Dinitrozobenzenski polimeri. Prirodni i sintetski polimeri - primjer dobre nastavne prakse.

Mesarić, Mateja

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:528196

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

MATEJA MESARIĆ

DINITROZOBENZENSKI POLIMERI

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno–matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja zvanja *magistra edukacije biologije i kemije*

Zagreb, 2017.

Ovaj rad izrađen je pod mentorstvom prof. dr. sc. Hrvoja Vančika i prof. dr. sc. Draginje Mrvoš–Sermek te neposrednim vodstvom Petra Bibulića, mag. chem. na Zavodu za organsku kemiju i Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno–matematičkog fakulteta u Zagrebu u sklopu sveučilišnog integriranog studija kemije i biologije.

Zahvale

Zahvaljujem mentorima prof. dr. sc. Hrvoju Vančiku i prof. dr. sc. Draginji Mrvoš-Sermek na stručnom vodstvu tijekom izrade diplomskog rada. Posebno zahvaljujem neposrednom voditelju mag. chem. Petru Bibuliću na velikoj pomoći, strpljenju i podršci. Također zahvaljujem prof. dr. sc. Zlatku Mihaliću, prof. dr. sc. Vesni Petrović Peroković i doc. dr. sc. Ivanu Kodrinu koji su me upoznali s ljepotama organske kemije. Zahvaljujem i svim ostalim članovima Zavoda za organsku kemiju i članovima zavoda za opću i anorgansku kemiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta na ljubaznosti i susretljivosti.

Hvala Eleni, Mariji, Maji, Martini, Nikolini, Josipi, Karolini i Marini na prekrasnim trenucima druženja i zajedničkog učenja, na podršci i pomoći, ljubavi i prijateljstvu. Hvala svim mojim kolegama i kolegicama.

Najveće hvala mojoj obitelji na ljubavi i podršci tijekom cijelog školovanja.

Sadržaj

Sažetak III
Abstract IV
1. Uvod 1
2. Literaturni pregled 3
2.1. Priprava nitrozo spojeva 3
2.1.1. Reduktivne metode 3
2.1.2. Oksidativne metode 5
2.1.3. Izravno nitroziranje 7
2.2. Dimerizacija i spektroskopija 8
2.2.1. Karakteristike nitrozo–skupine 9
2.2.2. Spektroskopske metode analize nitrozo spojeva 9
2.2.3. Monomer/dimer ravnoteža 10
2.3. Aromatski C–nitrozo spojevi s više nitrozo skupina 12
2.3.1. Dinitrozo spojevi 12
2.3.2. Polinitrozo spojevi 14
2.4. Oligomerizacija i polimerizacija dinitrozo spojeva 15
2.4.1. Dinitrozobenzenski polimeri 15
2.4.2. Struktura oligomera 1,4–dinitrozobenzena određena računalnim metodama 16
2.4.3. Proces polimerizacije 1,4–dinitrozobenzena u različitim topokemijskim uvjetima 17
2.5. Kemijske reakcije u čvrstom stanju 18
2.6. Fotokemija i termokemija 20
2.6.1. Novi fotokromni/termokromni sustavi 20
3. Eksperimentalni dio 23
3.1. Priprava monomera 1,4–dinitrozobenzena i proučavanje kinetike polimerizacije 23
3.1.1. Metoda KBr pastile 23
3.1.2. Metoda sublimacije u kriogenim uvjetima 25
4. Rezultati i rasprava 26
4.1. Polimerizacija nakon kriogene fotolize 26
4.2. Polimerizacija nakon sublimacije 29
5. Zaključak 33
6. Dodaci 34

6.1. Popis kratica 34
7. Literatura 35
8. Metodički dio diplomskog rada: Prirodni i sintetski polimeri − primjer dobre nastavne prakse 36
8.1. Uvod 37
8.1.1. Suvremena nastava kemije 37
8.1.2. Obrazovne strategije 38
8.1.3. Učenje otkrivanjem 38
8.2. Priprema za nastavnike 41
8.2.1. Uvod 41
8.2.2. Prirodni i sintetski polimeri u nastavi kemije 43
8.2.2.1. Podijele polimera 43
8.2.2.2. Struktura polimera u čvrstom stanju 44
8.2.2.3. Biopolimeri 44
8.2.2.4. Sintetski polimeri (plastika, plastične mase, poliplasti) 52
8.2.3. Odabrani pokusi prikladni za izvođenje u nastavi kemije 55
8.2.3.1. Pokusi vezani uz prirodne polimere (polisaharide) 55
8.2.3.2. Pokusi vezani uz sintetske polimere 59
8.2.4. Tijek nastavnog sata 62
8.3. Radni listić 64
8.4. Zaključak 71
8.5. Literatura 72
9. Životopis 74

Sažetak

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno–matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

Dinitrozobenzenski polimeri

Mateja Mesarić

Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno–matematički fakultet, Kemijski odsjek, Zavod za organsku kemiju i Zavod za opću i anorgansku kemiju, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska

Ovaj diplomski rad sastoji se od dvije cjeline: istraživačkog i metodičkog dijela. U sklopu prvog dijela proučena je polimerizacija 1,4–dinitrozobenzena u kriogenim uvjetima. Eksperimentalni dio rada obuhvaća dobivanje monomera navedenog C–nitrozo spoja dvjema metodama, sublimacijom te fotolizom UV–zračenjem pri niskoj temperaturi i njegovu ponovnu polimerizaciju. Ispitan je i utjecaj topokemijske sredine na brzinu polimerizacije te na omjer nastalih *E*– i *Z*–azodioksi polimera. Kinetika polimerizacije praćena je IR–spektroskopijom, a dobiveni podatci interpretirani su Avrami–Erofeevim modelom za opis reakcija u čvrstom stanju. Iz dobivenih konstanti brzina reakcije određene su energije aktivacije ovih kemijskih reakcija.

U metodičkom dijelu pod naslovom *Prirodni i sintetski polimeri – primjer dobre nastavne prakse* predložena je nastavna priprema temeljena na obrazovnoj strategiji učenja otkrivanjem za obradu sadržaja vezanih uz prirodne i sintetske polimere, primjerene uzrastu učenika četvrtog razreda gimnazije. Načinjen je pregled i kritički osvrt udžbeničke i stručne literature na zadanu temu, postavljeni nastavni ciljevi te odabrani i prilagođeni pokusi. Na temelju njih predložen je i metodički oblikovan nastavni dvosat obrade novih nastavnih sadržaja, uključujući pripremu principa 'zelene kemije' i integrirane nastave.

(82 stranice, 60 slika, 8 tablica, 39 literaturnih navoda, izvornik je napisan na hrvatskom jeziku)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno–matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska.

Ključne riječi: dinitrozobenzen, kinetika fazne promjene, polimerizacija, biopolimeri, sintetski polimeri, nastavna praksa, učenje otkrivanjem

Mentori: Dr. sc. Hrvoj Vančik, red. prof.
Dr. sc. Draginja Mrvoš–Sermek, izv. prof.

Ocjenjivači: Dr. sc. Hrvoj Vančik, red. prof.
Dr. sc. Draginja Mrvoš–Sermek, izv. prof.
Dr. sc. Božena Mitić, red. prof.

Zamjena: Dr. sc. Ivana Ivančić–Baće, izv. prof.
Rad prihvaćen: 11. 1. 2017.

Abstract

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

Dinitrozobenzene polymers

Mateja Mesarić

University of Zagreb, Faculty of Science, Department of Chemistry, Division of Organic Chemistry and Division of General and Inorganic Chemistry, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Croatia

This Diploma thesis consists of two parts: the research part and the methodological part. Within the first part, the polimerisation of 1,4–dinitrobenzene in cryogenic conditions was studied. The experimental part of the work involves preparation of monomer of said C–nitroso compound using two methods, sublimation and UV photolysis at low temperature and its re–polymerization. Topochemical environment influence on the rate of polymerization is also examined, as on the ratio of *E*– and *Z*–azodioxy polymers. The kinetics of polymerization was monitored by IR spectroscopy and the obtained data are interpreted by Avrami–Erofeev model for description of solid state reactions. From the obtained reaction rate constants the activation energy of these chemical reactions was determined.

The methodological part of the *Thesis* entitled *Natural and synthetic polymers − an example of good teaching practice* presents the educational preparation based on educational strategy of discovery learning associated with natural and synthetic polymers, appropriate to students of the fourth grade of high school. An overview and a critical review of textbooks and professional literature on a given topic are given, learning objectives and selected and adapted experiments are set. Based on these, a two hour teaching lesson of new content is proposed, including preparation of 'green chemistry' principle and integrated teaching.

(82 pages, 60 figures, 8 tables, 39 references, original is written in Croatian)

Thesis is deposited in the Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Croatia.

Keywords: dinitrosobenzene, kinetics of phase change, polymerization, solid state, biopolymers, synthetic polymers, teaching practice, discovery learning

Supervisors: Prof. dr. sc. Hrvoj Vančik
Assoc. Prof. dr. sc. Draginja Mrvoš–Sermek

Reviewers: Prof. dr. sc. Hrvoj Vančik
Assoc. Prof. dr. sc. Draginja Mrvoš–Sermek
Prof. dr. sc. Božena Mitić

Substitute: Associate dr. sc. Ivana Ivančić–Baće
Thesis accepted: 11. 1. 2017.

1. Uvod

Gotovo svi nitrozo spojevi pojavljuju se u dva strukturna oblika, monomer i dimer koji se naziva i azodioksid. C–nitrozo spojevi imaju nitrozo–skupinu vezanu za C–atom. Poznati su već više od stotinu godina, a u kemijskim laboratorijima priređen je cijeli niz njihovih alifatskih i aromatskih mono–, di– i tri–supstituiranih derivata.[1] Monomeri i dimeri C–nitrozo spojeva međusobno se razlikuju u boji što je primjer fotokromizma. Monomeri su obično plavi ili zeleni, a dimeri žuti, bijeli ili bezbojni. Po ovom svojstvu razlikuju se od drugih nitrozo spojeva (*N*–nitrozo, *S*–nitrozo, *O*–nitrozo i halogen–nitrozo spojeva). Tendencija nitrozo spojeva da se pojave u jednom ili u drugom obliku ovisi o njihovoj strukturi, o uvjetima sredine u kojoj se nalaze (npr. nalaze li se u otopini ili u čvrstom stanju) zatim o njihovoj supramolekularnoj samoorganizaciji i o temperaturi. Otkriveno je međutim da neki C–nitrozo spojevi postoje samo kao monomeri. Pokazano je da svi dimeri mogu disocirati u monomere u određenim uvjetima.

U otopinama dolazi do uspostave karakteristične ravnoteže između monomera i dva stereoizomera dimera, *trans*– i *cis*–, odnosno *E*– i *Z*–. Pri sobnoj temperaturi prevladavaju monomeri, a snižavanjem temperature ravnoteža se pomiče na stranu dimera. U čvrstom stanju na sobnoj temperaturi najčešće prevladava *E*–dimerni oblik.

Svi aromatski derivati C–nitrozo spojeva strukturno se izvode iz nitrozobenzena. Dinitrozo spoj 1,4–dinitrozobenzen ili *p*–dinitrozobenzen na sobnoj temperaturi pojavljuje se kao polimer poli(1,4–difenilenazin–*N*,*N*'–dioksid), PNND. Svoju primjenu pronalazi u proizvodnji gume kao unakrsni povezivač. Dinitrozobenzeni se, s obzirom na svoja svojstva depolimerizacije i repolimerizacije u čvrstom stanju, u različitim uvjetima, koriste kao modeli za proučavanje mehanizma kemijskih reakcija u čvrstom stanju.

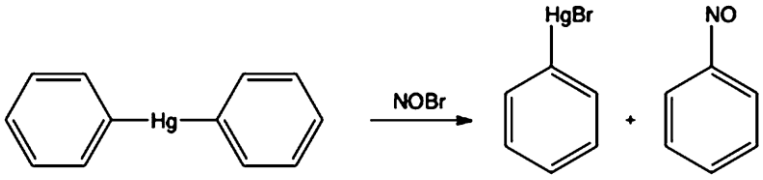
U istraživanju procesa dimerizacije, odnosno polimerizacije C–nitrozo spojeva u čvrstom stanju potrebno je najprije dobiti monomerni oblik tih spojeva. U tu svrhu koriste se dvije metode, sublimacija koja se temelji na svojstvu C–nitrozo spojeva da formiraju monomere nakon sublimacije na hladnu površinu, te fotodisocijacija ili fotoliza dimera u kriogenim uvjetima. Organizacija molekula u prvom i drugom slučaju može biti različita, stoga i reakcijski mehanizmi mogu biti različiti. Za proučavanje tih procesa u čvrstom stanju koristit ćemo obje metode kako bi se mogao ustanoviti utjecaj strukture kristalnog stanja na

kemijsku reaktivnost. Cilj ovog rada je istražiti kinetiku polimerizacije monomera 1,4–dinitrozobenzena (*p*–dinitrozobenzena) u čvrstom stanju do koje dolazi pri određenoj temperaturi. Kinetika je praćena infracrvenom (IR) spektroskopijom, s obzirom na to da se IR spektar monomera značajno razlikuje od IR spektra dimera ili polimera. Prateći promjenu apsorbancije u vremenu moguće je dobiti konstantu brzine kemijske reakcije. Monomer 1,4–dinitrozobenzena dobiven je pomoću dvije već spomenute metode, sublimacijom na pločicu CsI u kriogenim uvjetima i fotokemijski iz odgovarajućeg polimera u kriogenim uvjetima.

