (1 do 5) radi poboljšanja topljivosti cisteina, a pokus je napravljen i sa smjesama vode i etanola različitih volumnih omjera.

3.2.4. Priprava *cis* bis(glicinato)bakrovog(II) hidrata

U 100 mL vrijućeg etanola otopljeno je 10 mmol bakrovog(II) acetata monohidrata. U vrijućoj smjesi 50 mL vode i 50 mL 96 %-tnog etanola otopljeno je 20 mmol glicina. Vruća otopina bakrovog(II) acetata filtrirana je u vruću, snažno miješanu, otopinu aminokiseline. Smjesa je, po dodatku vruće otopine bakrovog(II) acetata zagrijavana uz miješanje tijekom još 45 minuta. Nastao je plavi talog koji je otfiltriran preko Büchnerovog lijevka. Dobiveni talog ispran je s tri obroka vrijuće smjese vode i etanola, osušen i vagnut. Masa dobivenog taloga, *cis* bis(glicinato)bakrovog(II) hidrata, bila je 0,820 g.

3.2.5. Pokušaj priprave mješovitog kompleksa Cu(Gly)(L-Cys)

U 15 mL vode sobne temperature otopljeno je 0,21 g (1,00 mmol) *cis* bis(glicinato)bakrovog(II) hidrata. U drugih 15 mL vode sobne temperature otopljeno je 0,12 g (1,00 mmol) cisteina nakon čega je ta otopina, uz miješanje magnetskom

mješalicom, dokapavana u vodenu otopinu *cis* bis(glicinato)bakra(II). Nastala je tamnosiva suspenzija koja je profiltrirana preko Büchnerovog lijevka te je matičnica centrifugirana (10 minuta uz 50 000 okretaja u minuti). Nakon centrifugiranja dobiven je tamnosivi talog i tamnosiva mutna matičnica koja je bila crvenkasta u prolaznom svjetlu. Postupak je ponovljen u vrućoj vodi (oko 80 °C), ali s istim rezultatima.

3.2.6.Pokušaj priprave mješovitog kompleksa Cu(Gly)(L-Met)

U 15 mL vode sobne temperature otopljeno je 0,21 g (1,00 mmol) *cis* bis(glicinato)bakrovog(II) hidrata. U drugih 15 mL vode sobne temperature otopljeno je 0,12 g (1,00 mmol) metionina nakon čega je ta otopina, uz miješanje magnetskom mješalicom, dokapavana u vodenu otopinu *cis* bis(glicinato)bakra(II). Tijekom hlapljenja matičnice nastao je sitnozrnati svjetloplavi talog koji je otfiltriran preko Büchnerovog lijevka, ispran s tri obroka vrijuće smjese vode i etanola te nakon toga osušen i vagnut. Masa dobivenog suhog taloga bila je 1,353 g.

3.3. Difrakcijski pokus s monokristalnim uzorkom

Kristal je odabran promatran je pod lupom i pričvršćen na staklenu nit dvokomponentnim ljepilom. Uzorak je potom učvršćen na goniometarsku glavu. Difrakcijski podatci sakupljeni su četverokružnim difraktometrom *Xcalibur 3 CCD* tvrtke *Oxford Diffraction*. Izvor zračenja bila je rentgenska cijev s molibdenskom anodom radnog napona 50 kW, a zagrijavana je strujom jakosti 40 mA. Rad uređaja kontroliran je programskim paketom *Xcalibur CCD system, CrysAlis Software system.*[20] Parametri jedinične ćelije određeni su programskim paketom *CrysAlis RED 171.32.*29na temelju 15 difrakcijskih slika.[20] S tim parametrima, a uz pomoć programskog paketa *CrysAlis RED 171.32.29,* optimiziran je difrakcijski pokus i postupak prikupljanja podataka. Prikupljeni podatci korigirani su na Lorentzov i polarizacijski učinak te na apsorpciju zračenja uporabom istog programskog paketa.

3.4. Postupci rješavanja i utočnjavanja modela kristalne i molekulske strukture

Određivanjem parametara jedinične ćelije i indeksiranjem sakupljenih difrakcijskih maksimuma dobivena je orijentacijska matrica i indeksirano 92 % prikupljenih difrakcijskih maksimuma. Strukturni model dobiven je direktnim metodama uporabom

kristalografskog programa *SHELXS*97[21], a dalje je nadograđivan računanjem diferencijalnih Fourrierovih mapa elektronske gustoće i utočnjavan metodom najmanjih kvadrata pomoću kristalografskog programa *SHELXL*97L.[22] Vrijednosti atomskih faktora raspršenja uzete su iz *International Tables for X–ray Crystallography*.[23] Aromatski vodikovi atomi te vodikovi atomi metilnih, metilenskih i metinskih skupina generirani su na njima pripadajuće položaje u skladu sa stereokemijskim pravilima. Položaji vodikovih atoma koji su uključeni u vodikove veze određeni su na temelju konačne mape elektronske gustoće. Utočnjavanje položaja metilnih skupina obavljeno je modelom rotirajuće skupine. Za računanje atomskih i geometrijskih parametara te analizu vodikovih veza korišten je program *SHELXL*97.[22] Za prikazivanje i obradu prikaza kristalnih i molekulskih struktura korišteni su programi *ORTEP*-3, Mercury 3.5.1., RasTop i POV-Ray.[24,25,26,27]

3.5. Analiza vodikovih veza i ostalih međumolekulskih kontakata

Vrijednosti van der Waalsovih radijusa uzete su kako ih je opisao Bondi,[28] ali je također uzeta u obzir i moguća korekcija van der Waalsovog radijusa atoma vodika.[29] Kao međumolekulski kontakti uzeti su samo oni slučajevi u kojima je udaljenost između dvaju atoma bila manja od sume van der Waalsovih radijusa. Na temelju literaturnih podataka vodikovim vezama može se smatrati interakcije koje zadovoljavaju sljedeće uvjete:[30,31]

– udaljenost atoma vodika i atoma akceptora vodikove veze nije dulja od približno 2,9 Å,

– kut veze ∠(D–H···A), D – atom donor vodikove veze, A – atom akceptor vodikove veze nije manji od 120°

– osim prethodna dva uvjeta moguće interakcije trebaju biti i stereokemijski logične u odnosu na geometrijsku raspodjelu elektronske gustoće akceptorskog atoma.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4. Rezultati i rasprava

4.1. Rezultati kristalizacijskih pokusa

Pokušaji priprave monokristalnih uzoraka kompleksa bakra(II) s L-cisteinom nisu uspjeli, tj. nije se uspjelo onemogućiti oksidaciju cisteina u cistin do koje dolazi reakcijom molekula cisteina i bakrovih(II) iona u vodenom mediju. U kinetičkom smislu, provedeni pokusi pokazali su da je ta oksidacijsko-redukcijska reakcija djelomično usporena u smjesama vode i alkohola, no tada do izražaja dolaze problemi topljivosti polaznih reagensa što ponovo loše utječe na mogućnost priprave monokristalnog uzorka. Kemijske promjene do kojih dolazi tijekom sinteze u skladu s onima koje su već opisane u literaturi.[32,33,34] Dolazi do oksidacije molekula L-cisteina uz nastajanje disulfidnog mosta i redukcije bakrovih(II) iona u bakrove (I) ione nakon čega slijedi njihovo disproporcioniranje u bakarove(II) ione i neutralne atome bakra. Pokušaji priprave kompleksa sa zaštićenim ionima bakra(II), koji su bili *maskirani* u kompleksne molekule *cis* bis(glicinato)bakra(II), također nisu uspjeli zbog i dalje nepovoljnog redukcijskog potencijala bakra(II).

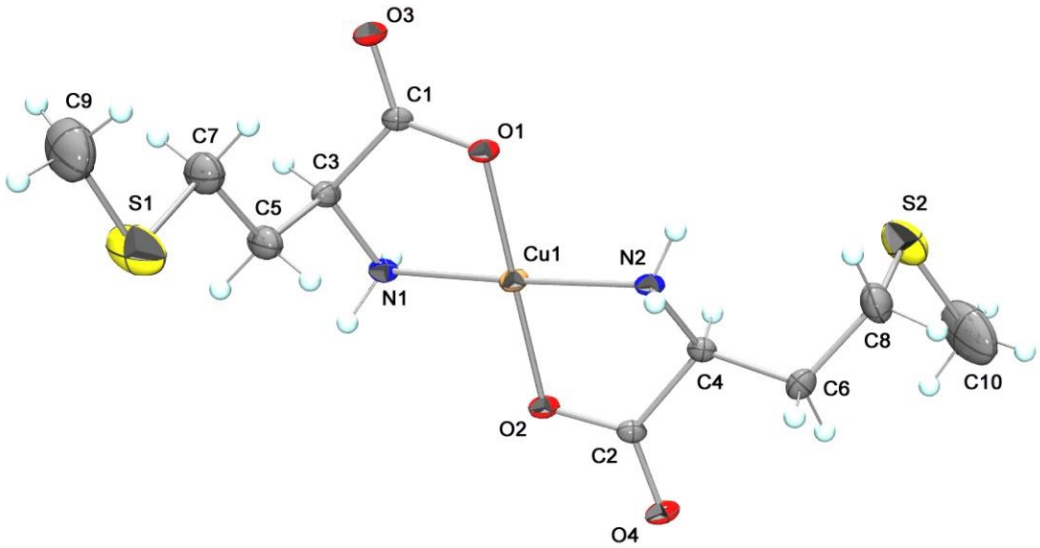
Monokristalni uzorci *trans* bis(L-metioninato)bakra(II) dobiveni su hlapljenjem vodene otopine pri 80 °C.

4.2. Kristalna i molekulska struktura *trans* bis(L-metioninato)bakra(II)

Difrakcijski pokus načinjen je s monokristalnim uzorkom *trans* bis(metioninato)bakra(II). Opći i kristalografski podatci dani su u tablici 2 (str. 19), a *ORTEP*-3 prikaz asimetrične jedinke kristala u slici 2 (str. 19). Položajni parametri, ekvivalentni izotropni temperaturni koeficijenti, anizotropni parametri pomaka, međuatomske udaljenosti, valentni kutovi, računate koordinate vodikovih atoma i torzijski kutovi prikazani su tablično u prilogu (vidi Prilog, tablice 5 do 10, str. VI do IX).Molekulski kompleks *trans* bis(L-metioninato)bakra(II) kristalizira u monoklinskom sustavu (prostorna grupa $P2_1$). U jediničnoj ćeliji smještene su dvije asimetrične jedinke. Kristalnu strukturu izgrađuju molekule u kojima su bakrovi(II) ioni koordinirani s dva metioninska liganda u *trans* konfiguraciji. Njihovi atomi O1, O2, N1 i N2 čine bazu iskrivljene kvadratne bipiramide čije vrhove zauzimaju atomi $O3^{i}$ i $O4^{ii}$ iz karboksilnih skupina susjednih molekula kompleksa (*i* = 2 – x, –1/2 + y, 2 – z; *ii* = 1 – x, 1/2 – y, 2 – z).

Tablica 2. Opći i kristalografski podatci za *trans* bis(metioninato)bakar(II).

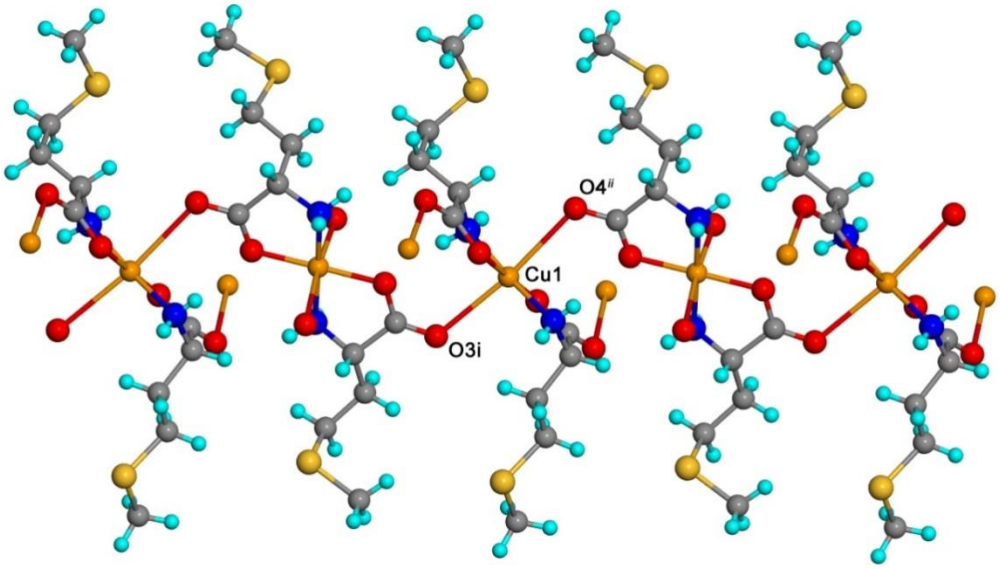
Bruto formula	$CuC_{10}H_{20}N_2O_4S_2$
Molarna masa, M / g mol^{-1}	359,95
Kristalni sustav i prostorna grupa	Monoklinski, $P2_1$
Parametri jedinične ćelije:	
a / Å	9,485(1)
b / Å	5,063(1)
c / Å	15,580(1)
α / °	90
β / °	92,40(1)
γ / °	90
V / Å^3	747,54(6)
Broj formulskih jedinki po ćeliji (Z)	2
Linearni apsorpcijski faktor (μ / mm^{-1})	1,75
Izračunata gustoća (D / g cm^{-3})	1,599
F(000)	374
Faktor nepouzdanosti, R, [(F^2) > 2σ(F^2)]	0,035
Težinski faktor nepouzdanosti, wR(F^2)	0,094
Valna duljina zračenja λ(MoK$_\alpha$) / Å	0,71073
Temperatura pokusa T / K	298
Dimenzije kristala / mm	0,21 × 0,43 × 0,72
Metoda pretraživanja refleksa	ω
Broj sakupljenih refleksa	3496
Broj neovisnih refleksa	2066
Broj parametara	190
GOOF (S)	1,035



Slika 2. Crtež asimetričke jedinke kristala *trans* bis(L-metioninato)bakra(II) u kojem je prikazana i shema označavanja atoma. Vibracijski elipsoidi nevodikovih atoma odgovaraju 30 % vjerojatnosti elektronske gustoće, a vodikovi atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa. Crtež je načinjen programima *ORTEP*-3 i POV-Ray.[25,26]

Duljine veza prema ligantnim atomima baze koordinacijskog poliedra, *d*(Cu1–O1), *d*(Cu1–O2), *d*(Cu–N1) i *d*(Cu–N2) su: 1,952(1) Å, 1,978(2) Å, 1,994(1) Å i 1,954(1) Å. Valentni kutovi ∠(O1–Cu–O2), ∠(N1–Cu–N2), ∠(O1–Cu–N2) i ∠(N1–Cu1–O2) redom su 179,3(1)°, 176,3(1)°, 95,2(1)° i 96,5,7(2)°.

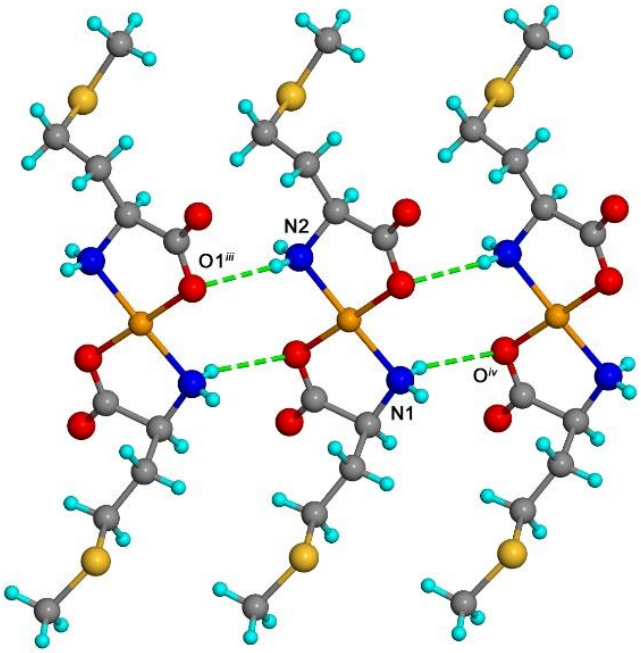
Duljine veza prema apikalnim atomima kisika iz susjednih molekula *d*(Cu–O3^{i}) i *d*(Cu–O4^{ii}) su 2,684(1) Å i 2,747(2) Å.