2. Literaturni pregled

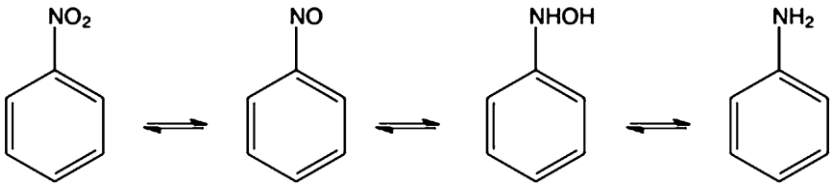
2.1. Priprava nitrozo spojeva

Nitrozobenzen prvi je u laboratoriju sintetizirao Adolf Baeyer reakcijom difenilžive s NOBr (slika 1). Istom vrstom kemijske reakcije sintetizirao je kasnije i nitrozonaftalen.[2]



Slika 1. Sinteza nitrozobenzena reakcijom difenilžive i NOBr.[7]

Nitrozo spojevi pojavljuju se kao međuprodukti na redoks skali između krajnjih amino– i nitro–spojeva. U sintezi nitrozo spojeva najčešće se koriste reduktivne metode koje uključuju redukciju nitro spojeva i oksidativne metode koje uključuju oksidaciju amino– ili hidroksilamino– spojeva (slika 2). Osim ovih osnovnih metoda za pripravu nitrozo spojeva, mogu se koristiti i druge metode kao što su izravno nitroziranje ili redoks metode sinteza u čvrstom stanju i enzimski katalizirana oksidacija.



Slika 2. Redoks metode priprave nitrozo spojeva.[7]

2.1.1. Reduktivne metode

Kao početni spoj koristi se nitroderivat, npr. odabrani supstituirani nitrobenzen. Kao reducens i/ili katalizator koriste se različiti metali, metalni amalgami i metalni oksidi (posebno magnezijevi oksidi). Jači reducensi, kao što su Sn, $SnCl_2$ + HCl, Fe + HCl ili H_2 + Pt, reduciraju nitro–skupinu do amino–skupine i zato pomoću njih nije moguće dobiti nitrozo spojeve. Reakcijom aromatskih nitro spojeva s nekim od navedenih blažih reducensa uz kontrolu koncentracije vodikovih iona u reakcijskoj smjesi mogu nastati nitrozo spojevi ili hidroksilamini. Reduktivne metode najčešće se koriste za redukciju nitro spoja u

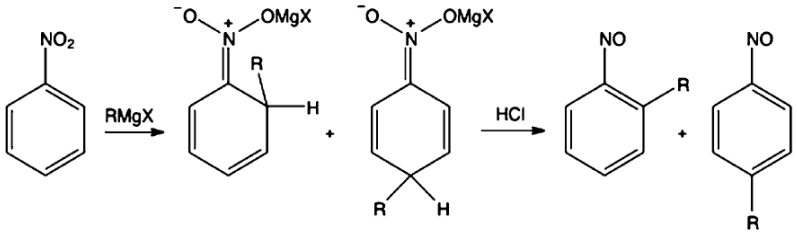
hidroksilamin koji se zatim oksidira do nitrozo spoja, a izravna redukcija rijetko se koristi. Neki aromatski C–nitrozo spojevi mogu se prirediti i elektrokemijskim metodama ili fotoredukcijskim metodama iz nitro–aromatskih spojeva.

Izravna redukcija

Izravna redukcija nitrobenzena do nitrozobenzena moguća je pomoću barijevog oksida i različitih metalnih amalgama (Na, K, Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Al) u suhim organskim otapalima. Ovom metodom 1905. provedena je redukcija *m*–dinitrobenzena cinkom do m–nitro–nitrozobenzena.[3] Ponec i suradnici proučavali su uvjete potrebne za selektivnu površinski kataliziranu deoksigenaciju nitrobenzena. Nastojali su otkriti najprikladniji način sinteze nitrozobenzena u industriji bez nastanka nusprodukata koji proizlaze iz procesa redukcije do hidroksilamina i naknadne oksidacije.

Redukcija Grignardovim reagensom

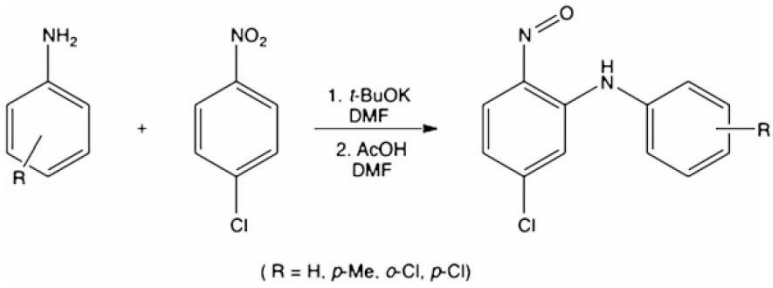
Policiklički aromatski nitro spojevi, osobito heterociklički sustavi mogu se reducirati do nitrozo spojeva dodatkom Grignardovog reagensa nakon čega slijedi reakcija s jakom kiselinom. No, u ovoj metodi često se dobiva smjesa *orto*– i *meta*–supstituiranih derivata (slika 3).



Slika 3. Redukcija nitrozo spoja Grignardovim reagensom.[7]

Reakcija anilina i nitrobenzena

Reakcijom anilina s odabranim nitrobenzenom također je moguće dobiti supstituirane nitrozobenzene, tako u reakciji anilina i 1–klor–4–nitrobenzena uz jaku bazu u nevodenom mediju nastaje 2–nitrozo–*N*–arilanilin (slika 4).



Slika 4. Nastanak 2–nitrozo–*N*–arilanilina reakcijom anilina i 1–klor–4–nitrobenzena.[7]

2.1.2. Oksidativne metode

Kao početni spoj koristi se odabrani aromatski amin, a kao oksidans mogu se koristiti peroksokiseline ili vodikov peroksid u kombinaciji s organometalnim katalizatorom ili s nekom anorganskom soli. Često se koristi i reagens Okson® koji je smjesa natrijeva peroksosulfata, natrijeva sulfata i natrijeva hidrogensulfata. Na temelju principa zelene kemije osmišljen je i novi heteropolikiselinski katalizator koji u kombinaciji s vodikovim peroksidom može oksidirati anilin do nitrozobenzena. Za oksidativne metode sinteze moguće je također koristiti i uobičajene oksidanse kao što je kalijev permanganat u smjesi formaldehida i sumporne kiseline.

Oksidacija hidroksilamina

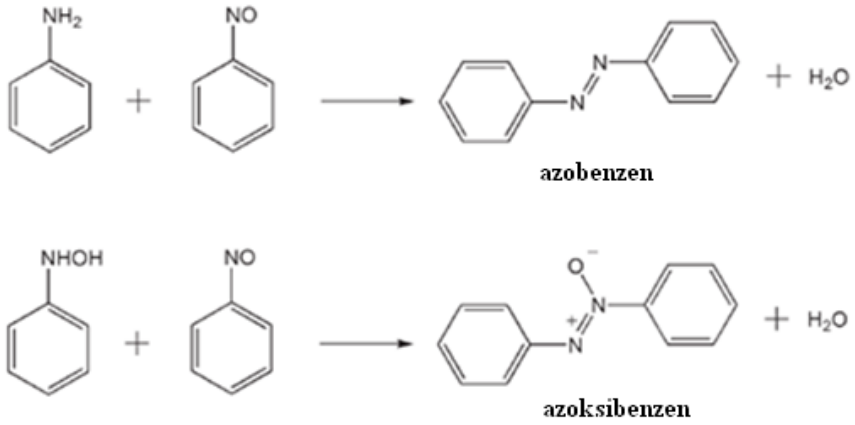
Iz hidroksilamina mogu se oksidacijom blažim oksidansima dobiti nitrozo spojevi. Produkt reakcije nitrobenzena i cinka je N–fenilhidroksiklamin.[1] On se može oksidirati u nitrozobenzen, a kao oksidans može se koristiti otopina željezovog (III) klorida ili kisela otopina natrijevog bikromata ili drugi blagi oksidansi. Poteškoće ove metode su nastanak nusprodukata azoksida i nitrospojeva.

$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow{Zn,\ NH_4Cl} C_6H_5NHOH \xrightarrow{FeCl_3\ or\ Na_2Cr_2O_7} C_6H_5NO$$

Oksidacija u čvrstom stanju

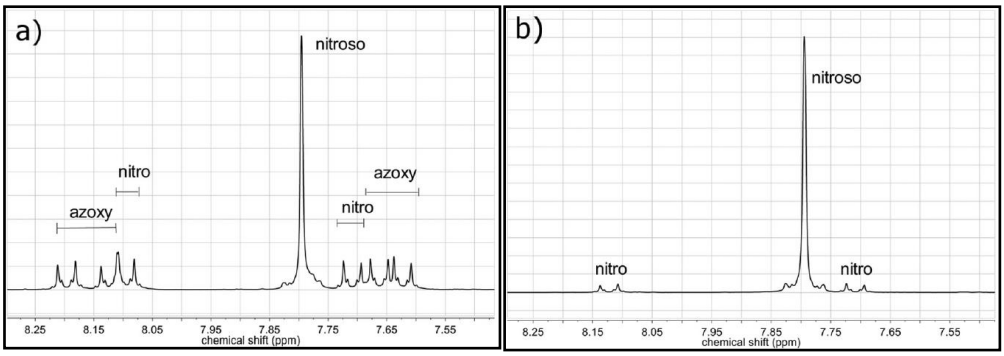
Sintezu nitrozo spojeva moguće je provesti i bez otapala, u čvrstom stanju. Kao početni spoj koristi se supstituirani anilin, a kao oksidans Okson®. Kako bi došlo do kemijske reakcije potrebno je dobro pomiješati reaktante mljevenjem u tarioniku. H. Vančik i suradnici proveli

su sintezu *p*–supstituiranih nitrozobenzena (I, Br, Cl, NO_2, Me, OH, COOH) i njihovu izolaciju bez upotrebe otapala. Anilini se mogu selektivno oksidirati u mehanokemijskom procesu do simetrično supstituiranih azoksibenzena, azobenzena ili nitro spojeva, s obzirom na korišteni oksidans. Ove pretvorbe funkcijskih skupina uglavnom uključuju nastanak nitrozobenzena kao intermedijera koji vrlo brzo reagira s hidroksilaminom ili s aminom, te kao nusprodukt u sintezi nastaje azoksibenzen ili azobenzen (slika 5). Daljnjom oksidacijom nitrozo spoja može nastati i nitro spoj.



Slika 5. Nastanak azobenzena reakcijom amina i nitrozobenzena (gore), nastanak azoksibenzena reakcijom hidroksilamina i nitrozobenzena (dolje).[4]

Pomoću ^{1}H i $^{11}CNMR$ spektroskopije otkriveno je da je uz nitrozo spoj u svim slučajevima nastao i nitrospoj, a također i azoksibenzen, osim kod *p*–jodanilina (slika 6).[4]



Slika 6. NMR spektar *p*–bromoanilina prije sublimacije (a) i poslije sublimacije (b).[4]

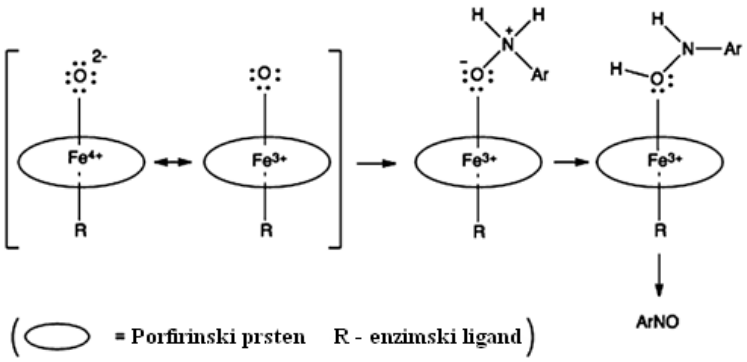
Bolji prinos reakcije i veća čistoća produkta postiže se dodatkom ekvimolarne količine natrijevog hidrogenkarbonata u reakcijsku smjesu koji služi za neutralizaciju kiselih vrsta nastalih tijekom oksidacije (tablica 1). Time se sprječava kiselinom katalizirana reakcija nitrozobenzena i hidroksilamina ili amina. S obzirom na visoki tlak para nitrozo spojeva moguće ih je izolirati iz reakcijske smjese sublimacijom pri sniženom tlaku.[4]

Tablica 1. Usporedba prinosa reakcije (u %) i čistoće produkta (u %, u zagradama) mehanokemijske sinteze p–supstituiranih nitrozobenzena sa i bez $NaHCO_3$.[4]

$NaHCO_3$	*p*-I	*p*-Br	*p*-Cl
Da	85 (92)	80 (90)	70 (80)
Ne	~12 (~80)	~15 (~60)	~8 (~65)

Oksidacija pomoću enzima

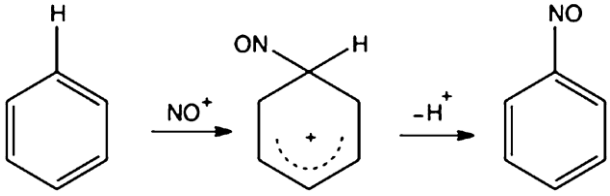
Kao početni spoj koristi se odabrani aromatski amin koji se zatim oksidira pomoću određenog enzima do nitrozo spoja. Može se koristiti enzim kloroperoksidaza izoliran iz *M. paradisiaca*.[5] Aktivni centar enzima je željezov porfirin. Predložen je mehanizam ove reakcije u kojem dolazi do *N*–aktivacije amina pomoću trivalentnog željezovog kation radikalskog kompleksa s kisikom (slika 7).[5,6]



Slika 7. Shema mehanizma enzimski katalizirane reakcije oksidacije.[7]

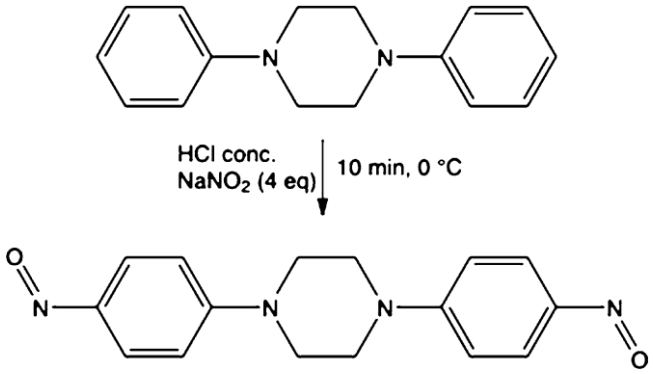
2.1.3. Izravno nitroziranje

Za izravno nitroziranje supstituiranih benzena reakcijom elektrofilne supstitucije koristi se nitrozonijev kation NO^+ (Slika 8). Kation se može pripremiti iz plinovitog dušikova oksida u kombinaciji s vrlo jakom kiselinom ili miješanjem natrijeva nitrita s octenom ili klorovodičnom kiselinom.

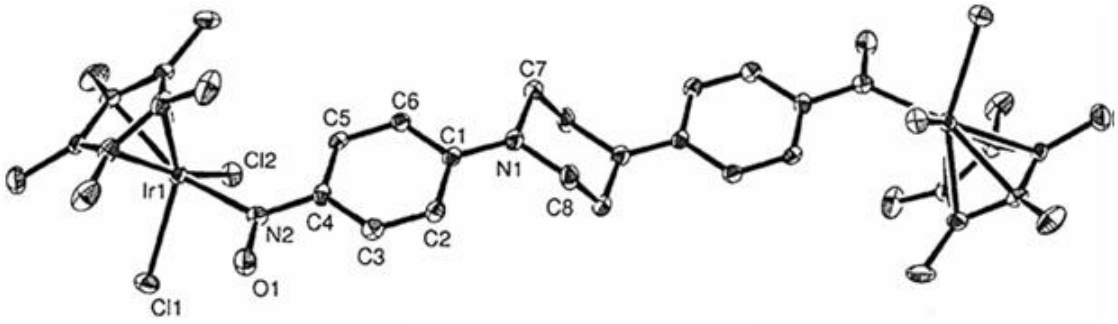


Slika 8. Izravno nitroziranje benzena pomoću nitrozonijevog kationa.[7]

Ovom metodom priređen je dinitrozo derivat 1,4–bis(4–nitrozofenil)piperazin.[7,7] Ovaj spoj lako stvara komplekse s iridijevim(III) metalocenima (slike 9, 10).



Slika 9. Nastanak 1,4–bis(4–nitrozofenil)piperazina metodom izravnog nitroziranja.[7]



Slika 10. Struktura kompleksa 1,4–bis(4–nitrozofenil)piperazina s iridijevim(III)metalocenom.[7]

2.2. Dimerizacija i spektroskopija

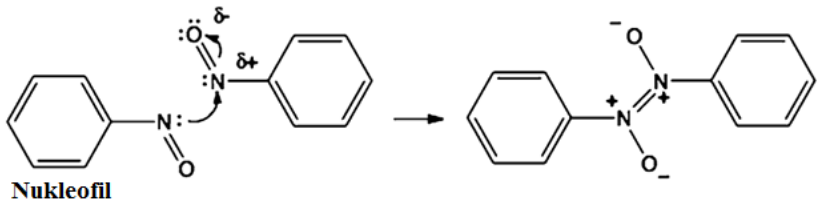
Postoje tri različita strukturna oblika nitrozo spojeva: monomer, *E*–dimer i *Z*–dimer, a izomerizacija dimernih oblika odvija se vjerojatno jedino preko nitrozo–monomera. Monomeri i stereoizomeri dimera međusobno se razlikuju u spekroskopskim karakteristikama, stoga je monomer/dimer ravnotežu, te procese dimerizacije i disocijacije nitrozo spojeva moguće proučavati spektroskopskim metodama. Gowenlock et al. otkrili su stereoizomere dimera nitrozo spojeva, odnosno njihovu *E*– i *Z*– ili *trans*– i *cis*– konfiguraciju.

U procesu dimerizacije nastaje veza između dva dušikova atoma nitrozo–skupina monomernih jedinica. Novonastala veza naziva se azodioksidna veza. Ona dijelom posjeduje karakter dvostruke veze. Njena duljina iznosi otprilike 1,31 Å što je manje od jednostruke NN veze, ali dulje od dvostruke NN veze. Prosječna energija azodioksidne veze iznosi 120

kJ/mol, što je manje od kovalentne veze, ali nekoliko puta veće od vodikove veze. Dimerni oblici nazivaju se azodioksidi ili diazen–1,2–dioksidi zato jer su stereokemijski analogni azospojevima s obzirom na to da postoje kao dva stereoizomera *trans*– i *cis*–, odnosno *E*– i *Z*–.

2.2.1. Karakteristike nitrozo–skupine

Karakteristika nitrozo–skupine je da se može ponašati i kao nukleofil i kao elektrofil. Postoji hipoteza da se tijekom dimerizacije jedna nitrozo–molekula ponaša kao nukleofil, a druga podliježe nukleofilnom napadu (slika 11). Koja molekula preuzima koju ulogu vjerojatno ovisi o prostornoj organizaciji atoma u molekuli. Prema toj hipotezi tijekom nukleofilnog napada par elektrona nukleofila može napasti dušikov atom nitrozo–skupine, a odabirom različitih nukleofila moguće je konstruirati različite derivate nitrozo spojeva.



Slika 11. Dimerizacija monomera nitrozobenzena u dinitrozobenzen.[7]

2.2.2. Spektroskopske metode analize nitrozo spojeva

Infracrvena IR spektroskopija

Monomeri i odgovarajući dimeri nitrozo spojeva, te *E*– i *Z*– stereoizomeri dimera međusobno se razlikuju u spektralnim karakteristikama, stoga je moguće razlikovati monomerne NO–skupine i *E*– i *Z*–N_2O_2 skupine prema njihovim IR spektrima. Pomoću IR spektroskopije dokazano je postojanje dva oblika dimera aromatskih C–nitrozo spojeva.

Karakteristični signali –N=O rastezanja monomera kod alifatskih nitrozo spojeva nalaze se u području 1540–1585 cm^{-1}, a aromatskih nitrozo spojeva u području 1490 – 1510 cm^{-1}. *E*–dimeri aromatskih C–nitrozo spojeva pokazuju jaku apsorpciju u području 1250 – 1300 cm^{-1} zbog antisimetričnog rastezanja N_2O_2 skupine, a aromatski *Z*–dimeri imaju dva

karakteristična jaka signala pri 1410 cm^{-1} i 1395 cm^{-1} zbog simetričnog i antisimetričnog istezanja N_2O_2 skupine.

UV/VIS spektroskopija

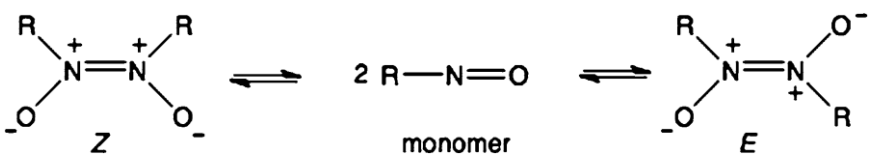
C–nitrozo spojevi pokazuju učinak fotokromizma jer su njihovi monomerni i dimerni oblici različito obojeni. Monomeri nitrozo spojeva obično su plave ili zelene boje, a njihova boja potječe od π*←n prijelaza slobodnog elektronskog para lokaliziranog na dušikovom atomu. Tog prijelaza nema u dimerima jer je taj slobodni elektronski par iskorišten za nastanak N–N veze, zbog čega su dimeri obično bijele ili žute boje ili su bezbojni.

^{1}H i ^{11}C NMR spektroskopija

Pomoću ovih spektroskopskih metoda nitrozo spojevi proučavani su u različitim otapalima, pri različitim temperaturama. Otkriveno je da se pri sobnoj temperaturi pojavljuju samo signali monomera, a pri nižim temperaturama dolazi do uspostave monomer/dimer ravnoteže.[1]

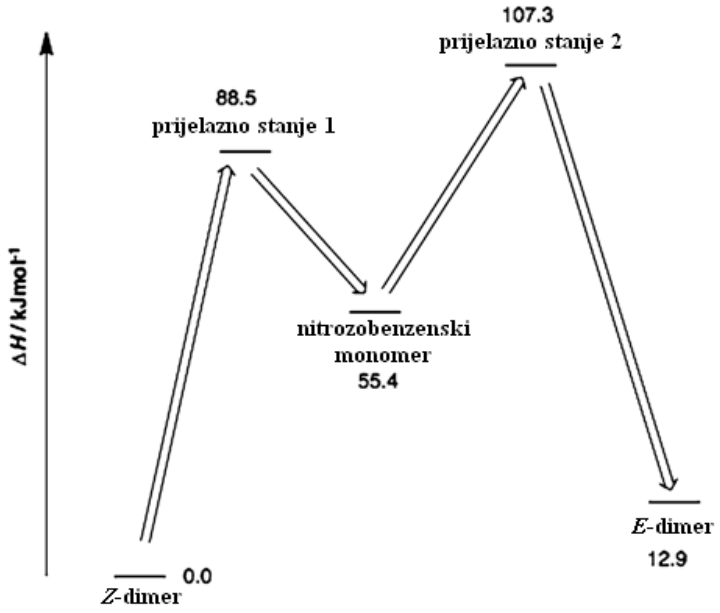
2.2.3. Monomer/dimer ravnoteža

Karakteristike azodioksidne veze omogućuju jednostavno proučavanje monomer/dimer ravnoteže s obzirom na strukturu pojedinih molekula i uvjete okoliša (slika 12). U čvrstom stanju najstabilniji je *E*–dimer vjerojatno zbog svoje centrosimetričnosti, zato se u čvrstom stanju većina supstituiranih nitrozobenzena pojavljuje u *E*–dimernom obliku, osim nekoliko iznimaka: nitrozobenzen, 3–fluoronitrozobenzen, 3–metilnitrozobenzen i 3,5–dimetilnitrozobenzen koji se nalaze u *Z*–obliku. U otopinama na sobnoj temperaturi termodinamički je najpovoljnija monomerna struktura. Hlađenjem otopina dolazi do uspostave monomer/dimer ravnoteže, a na temperaturama nižim od –30 °C prevladavaju dimerni oblici. Najčešće je ravnoteža pomaknuta u stranu *Z*–dimernog oblika koji je u otopini termodinamički stabilniji.



Slika 12. Monomer/dimer ravnoteža nitrozo spojeva.[7]

Najveća razlika između prijelaza *cis*–u–monomer i *trans*–u–monomer je u standardnoj reakcijskoj entropiji koja je za prijelaz *cis*–u–monomer veća. 2D–EXSY NMR mjerenjima pokazano je da je reakcijska entalpija prijelaza *Z*–azodioksida u monomer manja od ekvivalentne reakcije za *E*–azodioksid. Također, istom je tehnikom određena i prijelazna Gibbsova energija formiranja *E*–, odnosno *Z*–dimera iz monomera i nešto je niža za *Z*–dimer. Kod nitrozobenzena pri sobnoj temperaturi primijećen je samo monomerni oblik, a snižavanjem temperature otopine do –30 °C nestaju monomeri a nastaju *cis*– i *trans*–dimeri (slika 13, tablica 2).[7]



Slika 13. Entalpijski dijagram za dimerizaciju nitrozobenzena.[7]

Tablica 2. Termodinamički parametri za monomer/dimer ravnotežu nitrozobenzena.[7]

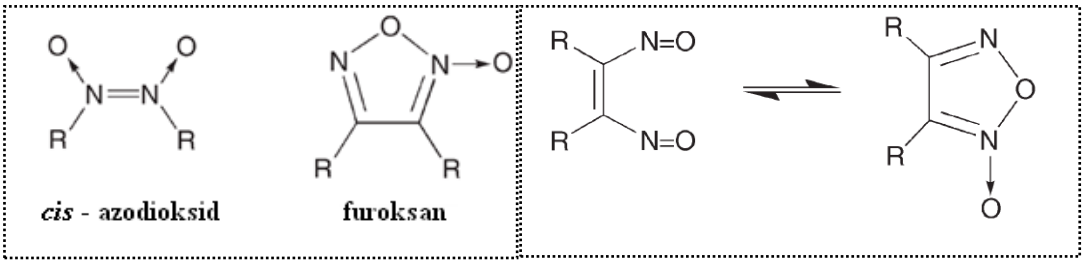
Ravnoteža	ΔH (kJ mol^{-1})	ΔS (kJ mol^{-1})	ΔG (kJ mol^{-1})
***Z* u monomer**	55.4	213.7	−8.1
***E* u monomer**	42.5	179	−10.9

Stabilnost monomera ovisi o stereoelektronskim parametrima. Reaktivnost nitrozo–monomera veća je ako je nepodijeljen elektronski par više lokaliziran na dušikovom atomu. Prema tome o stupnju delokalizacije elektrona ovisi mogućnost stvaranja dimera. Delokalizacija postoji ako su benzenski prsten i nitrozo–skupina koplanarni. Koplanarnosti doprinose elektron donorske skupine kao supstituenti, a na nju negativno utječu velike skupine u *orto*–položaju.

2.3. Aromatski C–nitrozo spojevi s više nitrozo skupina

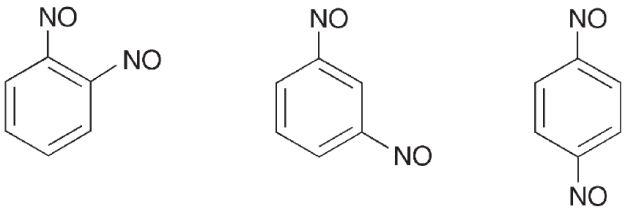
2.3.1. Dinitrozo spojevi

Postoji relativno mali broj kemijskih spojeva čije molekule sadrže dvije nitrozo–skupine. Takvi spojevi mogu se podijeliti na tri skupine: (a) dinitrozo spojevi u kojima ne postoji interakcija između nitrozo–skupina, (b) dinitrozo spojevi u kojima postoji intramolekulska interakcija između nitrozo–skupina koja dovodi do nastanka *cis*–azodioksidne skupine furoksana (slika 14), (c) dinitrozo spojevi u kojima postoje intermolekularne interakcije koje dovode do nastanka *trans*–, ili *cis*–azodioksidnih skupina, a konačni produkti tih interakcija su dimeri, oligomeri i polimeri.[8] Osim ovih skupina, postoje i nitrozolatni anioni, odnosno dinitrozo spojevi koji nose negativan naboj.[8]



Slika 14. *cis*– azodioksid i furoksan (lijevo). Formiranje strukture prstena furoksana (desno).[8]

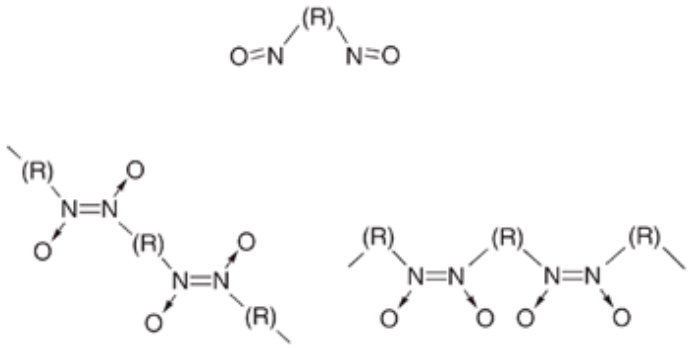
U slučaju dinitrozobenzena, *orto*–benzen je prilično nestabilan jer se brzo pregrađuje u benzofuroksan, a *meta*– i *para*–dinitrozobenzeni brzo polimeriziraju (slika 15). Za pripravu *m*– i *p*–dinitrozobenzena može se koristiti klasična reduktivna metoda s odgovarajućim dinitro derivatom u kojoj najprije nastaje dihidroksilamin, a zatim oksidacijom nastaje nitrozo spoj.