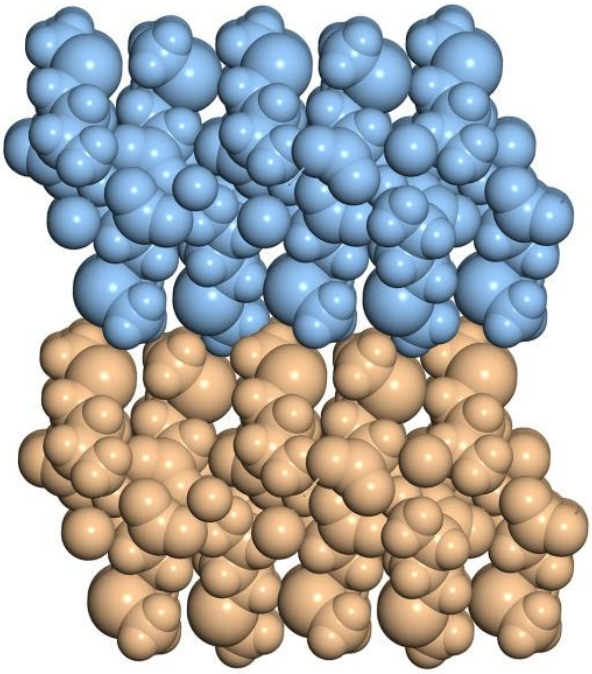
Slika 3. Prikaz povezivanja molekula *trans* bis(L-metioninato)bakra(II) apikalnim Cu–O vezama. Prikaz je napravljen modelom kuglica i štapića. Atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa pri čemu je sačuvan odnos njihovih van der Waalsovih radijusa. Crtež je načinjen programima Mercury, RasTop i POV-Ray.[25,26,27]

Ovakvim povezivanjem molekula nastaju molekulski lanci (slika 3) koji se dodatno povezuju u slojeve vodikovim vezama N1–H2···O1^{iii} (*iii* = *x*, –1 + *y*, *z*) i N2–H3···O3^{iv} (*iv* = 2 – *x*, 1/2 + *y*, 2 – *z*) (slika 4, str. 21) i tvore molekulske slojeve paralelne s kristalografskom ravninom (001). Tako nastali slojevi molekulskih lanaca naslaguju se jedni na druge (slika 5, str. 21) i povezuju samo slabim van der Waalsovim interakcijama.

Kristalna i molekulska struktura *trans* bis(L-metioninato)bakra(II) u skladu je s prethodnim literaturnim opisima,[35,36] a malene razlike u detaljima (duljine veza, valentni i torzijski kutovi) uzrokovane su kvalitetom kristala i time što je difrakcijskih pokus izveden s modernijim uređajem koji je opremljen CCD kamerom.



Slika 4. Lanci molekula *trans* bis(L-metioninato)bakra(II), koje su povezane apikalnim Cu–O vezama međusobno se povezuju N–H···O vodikovim vezama i tvore molekulske slojeve. Prikaz je napravljen modelom kuglica i štapića. Atomi su prikazani kao kuglice proizvoljnog radijusa pri čemu je sačuvan odnos njihovih van der Waalsovih radijusa. Crtež je načinjen programima Mercury, RasTop i POV-Ray.[25,26,27]



Slika 5. Slojevi molekula *trans* bis(L-metioninato)bakra(II) paralelni s kristalografskom ravninom (001) naslaguju se jedni na druge i povezuju slabim van der Waalsovim interakcijama. Prikaz je napravljen modelom sfera van der Waalsovih radijusa, a svaka boja označava jedan molekulski sloj. Crtež je načinjen programima Mercury, RasTop i POV-Ray.[25,26,27]

5. METODIČKI DIO

5.1. Kratki osvrt na povijest projekta *E-škola kemije*[37]

E-škola kemije započela je s radom pred dvadeset godina (tijekom školske godine 1996./1997.) kao dio većeg edukacijskog programa koji je još uključivao *E-školu fizike*, *E-školu biologije*, *E-školu astronomije* i *E-školu geografije*. Temeljnu ideju projekta prirodoslovnih *e*-škola osmislio je dr. sc. Krunoslav Pisk, fizičar s Instituta *Ruđer Bošković*, na temelju vlastitih razmišljanja i iskustava koja je stekao tijekom boravka na Weizmannovom znanstvenom institutu u Izraelu, čiji odjel za edukaciju njeguje poučavanje i uvođenje djece i mladih u znanstveni način razmišljanja.

Potporu projektu *e*-škola dalo je Hrvatsko prirodoslovno društvo koje je, s jedne strane, nudilo dovoljno slobode za djelovanje, a s druge jamčilo stručnu podršku svojih društava-članica. Tako je područje kemije dobilo i podršku Hrvatskog kemijskog društva.

Temeljna ideja projekta prilagođena je posebnostima svake struke, a za razliku od Weizmannova instituta, koji je svoj program provodio u svojim prostorima, program *E-škole kemije* temeljio se na izvedbi mini-projekata koje su u učenici, uz mentoriranje svojih nastavnika i znanstvenika s hrvatskih sveučilišta i instituta, trebali provesti u svojim školama. Internet je bio rješenje koje je moglo brzo povezati sve sudionike bez obzira na to gdje se oni nalaze i omogućiti im svakodnevnu komunikaciju.

Valja znati da je u to doba internet bi u povojima te da se internetska komunikacija prije svega temeljila na elektroničkim porukama. Ubrzo su se počele razvijati i diskusijske liste temeljene na elektroničkim porukama, a tek kasnije su se pojavili i web-servisi. Dakle, u to je doba internet izgledao i funkcionirao bitno drugačije nego danas. Izgled web-stranica ovisio je o znanju onih koji su ih izrađivali, a profesionalnih web-dizajnera gotovo da nije bilo.

Naravno, u to je doba i tehnička podrška bila slaba. Serverski uređaji bili su rijetkost pa većina fakulteta i instituta, a pogotovo škola, nije bila umrežena. Računalni poslužitelj (server) potreban za rad projekta nabavljen je putem natječaja koji je raspisao *Institut otvoreno društvo Hrvatska*.

Nakon što su ostvareni tehnički preduvjeti i nakon što su proradili elektronički servisi, trebalo je u projekt uključiti i suradnike – nastavnike i učenike. No, to nije bilo lako. Naime, u to rano internetsko vrijeme nije bilo lako pronaći nastavnike koji su bili spremni upustiti se u internetsko-računalnu avanturu. A bez nastavnika nema ni učenika...

Osim toga, projekt je zahtijevao novi način rada, a rad s računalom mnogima je bio enigma. Poznato je da promjene sporo iznalaze svoj *životni prostor* – pogotovo u školskim sustavima. Danas je možda teško shvatiti da računala nisu bila dostupna u školama te da je zaista malo učenika (ljudi općenito) imalo osobno računalo kod kuće i da je priključak za internet bio rijetkost (koja je usput imala i visoku cijenu). Ipak, suradnici su pronađeni u Zagrebu, Rijeci, Bjelovaru, Varaždinu i Ogulinu.

Potpomognuti donacijama, kupili smo im opremu i počeli su se javljati prvi korisnici, postavljali su pitanja te se počelo raspravljati o kemijskim problemima. U početku je to bilo relativno lako, ali uskoro se pojavio problem: Tko će i kada će (stići) odgovoriti na pitanja?

Znanstvenici koji su se u početku uključili u projekt bili su Ernest Meštrović, Nenad Judaš i Milan Sikirica (Kemijski odsjek zagrebačkog PMF-a), a njima je veliku pomoć u provedbi projekta pružao Tomislav Friščić, koji je u to vrijeme bio maturant zagrebačke V. gimnazije. Zatim su tu bili Goran Štefanić i Srećko Kirin (Institut Ruđer Bošković) te Mladen Vinković i Aleksandar Danilovski (PLIVA).

Nastavnici iz škola bili su Antun Kučak iz Varaždina, Dragica Paškvan iz Rijeke, Dubravka Turčinović i Petar Vrkljan iz Zagreba, Danica Margetić i Ankica Fusić iz Bjelovara te Ivanka Lesić iz Ogulina.

Učenici koji su se prvi priključili projektu bili su Ivan Halasz i Dalibor Bilen iz Zagreba, Marko Grba iz Ogulina, Marko Dukši, Vesna Cmrečki i Filip Kovačić iz Varaždina, Željka Katarić iz Rijeke te Marina Medac i Ana Balažin iz Bjelovara.

Temeljna aktivnost projekta u to doba bila je *učenički istraživački mini-projekt* koji je zamišljen kao trening u znanstvenoj metodi koji se temelji na trokutu *učenik–nastavnik–znanstvenik*. Internet je ovom trojicu omogućavao izravna komunikaciju. Ideju učeničkog mini-projekta izvorno je predložio prof. Ariel H. Guererro[38], a u Hrvatskoj ju je prvi prihvatio i razvijao prof Petar Vrkljan.[39] Daljnji razvoj ideje i primjene učeničkog mini-projekta u nastavi kemije postigao je upravo projekt *E-škola kemije*. Komunikacija na daljinu, a u realnom vremenu, omogućila je nesmetano usmjeravanje učeničkih istraživanja.

Projekt je učenicima iz manje razvijenih sredina, koje su udaljene od sveučilišta i velikih kulturnih centara, omogućavao dodir s novijom literaturom, s novim informacijama, ali i da dobiju potrebnu opremu za svoja istraživanja.

Nadalje, stalna komunikacija s aktivnim znanstvenicima omogućavala je i nastavnicima da se bolje upoznaju s novim znanstvenim spoznajama što je specifičan dodatak

njihovom trajnom stručnom usavršavanju. Za znanstvenike se kao najveću dobrobit može definirati stalno obnavljanje znanja i inzistiranje na dubljem razumijevanju temeljnih kemijskih fenomena te popularizacija znanosti.

E-škola kemije je u listopadu 2000. godine prebacila sve svoje web-servise s klasične *html*-tehnologije na novu PHP/MySQL-tehnologiju, čime je značajno unaprijeđena funkcionalnost, operativnost i mogućnost ažuriranja web-stranica. Ujedno je i izuzetno olakšano ostvarivanje zadanih, kao i planiranje novih sadržaja. Sudionici projekta mogli su sada s bilo koje točke spajanjem na mrežu pristupiti platformi i obaviti obnovu sadržaja. Otvorene su nove rubrike, npr. *Kemijski udžbenik, Molekula mjeseca, Susreti i natjecanja* i druge, a neki dotadašnji oblici rada (*chat*-liste za odgovaranje na pitanja, savjetovanje i sl.) zamijenje su novom vrstom komunikacije. Takva je rubrika *Vi pitate, E-škola odgovara* za koju je izrađen poseban obrazac koji je značajno povećao operativnost rubrike, a ujedno je omogućio i prikupljanje podataka o dnevnoj učestalosti upita, području upita, dobi (razred, vrsta škole) osobe koja je postavila upit, kemijskoj tematici upita te mnoge druge parametre.

Kakvi su rezultati projekta *E-škola kemije* danas, nakon dvadeset godina njegova postojanja? Na to će pitanje pokušati odgovoriti, barem u jednom njegovom dijelu, analiza kojom se bavi ovaj diplomski rad.

Jedno je sigurno, upišete li danas u Google-pretraživač riječ *kemija* još uvijek će se na prvoj stranici popisa poveznica pojaviti i poveznica prema *E-školi kemije*.

S obzirom na to da je u pitanju internetski projekt koji postoji već praktički dvadeset godina to je svojevrsni kuriozitet, jer internetski projekti, kako nekada, tako i danas, brzo nastaju, ali i vrlo brzo nestaju. Mogli bismo reći da je jedna godina postojanja na internetu ekvivalentna s nekoliko godina postojanja u drugim medijima.

5.2. O srodnim portalima na internetu

Internet je, u današnje vrijeme, izvor gotovo svih potrebnih informacija. Postoje brojni načini dobivanja informacija na internetu, a jedan od njih je postavljanje pitanja na portalima nalik portalu *E-škola kemije*. Ovakvi portali popularni su zbog jednostavnosti i sigurnosti postavljanja pitanja i dobivanja odgovora, učenja i dijeljenja znanja iz svih područja, pa tako i znanosti. Jedan od takvih portala postoji u Turskoj, a osnovan je s

namjerom stvaranja virtualnog okruženja za dijeljenje znanja i iskustva iz područja kemije.[40] Između 2006. i 2011. godine na tom je portalu provedeno istraživanje usredotočeno prije svega na klasifikaciju pitanja korisnika prema tri načela:

– područje interesa u kemiji,
– vrsta zatražene informacije u pitanju i
– motivacija za postavljanje pitanja.

Istraživanje je bilo provedeno na uzorku od 1565 korisnika koji su postavljali pitanja u vremenskom periodu od 5 godina. Pošto detaljni podatci o korisnicima nisu bili dostupni, na temelju sadržaja pitanja moglo se zaključiti da su oni redom studenti, profesionalni kemičari ili osobe sa značajnim interesom za područje kemije. U vrijeme istraživanja, na portalu su radile 23 osobe koje su odgovarale na pitanja iz područja organske, anorganske i fizikalne kemije. Autori pitanja su bili studenti na poslijediplomskom, diplomskom i preddiplomskom studiju. Korisnici, odnosno postavljači pitanja, bili su obvezni predstaviti se imenom i prezimenom i dati svoju *e*-mail adresu. Rezultati ovog istraživanja pokazali su da postoji potreba za koordiniranjem znanosti i tehnologije u edukaciji putem web-portala na kojima bi studenti mogli postavljati pitanja na koja bi im odgovarali njihovi nastavnici.
Potragom za internetskim portalima koji su slični portalu *E-škola kemije* pronađeni su i američki portali na kojima učenici postavljaju pitanja kemijskog sadržaja, ali odgovare na pitanja mogu dati i stručne i nestručne osobe. Jedan od takvih portala je *General Chemistry Online: Just Ask Antoine!* na kojem na sva pitanja odgovara Frederick A. Senese, profesor kemije sa Frostburg State University (Frostburg, Maryland, SAD).[41] On je ujedno i začetnik navedenog portala koji je poznat i na međunarodnoj razini i kojeg koriste učenici i nastavnici iz različitih zemalja. Na portalu se uz pitanja i odgovore može potražiti specifične podatke o kemijskim spojevima, pretražiti tablice s njihovim fizikalnim svojstvima ili odigrati interaktivne kvizove ili pogledati različite simulacije. Pri postavljanju pitanja na tom portalu, korisnici se moraju pridržavati određenih pravila, koja su slična onima koja vrijede i na portalu *E-škole kemije*:

a) prije postavljanja pitanja valja pretražiti postojeće odgovore prema ključnoj riječi ili kategoriji,
b) ne postavljati pitanja čiji odgovor služi jedino u svrhu rješavanja domaće zadaće,
c) ne tražiti hitne odgovore,

d) valja postaviti jasno i konkretno pitanje.

Ovo su samo neka od pravila portala. Učenici se prilikom postavljanja pitanja predstavljaju svojim imenom i prezimenom, nazivom škole koju pohađaju, *e*-mail adresom i razredom. Pitanje bi tematikom trebalo odgovarati sadržajima opće kemije, no moguće je postaviti i specifična pitanja vezana za područja organske i anorganske kemije. Prilikom postavljanja pitanja, korisnici sami trebaju svoje pitanje svrstati u jednu od ponuđenih kategorija, a to su u području *Opće kemije*: *Atomi*, *Molekule*, *Otopine*, *Plinovi*, *Periodni sustav elemenata*, *Termokemija* te *Organska kemija* i *Anorganska kemija* kao dvije zasebne kategorije. Također, prije objavljivanja pitanja korisnici trebaju upisati ključne riječi te dati kratak i proširen opis njegovog sadržaja. Pitanja su razvrstana prema navedenim kategorijama te ih se i na taj način može pronaći u bazi. Nije poznato za koliko vremena pojedino pitanje dobiva odgovor, ali kad se odgovor pojavi, on je u većini slučajeva opširan i detaljan, potkrijepljen tabličnim podatcima, objašnjenjima potencijalno nepoznatih riječi, a način izražavanja je jednostavan i omogućuje i vizualan prikaz rješenja problema. Ukupno je na portalu postavljeno 390 pitanja, 15 pitanja po svakoj od 26 kategorija.

Sljedeći portal pomalo je drugačiji od prethodno navedenoga. Radi se o portalu *Chemistry Stack Exchange*.[42] Na ovom portalu korisnici se moraju prijaviti na stranicu da bi postavili pitanje s time da se oni uglavnom prijavljuju pod pseudonimom. Na portalu je postavljeno ukupno 15 839 pitanja iz svih područja kemije od čega se najveći broj pitanja odnosi na pitanja iz organske kemije. Autor odgovora može biti bilo koja osoba koja se prijavi na portal, a odgovaranje na pitanja izgleda poput *chata* tijekom kojega se i autor pitanja može uključiti i nadovezati na odgovor. Pokraj svakog pitanja naveden je broj odgovora na to pitanje i broj pregleda tog pitanja i odgovora. Najčešće postavljana pitanja odnose se na nomenklaturu organskih spojeva, njihova kemijska i fizikalna svojstva te mehanizme organskih reakcija. Prednost ovakvog načina komuniciranja i traženja željenih informacija je u tome što odgovor na pitanje dolazi vrlo brzo (u nekim slučajevima unutar 15 minuta), no nedostatak je provjerenost i točnost dobivenih informacija s obzirom na to da autori odgovora nisu isključivo kompetentne osobe za određeno područje.

Portal *Reddit – ChemHelp*[43] u mnogočemu je sličan prethodno opisanome portalu. Na početnoj stranici nalazi se popis postavljenih pitanja s vremenom njihova postavljanja i nazivom autora pitanja koji se najčešće predstavlja pseudonimom. Korisnici se na

stranicu moraju logirati kako bi postavili pitanje ili dali odgovor. Trenutno na portalu postoji 5393 autora odgovora koji su opisani kao kemičari, iako njihovo zvanje i točno ime i prezime nije nigdje navedeno. Na pitanja se odgovara također u obliku *chata* te je na taj način ostvarena komunikacija između autora pitanja i autora odgovora. Iz sadržaja pojedinih pitanja jasno je vidljivo da su to zadatci za domaću zadaću, no odgovori na takva pitanja su dani bez obzira što je u pravilima za postavljanje pitanja navedeno da se takva pitanja izbjegavaju. Ostala pitanja uglavnom se tiču sadržaja opće kemije, a većina ih je na razini osnovnoškolskih ili srednjoškolskih znanja (određivanje broja valentnih elektrona, polarnosti molekula, stehiometrijski zadatci itd.). Naravno, na portalu postoje i složenija pitanja (određivanje strukture spoja na temelju IR-spektra). Odgovori na jednostavnija pitanja su jednostavni i kratki za razliku od odgovora na složenija pitanja na koja se dobiva puno više odgovora i ideja od različitih autora.

Assignment Expert[44] je portal na kojem korisnici mogu postavljati pitanja iz različitih područja, ne isključivo iz kemije, npr. iz biologije, ekonomije, matematike, inženjerstva, fizike...

Što se tiče kemijskih pitanja, trenutno ih je na portalu 6334, a razvrstana su u sedam kategorija: *Opća kemija*, *Anorganska kemija*, *Organska kemija*, *Fizikalna kemija*, *Analitička kemija*, *Kemija polimera* te *Ostala pitanja*. Najviše pitanja postavljeno je u kategoriji *Anorganska kemija*. Na pitanja, kao i u slučaju prethodna dva portala, odgovaraju prijavljeni korisnici za koje se pretpostavlja da su stručnjaci za određeno područje iako se nisu predstavili titulom, imenom i prezimenom. Autori pitanja predstavljaju se preudonimom i *e*-mail adresom. Većina pitanja podsjeća na pitanja za domaću zadaću. Odgovori su uglavnom vrlo kratki, usko vezani uz ono za što se smatra da korisniku treba te se ne ulazi u detalje ili rasprave. Odgovori su dani u pdf-obliku, a ime autora odgovora nije poznato.

5.3. Analiza dijela sadržaja portala *E-škola kemije*

5.3.1. Metodologija rada

Statistička obrada podataka koji su dostupni na portalu *E-škola kemije* provedena je u nekoliko faza. Sve je započelo idejom i potrebom da se statistički analizira i prikaže sveukupni rad i postignuća projekta *E-škola kemije* tijekom praktički dvadeset godina njegova postojanja i stalne aktivnosti na internetu. Rad su započeli doc. dr. sc. Nenad Judaš i dr. sc. Biljana Tomašević, koja je u to vrijeme boravila u Zagrebu na

poslijedoktorskom usavršavanju. Definirani su mnogi parametri koje treba istražiti, a jedan od njih je i analiza sadržaja rubrike *Vi pitate, E-škola odgovara* što je tema ovog diplomskog rada.

Rubrika *Vi pitate, E-škola odgovara* prvenstveno je namijenjena učenicima, ali i učiteljima i nastavnicima iz hrvatskih osnovnih i srednjih škola. U svom začetku zamišljena je kao internetski alat koji će zainteresiranima omogućiti da postave pitanje iz područja kemije nakon čega će im kompetentne osobe dati jasan i točan odgovor. Osim učenika, učitelja i nastavnika, pitanja mogu postavljati i drugi zainteresirani pojedinci bez obzira na njihovu razinu obrazovanja, struku ili zanimanje ukoliko se njihovo pitanje odnosi na područje kemije.

Da bi osobe koje su odgovarale na postavljena pitanja mogle ponuditi kvalitetne i uzrastu (osobi) primjerene odgovore moralo se, osim sadržaja pitanja, saznati i dodatne podatke o osobi koja je postavila pitanje (ime i prezime, razred, škola, obrazovanje, mjesto, država...). U tu svrhu priređen je interaktivni obrazac koji je svatko tko je kanio postaviti pitanje morao ispuniti i tako se predstaviti. Svi autori odgovora, od početka rada rubrike, predstavljaju se punim imenom i prezimenom te je moguće provjeriti njihovu kompetentnost. Takva je vrsta komunikacije na internetu još koliko-toliko bila uobičajena sredinom devedesetih godina prošlog stoljeća kada se internet zapravo tek počeo razvijati, no danas je zapravo rijetkost. Na sreću, portal *E-škola kemije* zadržao je svoja izvorna pravila o predstavljanju do danas pa je ovakvom analizom moguće saznati mnoge podatke koji bi inače bili nedostupni (zbog čega bi i oni dostupni bili od male koristi).

S obzirom na to da je rubriku *Vi pitate, E-škola odgovara* koristilo više tisuća korisnika bilo je nužno potrebno ujednačiti i prekontrolirati sve zapisane podatke. U suprotnom rezultati ne bi bili jednoznačni. Stoga je podatke koji su dostupni na web-portalu *E-škola kemije* trebalo prevesti u oblik pogodan za statističku analizu. Inače, portal ima svoju javnu i skrivenu domenu. Na javnoj su vidljivi samo neki podatci (pitanje, autor pitanja, odgovor i autor odgovora), a na javnosti skrivenoj domeni vidljivi su svi ostali podatci i sva neodgovorena pitanja.

U programu *Microsoft Office Excel* izrađena je tablica (slika 6, str. 30) koja sadržava niz stupaca od koji su za onaj dio analize kojim se bavi ovaj diplomski rad bitni sljedeći: redni broj pitanja u Excel-tablici (BP), redni broj pitanja u bazi *E*-škola kemije (BB), naziv institucije iz koje dolazi osoba koja je postavila pitanje, vrsta institucije iz koje dolazi osoba koja je postavila pitanje, obrazovni nivo (uzrast) osobe koja je

postavila pitanje, usmjerenje, grad, županija, država, godina, ime i prezime autora odgovora na pitanje te brojčana oznaka autora odgovora na pitanje. Ukupno je obrađeno 5000 pitanja za razdoblje od studenoga 2000. godine do rujna 2012. godine.

1	BP	BB	Pol	Učenik	Naziv	Institucija	Nivo	Smjer	Razred	Grad	Županija	Država	Godina	Mesec	Vreme	Obrazac	Link	Autor	Autori	Broj autora
2	1	11	1	Dalibor Milić		4	2						2000	11	2	3		Goran Štefar	1	1
3	2	9	1	Marko Saten		4	2						2000	11	2	3	2	Ernest Meštr	2	1
4	3	8	2	Marica Župančić		4	2						2000	11	2	3	2	Damir Kovač	3	2
5	4	90	1	Janko Petrović		1	1		8	Čačak		Srbija	2001	2	3	3		Ernest Meštr	2	1
6	5	99	1	Darko Katal	Graditeljska, prirodoslovna i ru	3	2		2	Varaždin	Varaždins	Hrvatska	2001	3	1	1		Ernest Meštr	2	1
7	6	104	2	Kristina Sal	SŠ Koprivnica	3	2		4	Koprivnica	Koprivnič	Hrvatska	2001	3	1	1		Ernest Meštr	2	1
8	7	102		Tesla		1	1						2001	3	1	4		Ernest Meštr	2	1
9	8	92	2	Lamija Pasa	JU Prva gimnazija Zenica	4	2		4	Zenica		BIH	2001	2	3	1	2	Ernest Meštr	2	1
10	9	67	2	Željka Uren	OŠ dr. Franje Tuđmana Korenic	1	1		7	Korenica	Ličko-sen	Hrvatska	2001	2	3	1		Ernest Meštr	2	1
11	10	103	1	Emanuel Ki	Građevinska tehnička škola Rij	3	2		2	Rijeka	Primorsk	Hrvatska	2001	3	2	1		Ernest Meštr	2	1
12	11	100	1	Sandi Wint	OŠ Cestica	1	1		8	Varaždin	Varaždins	Hrvatska	2001	3	1	1		Ernest Meštr	2	1
13	12	110	1	Anđelko Gašparac		3	2						2001	3	3	3		Ernest Meštr	2	1
14	13	98	1	Emil Negro	Pomorska škola Zadar	3	2		4	Zadar	Zadarska	Hrvatska	2001	2	3	1		Dalibor Šver	4	1
15	14	129	1	Edi Bečirović		4	2						2001	4	3	3		Ernest Meštr	2	1
16	15	130	1	Ivan Zoldoš	OŠ Brajda Rijeka	1	1		8	Rijeka	Primorsk	Hrvatska	2001	3	2	1		Ernest Meštr	2	1
17	16	126	1	Mario Šimić	OŠ Ivana Mažuranića Vinkovci	1	1		8	Vinkovci	Vukovars	Hrvatska	2001	4	1	1		Ernest Meštr	2	1
18	17	120	2	Aleksandra	OŠ F. K. Frankopan Krk	1	1		8	Krk	Primorsk	Hrvatska	2001	4	2	1		Ernest Meštr	2	1
19	18	132	2	Karmen Čol	SŠ Krapina	4	2		4	Krapina	Krapinsk	Hrvatska	2001	4	2	1		Ernest Meštr	2	1
20	19	123	1	Bojan Grba		4	2						2001	3	3	3		Ernest Meštr	2	1
21	20	139	1	Ivan Majna	OŠ Eugen Kumičić Rijeka	1	1		8	Rijeka	Primorsk	Hrvatska	2001	4	3	1		Ernest Meštr	2	1
22	21	136	1	Antonio Rukavina		4	2						2001	4	1	3	2	Ernest Meštr	2	1
23	22	134	2	Andrea Gru	V. gimnazija Vladimir Nazor Sp	4	2	opća	3	Split	Splitsko-d	Hrvatska	2001	4	2	1		Ernest Meštr	2	1
24	23	238	1	Marko Gulin	OŠ Petra Krešimira IV. Šibenik	1	1		8	Šibenik	Šibensko-	Hrvatska	2001	10	1	1		Nenad Judaš	5	1
25	24	212	1	Dražen Živković		4	2						2001	8	1	3		Jurica Aleškc	6	1

Slika 6. Izvadak iz Excel-tablice (prvih 25 pitanja i odgovora s dijelom proučavanih parametara.

Podatke koji su dostupni na portalu *E-škola kemije* dijelimo na javne (dostupni svim korisnicima) i skrivene (dostupni samo administratorima). Redni broj pitanja koji je vidljiv na javnosti dostupnim stranicama portala nije jednak rednome broju tog pitanja na javnosti skrivenim stranicama. Dakle, na javnosti skrivenim stranicama portala nalazi se veći broj postavljenih pitanja nego na javnim. Da bi se podatke s portala unijelo u Excel-tablicu bilo je potrebno u rubrici *Vi pitate, E-škola odgovara* pronaći pitanje (za to je potrebno upisati ispravnu web-adresu stranice, inače bi ih se moralo redom izlistavati), kopirati dio teksta pitanja i unesti ga u tražilicu koja je dostupna na javnosti skrivenim stranicama portala. Tada se može doći do podataka o osobi koja je postavila pitanje i o autoru odgovora. To su sljedeći podatci:

a) ime i prezime osobe koja je postavila pitanja,
b) naziv institucije,
c) nivo obrazovanja,
d) razred,
e) smjer,
f) datum postavljanja pitanja te
g) podatci o autoru koji je odgovorio na to pitanje.

U početku je prijenos podataka bio spor. Uzroci sporog prijenosa podataka različiti su – neki su tehničke, a neki personalne naravi. Prvo je trebalo naučiti odnose između Excel-

tablice te javnih i skrivenih stranica portala. Zatim su tu želja i pokušaji da se identificira svakog pojedinca prema imenu i prezimenu i instituciji kojoj pripada (iako nisu navedeni relevantni i dostatni podatci kako bi se to uspjelo odrediti). Zbog svega toga postupak popunjavanja Excel-tablice bio je vremenski zahtjevan.

U početku rada rubrike *Vi pitate, E-škola odgovara* osobe koje su postavljale pitanja davale su o sebi skromne i oskudne informacije. Stoga je bilo zahtjevno utvrditi točne podatke o osobi koja je postavila pitanje. Ovo se prije svega odnosi na upisivanje točnog naziva škole. Da bi analiza imala smisla nužno je u Excel-tablicu upisati jednoznačne podatke. Na primjer, naziv škole mora biti upisan punim i točnim nazivom, kao i naziv mjesta u kojem se ona nalazi. Do problema je dolazilo kada bi postavljači pitanja upisali pogrešan naziv škole ili njezin skraćeni naziv ili bi upisali točan naziv škole, ali pogrešan naziv mjesta. Ponekad bi naziv škole potpuno izostao, ali je bio upisan barem naziv mjesta (no ponekad ni to). Također, neke škole su u međuvremenu promijenile svoj naziv, no učenici bi u obrazac ipak upisali njezin stari naziv. Stoga je sve podatke trebalo provjeriti i po potrebi iznaći nove nazive i upisati ih u Excel-tablicu. Dodatno je bilo potrebno obratiti pozornost i na način upisivanja naziva pojedine škole. To je posebno bitno kada škola nosi naziv prema osobi s dva imena, npr. OŠ Antuna Gustava Matoša Zagreb. Zbog toga su takva imena upisivana samo s prvim slovom imena pa konačna verzija imena spomenute škole u Excel-tablici ima oblik OŠ A. G. Matoša Zagreb. Također, bilo je nužno pripaziti i na pisanje naziva škola ovisno o tome jesu li njihova imena u nominativu ili genitivu (OŠ A. G. Matoš Vinkovci ili OŠ A. G. Matoša Zagreb) te biti dosljedan u pisanju istih. Osim toga, u rubriku naziva institucije za svaku školu bilo je nužno navesti i naziv mjesta, jer se neka imena škola ponavljaju te ih se jedino tako može razlikovati. Podatci o školi temeljito su provjeravani prije upisa u tablicu da bi se postigla maksimalna točnost. Što se tiče osnovnih škola, nazivi su provjeravani na web-stranici *Portal za škole*,[45] a kao dodatna provjera služile su i službene web-stranice pojedinih škola. Kao pomoć kod određivanja točnih naziva srednjih škola poslužio je pdf-dokument *Struktura razrednih odjela i broja učenika 1. razreda srednjih škola u školskoj godini 2013./2014.*, a zatim i službene web-stranice pojedinih škola.[46] Popis osnovnih i srednjih škola nedostajao je za institucije izvan granica Republike Hrvatske pa se pri određivanju naziva institucije služilo samo njihovim službenim web-stranicama koje su u slučaju osoba iz Srbije uglavnom bile pisane ćirilicom.