Slika 15. *orto*–, *meta*– i *para*–dinitrozobenzen.[8]

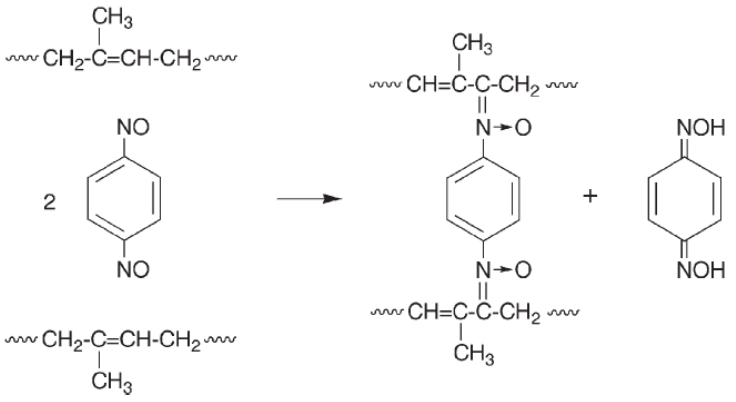
Dinitrozo spojevi potencijalno mogu stvarati polimere formiranjem N_2O_2 skupina u *trans* ili *cis* položaju ili u oba položaja, pod uvjetom da ne postoje elektronske, geometrijske

ili steričke smetnje. Svojstva polimera ovisit će o supstituentima (slika 16). Nietzki i Kehrmann otkrili su prvi polimer dinitrozobenzena 1887. godine. Do danas nisu provedene mnoge sinteze dinitrozopolimera.



Slika 16. Monomer dinitrozo spoja (gore), *trans*–izomer (lijevo), *cis*–izomer (desno).[8]

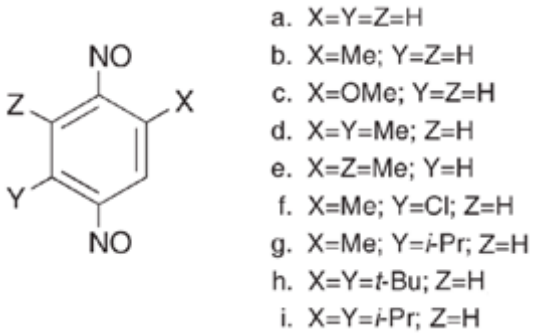
1,2–dinitrozobenzen stabilan je samo pri niskim temperaturama do oko 80 K, a iznad ove temperature dolazi do intramolekulske reakcije i pregradnje u benzofuroksan.[9] 1,4–dinitrozobenzen primjer je dinitrozo spoja s intermolekularnim interakcijama. U čvrstom stanju, pri sobnoj temperaturi nalazi se u obliku amorfnog polimera kao poli(1,4–difenilenazin–*N,N'*–dioksid) žute do smeđe boje. Izolacija 1,4–dinitrozobenzena moguća je fotolizom ili sublimacijom u kriogenim uvjetima. Prilikom zagrijavanja do sobne temperature događa se re–polimerizacija ovog spoja. Primjenu nalazi u industriji gume kao unakrsni povezivač polimernih lanaca. Brydson je predložio reakcijski slijed za taj proces (slika 17).



Slika 17. Unakrsno povezivanje polimera pomoću 1,4–dinitrozobenzena.[8]

Otkriveni *p*–dinitrozobenzenski polimeri karakterizirani su na temelju monomerne jedinice čija je opća strukturna formula prikazana na slici 18. U slučaju kad je X=Y=i–Pr i

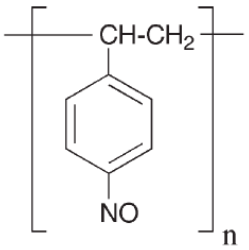
Z=H spektroskopskim analizama pokazano je da je takav spoj zeleno plave boje u otopini kad se pojavljuje u obliku monomera, a u čvrstom stanju pojavljuje se kao mješavina monomera i dimera. U slučaju kad je X=Y=t–Bu i Z=H polimerizacija se ne događa niti u čvrstom stanju. Osim *p*–dinitrozobenzenskih polimera postoje i *m*–dinitrozobenzenski polimeri i 1,4–dinitrozonaftalen.



Slika 18. Opća strukturna formula monomerne jedinice *p*–dinitrozobenzenskih polimera.[8]

2.3.2. Polinitrozo spojevi

Polinitrozo spojevi sadrže više od dvije nitrozo–skupine na jednoj molekuli. Načini sinteze ovih spojeva još uvijek su predmet istraživanja. Boyer je predložio pripravu 1,3,5–trinitrozobenzena redukcijom pikrilazobenzena s kalijevim jodidom u etanskoj kiselini, iako je kasnije opisanaredukcija samo jedne nitro–skupine.[8] Pretpostavlja se ipak da proučavanje drugih 1,3,5–trinitrofenilnih spojeva može doprinijeti pronalasku mogućeg prekursora u sintezi trinitrozobenzenskih derivata.[8] Drugi put sinteze mogao bi biti reakcijom 1,3,5–trilitijbenzena ili drugih trimetal supstituiranih benzena s nitrozil kloridom.[8] Uspješno je provedena sinteza *p*–nitroziliranog polistirena iz polistirena velike molekulske težine (slika 19).[8]



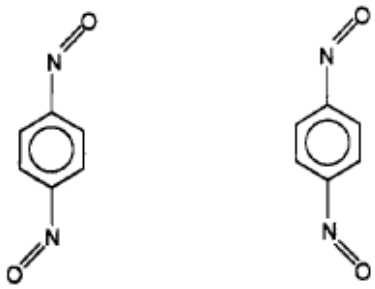
Slika 19. *p*–nitrozo polistiren.[8]

2.4. Oligomerizacija i polimerizacija dinitrozo spojeva

Dinitrozo spojevi mogu vrlo lako stvarati polimere reakcijom polimerizacije. Brian G. Gowenlock takve spojeve naziva "živim polimerima" jer je uvijek moguće dodati novu nitrozo–molekulu na slobodni nitrozo–kraj, za razliku od standardnih polimera u kojima postoji reakcija terminacije rastućeg lanca koja blokira dalji rast tog polimera. Polimerizacija dinitrozobenzena spontani je proces na sobnoj temperaturi. Benzenski prsten s dvije nitrozo–skupine u *m*– ili *p*– položaju prikladna je monomerna jedinica za nastanak oligomernih i polimernih agregata. S obzirom na *m*– ili *p*– položaj nitrozo skupina postoje dva strukturna motiva koja se međusobno razlikuju po svojim karakteristikama. *m*–dinitrozobenzen može formirati različite supramolekulske sustave s obzirom na različite supstituente. *p*–Dinitrozobenzen može stvarati polimere s gušćim pakiranjem supramolekulskih lanaca. Vibracijska spektroskopija i NMR analize u čvrstom stanju pokazuju da su kod polimera prisutne jedino azodioksidne veze *trans*–konfiguracije.

2.4.1. Dinitrozobenzenski polimeri

Hacker je prvi izolirao monomer *p*–dinitrozobenzena u argonskoj matrici sublimacijom u kriogenim uvjetima. Zagrijavao je polimer na 50–60 °C, a sublimirani spoj kondenzirao se pomoću argona na pločicu CsI ohlađenu do 32 K.[9] Analizom IR spektra kondenzata zaključio je da se radi o monomeru 1,4–dinitrozobenzena. Primijetio je da se vrpce povezane s vibracijama nitrozo–skupine pojavljuju kao dubleti (1534, 1529 cm^{-1} NO istezanje, 1113, 1110 cm^{-1} CN istezanje, 780,762 cm^{-1} CN istezanje) koji odgovaraju rotamerima 1,4–dinitrozobenzena 1 i 2 (slika 20).[9]



Slika 20. Rotameri dinitrozobenzena 1 i 2.[9]

U svrhu proučavanja procesa polimerizacije ovaj spoj izoliran je bez argona u sličnim uvjetima.[9] Postepena polimerizacija praćena je spektroskopskim metodama tijekom zagrijavanja do sobne temperature i otkriveno je da se polimerizacija odvija vrlo brzo pri temperaturama između 170 i 176 K.[9] Intenzitet vrpce na 1520 cm^{-1} (C–N=O istezanje) smanjivao se, a nova intenzivna vrpca na 1260 cm^{-1} (O–N=N–O istezanje) rasla je, što bi odgovaralo dimerizaciji ili stvaranju stabilnih oligomera.[9] Do potpune re–polimerizacije dolazi na temperaturama 230–280 K.[9]

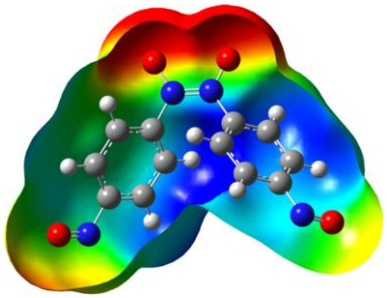
H. Vančik i suradnici nedavno su otkrili da 1,3–dinitrozobenzen i 1,4–dinitrozobenzen vrlo lako stvaraju polimere.[10] Zbog tog svojstva pretpostavlja se da se supstituirani dinitrozobenzeni mogu koristiti za izgradnju supramolekularnih struktura. Iz literature je poznato da *p*–supstituirani nitrozo dimeri podliježu fotolizi pri niskim temperaturama, dok njihovi *m*–izomeri nemaju tu sposobnost. *m*–izomeri podliježu fotolizi puno sporije zbog toga što *m*–supstituenti onemogućuju rotaciju benzenskog prstena koja je nužna kod disocijacije azodioksida u kristalu.

Eksperimentalno je proučen proces polimerizacije 1,4–dinitrozobenzena u različitim topokemijskim uvjetima.[10] Provedeno je istraživanje metodom fotolize uzorka u KBr–pastili, čime je postignuto stanje u kojem su reagirajuće molekule vrlo blizu jedna drugoj (jaki topokemijski uvjet) i metodom depozicije para s nasumično orijentiranim molekulama (slabi topokemijski uvjet). Nakon kriogene fotolize dinitrozo monomeri zadržavaju linearnu molekularnu orijentaciju, a nakon depozicije u kriogenim uvjetima monomeri su nepravilno raspoređeni, bez karakteristične orijentacije za formiranje azodioksidnih veza. U procesu oligomerizacije ili polimerizacije 1,4–dinitrozobenzena mogu nastati kraći ili duži lanci u kojima se azodioksidne grupe mogu pojaviti u *E*– ili *Z*– obliku.[10] Od računalnih «metoda fragmentacije», u kojima se pretpostavlja da su neelektrostatske interakcije lokalne najčešće se koristi FMO metoda. Kombinacijom FMO pristupa i DFT funkcija izračunate su geometrije konformera 1,4–dinitrozobenzena najniže energije s lancima različitih duljina.

2.4.2. Struktura oligomera 1,4–dinitrozobenzena određena računalnim metodama

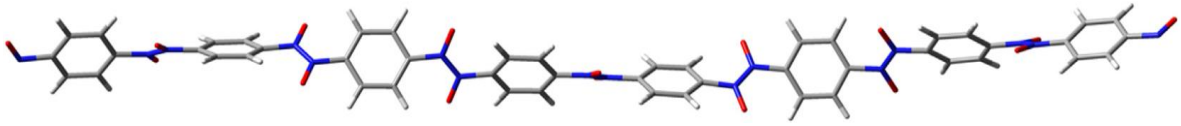
Pomoću DFT funkcija određena je najstabilnija geometrija dimera *Z*–1,4–dinitrozobenzena prikazana na slici 21. Elektrostatsko odbijanje između kisikovih atoma iznosi 2,54 Å i ono

uzrokuje destabilizaciju. Boje predstavljaju elektrostatski potencijal od –0,038 (crveno) do 0,038 (plavo). [10]



Slika 21. Najstabilnija geometrija *Z*–1,4–dinitrozobenzena.[10]

Energija polimera mijenja se linearno s brojem monomernih jedinica, kao što je i očekivano za linearni lanac polimera. FMO molekularnu geometriju dužih lanaca (n = 5 – 10) čine zavojite strukture (slika 22). Puni okret pojavljuje se nakon otprilike 38 Å.[10]



Slika 22. Zavojita struktura najstabilnijeg konformera oktamera PNND dobivena FMO metodom.[10]

2.4.3. Proces polimerizacije 1,4–dinitrozobenzena u različitim topokemijskim uvjetima

Otkriveno je da nakon 180 minuta zračenja signali na 1521 cm^{-1} i 1120 cm^{-1} koji odgovaraju istezanju N=O i C–N monomera dosežu svoj maksimum, a signal na 1264 cm^{-1} karakterističan za asimetrično istezanje *E*–(O–N=N–O) gotovo posve nestaje. S obzirom na to da azodioksidni signal ne nestaje u potpunosti fotoliza vrlo vjerojatno završava formiranjem kratkih oligomera. Pretpostavlja se da takve kratke linearne molekule mogu služiti kao nukleusi za jednodimenzionalni rast polimera. Nakon povišenja temperature do 150 K signal 1264 cm^{-1} se pojavljuje ponovno i počinje rasti, što odgovara procesu re–polimerizacije monomera, dok zagrijavanjem do sobne temperature dolazi do potpune re–polimerizacije. Kinetika ove kemijske reakcije praćena je na 150 K, a dobivene kinetske krivulje imale su sigmoidalni oblik, što je karakteristično za faznu promjenu. Krivulje monomernih signala, kojima se smanjuje intenzitet, simetrične su krivuljama *E*–ONNO signala polimera čiji se intenzitet povećava. Ovaj proces interpretiran je Avrami–Erofeevovim modelom za kinetike reakcija u čvrstom stanju. Parametar *m* povezan je s dimenzionalnosti procesa širenja faze u čvrstom stanju. Dobivena prosječna vrijednost 1,6

parametra *m* u slaganju je s očekivanom linearnom polimerizacijom i jednodimenzionalnim rastom nove čvrste faze s umjerenim doprinosom nukleacije. Takav jednodimenzionalni rast polimera i velika konstanta brzine re–polimerizacije posljedica su jakog linearnog topokemijskog uvjeta. Nakon fotolize u kriogenim uvjetima nitrozo skupine ostaju u neposrednoj blizini i ne mijenja se lančana organizacija molekula. Iz toga se može zaključiti da su polimerni lanci vrlo gusto pakirani.[10]