Kategorija *Vrsta institucije* upisivana je u Excel-tablicu kao brojčana oznaka:

1 – osnovna škola,

3 – strukovna i tehnička škola,[1]

4 – gimnazija,

5 – viša škola,

6 – fakultet,

7 – nastavnici,

8 – roditelji,

9 – studenti poslijediplomskih studija i

0 – svi ostali.

Kada osoba koja je postavila pitanje nije jasno u opisu odredila vrstu institucije istu se pokušalo odrediti prema nazivu odnosno smjerovima koji toj instituciji pripadaju.
Sljedeća analizirana kategorija bila je *Obrazovni nivo*. Ona je, kao i kategorija *Vrsta institucije*, unošena brojčanom oznakom i to:

1 – osnovna škola,

2 – srednja škola,

3 – akademski nivo,

4 – doktorski nivo te

0 – nepoznat nivo (uglavnom pripisivan nastavnicima i roditeljima koji su postavili pitanje).

Kategorija *Smjer* bila je popunjavana samo kod onih postavljača pitanja koji su naveli smjer i onih kod kojih se iz naziva škole i vrste institucije moglo odgonetnuti koji su smjer, a to su uglavnom bile srednje škole s jednim gimnazijskim programom.
Kategorija *Grad* (odnosno mjesto) određivana je prema sjedištu škole koju učenik pohađa osim u slučaju osoba koje su postavile pitanje, a pripadaju kategoriji *Svi ostali* kojima je podatak upisivan prema mjestu koje je navedeno u obrascu za predstavljanje. I u toj rubrici često je dolazilo do neslaganja naziva mjesta u imenu škole i naziva mjesta navedenog u opisu u rubrici *Grad*. U takvim slučajevima prednost je davana nazivu mjesta koji je naveden u nazivu škole. Nazivi mjesta provjeravani su na službenim web-stranicama škola te prema nazivu i lokaciji i na geografskoj karti.

[1] U početku su brojčane oznake 2 i 3 korištena za strukovne škole i tehničke škole. S vremenom su te dvije kategorije ujedinjene pa je zadržana samo jedna oznaka.

Kategorija *Županija* uvedena je naknadno kada je došlo do potrebe za analizom podataka sukladno županijama u kojima se pojedine institucije nalaze. Do problema je dolazilo kada bi pojedina županija u svome nazivu sadržavala neki palatal. Na primjer, u slučaju Šibensko-kninske županije uporabom programske opcije *Replace All* došlo bi do izmjene naziva županije. Zbog toga, tijekom kasnije analize, program ne bi mogao prepoznati taj oblik zapisa kao Šibensko-kninsku županiju. Da bi se to izbjeglo, sve takve upise trebalo je obaviti „ručno". Isto tako, ako bi tijekom upisivanja naziva županija bila korištena opcija *Replace with*, program bi automatski promijenio naziv županije i onome mjestu čiji naziv sadržava dio naziva mjesta koje treba zamijeniti. Na primjer, mjesta Sela i Klinča Sela (prvo je u Sisačko-moslavačkoj, a drugo u Zagrebačkoj županiji) ili Novigrad i Novigrad Podravski (prvo je u Istarskoj, a drugo u Koprivničko-križevačkoj županiji). Takve je greške trebalo uočiti i ispraviti.

U kategoriji *Autor odgovora* također su korištene brojčane oznake. Brojčana oznaka dodjeljivana je redom javljanja pojedinih autora. Nakon 5000 analiziranih pitanja brojčana oznaka dosegnula je vrijednost 31.

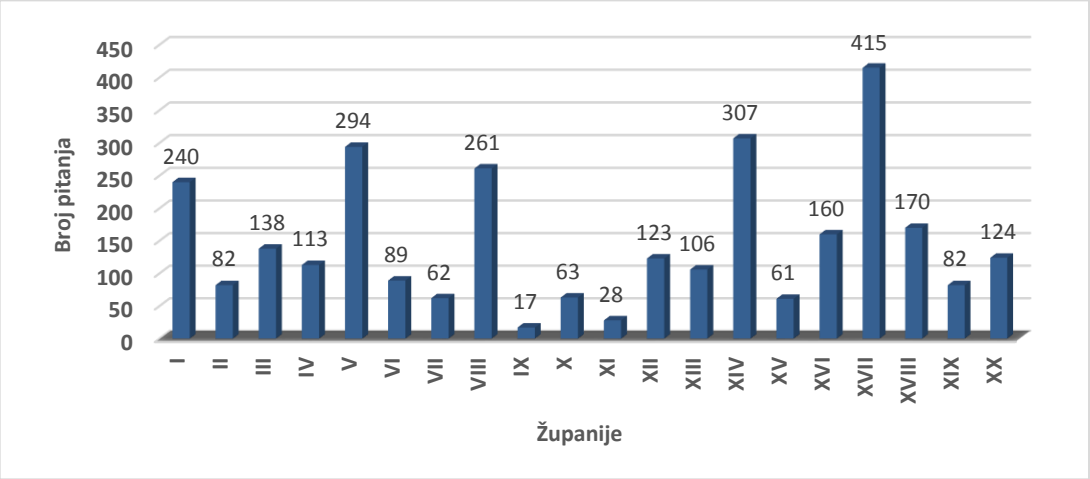
Izrada ovog dijela Excel-tablice trajala je šest mjeseci, u prosjeku 10 sati tjedno. Nakon dovršetka tablice slijedila je detaljna analiza dobivenih podataka i izrada niza grafičkih prikaza. Podatci koji su u konačnici bili zapisani u Excel-tablici analizirani su pomoću opcije *Pivot Table* u programu Microsoft Office Excel. Rezultati te analize pokazuju (oslikavaju) geografske dosege portala *E-škola kemije*.

5.3.2. Rezultati i rasprava analize odabranih podataka s portala *E-škola kemije*

U ukupnom broju analiziranih pitanja (5000) svaka županija zastupljena je određenim udjelom (histogram 1, str. 34). Prednjači Grad Zagreb, no to je i logično s obzirom na to da u Gradu Zagrebu živi približno šestina stanovništva Republike Hrvatske. Učenici, studenti, ali i druge osobe iz grada Zagreba postavili su ukupno 1416 pitanja (28,32 %). Iza Grada Zagreba slijede Splitsko-dalmatinska županija s 415 pitanja (8,30 %), Osječko-baranjska županija s 307 pitanja (6,14 %), Varaždinska županija s 294 pitanja (5,88 %), Primorsko-goranska županija s 261 pitanjem (5,22 %) te Zagrebačka županija s 240 pitanja (4,80 %). Županije iz kojih dolazi najmanji broj postavljenih pitanja su Ličko-senjska sa 17 pitanja (0,34 %) i Požeško-slavonska s 28 pitanja (2,82 %).

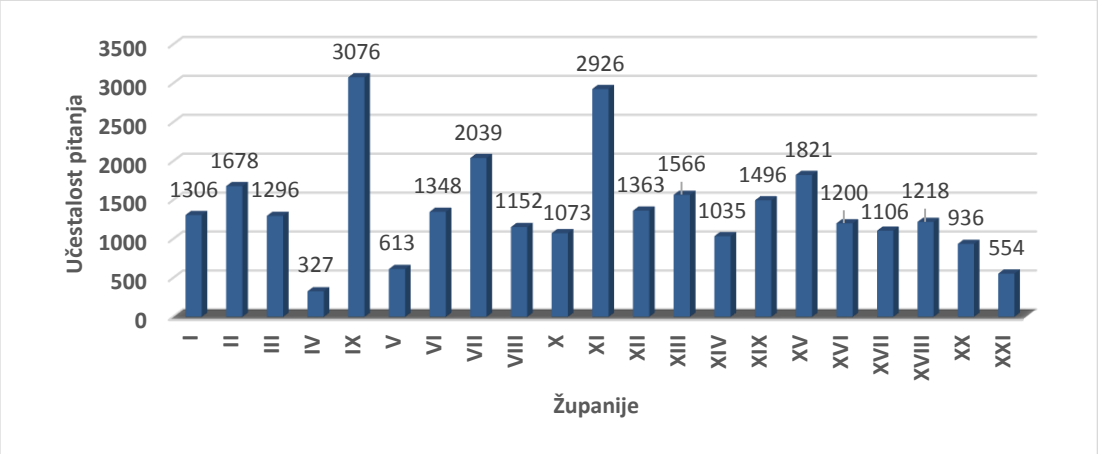
Kako je i za očekivati, najveći broj pitanja dolazi iz onih županija koje imaju najviše stanovnika. Prema tome, najviše pitanja postavile su osobe iz Grada Zagreba (prosječan

broj stanovnika prema službenim popisima stanovništva 2001. i 2011. godine za Grad Zagreb bio je 784 581). Nakon Grada Zagreba, prema broju stanovnika, a i prema broju postavljenih pitanja, slijede Splitsko-dalmatinska županija s 459 237 stanovnika i Osječko-baranjska županija s 317 769 stanovnika. Ovaj trend prekida Varaždinska županija koja je po broju postavljenih pitanja četvrta, a po broju stanovnika tek deveta hrvatska županija. To je zanimljivo jer je Varaždinska županija bolje rangirana od primjerice Primorsko-goranske županije, koja je po broju stanovnika, ali i po broju postavljenih pitanja peta hrvatska županija (300 850 stanovnika). Još bolja je usporedba sa Zagrebačkom županiju koja je po broju stanovnika četvrta (313 615 stanovnika), a po broju postavljenih pitanja tek šesta.



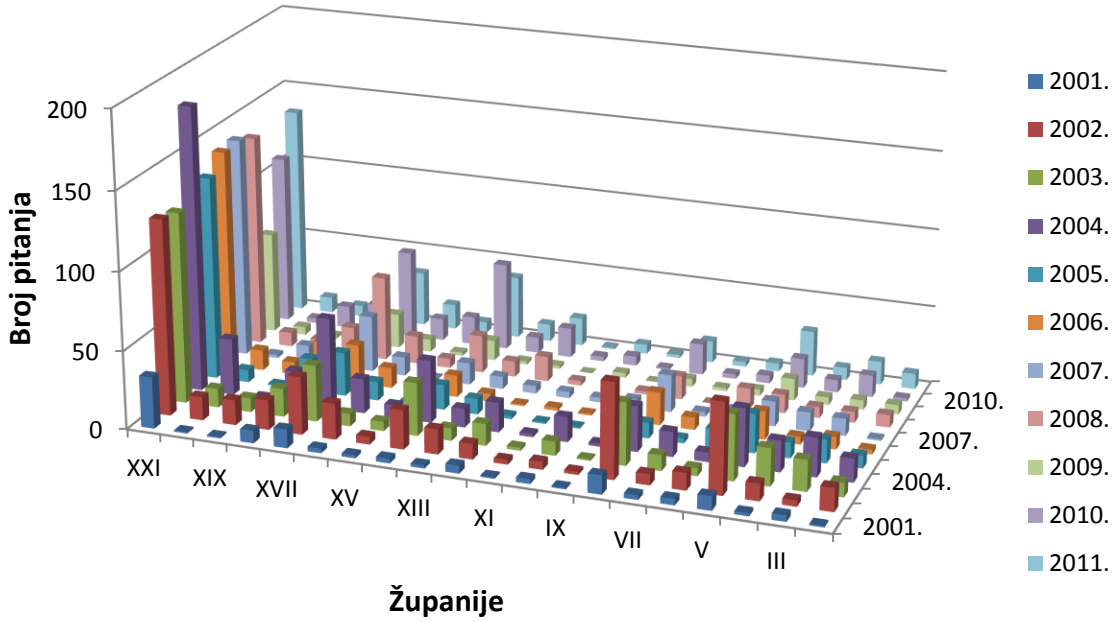
Histogram 1. Prikaz raspodjele broja postavljenih pitanja po hrvatskim županijama. Podatak za Grad Zagreb nije unesen u prikaz radi preglednosti. Niže je dana legenda oznaka županija.

I	Zagrebačka	**VIII**	Primorsko-goranska	**XV**	Šibensko-kninska
II	Krapinsko-zagorska	**IX**	Ličko-senjska	**XVI**	Vukovarsko-srijemska
III	Sisačko-moslavačka	**X**	Virovitičko-podravska	**XVII**	Splitsko-dalmatinska
IV	Karlovačka	**XI**	Požeško-slavonska	**XVIII**	Istarska
V	Varaždinska	**XII**	Brodsko-posavska	**XIX**	Dubrovačko-neretvanska
VI	Koprivničko-križevačka	**XIII**	Zadarska	**XX**	Međimurska
VII	Bjelovarsko-bilogorska	**XIV**	Osječko-baranjska	**XXI**	Grad Zagreb



Histogram 2. Raspodjela *učestalosti pitanja* po hrvatskim županijama.

Drugačiji uvid u podatke dobije se kada promatramo omjer broja stanovnika u pojedinoj županiji i broja postavljenih pitanja iz te županije (histogram 2, str. 34). Nazovimo tu vrijednost *učestalost pitanja*. Takva analiza pokazuje da je su u postavljanju pitanja najučinkovitije bile osobe (učenici) iz Karlovačke županije (jedna od 327 osoba postavila je pitanje). Za njom slijede Grad Zagreb, Varaždinska županija te Međimurska županija. I u ovom smislu ponovo su najslabije Požeško-slavonska županija i Ličko-senjska županija. Iz županija s najmanjim brojem stanovnika postavljeno je i najmanje pitanja. Iz Ličko-senjske županije (52 302 stanovnika) postavljeno je 17 pitanja, a iz Požeško-slavonske županije (81 933 stanovnika) 28 pitanja.



Histogram 3. Prikaz raspodjele broja postavljenih pitanja po županijama tijekom godina (za razdoblje od 2001. do 2011. godine. Niže je dana legenda oznaka županija.

I	Zagrebačka	**VIII**	Primorsko-goranska	**XV**	Šibensko-kninska
II	Krapinsko-zagorska	**IX**	Lička-senjska	**XVI**	Vukovarsko-srijemska
III	Sisačko-moslavačka	**X**	Virovitičko-podravska	**XVII**	Splitsko-dalmatinska
IV	Karlovačka	**XI**	Požeško-slavonska	**XVIII**	Istarska
V	Varaždinska	**XII**	Brodsko-posavska	**XIX**	Dubrovačko-neretvanska
VI	Koprivničko-križevačka	**XIII**	Zadarska	**XX**	Međimurska
VII	Bjelovarsko-bilogorska	**XIV**	Osječko-baranjska	**XXI**	Grad Zagreb

Rubrika *Vi pitate, E-škola kemije odgovara*, u obliku u kojem je i danas aktivna na internetu, postoji od studenoga 2000. godine. Raspodjela pitanja po županijama i godinama prikazana je histogramom 3. Do kraja 2000. godine postavljena su tri pitanja. Prvo pitanje postavio je Dalibor Milić, tada student druge godine kemije na zagrebačkom PMF-u. Tijekom 2001. godine broj postavljenih pitanja bio je još uvijek malen što se može objasniti nedovoljnom informiranošću učenika o postojanju portala *E-škole kemije* i mogućnostima koje ona nudi, ali i tada bitno slabijoj dostupnosti i

popularnosti interneta. Ipak, u sljedećim godinama broj postavljenih pitanja je porastao (tablica 3).

Tablica 3. Pregled broja postavljenih pitanja u rubrici *Vi pitate E-škola odgovara* po godinama.

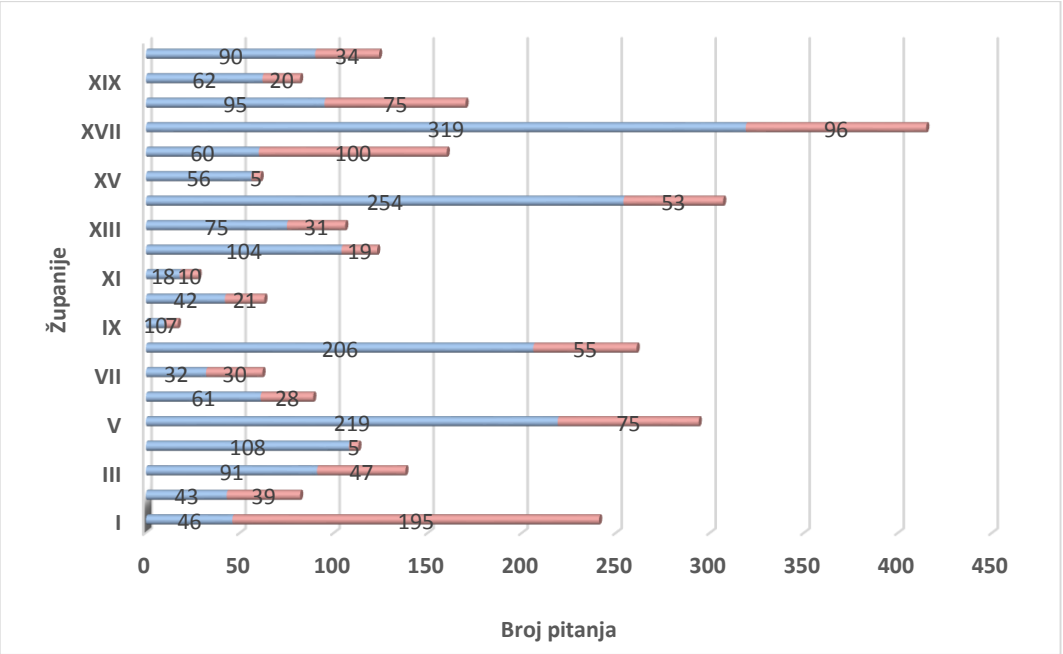
2001.	**2002.**	**2003.**	**2004.**	**2005.**	**2006.**	**2007.**	**2008.**	**2009.**	**2010.**	**2011.**
113	484	465	627	352	332	330	383	193	412	400

U tom smislu, 2002. godina bitno je uspješnija s obzirom na to da je broj pitanja porastao te su pokrivene sve županije. Posebno valja izdvojiti 2004. godinu tijekom koje je postavljeno najviše pitanja u gotovo svim županijama. U 2009. godini vidljiv je pad broja pitanja, no to je vjerojatno uzrokovano gubitkom dijela podataka, jer je serverski uređaj *E-škole kemije* bio *hakiran* što je prouzročilo određene tehničke poteškoće. Sve u svemu, godišnje autori u prosjeku daju oko 400 odgovora (izuzme li se početne godine i 2009. godinu). Rečeno na drugi način, to je više nego jedan odgovor dnevno.

Usporedbom broja pitanja koja su postavile osobe iz dva najveća mjesta u pojedinoj županiji s brojem pitanja koja su postavile osobe iz ostalih dijelova te županije (histogram 4, str. 37) pruža uvid u uspješnost projekta u smislu njegove temeljne nakane – omogućavanja pristupa stručnim znanjima i podatcima pojedincima iz manje razvijenih sredina. S druge strane to bi mogao biti i jedan od indirektnih pokazatelja informatičke opremljenosti pojedine županije. Razlike su očekivano najveće u županijama čija središta su veliki gradovi (oni koji su brojem stanovnika prvi iza grada Zagreba). To su Splitsko-dalmatinska županija (Split i Kaštela), Osječko-baranjska županija (Osijek i Đakovo) te Primorsko-goranska županija (Rijeka i Opatija).

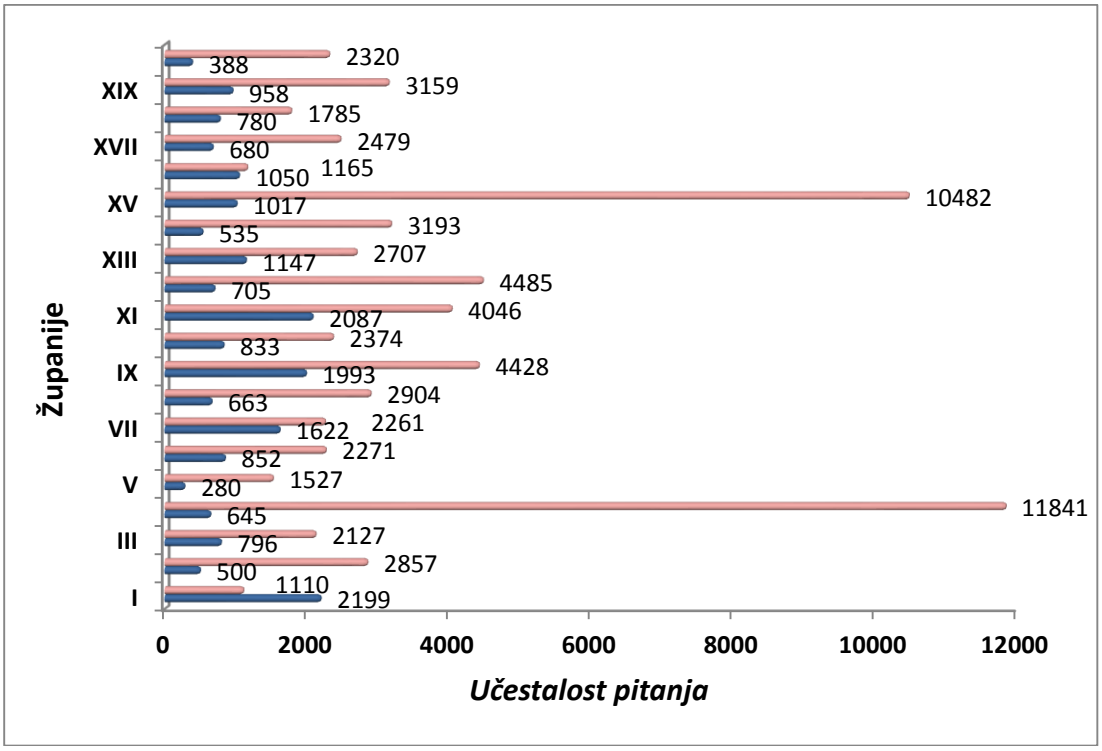
Dalje u tom omjeru slijede Karlovačka županija (Karlovac i Ogulin) i Šibensko-kninska županija (Šibenik i Knin). U većini županija, također i u ovim prethodno navedenim, dominira broj postavljenih pitanja iz 2 najveća grada te županije. Taj trend ne prate Vukovarsko-srijemska županija te Zagrebačka županija gdje su veći broj pitanja postavljali učenici iz provincije.

S druge strane, ako se pogleda iste podatke iz perspektive učestalosti broja (histogram 5, str. 37) postavljenih pitanja vidimo da su u svim županijama pitanja češće postavljale osobe iz glavnih gradskih županijskih središta nego iz manjih naselja, osim u Zagrebačkoj i Vukovarsko-srijemskoj županiji.



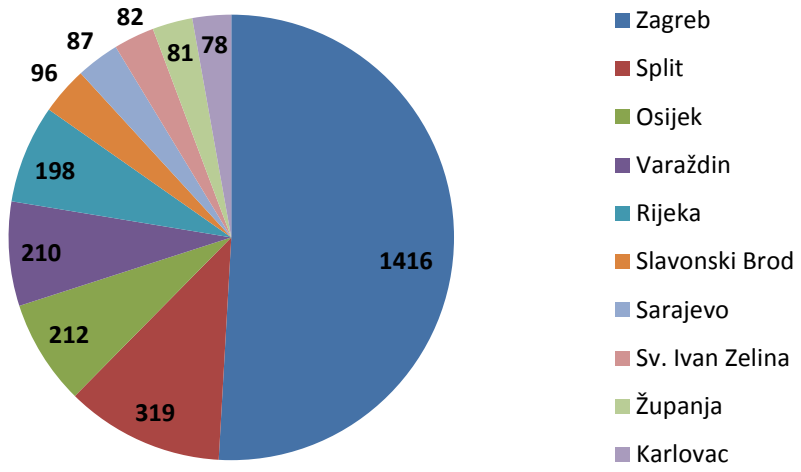
Histogram 4. Prikaz odnosa broja pitanja iz dva najveća grada u pojedinoj županiji (plavo) i ostalih naselja (narančasto) u toj županiji. Grad Zagreb je izostavljen radi preglednosti.

I	Zagrebačka	**VIII**	Primorsko-goranska	**XV**	Šibensko-kninska
II	Krapinsko-zagorska	**IX**	Ličko-senjska	**XVI**	Vukovarsko-srijemska
III	Sisačko-moslavačka	**X**	Virovitičko-podravska	**XVII**	Splitsko-dalmatinska
IV	Karlovačka	**XI**	Požeško-slavonska	**XVIII**	Istarska
V	Varaždinska	**XII**	Brodsko-posavska	**XIX**	Dubrovačko-neretvanska
VI	Koprivničko-križevačka	**XIII**	Zadarska	**XX**	Međimurska
VII	Bjelovarsko-bilogorska	**XIV**	Osječko-baranjska	**XXI**	Grad Zagreb



Histogram 5. Prikaz odnosa raspodjela učestalosti broja pitanja u dva najveća grada (plavo) u pojedinoj županiji i ostalih naselja (narančasto) u toj županiji. Grad Zagreb je izostavljen radi preglednosti. Niže je dana legenda oznaka županija.

Prema podatcima o broju postavljenih pitanja po gradovima (torta 1), uvjerljivo najveći broj pitanja (28 %) dolazi iz grada Zagreba, što je i logično s obzirom na broj stanovnika i status grada Zagreba. Nakon grada Zagreba najveći broj pitanja dolazi iz Splita, Osijeka, Varaždina i Rijeke. Ovi podatci djelomično se slažu s podatcima o broju stanovnika ovih gradova. Naime, Zagreb je sa 784 581 stanovnika najveći hrvatski grad, a iza njega slijedi Split sa 183 398 stanovnika. Nakon Zagreba i Splita po broju stanovnika slijedi Rijeka sa 136 334 stanovnika, ali ne i po broju postavljenih pitanja – po broju postavljenih pitanja Rijeka je na petom mjestu s postavljenih 198 pitanja (4 %). Na trećem mjestu je, umjesto Rijeke, Osijek (111 332 stanovnika) s 212 postavljenih pitanja, a na četvrtom Varaždin (48 011 stanovnika) s 210 postavljenih pitanja.



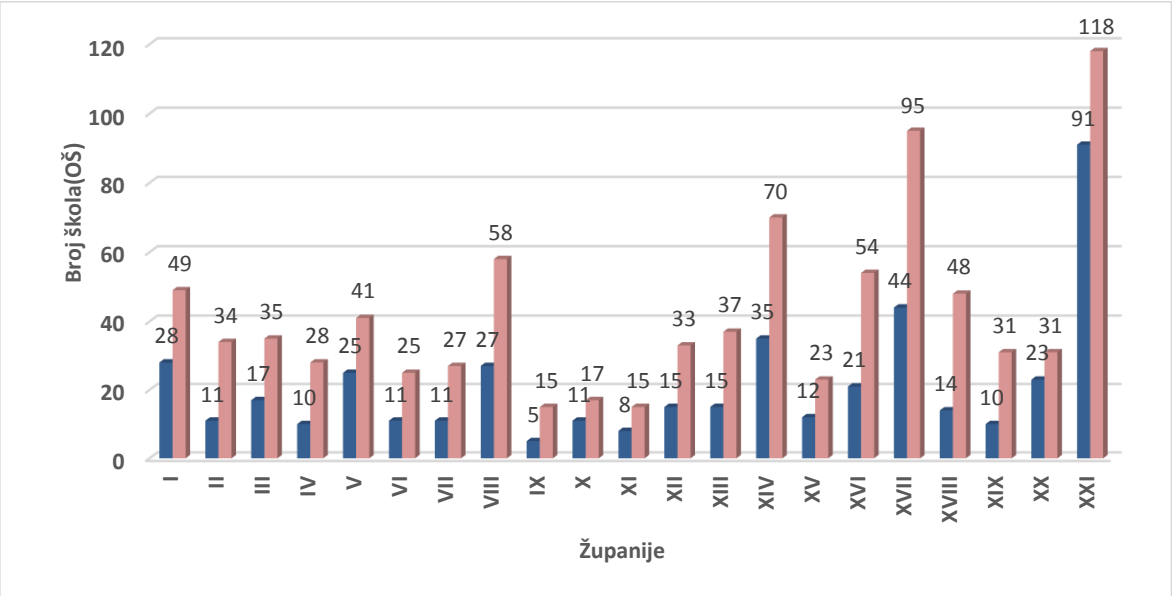
Torta 1. Deset gradova iz kojih dolazi najveći broj postavljenih pitanja.

Varaždin, kao i ranije Varaždinska županija, ponovo narušava trend u poretku s obzirom na to da je po broju stanovnika tek 12. hrvatski grad. Usprkos tome, učenici iz Varaždina četvrti su po broju postavljenih pitanja. Na to ukazuje i učestalost postavljanja pitanja iz županijskih središta, koja za Varaždin i Ludbreg iznosi 1 : 280, što je najbolja učestalost u Hrvatskoj.

U ovome nizu valja istaknuti i Sarajevo, kao grad izvan granica Republike Hrvatske, čiji su učenici bili aktivni u rubrici *Vi pitate, E-škola odgovara* te su postavili 87 pitanja.

Ako se pogleda dobna struktura osoba koje su postaljale pitanja vidimo da su najveći broj pitanja u rubrici *Vi pitate, E-škola odgovara* postavili učenici osnovnih i srednjih škola. Histogram 6 (str. 39) prikazuje odnos broja osnovnih škola čiji su učenici postavili pitanja i broja osnovnih škola u pojedinoj županiji. Ukupan broj osnovnih škola iz RH čiji su učenici postavili pitanja je 444 što je praktički 50 % od ukupnog

broja ustanova u Hrvatskoj koje provode osnovnoškolske programe.[46] [2] Očekivano Grad Zagreb ima najveći broj osnovnih škola, kao i najveći broj škola čiji su učenici postavili pitanje (77 %). Iza Grada Zagreba slijede Međimurska županija (74 %), Virovitičko-podravska županija (65 %) i Varaždinska županija (61 %). Najmanje udjele pokazuju Istarska županija (29 %), Krapinsko-zagorska županija (32 %) i Ličko-senjska županija (33 %).



Histogram 6. Prikaz odnosa broja osnovnih škola čiji učenici su postavili pitanja i ukupnog broja osnovnih škola po županijama. Tamnoplavi stupci predstavljaju škole iz kojih dolaze pitanja, a svijetloplavi stupci ukupan broj škola u županiji.

I	Zagrebačka	**VIII**	Primorsko-goranska	**XV**	Šibensko-kninska
II	Krapinsko-zagorska	**IX**	Ličko-senjska	**XVI**	Vukovarsko-srijemska
III	Sisačko-moslavačka	**X**	Virovitičko-podravska	**XVII**	Splitsko-dalmatinska
IV	Karlovačka	**XI**	Požeško-slavonska	**XVIII**	Istarska
V	Varaždinska	**XII**	Brodsko-posavska	**XIX**	Dubrovačko-neretvanska
VI	Koprivničko-križevačka	**XIII**	Zadarska	**XX**	Međimurska
VII	Bjelovarsko-bilogorska	**XIV**	Osječko-baranjska	**XXI**	Grad Zagreb

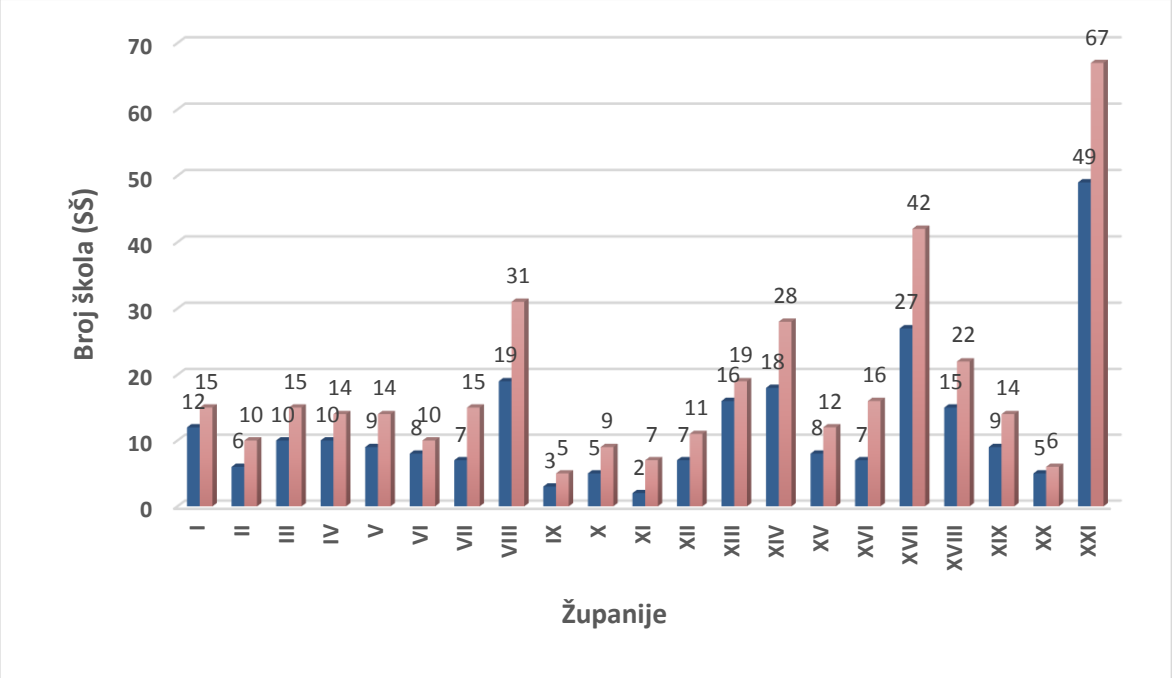
Prema broju osnovnoškolaca u pojedinoj županiji najviše ih je u Gradu Zagrebu (63 069), a slijede Splitsko-dalmatinska županija (43 297), Osječko-baranjska županija (29 557) te Primorsko-goranska županija (22 355).