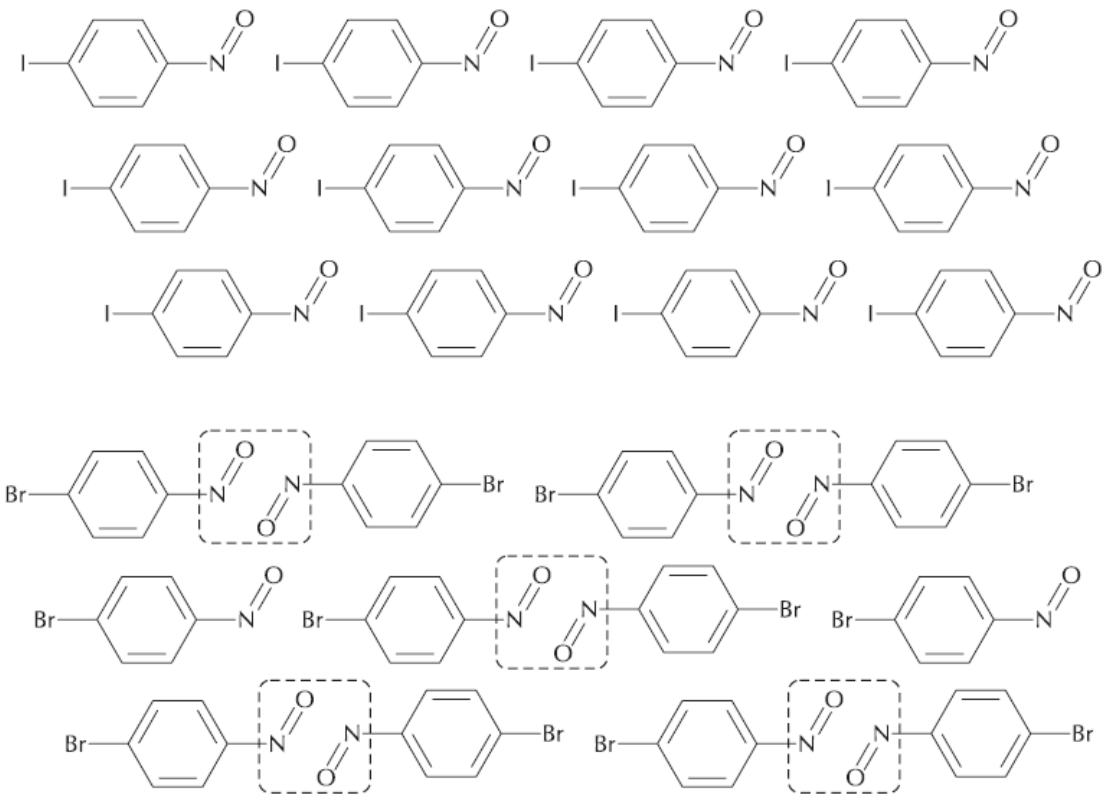
Nakon depozicije u kriogenim uvjetima vidljivi su signali monomera na 1521 cm^{-1}, a signal na 1264 cm^{-1} gotovo potpuno nedostaje iz čega je moguće zaključiti da *E*–azodioksidni oligomeri nisu formirani. Pri niskim temperaturama postoji i signal na 1387 cm^{-1} koji odgovara *Z*–azodioksidnoj grupi. Taj signal grijanjem nestajem, a istodobno počinje rasti široka apsorpcijska vrpca *E*–azodioksidne skupine. Iz literature je poznato, da u neorganiziranom mediju kao što su otopine, pri niskim temperaturama prvo nastaju *Z*–nitrozodimeri koji se pretvaraju u *E*–izomere tijekom zagrijavanja ili promjenom medija u organiziranu kristalnu fazu. S obzirom na to da vrlo brzo dolazi do izomerizacije, *Z*–izomer je moguće detektirati jedino na temperaturama nižim od 150 K, iz čega zaključujemo da postoji niska energija aktivacije za *E*/*Z* pretvorbu. Kinetika formiranja *Z*–oligomera mjerena je na 150 K prateći signal na 1387 cm^{-1}, a dobivene kinetske krivulje također su sigmoidalnog oblika.[10]

S obzirom na to da su *m* vrijednosti u oba eksperimenta gotovo identične jednodimenzionalni tip rasta polimera vrijedi u oba slučaja. Konstanta brzine formiranja *Z*–izomera veća je otprilike četiri puta nego za formiranje *E*–izomera, što je u skladu s poznatim podatkom da je *Z*–dimer stabilniji od *E*–dimera u slučaju kad molekule nisu pakirane u pravilnu kristalnu rešetku.[10]

2.5. Kemijske reakcije u čvrstom stanju

Za proučavanje kemijskih reakcija u čvrstom stanju važno je promatrati topokemijske uvjete za aktivaciju kemijskog procesa, odnosno odgovarajuću organizaciju molekula u kristalu. Kako bi došlo do dimerizacije, dvije nitrozo–skupine reaktanata moraju biti blizu jedna drugoj. Potrebno je promatrati i nastanak ili kidanje veza između molekula, te fazne promjene kristalne rešetke.

Proces dimerizacije u čvrstom stanju potaknut je deformacijama u strukturi tvari uzrokovanih sublimacijom molekula s površine. Proučavana je veza između tih promjena u strukturi tvari u čvrstom stanju i kemijskih reakcija dimerizacije aromatskih nitrozo spojeva. H. Vančik i suradnici obavili su kinetička mjerenja tog procesa na primjerima halonitrozobenzen (*p*–brom i *p*–jodnitrozobenzena), te su odredili energije aktivacije iz dobivenih konstanti brzina kemijskih reakcija na različitim temperaturama.[11] Konstante kemijskih reakcija određene su na temelju analize IR spektara u kojima se pratilo smanjenje intenziteta signala N=O istezanja na 1489 cm^{-1} ili porast signala asimetričnog istezanja ON=NO skupine na 1260 cm^{-1} tijekom procesa dimerizacije.[11] Pomoću Arrheniusove jednadžbe izračunata je energija aktivacije koja je iznosila 59,27 ± 0,44 kJ/mol.[11]



Slika 23. Orijentacija monomera p–jodnitrozobenzena i p–bromnitrozobenzenau kristalu.[12]

Otkriveno je, da promjene u strukturi čvrste tvari služe samo za aktivaciju dimerizacije, ali ne i za njeno napredovanje.[11] Proučavan je i utjecaj topokemije na kemijsku reakciju. Topokemijski uvjeti vrlo su povoljni za dimerizaciju monomera dobivenih fotolizom u kriogenim uvjetima, a prilikom sublimacije pod sniženim tlakom, na temperaturi oko 10 °C samo su djelomice ispunjeni za *p*–bromonitrozobenzen, te je reakcija znatno sporija.[11] Za sublimaciju u kriogenim uvjetima topokemijski uvjeti više ne postoje i reakcija

se ne odvija.[11] Dimerizacija *p*–jodonitrozobenzena primjer je za «*anti*–topokemijski» efekt jer se zbog nepovoljne orijentacije molekula reakcija ne događa.[11] Na primjeru ovih spojeva može se proučiti topokemijski efekt, odnosno koncept samoorganiziranja molekula koji uzrokuje razlike među molekulskim strukturama u kristalu (slika 23).[12]

2.6. Fotokemija i termokemija

Bamberger je prvi primijetio kemijsku reakciju nitrozobenzena potaknutu sunčevom svjetlošću. Nitrozo spojevi apsorbiraju u UV području od 200 do 350nm i u vidljivom području između 700 i 800nm. Prema tome, zračenje može potaknuti kemijsku promjenu. Alifatski i aromatski nitrozo spojevi ponašaju se drugačije s obzirom na valnu duljinu zračenja odabranu za fotokemijsku reakciju. Alifatski nitrozo–derivati reaktivniji su na vidljivo zračenje. Postoje dva tipa fotokemijskih reakcija, formiranje aril i NO radikalnog para ili fotodisocijacija dimera pri niskoj temperaturi što je osobito važno za razvoj novih fotokromnih sustava.

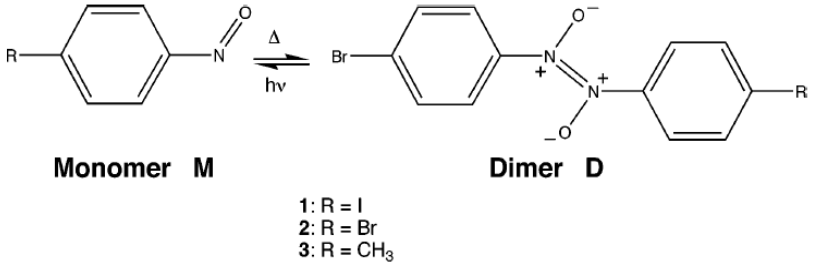
2.6.1. Novi fotokromni/termokromni sustavi

Potraga za novim termokromnim/fotokromnim sustavima od velike je važnosti u molekularnoj elektronici i u dizajniranju novih inteligentnih materijala. Postoji vrlo mali broj kemijskih reakcija koje u čvrstom stanju pokazuju takav učinak. Otkriveno je da pretvorbe monomer/dimer oblika nitrozo spojeva u čvrstom stanju imaju takva svojstva, a njihova prednost je u tome što dolazi do stvaranja ili kidanja veze između samo dva atoma.[13] Ove kemijske reakcije u čvrstom stanju djeluju poput fotokromnih/termokromnih prekidača kojim je moguće kidati i stvarati azodioksidne veze između atoma dušika koji su blizu jedan drugome u kristalnoj rešetki.[14] Postupak se temelji na fotodisocijaciji dimera u kriogenim uvjetima i termalnoj dimerizaciji monomera na temperaturama iznad 170 K, a velika razlika u boji monomera i dimera zadovoljava glavni uvjeti fotokromizma u kojem reaktanti i produkti moraju apsorbirati na različitim valnim duljinama.[13,14] Kriogeni uvjeti potrebni su jer UV zračenje na sobnoj temperaturi uzrokuje razgradnju dimera, najčešće izlaskom nitrozo–skupine.[14] Osim toga, reakcija dimerizacije na sobnoj temperaturi najčešće je vrlo brza tako da nije moguće opaziti nastajanje monomera konvencionalnim tehnikama.[14]

Kako bi mogli proučiti ovaj sustav i izmjeriti konstantu brzine kemijske reakcije potrebno je imati nitrozo spoj koji dovoljno dugo može postojati u obliku monomera. Različiti nitrozo spojevi fotolizirani su pomoću UV zračenja u čvrstom stanju pri kriogenim uvjetima, a dobiveni spojevi karakterizirani su pomoću IR spektroskopije.[14] Dimeri proučavanih spojeva u čvrstom stanju pripremljeni su metodom KBr pastile, te su fotolizirani u vakuumu na temperaturi 12 K.[14] IR spektri snimljeni su prije i nakon fotolize, te se njihovom analizom utvrdio nestanak karakterističnih signala dimera i pojavu karakterističnih signala monomera.[14] H. Vančik i suradnici pokazali su da 4–supstituirani nitrozobenzeni stvaraju relativno stabilne monomerne kristale nakon sublimacije.[13] 4–jodonitrozobenzen nakon sublimacije postoji kao dugoživući monomer, a 4–bromonitrozobenzen i 4–metilnitrozobenzen nakon sublimacije stvaraju monomere koji su pri sobnoj temperaturi stabilni samo nekoliko minuta nakon čega dolazi do dimerizacije u azodiokside.[13] Te kemijske reakcije mogu se koristiti kao model za proučavanje kinetike dimerizacije u čvrstom stanju, te za proučavanje mehanizma reakcija u čvrstom stanju korištenjem različitih R–grupa u *para*– ili *meta*– položaju. Na taj način moguće je proučiti povezanost molekularne strukture, pakiranja molekula i kemijske reaktivnosti. Kemijske reakcije u čvrstom stanju na više su načina povezane s faznim promjenama u kristalnoj rešetci. U proučavanju reakcijskog mehanizma treba uzeti u obzir oba procesa.[15]

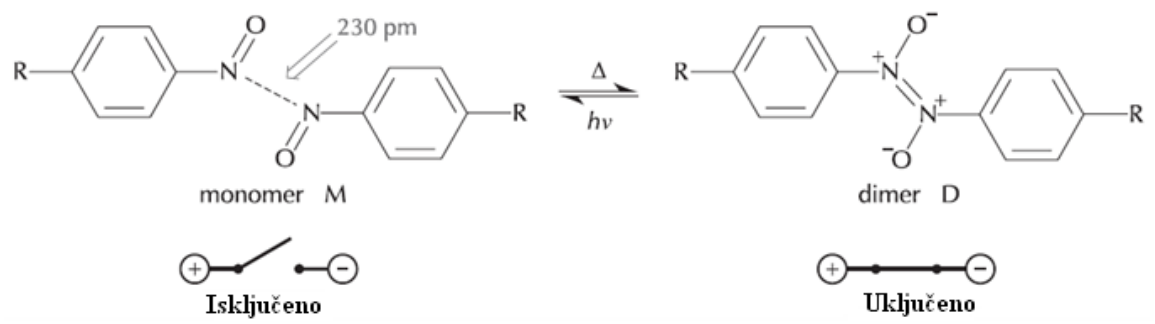
Za proučavanje kinetike reakcija u čvrstom stanju najčešće se koriste metode koje se temelje na termalnoj analizi (TA). Eksperimentalno dobivene kinetičke krivulje objašnjavaju se pomoću različitih teoretskih modela kao što su Avrami–Erofeyev, Prout–Tomkins ili Skrdla. Pomoću dobivenih rezultata termalne analize nastoje se objasniti mehanizmi fazne primjene. Osim TA metodama mehanizam reakcija u čvrstom stanju i njegova povezanost s kinetikom kemijske reakcije i fazne promjene moguće je proučavati i kombinacijom TR–XRPD metoda i spektroskopije.[15] Kako bi se otkrilo na koji su način ovi procesi međusobno povezani, potrebno ih je mjeriti drugačijim i neovisnim eksperimentalnim metodama. Brzine kemijske reakcije moguće je odrediti spektroskopskim metodama (praćenjem promjene koncentracije reaktanta ili produkta u vremenu), a kinetiku fazne promjene metodama difrakcije X–zraka.[15] Iz usporedbe konstante brzine dimerizacije i konstante brzine odgovarajuće fazne promjene s načinom na koji su monomeri pakirani u kristalnoj rešetki moguće je zaključiti da su topokemijski uvjeti značajni faktor koji može pokrenuti reakciju dimerizacije.

Iz istraživanja koje su proveli H. Vančik i suradnici utvrđeno je da svježe sublimirani p–bromonitrozobenzen koji je u monomernom obliku ulazi u proces dimerizacije (slika 24). Ovaj proces pretvorbe iz monomera u dimer u čvrstom stanju sastoji se od dva uzastopna procesa, kemijske reakcije koja pokazuje kinetiku prvog reda, te fazne promjene od metastabilne do stabilne faze produkta. Ranije je otkriveno također da azodioksid fotolizom u kriogenim uvjetima prelazi u monomerni oblik u čvrstom stanju, a povratna reakcija dimerizacije odvija se na temperaturama višim od 170 K vrlo brzo tako da nije bilo moguće izmjeriti kinetiku te reakcije.



Slika 24. Dimerizacija p–supstituiranog nitrozobenzena.[13]

Otkriveno je da intenzitet signala dimera spoja p–bromonitrozobenzena nakon šest uzastopnih uključi/isključi ciklusa na istom uzorku ostaje gotovo nepromijenjen, stoga je procijenjeno da je prinos ovih reakcija veći od 95% (slika 25).[14]



Slika 25. Dimerizacija *p*–supstituiranog nitrozobenzena kao primjer molekulskog prekidača.[12]

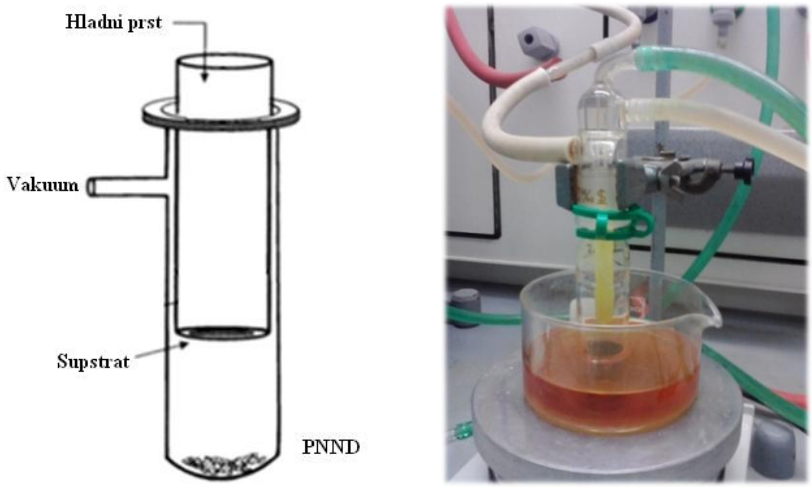
3. Eksperimentalni dio

3.1. Priprava monomera 1,4–dinitrozobenzena i proučavanje kinetike polimerizacije

3.1.1. Metoda KBr pastile

Priprava čistog polimera PNND sublimacijom iz sirovog uzorka

Čisti PNND korišten i proučavan u ovom radu izoliran je iz sirovog PNND sublimacijom. Sirovi PNND dobiven je prethodno metodom oksidacije iz cikloheksadien–1,4–diona. Sirovi PNND je tamno smeđe boje, a čisti kemijski spoj je žute boje. Za postupak sublimacije čistog polimera iz sirovog uzorka korišten je stakleni sublimator, spremnik s ledom, magnetska miješalica i grijalica, staklena posuda s uljem, mehanička pumpa i tlakomjer (slika 26).



Slika 26. Skica aparature za izolaciju čistog PNND sublimacijom pri sniženom tlaku (lijevo). Fotografija aparature (desno).[16]

Dno staklenog sublimatora prekrije se s malo sirovog PNND i zatim se poklopi drugim dijelom sublimatora na kome se nalaze otvori za vodu i hladni prst. Čisti PNND sublimira pri sniženom tlaku oko 3 mbar i kondenzira se na "hladnom prstu" sublimatora dok se temperature uljne kupelji održava između 150 i 200 °C.

Priprava KBr pastile za kriogene eksperimente

Uzorak PNND u čvrstom stanju za kriogene eksperimente pripremljen je metodom KBr pastile. KBr pastila pripremljena je na standardni način, mljevenjem oko 1 mg čvrstog

uzorka s oko 100 mg KBr i prešanjem u pastilu pod tlakom od oko 10 t/cm^2. (Snimljen je i analiziran IR spektar PNND na sobnoj temperaturi. FT–IR spektri snimani su na FT–IR spektrometru PerkinElmer SpectrumTwo s po 10 scanova uz spektralno razlučivanje od 4 cm^{-1}.Kao pozadina snimljen je spektar zraka u prostoru spektrometra.)

Dobivanje monomera 1,4–dinitrozobenzena fotolizom u kriogenim uvjetima

Monomeri 1,4–dinitrozobenzena dobiveni su fotolizom PNND u KBr pastili pomoću UV zračenja u kriogenim uvjetima, pri temperaturi 13 K. Za postizanje kriogenih uvjeta korišten je Leybold–Heraeus ROK 10 – 300 kružni helijev kriostat koji je spojen na vakuum liniju. Vakuum je postignut mehaničkom i difuzijskom pumpom. Za fotolizu korištena je UVP R–52G niskotlačna živina UV lampa od 254 W. Temperatura je kontrolirana Scientific Instruments Model 9700 uređajem spojenim na električni grijač i silicijevu diodu tipa E.

KBr pastila postavi se između dva stakalca od CsI i učvrsti se metalnim držačima na metalnom nosaču. Metalni nosač potom se učvrsti u vakuumskoj komori na hladni prst kriostata. Na vanjskom dijelu nalaze se dva KBr prozorčića postavljena jedan nasuprot drugom kako bi mogli reakciju mogli pratiti IR spektroskopijom. Okomito na njih postavljen je prozorčić od kvarcnog stakla koji služi za ozračivanje uzorka UV zračenjem (slika 27).



Slika 27. Aparatura za kriogene eksperimente.

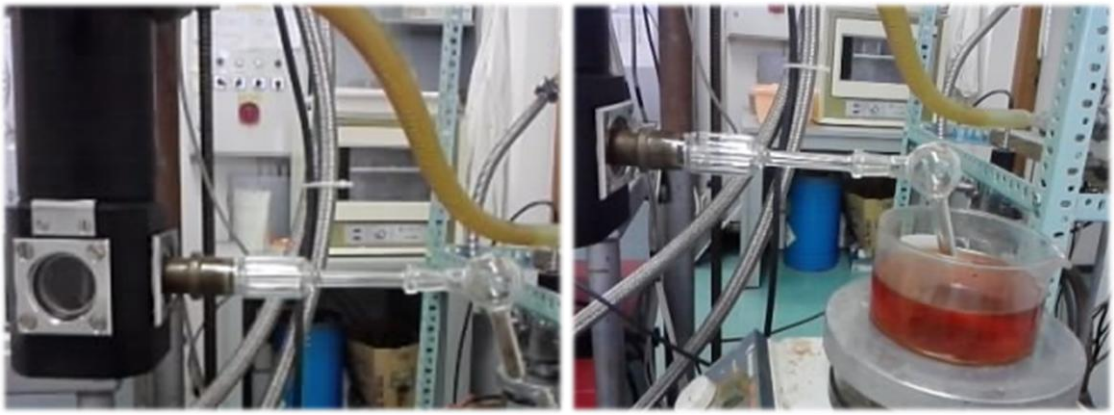


Slika 28. Aparatura za kriogene eksperimente tijekom snimanja IR spektara.

3.1.2. Metoda sublimacije u kriogenim uvjetima

Dobivanje monomera 1,4–dinitrozobenzena sublimacijom u kriogenim uvjetima

Prazna pločica od CsI učvrsti se metalnim držačima na metalni nosač koji se potom učvrsti na hladni prst kriostata u vakuumskoj komori. Aparatura za deponiranje para 1,4–dinitrozobenzena na pločicu CsI sastavi se prema slici 29.

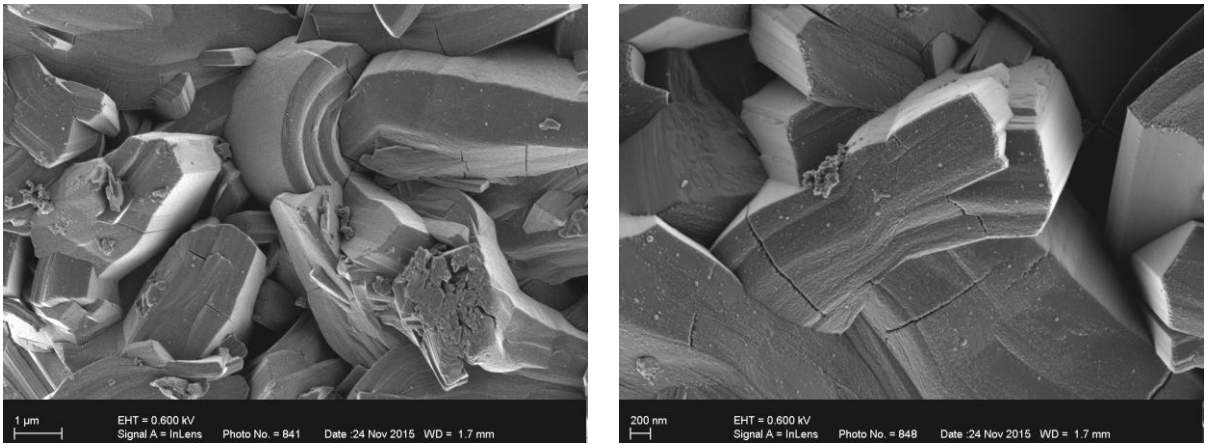


Slika 29. Aparatura za dobivanje monomera 1,4–dinitrozobenzena metodom sublimacije u kriogenim uvjetima.

Na dno staklenog nastavka za sublimaciju stavi se malo sirovog PNND koji se pomoću uljne kupelji zagrije na oko 200 °C. Količina deponiranog uzorka provjerava se svakih 5 minuta snimanjem IR spektra i usporedbom s IR spektrom prazne CsI pločice.

4. Rezultati i rasprava

1,4–dinitrozobenzen korišten je kao modelni sustav za proučavanje kinetike polimerizacije u čvrstom stanju (slika 30). Prednosti korištenja ovog modelnog sustava su razlika u apsorpciji IR zračenja monomernih jedinica (nitrozo skupina) i oligomera (azodioksidnih skupina), jednostavan način priprave monomera iz polimernog materijala te reverzibilnost polimerizacije, dok su nedostaci relativno velika brzina polimerizacije zbog čega je polimerizaciju potrebno pratiti na kriogenim temperaturama. Također, postojanje dvije nitrozo skupine ograničava smjer rasta polimera u jednodimenzionalne strukture što olakšava analizu podataka.



Slika 30. TEM prikaz polikristaliničnog polimernog 1,4–dinitrozobenzena: lijevo 12x8 µm, desno 5,5x3,7 µm. (Slike ustupio prof. dr. sc. Vladimir Bermanec).

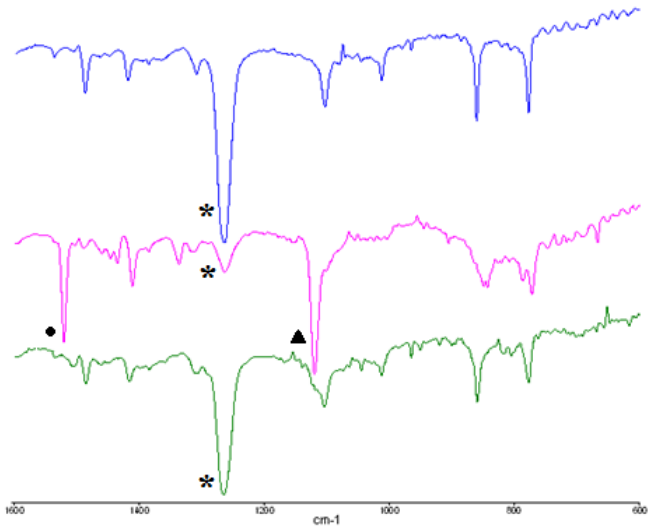
Konstante brzine kemijske reakcije, k_r, mjerene su vremenski razlučenom FTIR spektroskopijom, praćenjem intenziteta –N=O ili –C–N istezanja monomera na 1520, odnosno 1120 cm^{-1} ili *E*–O–N=N–O istezanja na 1264 cm^{-1}. Reakcija polimerizacije provedena je na više temperatura kako bi se iz ovisnosti konstante brzine reakcije o temperaturi mogla izračunati energija aktivacije te Gibbsova energija aktivacije.

Polimerizacija 1,4–dinitrozobenzena proučavana je u dvije topokemijske sredine: a) nakon kriogene fotolize polimernog spoja UV zračenjem u KBr pastili i b) nakon izravne sublimacije monomera na pločicu CsI ohlađenu na kriogene temperature.