Histogram 7 (str. 40) prikazuje odnos broja srednjih škola čiji su učenici postavili pitanja i ukupnog broja srednjih škola u pojedinoj županiji. Ukupan broj različitih

[2] Prema službenom popisu MZOS RH, 887 ustanova u Hrvatskoj provodi osnovnoškolske programe.

srednjih škola u RH čiji učenici su postavili pitanja je 252, što je praktički 60 % od ukupnog broja ustanova koje u Hrvatskoj provode srednjoškolske programe.[47] [3]

U ovom slučaju udjeli su veći što je i logično s obzirom na to da je broj srednjih škola manji od broja osnovnih škola. pa se učenici koji postavljaju pitanja u njima koncentriraju. Udio srednjih škola čiji su učenici postavili pitanje najveći je za Zadarsku županiju (84 %), a slijede je Međimurska županija (83 %) te Koprivničko-križevačka i Zagrebačka županija (obje 80 %).



Histogram 7. Prikaz odnosa broja srednjih škola čiji učenici su postavili pitanja (plavo) i ukupnog broja srednjih škola po županijama (narančasto).

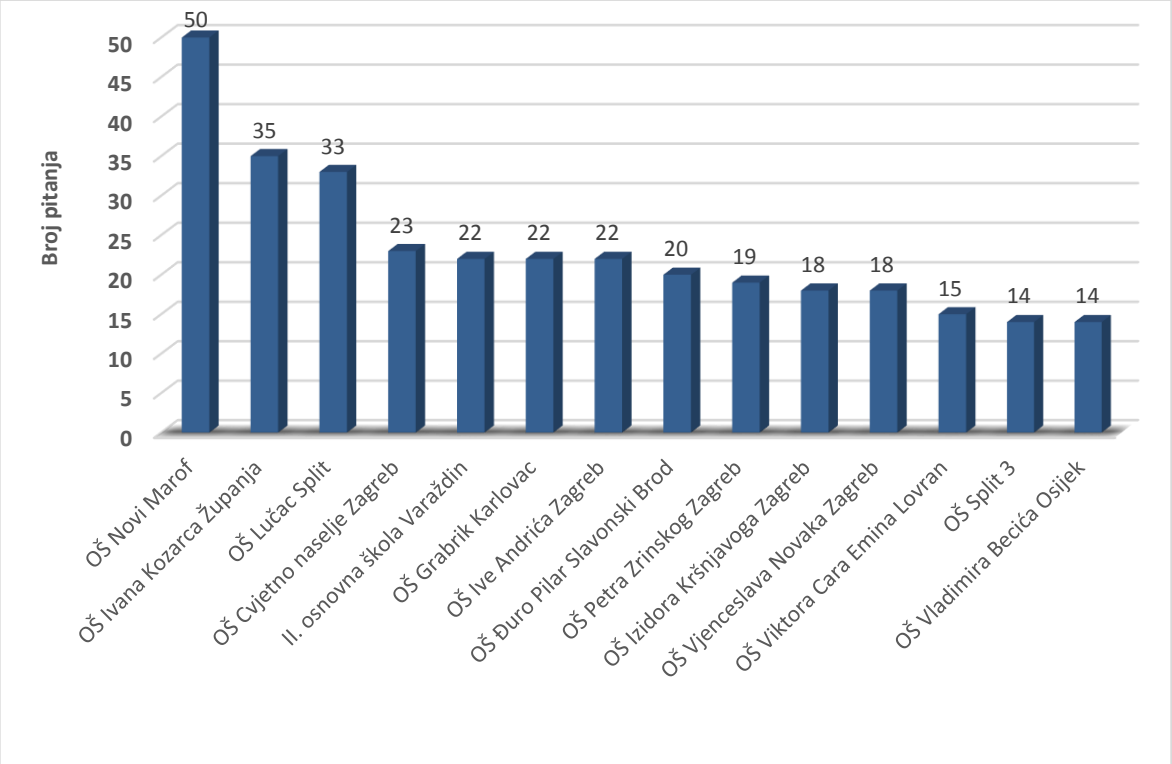
I	Zagrebačka	**VIII**	Primorsko-goranska	**XV**	Šibensko-kninska
II	Krapinsko-zagorska	**IX**	Ličko-senjska	**XVI**	Vukovarsko-srijemska
III	Sisačko-moslavačka	**X**	Virovitičko-podravska	**XVII**	Splitsko-dalmatinska
IV	Karlovačka	**XI**	Požeško-slavonska	**XVIII**	Istarska
V	Varaždinska	**XII**	Brodsko-posavska	**XIX**	Dubrovačko-neretvanska
VI	Koprivničko-križevačka	**XIII**	Zadarska	**XX**	Međimurska
VII	Bjelovarsko-bilogorska	**XIV**	Osječko-baranjska	**XXI**	Grad Zagreb

Od ukupno 444 osnovne škola iz Republike Hrvatske čiji su učenici postavili pitanja 14 ih se izdvojilo s najvećim brojem pitanja (Histogram 8, str. 41). Najviše pitanja u kategoriji osnovnih škola postavili su učenici OŠ Novi Marof iz Varaždinske županije (50 pitanja). Iza njih slijede učenici OŠ Ivana Kozarca Županja (35 pitanja), a samo dva manje su postavili učenici OŠ Lučac iz Splita (33 pitanja). Slijede OŠ Cvjetno naselje iz Zagreba (23 pitanja) te II. osnovna škola Varaždin, OŠ Grabrik Karlovac i OŠ Ive

[3] Prema popisu MZOS RH u Hrvatskoj je 65 državnih, 14 vjerskih i 24 privatne gimnazije te 294 državne, 2 vjerske i 13 privatnih strukovnih škola. Dakle, ukupno 421 srednja škola.

Andrića Zagreb, svaka s po 22 pitanja. U ovu skupinu od 14 škola s najviše postavljenih pitanja ulaze još i OŠ Đuro Pilar iz Slavonskog Broda, tri osnovne škole iz Zagreba (OŠ Petra Zrinskog Zagreb, OŠ Izidora Kršnjavoga Zagreb i OŠ Vjenceslava Novaka Zagreb), OŠ Viktora Cara Emina Lovran, OŠ Split 3 i OŠ Vladimira Becića Osijek.

Iz ovih podataka vidljivo je da dominira Grad Zagreb s pet škola koje su se našle u prvih 14 škola s najviše postavljenih pitanja (ukupno 82). Također, bitno je ponovo primijetiti i istaknuti Varaždinsku županiju koja po broju učeika i osnovnih škola bitno zaostaje za Gradom Zagrebom, ali su učenici OŠ Novi Marof i učenici II. osnovna škola iz Varaždina postavili ukupno 72 pitanja (50 + 22). Samo deset manje od svih učenika iz pet zagrebačkih osnovnih škola.

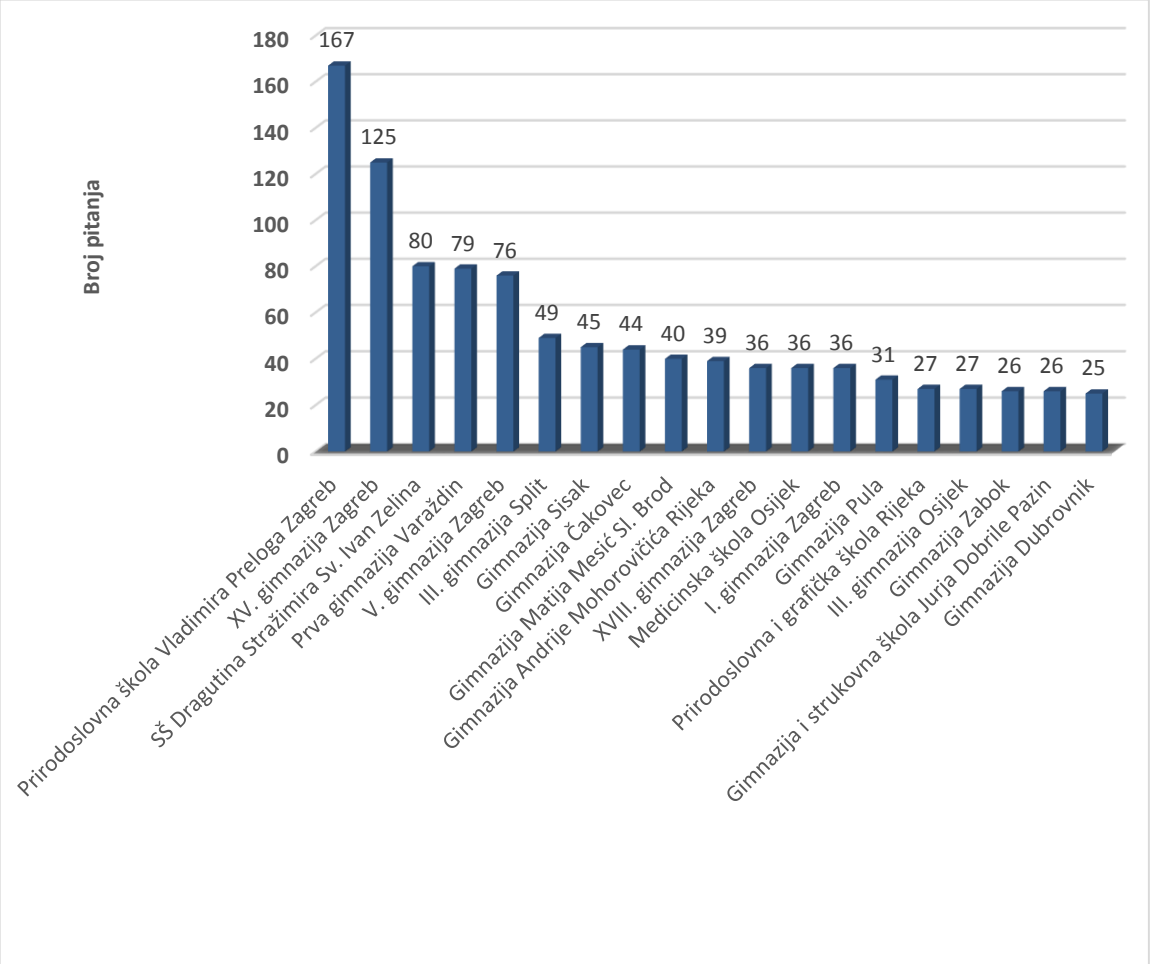


Histogram 8. Četrnaest osnovnih škola u ZH čiji su učenici postavili najveći broj pitanja.

Od ukupno 252 srednje škole čiji su učenici postavili pitanja u koju s gimnazijskim, strukovnim i tehničkim programom izdvojeno je 19 škola s najvećim brojem pitanja (Histogram 9, str. 42).

Prvo mjesto zauzima Prirodoslovna škola Vladimira Preloga iz Zagreba čiji su učenici postavili 167 pitanja, od toga 43 pitanja učenici iz gimnazijskog programa, a 123 pitanja učenici iz strukovnih programa. Na drugom mjestu je zagrebačka XV. gimnazija s postavljenih 125 pitanja, a slijedi je SŠ Dragutina Stražimira Sv. Ivan Zelina s postavljenih 80 pitanja. Uz ove navedene, po broju postavljenih izdvaja se još 14

gimnazija te dvije strukovne škole (Medicinska škola Osijek te Prirodoslovna i grafička škola Rijeka).

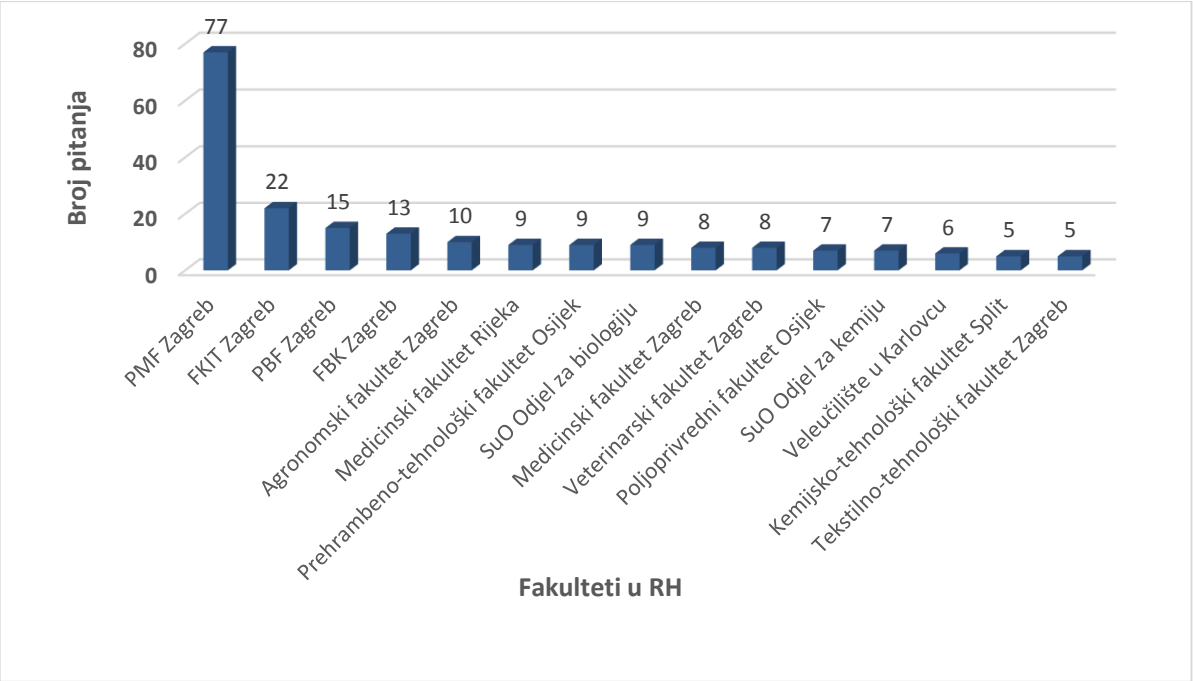


Histogram 9. Prikaz srednjih škola u RH s najvećim brojem postavljenim pitanja.