4.1. Polimerizacija nakon kriogene fotolize

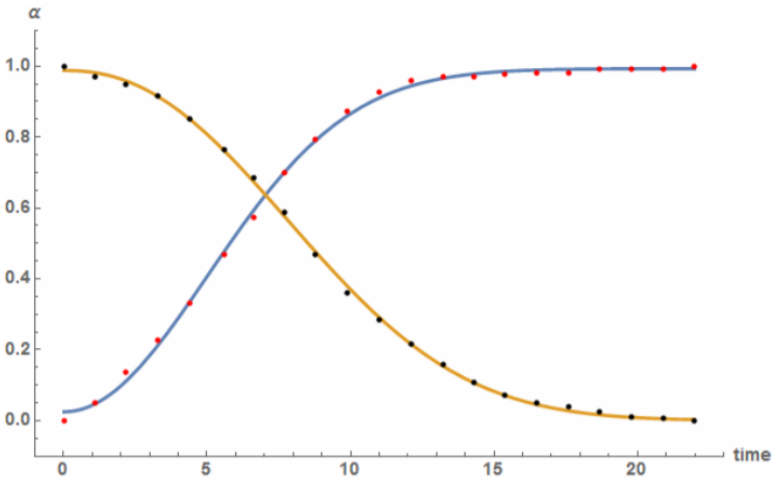
1,4–dinitrozobenzen za ovu je svrhu pripravljen obasjavanjem polimernog spoja (PNND) UV zračenjem na kriogenim temperaturama. Uzorak PNND–a prešan je u KBr pastilu koja je potom učvršćena između dvije pločice CsI na nosaču glave kriostata. Nakon postizanja

visokog vakuuma (10^{-7} mbar) uz spregu difuzijske i mehaničke pumpe uključen je kompresor kriostata kako bi se postigla temperatura oko 13 K. Na toj temperaturi pastila je zračena UV svjetlom od 254 nm niskotlačne živine lampe, a proces je praćen IR spektroskopijom. Prije početka zračenja u IR spektru prisutna je intenzivna vrpca na 1264 cm^{-1} čiji se intenzitet smanjuje uslijed UV zračenja, a istovremeno dolazi do pojave novih vrpci, od kojih je potrebno istaknuti vrpce na 1120 i 1520 cm^{-1}. Uzorci su podvrgnuti UV zračenju oko 180 minuta jer nakon daljnjeg zračenja ne dolazi do značajne promjene u intenzitetu navedenih vrpci. Također, potrebno je uočiti da i nakon duljeg zračenja dio polimernog spoja ostaje prisutan u uzorku (slika 31).



Slika 31. Polimerizacija 1,4–dinitrozobenzena nakon kriogene fotolize. Plavi graf odnosi se na uzorak prije fotolize, ružičasti graf na uzorak nakon fotolize, a zeleni graf na uzorak nakon polimerizacije. Vrpca *E*–O–N=N–O na 1264 cm^{-1} označena je s *, vrpca –C–N na 1120 cm^{-1} označena je s ▲, a vrpca –N=O na 1520 cm^{-1} označena je s ●.

Polimerizacija 1,4–dinitrozobenzena pripravljenog fotolizom praćena je IR spektroskopijom na temperaturama između 120 i 150 K pri kojima se reakcija odvija brzinom pogodnom za mjerenje kinetike. Polimerizacija u pravilu prati sigmoidalnu kinetiku koja obično upućuje na kooperativnost procesa ili na autokatalitičku faznu promjenu. Poznato je da *p*–supstituirani aromatski nitrozo spojevi podilaze faznoj transformaciji koja također prati sigmoidalnu kinetiku (slika 32).



Slika 32. Sigmoidalna kinetika polimerizacije nakon kriogene fotolize. Crvenom bojom označena je vrpca na 1264 cm^{-1}, a crnom bojom vrpca na 1520 cm^{-1}. Plava, odnosno žuta krivulja dobivene su ugađanjem na eksperimentalne podatke prema jednadžbi 1.

Ugađanjem krivulje na eksperimentalne podatke prema modificiranoj Avrami–Erofeevoj jednadžbi:

$$A = A_\infty - (A_\infty - A_0)e^{-(kt)^n} \quad (1)$$

dobivamo dva parametra. Parametar *k* je konstanta brzine kemijske reakcije, dok parametar *n* označava dimenzionalnost procesa, tj. vrstu fazne promjene. U tablici 3 prikazane su izračunate *k* i *n* vrijednosti na različitim temperaturama. Vrijednost parametra *n* varira oko 1 te ukazuje na jednodimenzionalni proces fazne promjene. Parametar *n* često nije cijeli broj što je rezultat pojave novih nukleacijskih centara paralelno s rastom postojećih. Tako *n* možemo rastaviti na dva doprinosa za procese gdje se nukleacija odvija i nakon početka reakcije: λ koji ovisi o dimenzionalnosti *i* β koji ovisi o procesu nukleacije.

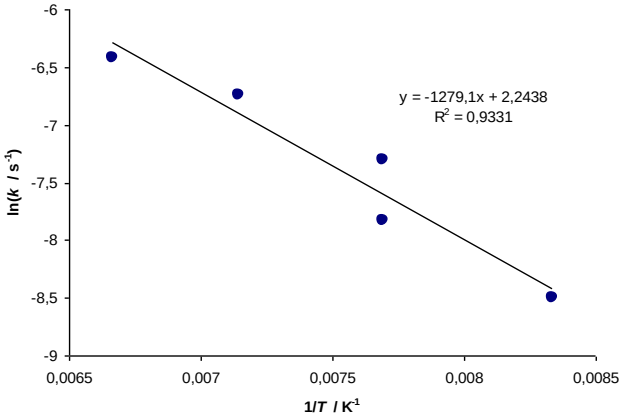
Tablica 3. *k* i *n* vrijednosti na različitim temperaturama za metodu kriogene fotolize. Analizirana je vrpca na 1520 cm^{-1}.

***T*/ K**	***k* / s^{-1}**	***n***
120	$2{,}0483 \times 10^{-4}$	0,72
130	$3{,}9750 \times 10^{-4}$	0,96
140	$1{,}1802 \times 10^{-3}$	1,36
150	$1{,}6407 \times 10^{-4}$	0,32
130	$6{,}7400 \times 10^{-4}$	0,96

Linearizacijom Arrheniuseve jednadžbe:

$$\ln\left(k/\mathrm{s}^{-1}\right) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \tag{2}$$

te prikazom vrijednosti ln(k) za vrpcu pri 1520 cm^{-1} naspram 1/T izračunata je energija aktivacije koja iznosi 10,6 kJ mol^{-1}.



Slika. Prikaz vrijednosti ln(k) dobivenih za kinetiku polimerizacije pri 1520 cm^{-1} u ovisnosti o 1/T za fotolizirani uzorak.

Također iz linearnog prikaza Eyring–Polanyijeve jednadžbe:

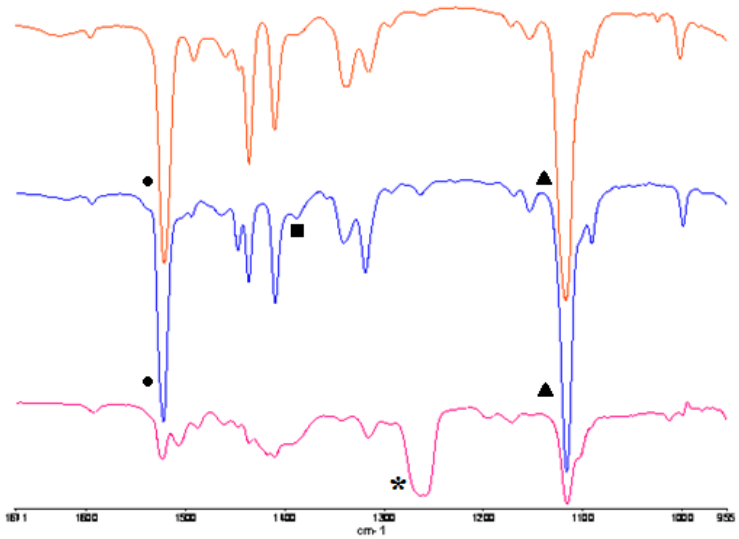
$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_\mathrm{B}}{h}\right) + \frac{\Delta S^{\ddagger}}{R} - \frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT} \tag{3}$$

određene su entalpija i entropija aktivacije te su dobivene vrijednosti $\Delta H^{\ddagger}$ = 9,5 kJ mol^{-1}, odnosno $\Delta S^{\ddagger}$ = −191,8 J K^{-1} mol^{-1}. Zbog asocijativnog prijelaznog stanja broj stupnjeva slobode se smanjuje.

4.2. Polimerizacija nakon sublimacije

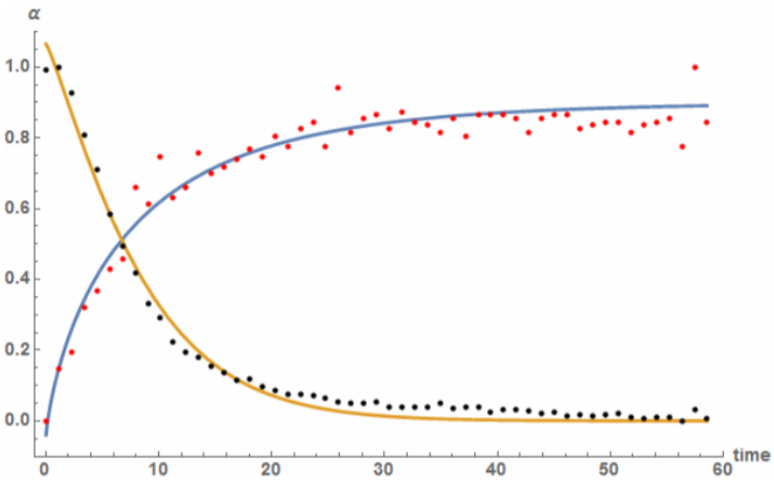
1,4–dinitrozobenzen je sublimiran grijanjem polimernog spoja (PNND) u visokom vakuumu, a pare nastalog monomernog 1,4–dinitrozobenzena izravno su kondenzirane na pločicu CsI ohlađenu na 13 K jer se na temperaturi iznad ~150 K polimerizacija odvija vrlo brzo. Količina spoja deponiranog na pločicu CsI praćena je IR spektroskopijom, a u spektru spoja uočene su intenzivne vrpce na 1520 i 1120 cm^{-1} koje se odnose na –N=O, odnosno C–N istezanje nitrozo skupine monomera. Grijanjem uzorka dolazi do pojave novih vrpci, pri

čemu se javlja vrpca na 1388 cm^{-1} koja nije prisutna u spektru polimera. Grijanjem na višu temperaturu (150 K) intenzitet navedene vrpce se smanjuje, a dolazi do pojave karakteristične vrpce PNND–a na 1264 cm^{-1} (slika 33).



Slika 33. Polimerizacija 1,4–dinitrozobenzena nakon sublimacije. Narančasti graf odnosi se na uzorak nakon depozicije na 13 K, plavi graf na uzorak na 150 K, a ružičasti graf na uzorak na 200 K. Vrpca *Z*–O–N=N–O na 1388 cm^{-1} označena je s ■, vrpca *E*–O–N=N–O na 1264 cm^{-1} označena je s ✱, vrpca –C–N na 1120 cm^{-1} označena je s ▲, a vrpca –N=O na 1520 cm^{-1} označena je s ●.

Iz rezultata zaključujemo da pri nižim temperaturama nastaju dimeri ili oligomeri *Z*–konfiguracije koji uslijed povećanja temperature brzo prelaze u polimere *E*–konfiguracije. Kinetika reakcije praćena je u rasponu od 130 do 180 K. Reakcija je u pravilu pokazivala eksponencijalnu kinetiku (slika 34).

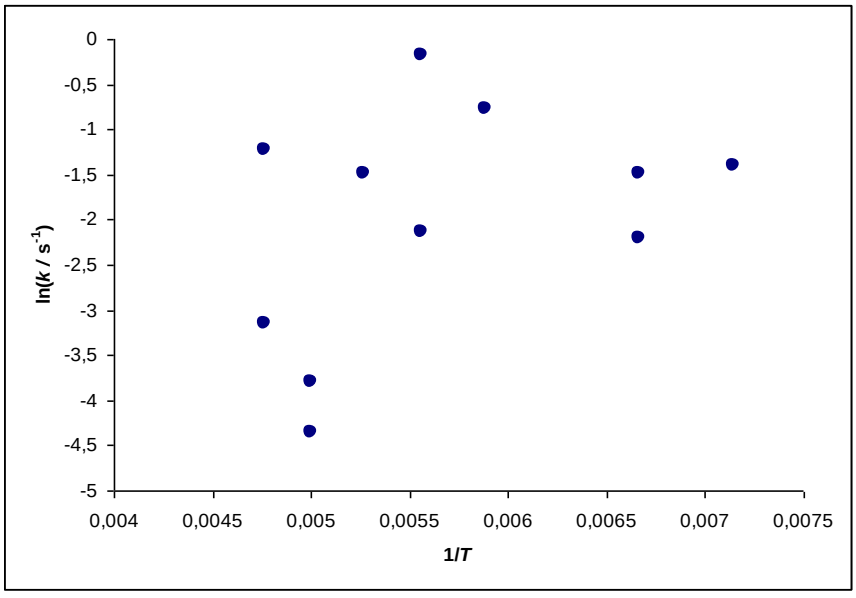


Slika 34. Eksponencijalna kinetika polimerizacije nakon sublimacije. Crvenom bojom označena je vrpca na 1264 cm^{-1}, a crnom bojom vrpca na 1520 cm^{-1}. Plava, odnosno žuta krivulja dobivene su ugađanjem na eksperimentalne podatke prema jednadžbi 1.

Pri različitim temperaturama različita je zastupljenost pojedine reakcije. Pri višim temperaturama (≥ 200 K) nastaje uglavnom *E*–izomer. Odnos vrijednosti 1/*T* i ln(*k*) u slučaju sublimiranog uzorka ne pokazuje linearnu korelaciju (slika 35).

Tablica 4. *k* i *n* vrijednosti na različitim temperaturama nakon sublimacije.