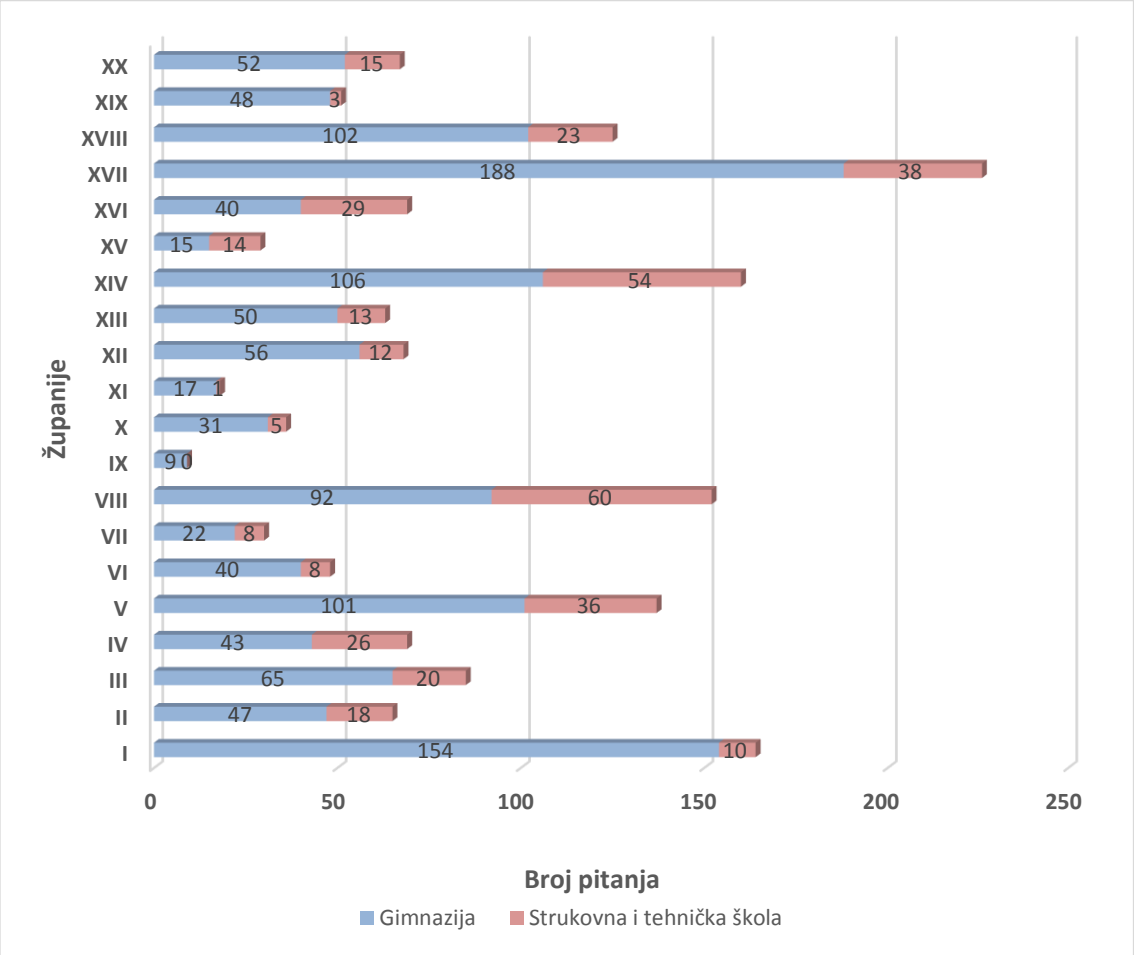
Očekivano, u kategoriji fakulteti (histogram 10, str. 43), zagrebački Prirodoslovno-matematički fakultet zauzima prvo mjesto, a slijede ga zagrebački Kemijsko-tehnološki fakultet, Prehrambeno-biokemijski fakultet i Farmaceutsko-biokemijski fakultet.

Uz fakultete Sveučilišta iz Zagreba, pitanja su često postavljali i studenti Sveučilišta iz Osijeka, Karlovca i Splita. Bitno je naglasiti da su pitanja postavljali studenti s vrlo različitih fakulteta i sveučilišta (vidi tablicu 11, Prilog str. XI). Na tom popisu našlo se Sveučilište Marka Marulića Knin, Veleučilište Rijeka – Poljoprivredni odjel Poreč, Visoko gospodarsko učilište Križevci i mnogi drugi.

Valja primjetiti da su pitanja dolazila i od studenata koji pohađaju sveučilište VERN u Zagreb, Pravni fakultet u Splitu, Visoku školu za sigurnost u Zagrebu, Politehniku u Pula te Filozofski fakultet u Zagrebu iako studijski programi ovih fakulteta nisu usko vezani uz područje kemije.

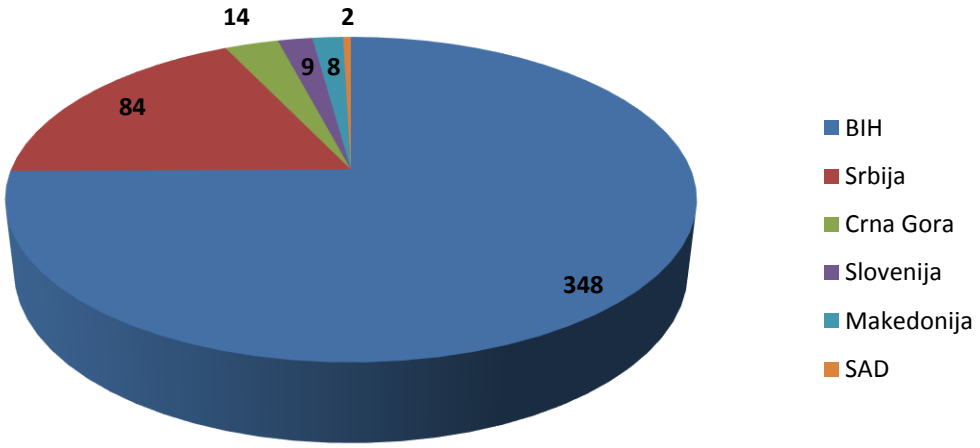


Histogram 10. Prikaz hrvatskih fakulteta čiji su studenti postavili najviše pitanja



Histogram 11. Prikaz odnosa u broju pitanja između gimnazijskih (plavo) i strukovnih i tehničkih smjerova (narančasto) srednjih škola. Radi preglednosti izostavljeni su podatci za Grad Zagreb.

U svim županijama vidljivo je da je broj pitanja koja su postavili učenici gimnazijskih smjerova veći u odnosu na broj pitanja koja su postavili učenici strukovnih i tehničkih smjerova srednjih škola u RH (histogram 11, str. 43). Ta je razlika najizraženija u Splitsko-dalmatinskoj županiji odakle je ujedno i postavljeno najviše pitanja iz gimnazijskih smjerova. Najveći broj pitanja učenika strukovnih i tehničkih smjerova postavljeno je u Primorsko-goranskoj županiji. Učenici smjera opća gimnazija postavili su ukupno 840 pitanja što je ujedno i najveći broj pitanja učenika nekog smjerja. Iza opće gimnazije slijedi prirodoslovno-matematička gimnazija s 301 postavljenim pitanjem te jezična s 96 postavljenih pitanja. Od strukovnih i tehničkih smjerova najveći broj pitanja postavili su učenici smjera kemijski tehničar, zatim farmaceutski tehničar te ekološki tehničar. Posebno se izdvaja smjer likovna umjetnost i dizajn koji nije usko vezan uz kemiju, ali su učenici tog smjera postavili 12 pitanja na portalu *E*-škola kemije.



Torta 2. Prikaz broja pitanja učenika stranih država.

Osim osoba iz Republike Hrvatske, pitanja su postavljale i osobe iz drugih država. Najviše pitanja stranaca dolazi iz Bosne i Hercegovine (348). Tih 348 pitanja postavili su učenici osnovnih i srednjih škola, ali i studenti. Broj osnovnih škola čiji su učenici postavljali pitanja iz BiH je 63, broj srednjih škola 84, a broj fakulteta 15. Najviše pitanja postavljeno je iz Sarajeva kao glavnog grada, a slijede Mostar, Tuzla, Banja Luka i Bihać.

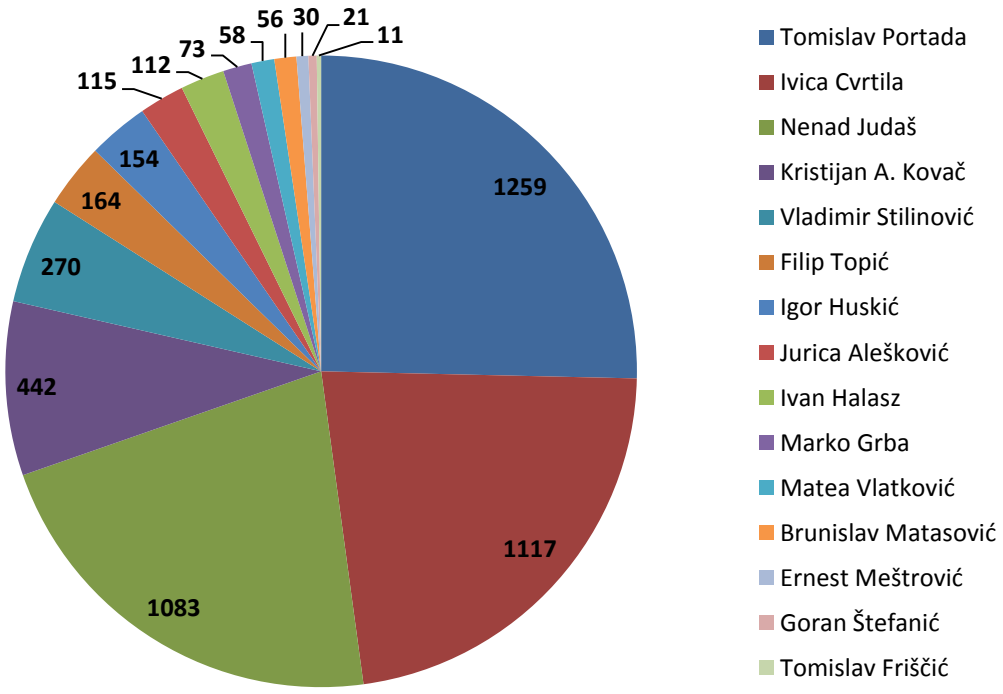
Postavljači pitanja iz Srbije postavili su 84 pitanja, a dolaze iz 17 osnovnih škola, 30 srednjih škola te 13 fakulteta. Od 17 osnovnih škola samo 3 su osnovne škole iz Beograda, a ostale su uglavnom iz manjih gradova i mjesta kao što su Sombor, Ub,

Subotica, Šabac i Parunovac. U kategoriji srednjih škola pitanja su uglavnom postavljali učenici iz škola u Beogradu, ali i učenici iz Novog Sada, Niša, Subotice, Zrenjanina i Smedereva.

Od studenata iz Srbije pitanja su uglavnom postavljali studenti s fakulteta iz Beograda i Novog Sada.

Crna Gora je po broju postavljenih pitanja na trećem mjestu. Crnogorski osnovnoškolci postavili su pitanja iz 4 osnovne škole, srednjoškolci iz 7 srednjih škola te studenti s 2 fakulteta iz Podgorice.

Ostale države čiji su učenici postavili pitanja su države iz susjedstva – Slovenija, Italija, Mađarska, zatim Kosovo, Austrija, Makedonija, ali i daleke nam zemlje poput SAD-a, Kanade, Norveške i Australije.



Torta 3. Prikaz raspodjele broja odgovora prema autorima.

Torta 3 i Tablica 4 (str. 46). navedene su osobe najzaslužnije za funkcioniranje portala *E-škola kemije*, a posebno rubrike *Vi pitate, E-škola odgovara*. Iako su svi na neki način podjednako doprinjeli i pomogli učenicima i studentima u rješavanju njihovih kemijskih problema, ipak je potrebno izdvojiti one koji su odgovorili na najviše pitanja. Autor s najviše odgovora u ovih obrađenih 5000 pitanja je doc. dr. sc. Tomislav Portada s 1259 odgovora. Iza njega slijedi mag. chem. Ivica Cvrtila s 1117 odgovora. Treće mjesto po broju danih odgovora pripada doc. dr. sc. Nenadu Judašu s 1083 odgovora od kojih

većina pripada početnom periodu djelovanja portala. Ukupan broj autora koji su odgovarali na pitanja učenika i studenata u razdoblju od 2000. do 2012. godine je 31.
Posebno valja izdvojiti osobe poput Ivice Cvrtile, Filipa Topića, Ivana Halasza, Marka Grbe ili Mateje Vlatković koji su kao osnovnoškolci i srednjoškolci bili korisnici portala, a kasnije su kao studenti postali njegovi administratori.
Također valja naglasiti da je sav rad tijekom svih administratora bio dobrovoljan.

Tablica 4. Pregled broja odgovora po autorima.

No.	Autor odgovora	Broj odgovora
1.	Tomislav Portada	1259
2.	Ivica Cvrtila	1117
3.	Nenad Judaš	1083
4.	Kristijan A. Kovač	442
5.	Vladimir Stilinović	270
6.	Filip Topić	164
7.	Igor Huskić	154
8.	Jurica Aleško vić	115
9.	Ivan Halasz	112
10.	Marko Grba	73
11.	Matea Vlatković	58
12.	Brunislav Matasović	56
13.	Ernest Meštrović	30
14.	Goran Štefanić	21
15.	Tomislav Friščić	11
16.	Tatjana Maričić	8
17.	Petar Vrkljan	7
18.	Saša	3
19.	Marko Dukši	3
20.	Sanja Meštrović	2
21.	Anita Blagus	2
22.	Damir Kovaček	1
23.	Darko Babić	1
24.	Srećko Kirin	1
25.	Davor Kovačević	1
26.	Robert Vianello	1
27.	Krešimir Molčanov	1
28.	Dominik Cinčić	1
29.	Pavle Močilac	1
30.	Milan Sikirica	1
31.	Dalibor Šver	1

5.3.3. Zaključak metodičkog dijela

Rubrika *Vi pitate, E-škola odgovara* na portalu *E-škola kemije* djeluje u današnjem obliku od jeseni 2000. godina. Sve vrijeme broj korisnika raste kao i broj postavljenih pitanja, a glavni cilje je usvajanje novih znanja koja povremeno premašuju okvire osnovnoškolskog ili srednjoškolskog nastavnog programa.

Prema podatcima koji su dobiveni analizom navedene rubrike, može se zaključiti da se broj korisnika tijekom godina povećava i to ne samo u većim gradovima RH već se od samih poletaka širio i na ruralna područja što je ohrabrujući podatak. U korištenju resursa rubrike *Vi pitate, E-škola odgovara* posebno su se istaknuli učenici iz Varaždinske županije koji imaju najbolju učestalost broja postavljenih pitanja u odnosu na broj stanovnika te županije. Varaždinska županija ističe se i činjenicom da su učenici OŠ Novi Marof postavili najviše pitanja u kategoriji osnovnih škola, a među 10 najboljih u toj kategoriji smjestila se i II. osnovna škola Varaždin. Velik broj postavljača pitanja pojedine škole u kategoriji srednjih škola očekivano je na strani škola iz Zagreba i većih gradova, što iz razloga jer u ruralnim sredinama ne postoje srednje škole što iz tradicije da se srednja škola pohađa u velikim gradovima koji su najčešće središta svojih županija. Nadalje, činjenica je da osnovnoškolci rijetko napuštaju svoju županiju prilikom upisa u srednju školu. To jedino ne vrijedi za Zagrebačku županiju čiji osnovnoškolci u velikoj mjeri upisuju srednje škole u Gradu Zagrebu.

Svi podatci pokazuju da je projekt uspio u svojoj temeljnoj nakani, barem u geografskom smislu. Dvije trećine pitanja (2935/5000) postavile su osobe izvan najvećeg hrvatskog središta Grada Zagreba, a 13 % pitanja (649/5000) postavile su osobe, većinom učenici i studenti, iz drugih država. To je izuzetno motivirajući podatak jer dokazuje da je *E-škola kemije* prepoznata kao vrijedan i provjeren izvor dobivanja informacija iz područja kemije na međunarodnoj razini.

Udio pitanja koja su postavili učenici iz manjih sredina u hrvatskim županijama u odnosu na pitanja koja su postavili učenici iz većih županijskih središta (Grad Zagreb izuzet je iz ovog računa) je 26 % (894/3451). To je vrijedan rezultat koji pokazuje da praktički svako četvrto pitanje dolazi iz ruralne ili manje urbane sredine. To još više veseli ako se uzme u obzir da se većina srednjih škola nalazi u županijskim središtima pa su stoga većinu tih pitanja postavili učenici osnovnih škola.

Sagleda li se sve podatke može se reći da je po svojim geografskim dosezima *E-škola kemije* uspješan projekt, a i da su joj geografski dosezi globalni (uzme li se u obzir činjenicu da su neka pitanja došla i s drugih kontinenata.

6. LITERATURNA VRELA

6. Literaturna vrela

1. B. Waidner, K. Melchers, F. N. Stähler, M. Kist i S. Bereswill, *J. Bacteriol.* **187** (2005) 4683–4688
2. D. Rothenbacher i H. Brenner, *Microb Infect.* **5** (2003) 693–703.
3. Tomb et al, *Nature* **388** (1997) 539–552.
4. N. Mehta, J. W. Olson i R. J. Maier, *J. Bacteriol.* **185** (2003) 726–734.
5. S. L. Benoit, A. L. Zbell i R. J. Maier, *Microbiology* **153** (2007) 3748–3756.
6. T. Tominaga, S. Watanabe, R. Matsumi, H. Atomi, T. Imanaka i K. Miki, *Acta Cryst.* **F68** (2012) 1153–1157.
7. I. Sóvágó i K. Ősz, *Dalton Trans.* (2006) 3841–3854.
8. J. T. Rubino, P. Riggs-Gelasco i K. J. Franz, *J. Biol. Inorg. Chem.* **15** (2010) 1033–1049.
9. P. Deschamps, P. P. Kulkarni i B. Sarkar, *Inorg. Chem.* **43** (2004) 3338–3340.
10. E. Dubler, N. Cathomas i G. B. Jameson, *Inorg. Chim. Acta* **123** (1986) 99–104.
11. A. Stanila, A. Marcu, D. Rusu, M. Rusu i L. David, *J. Mol. Struct.* **834–836** (2007) 364–368.
12. B. Evertsson, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Chem.* **25** (1969) 30–35.
13. F. H. Allen, *Acta Cryst.* **B58** (2002) 380.
14. I. J Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson i R. Taylor, *Acta Crystallogr.* **B58** (2002) 389.
15. I. J Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson i R. Taylor, *Acta Crystallogr.* **B58** (2002) 389.
16. F. H. Allen, (2002). *Acta Cryst.*, **B58**, 380.
17. M. V. Veidis i G. J. Palenik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1969) 1277–1282.
18. C. C. Ou, D. A. Powers, J. A. Thich, T. R. Felthouse, D. N. Hendrickson, J. A. Potenza i H. J. Schugar, *Inorg.Chem.* **17** (1978) 34–39.
19. E. Dubler, N. Cathomas i G. B. Jameson, *Inorg. Chim. Acta* **123** (1986) 99–102.
20. Xcalibur CCD system, CRYSALIS Software system, versions 1.171.33.66, 1.171.34.44 and 1.171.36.28; Oxford Diffraction Ltd.: Abingdon, Oxfordshire, U.K., 2008. [CrysAlis CCD and CrysAlis RED programs]
21. G. M. Sheldrick, SHELXS97, Program for the Solution of Crystal Structures; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.
22. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **A64** (2008) 112.
23. *International Tables for X-ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, England (Present distributor: Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands), Vol. IV., 1974.
24. L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **30** (1997) 565.
25. *Mercury* 3.5.1. Copyright CCDC
26. P. Valadon, (2004). RasTop 2.0.3.; La Jolla, CA. (available at www.geneinfinity.org/rastop/)
27. POV-Ray; Persistence of Vision TM Raytracer, Pty. Ltd.: Williamstown, Australia, 2004.
28. A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 441–451.
29. G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **35** (2002) 565–573.
30. R. Taylor i O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5063–5070.
31. T. Steiner, *Chem. Commun.* (1997) 727–734.

32. K. M. Dokken, J. G. Parsons, J. McClure i J. L. Gardea-Torresdey, *Inorg. Chim. Acta***362** (2009) 395–401.

33. H. Seko, K. Tsuge, A. Igashira-Kamiyama, T. Kawamoto i T. Konno *Chem. Commun.***46** (2010) 1962–1964.

34. A. Rigo, A. Corazza, M. L. di Paolo, M. Rosseto, R. Ugolini i M. Scrapa *J. Inorg. Biochem.* **98** (2004) 1495—1501.

35. C.-C. Ou, D. A. Powers, J. A. Thich, T. R. Felthouse, D. N. Hendrickson, J. A. Potenza i H. J. Schugar, *Inorg.Chem.* **17** (1978) 34–40.

36. M. V. Veidis i G. J. Palenik, *J. Chem. Soc. D* (1969) 1277–1281.

37. E. Meštrović, *Priroda*, **96(3)** (2007) 50–53. i N. Judaš usmena predaja.

38. A. H. Guererro, *Research Miniprojects for Chemistry Teaching*, Conference Proceedings, VI International Conference on Chemical Education, Maryland, USA, 1981, str. 201.

39. I.. Ljubić, P. Vrkljan i Z. Weinacht, Istraživački miniprojekt u nastavi kemije, XIV Skup hrvatskih kemičara, Knjiga sažetaka, Zagreb, RH, 1995, str. 414.

40. R. Elmas, F. N. Akin i Ö. Geban, *Asia-Pacific Edu Res* **22(4)** (2013) 559–569.

41. *General Chemistry Online: Just Ask Antoine!* http://antoine.frostburg.edu/chem/senese/101/just-ask-antoine.shtml (pristupljeno 11. svibnja 2016.)

42. Newest Questions – *Chemistry Stack Exchange*: http://chemistry.stackexchange.com/questions (pristupljeno 11. svibnja 2016.)

43. ChemHelp – *A place to ask questions about chem*istry: https://www.reddit.com/r/chemhelp/ (pristupljeno 30. lipnja 2016.)

44. *Chemistry Answers-Assignment Expert:* https://www.assignmentexpert.com/homework-answers/chemistry (pristupljeno 5. srpnja 2016.)

45. Portal za škole – Popis škola: http://www.skole.hr/skole/popis (pristupljeno 10. studenog 2015.)

46. MZOS – Osnovno obrazovanje: http://public.mzos.hr/Default.aspx?sec=2197 i http://public.mzos.hr/Default.aspx?sec=2239 (pristupljeno 14. srpnja 2016.)

47. MZOS – Srednje obrazovanje: http://public.mzos.hr/Default.aspx?sec=2239 (pristupljeno 14. srpnja 2016.)

7. PRILOG

7. Prilozi

Tablica 5. Položajni parametri i ekvivalentni izotropni koeficijenti U_{eq} ($\times 10^4$ Å^2) nevodikovih atoma za *trans* bis(L-metioninato)bakar(II).

Atom	*x*	*y*	*z*	U_{eq}
Cu1	0,7517(1)	0,9839(1)	0,9937(1)	260(1)
O1	0,915(3)	1,193(1)	0,964(1)	250(8)
O3	1,105(1)	1,184(1)	0,884(1)	320(8)
N1	0,822(1)	0,730(1)	0,907(1)	237(9)
C1	0,989(1)	1,096(1)	0,904(1)	223(10)
C3	0,923(1)	0,865(1)	0,852(1)	275(11)
C5	0,837(1)	0,975(1)	0,773(1)	432(13)
C7	0,916(1)	1,143(1)	0,712(1)	562(19)
S1	0,794(1)	1,241(1)	0,628(1)	924(9)
C9	0,906(1)	1,452(2)	0,567(1)	1011(40)
O2	0,587(1)	0,778(1)	1,024(1)	258(8)
O4	0,409(1)	0,789(1)	1,112(1)	315(9)
N2	0,691(1)	1,227(1)	1,084(1)	246(10)
C2	0,526(1)	0,863(1)	1,090(1)	223(10)
C4	0,612(1)	1,064(1)	1,145(1)	244(11)
C6	0,525(1)	1,221(1)	1,206(1)	321(12)
C8	0,613(1)	1,388(1)	1,270(1)	511(17)
S2	0,728(1)	1,217(1)	1,343(1)	826(7)
C10	0,604(1)	1,065(2)	1,412(1)	1293(50)

Tablica 6. Računate koordinate vodikovih atoma (Å) za *trans* bis(L-metioninato)bakar(II). [d(C_{ar}−H) = 0,93 Å], [d($C_{metilen}$−H) = 0,95 Å] , [d(C_{metil}−H) = 0,96 Å]

Atom	*x*	*y*	*z*
H1	0,759(1)	0,654(1)	0,873(1)
H2	0,860(1)	0,623(1)	0,932(1)
H3	0,760(1)	1,292(1)	1,111(1)
H4	0,643(1)	1,355(1)	1,065(1)
H5	0,996	0,743	0,834
H6	0,682	0,964	1,180
H7	0,759	1,079	0,794
H8	0,797	0,827	0,741
H9	0,468	1,099	1,238
H10	0,461	1,335	1,174
H11	0,993	1,043	0,689
H12	0,955	1,297	0,742
H13	0,549	1,493	1,303
H14	0,669	1,510	1,237
H15	0,927	1,611	0,599
H16	0,859	1,498	0,513
H17	0,992	1,362	0,556
H18	0,655	0,970	1,457
H19	0,545	0,946	1,380
H20	0,547	1,194	1,437

Tablica 7. Međuatomske udaljenosti za *trans* bis(L-metioninato)bakar(II).

Veza	***d*** **/ Å**	**Veza**	***d*** **/ Å**
Cu1–O1	1,952(3)	C7–S1	1,792(6)
Cu1–N1	1,994(4)	S1–C9	1,803(9)
Cu1–O2	1,954(3)	O2–C2	1,273(5)
Cu1–N2	1,979(4)	O4–C2	1,234(5)
O1–C1	1,291(5)	N2–C4	1,476(5)
O3–C1	1,230(5)	C2–C4	1,545(5)
N1–C3	1,479(5)	C4–C6	1,514(6)
C1–C3	1,538(6)	C6–C8	1,520(7)
C3–C5	1,552(6)	C8–S2	1,771(6)
C5–C7	1,499(8)	S2–C10	1,795(9)

Tablica 8. Anizotropni temperaturni faktori ($\times 10^4$ Å^2) nevodikovih atoma za *trans* bis(L-metioninato)bakar(II).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu1	212(2)	204(2)	370(2)	–56(3)	77(2)	–56(2)
O1	192(12)	181(14)	381(14)	–30(11)	44(10)	–25(11)
O3	209(12)	325(17)	430(16)	–14(13)	61(11)	–55(12)
N1	214(16)	167(17)	330(16)	–18(14)	1(12)	–10(14)
C1	189(17)	176(17)	301(18)	39(14)	–19(14)	12(14)
C3	249(18)	232(19)	345(20)	–35(15)	44(15)	–21(15)
C5	436(23)	515(27)	342(18)	51(28)	–23(16)	–132(25)
C7	592(32)	653(39)	435(27)	74(25)	-50(23)	–59(28)
S1	906(13)	1156(18)	679(11)	389(12)	–336(10)	–184(13)
C9	1373(72)	1065(72)	593(37)	129(50)	13(42)	–285(64)
O2	191(12)	199(15)	385(15)	–25(11)	36(10)	–25(10)
O4	214(12)	317(18)	419(16)	42(13)	78(11)	–69(12)
N2	188(16)	187(18)	365(17)	–43(14)	31(12)	–52(14)
C2	193(16)	171(18)	303(18)	29(14)	–10(13)	–10(14)
C4	210(17)	241(21)	279(17)	6(13)	–11(13)	–12(13)
C6	286(19)	331(22)	351(20)	–3(17)	62(15)	44(16)
C8	619(31)	513(31)	404(25)	–129(21)	46(22)	–96(25)
S2	746(11)	1156(16)	551(9)	–50(10)	–251(8)	–81(12)
C10	1844(100)	1520(104)	495(38)	180(49)	–183(50)	–591(89)

Tablica 9. Valentni kutovi (°) za *trans* bis(L-metioninato)bakar(II).

O1–Cu1–N1	84,1(1)	C5–C7	116,4(4)
O1–Cu1–O2	179,3(1)	C5–C7–S1	107,2(4)
O1–Cu1–N2	95,3(1)	C7–S1–C9	100,0(3)
N1–Cu1–O2	96,5(1)	Cu1–O2–C2	114,2(2)
N1–Cu1–N2	176,3(2)	Cu1–N2–C4	106,3(2)
O2–Cu1–N2	84,2(1)	O2–C2–O4	124,6(3)
Cu1–O1–C1	115,4(2)	O2–C2–C4	115,0(3)
Cu1–N1–C3	109,6(2)	O4–C2–C4	120,4(3)
O1–C1–O3	123,8(3)	N2–C4–C2	106,6(3)
O1–C1–C3	116,3(3)	N2–C4–C6	114,6(3)
O3–C1–C3	119,9(3)	C2–C4–C6	114,1(3)
N1–C3–C1	108,1(3)	C4–C6–C8	114,0(4)
N1–C3–C5	107,4(3)	C6–C8–S2	116,7(4)
C1–C3–C5	109,4(3)	C8–S2–C10	101,4(4)

Tablica 10. Torzijski kutovi (°) za *trans* bis(L-metioninato)bakar(II).

N1–Cu1–O1–C1	3,1(3)	O3–C1–C3–N1	156,7(5)
O2–Cu1–O1–C1	−145,6(6)	O3–C1–C3–C5	−86,7(5)
N2–Cu1–O1–C1	179,5(3)	N1–C3–C5–C7	174,4(4)
O1–Cu1–N1–C3	−17,4(3)	C1–C3–C5–C7	57,4(5)
O2–Cu1–N1–C3	162,2(3)	C3–C5–C7–S1	179,8(3)
N2–Cu1–N1–C3	−97,1(3)	C5–C7–S1–C9	176,8(5)
O1–Cu1–O2–C2	−42,6(8)	Cu1–O2–C2–O4	168,2(3)
N1–Cu1–O2–C2	168,8(3)	Cu1–O2–C2–C4	−13,7(4)
N2–Cu1–O2–C2	−7,6(3)	Cu1–N2–C4–C2	−38,0(3)
O1–Cu1–N2–C4	−153,9(2)	Cu1–N2–C4–C6	−165,3(3)
N1–Cu1–N2–C4	−74,5(3)	O2–C2–C4–N2	35,4(4)
O2–Cu1–N2–C4	26,5(2)	O2–C2–C4–C6	163,0(3)
Cu1–O1–C1–O3	−170,6(3)	O4–C2–C4–N2	−146,4(4)
Cu1–O1–C1–C3	12,1(4)	O4–C2–C4–C6	−18,9(5)
Cu1–N1–C3–C1	26,4(4)	N2–C4–C6–C8	−65,5(5)
Cu1–N1–C3–C5	−91,5(3)	C2–C4–C6–C8	171,2(4)
O1–C1–C3–N1	−25,9(5)	C4–C6–C8–S2	−63,4(5)
O1–C1–C3–C5	90,7(4)	C6–C8–S2–C10	−70,7(5)

Tablica 11. Prikaz svih fakulteta iz RH (osim onih navedenih u histogramu 10., str. 43) čiji su studenti postavili pitanja u rubrici *Vi pitate, E-škola odgovara*.

Fakultet ili visoka škola	**Broj pitanja**
Veleučilište Marko Marulić Knin	4
Geotehnički fakultet Varaždin	4
FER Zagreb	4
PMF Split	3
SuR Odjel za biotehnologiju	3
Umjetnička akademija Split	2
VuR Poljoprivredni odjel Poreč	2
Veleučilište u Požegi	2
Rudarsko-geološko-naftni fakultet Zagreb	2
Pomorski fakultet Split	2
Filozofski fakultet Rijeka	2
FESB Split	2
FSB Zagreb	2
Grafički fakultet Zagreb	2
SuZg Metalurški fakultet Sisak	2
Zdravstveno veleučilište Zagreb	2
Šumarski fakultet Zagreb	2
Elektrotehnički fakultet Osijek	2
Stomatološki fakultet Zagreb	1
Visoka škola za sigurnost s pravom javnosti Zagreb	1
VERN Zagreb	1
Tehničko veleučilište Zagreb	1
Visoka tehnička škola Bjelovar	1
SUO Odjel za fiziku	1
Filozofski fakultet Osijek	1
Učiteljski fakultet Zagreb	1
SuSB	1
Pravni fakultet Split	1
Visoka škola za sigurnost Zagreb	1
SUO Učiteljski fakultet Osijek	1
Visoko gospodarsko učilište Križevci	1
Politehnika Pula	1
Sveučilište Jurja Dobrile Pula	1
Filozofski fakultet Zagreb	1
Veleučilište u Šibeniku	1

8. ŽIVOTOPIS

8. Životopis

Ines Mikulić rođena je 10. lipnja 1991. godine u Varaždinu. Pohađala je *Osnovnu školu Sveti Đurđ* u Svetom Đurđu i *Prvu gimnaziju Varaždin* u Varaždinu. Maturirala je 2010. godine i iste godine upisala integrirani studij biologije i kemije na Biološkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Dobitnica je stipendije Sveučilišta u Zagrebu u kategoriji STEM-područja za 2014. i 2015. godinu, a 2016. godine dobila je nagradu *Rotary kluba Ludbreg* za izvrsnost.