T **/ K**	***k*** **/ s^{-1}**	***n***
140	$4{,}1195 \times 10^{-4}$	0,20
150	$1{,}8538 \times 10^{-3}$	1,26
190	$3{,}7620 \times 10^{-3}$	0,95
200	$2{,}1267 \times 10^{-3}$	0,74
210	$4{,}9375 \times 10^{-3}$	1,08
150	$3{,}7827 \times 10^{-3}$	0,14
180	$1{,}9785 \times 10^{-3}$	0,99
200	$3{,}7700 \times 10^{-4}$	0,90
210	$7{,}2150 \times 10^{-4}$	0,21



Slika 35. Prikaz vrijednosti ln(*k*) dobivenih za kinetiku polimerizacije na 1520 cm^{-1} u ovisnosti o 1/*T* za sublimirani uzorak.

Također, kako je za mjerenje kinetike dimerizacije nakon sublimacije svaki put potrebno pripremati svježi uzorak, uvjeti pri kojima se mjerenje provodi nisu potpuno isti. Debljinu deponiranog sloja monomera nije moguće precizno kontrolirati, a nije moguće utjecati niti na udio praznina ili nepravilnosti unutar deponiranog sloja koje služe kao

nukleacijski centri pri faznoj transformaciji. Zbog navedenih razloga, te činjenice da *Z*–, odnosno *E*–izomer nastaju paralelno u širokom rasponu temperatura nije bilo moguće precizno odrediti energiju aktivacije za pojedinu reakciju.

5. Zaključak

Izmjerene su konstante brzine reakcije za polimerizaciju monomera 1,4–dinitrozobenzena pripravljenog na dva načina: fotolizom polimera u kriogenim uvjetima, odnosno kondenzacijom para sublimiranog uzorka na pločicu CsI ohlađenu na 13 K. Različiti način priprave monomera utječe na topokemijske uvjete prilikom reakcije polimerizacije. Promjenom topokemijskog uvjeta moguće je utjecati na brzinu i mehanizam reakcije. Tako kod uzorka dobivenog sublimacijom (blagi topokemijski uvjet) pri nižim temperaturama (< 150 K) najprije nastaje termodinamički manje povoljan *Z*–dimer koji pri višim temperaturama prelazi u *E*–dimer, odnosno polimer. Kod uzorka dobivenog kriogenom fotolizom ne dolazi do nastajanja *Z*–dimera već dolazi do izravne polimerizacije u *E*–izomer.

Brzine reakcije određene su ugađanjem krivulje prema modificiranoj Avrami–Erofeevoj jednadžbi na eksperimentalno dobivene podatke.

Određivanjem konstanti brzina reakcije za uzorak dobiven kriogenom fotolizom na više temperatura izračunata je energija aktivacije navedene reakcije iz linearnog oblika Arrheniusove jednadžbe, te je dobivena vrijednost 10,6 kJ/ mol. Za polimerizaciju kod sublimiranog uzorka nije bilo moguće odrediti energiju aktivacije zbog preklapanja reakcija nastajanja *Z*–, odnosno *E*–izomera u širokom rasponu temperatura.

6. Dodaci

6.1. Popis kratica

IR infracrveno, eng. *infrared*

UV ultraljubičasto, eng. *ultraviolet*

VIS vidljivo, eng. *visible*

PNND poli(1,4–fenilenazin–*N*,*N'*–dioksid), eng. *poly–(1,4–fenileneazine–N,N'–dioxide)*

NMR nuklearna magnetska rezonancija, eng. *nuclear magnetic resonance*

FMO molekulske orbitale fragmenata, eng. *fragment molecular orbitals*

DFT teorija funkcionala gustoće, eng. *density functional theory*

7. Literatura

[1] V. Šimunić−Mežnarić i H. Vančik, *Kem. Ind.* **54** (2005) 11−18.

[2] A. Baeyer (1874) *Chem Ber* **7**:1638–1640

[3] B. G. Gowenlock i G. B. Richter−Addo, *Chem. Rev.* **104** (2004) 3315−3340

[4] I. Huskić, I. Halasz, T. Friščić, H. Vančik, *Green Chem.* **14** (2012) 1597

[5] P. Yadav, J. K. Sharma, V. K. Singh, K. D. S. Yadav, *Biocatal Biotransform* **28** (2010) 222–226

[6] D. R. Doerfe, M. D. Corbett, *Chem Res Toxicol* **4** (1991) 556–560

[7] H. Vančik, *Aromatic C−nitroso Compounds*, Springer, Dordrecht, 2013.

[8] B. G. Gowenlock i G. B. Richter−Addo, *Chem. Soc. Rev.* **34** (2005) 797−809

[9] N. P. Hacker, *Macromolecules* **26** (1993) 5937−5942.

[10] P. Bibulić, I. Rončević, K. Varga, Z. Mihalić, H. Vančik, *Journal of Molecular Structure* **1104** (2016) 85−90

[11] K. Varga, J. Volarić, i H. Vančik, *CrystEngComm* **17** (2015) 1434−1438.

[12] I. Biljan, I. Halasz, S. Milovac i H. Vančik, *Kem. Ind.* **61** (2012) 427−434

[13] H. Vančik, V. Šimunić−Mežnarić, E. Meštrović i I. Halasz, *J. Org. Chem.* **69** (2004) 4829−4834

[14] H. Vančik, V. Šimunić−Mežnarić, I. Čaleta, E. Meštrović, i S. Milovac, *J. Phys. Chem.* **B 106** (2002) 1576−1580.

[15] I. Halasz, E. Meštrović, H. Čičak, Z. Mihalić, H. Vančik, *J. Org. Chem.* **70** (2005) 8461−8467

[16] T. H. Baum, C. E. Larson, N. P. Hacker, *Chem. Muter.* **6** (1994) 1978−1981

8. Metodički dio diplomskog rada

PRIRODNI I SINTETSKI POLIMERI – PRIMJER DOBRE NASTAVNE PRAKSE

8.1. Uvod

U ovom dijelu diplomskog rada ukratko su opisani temeljni principi suvremene nastave kemije kao nastavnog predmeta u kojem je učenje otkrivanjem najpoželjnija nastavna strategija. U skladu s navedenom strategijom predložena je provedba nastavnog dvosata o polisaharidima za učenike četvrtog razreda gimnazije.

8.1.1. Suvremena nastava kemije

Suvremena nastava kemije postavlja učenika u centar nastavnog procesa kroz brojne aktivnosti koje će mu pomoći pri usvajanju nastavnih sadržaja, ali i u razvoju njegovih sposobnosti i kritičkog načina razmišljanja. Suvremena odgojna i nastavna paradigma iskazana je riječima: **sustavno istraži – kritički promisli – stvaralački primijeni**. U skladu s ovom paradigmom razvijene su različite obrazovne strategije koje učeniku omogućuju aktivno sudjelovanje u nastavi i time kvalitetan razvoj njegovih psihičkih i fizičkih sposobnosti.[1]

Zadatak nastavnika je osmisliti kvalitetnu nastavu koja će pomoći učeniku pri usvajanju nastavnih sadržaja, ali i potaknuti ga na kreativnost i stvaralaštvo. Nastavnik kemije trebao bi kroz opće i specifične ciljeve nastave kemije nastojati pobuditi interes u učenicima za kemiju kao znanost, ali i razviti svijest o potrebi očuvanja prirodnih resursa kroz stjecanje odgovarajućih znanja i odgovornih navika.[1] Stjecaje temeljnog kemijskog obrazovanja ostvaruje se u našoj zemlji kroz poučavanje kemije kao nastavnog predmeta u sedmom i osmom razredu osnovne škole (70 nastavnih sati godišnje) te u jednom od programa kroz srednju školu koji uključuje četverogodišnje poučavanje (A program) ili dvogodišnje (B program).

Na temelju cjelokupnog suvremenog kemijskog znanja postavljaju se ciljevi i zadaci obrazovanja kroz kemiju kao nastavni predmet, te se biraju oni nastavni sadržaji koji će doprinijeti boljem razumijevanju pojava u prirodi, većoj brizi za okoliš i porastu kvalitete života. Cilj učenja kemije je, prema tome, na osnovi malog broja odabranih činjenica ili primjera i problema razviti sustav mišljenja koji će omogućiti primjenu stečenog znanja i iskustva, u novim situacijama.[1]

8.1.2. Obrazovne strategije

Kako bi se ostvarili određeni ciljevi obrazovanja potrebno je osmisliti posebne strategije, odnosno skup postupaka koji će dovesti do njihova ostvarenja. Obrazovne strategije obuhvaćaju nastavne metode i postupke koji će ostvariti zadane ciljeve nastave, a razlikuju se prema osnovnim ulogama glavnih subjekata u nastavi. U prirodoznanstvenom području najčešće korištene strategije su učenje otkrivanjem i učenje poučavanjem.[1]

Učenje otkrivanjem temelji se na stjecanju znanja vlastitim iskustvom, te je vrlo pogodno u nastavi kemije koja nastoji učenike upoznati s tvarima i njihovim svojstvima i potaknuti ih na razmišljanje o različitim kemijskim promjenama koje se neprestano odvijaju u prirodi.[1]

Učenje poučavanjem također je vrlo korisno u nastavi kemije jer može nadopuniti učenje otkrivanjem, s obzirom na to da nije moguće da učenici sva potrebna znanja steknu vlastitim iskustvom. U nastavnom procesu potrebno je pažljivo izabrati one strategije koje odgovaraju potrebama učenika u svakom trenutku njihova učenja u školi. Kako bi se ostvarila veća kvaliteta nastave, nastavnik bi trebao nastojati upoznati svoje učenike i prepoznati njihove sposobnosti i njihove individualne potrebe, te u skladu s njima osmisliti i prilagoditi nastavu služeći se pri tome različitim metodama i postupcima. Strategija učenja otkrivanjem postavlja učenika u središte nastavnog procesa, potiče ga na razmišljanje o određenom problemu i doprinosi njegovoj aktivnosti na satu omogućujući mu pri tome stjecanje znanja na temelju vlastitog iskustva. Strategija učenja poučavanjem pomaže učeniku da proširi svoja znanja stečena vlastitim iskustvom. Nastavnik ovim strategijama učenicima dopušta dovoljno kreativnosti i samostalnosti u nastavi, ali im i zadaje određene ciljeve, te ih vodi najkraćim putem do njihova ostvarenja.[1]

8.1.3. Učenje otkrivanjem

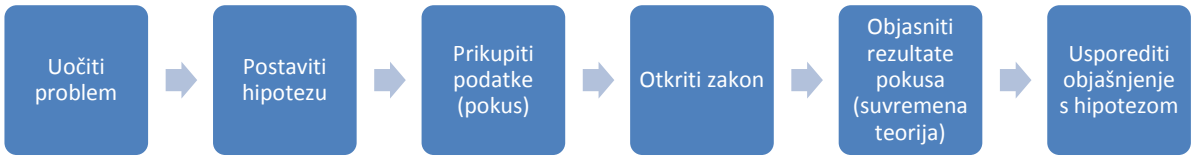
Učenje otkrivanjem sastoji se od uočavanja problema, samostalnog pronalaženja rješenja i izvođenja zaključaka, te nalaženju rješenja. To je iskustveno učenje jer se do spoznaje dolazi vlastitim iskustvom. U ovoj strategiji učenja koriste se tri metode: istraživanje, projekt i

simulacija. Učenici će najlakše naučiti nastavne sadržaje tako da sami izvode pokuse, opažaju i donose zaključke. Opasnije ili skuplje pokuse može demonstrirati i nastavnik.[1]

a) Istraživanje

Željeni podatci o nekoj tvari u metodi istraživanja dobivaju se iz pokusa. Može se reći da je pokus najvažnije oruđe znanstvenika jer su na temelju pokusa otkriveni su mnogi temeljni prirodni zakoni. S obzirom na njegovu važnost u svijetu znanosti, pokus nije dobro zanemariti niti u prirodoznanstvenim nastavnim predmetima, već ga treba prihvatiti kao važan dio nastave. **Pokus** omogućuje znanstveniku, a tako i učeniku detaljno proučavanje prirodnih procesa u strogo kontroliranim laboratorijskim uvjetima. Kroz pokus provode se određena mjerenja iz kojih se kasnije izvode zaključci koji služe kao temelj za izgradnju znanstvenih hipoteza i teorija koje nastoje objasniti opažene prirodne pojave. Na temelju donesenih hipoteza i teorija nastoje se predvidjeti rezultati novih pokusa, a one se mogu modificirati ili nadopuniti u skladu s novim spoznajama.[1]

Metoda istraživanja u nastavi kemije sadrži sve etape znanstvene metode istraživanja (slika M1), te postavlja učenike u ulogu znanstvenika koji tek moraju otkriti ono što je već otkriveno i zapisano u udžbenicima.[1]

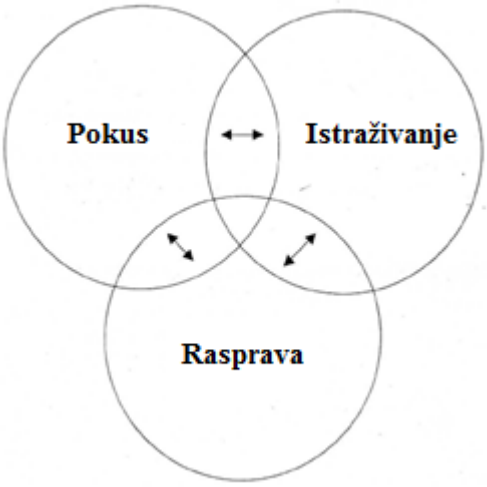


Slika M1. Etape znanstvene metode istraživanja.[1]

Nastavnikova uloga u istraživačkoj nastavi sastoji se od toga da pomogne učenicima u razmišljanju, te da dobro osmisli sve etape nastavnog sata kako bi učenici mogli doći do željenih zaključaka. Nastavnik također treba izraditi i metodički oblikovati kvalitetne radne materijale u kojima će učenici moći pronaći sve potrebne upute za svoj rad.[1] U pripremi i provedbi nastave treba promišljati i o principima zelene kemije koji omogućuju proučavanje kemijskih procesa uz brigu za zdravlje i očuvanje okoliša. Takva nastava potaknut će učenike na razmišljanje o važnosti očuvanja okoliša i korištenja obnovljivih izvora, te recikliranja otpadnih materijala. Pokusi osmišljeni u skladu s principima zelene kemije jednostavni su i

bezopasni, te ih učenici mogu sami izvoditi uz minimalne mjere opreza. Kemija kao nastavni predmet uvelike je odgovorna za razvoj svijesti učenika o važnosti očuvanja okoliša i zbog toga je važno integrirati principe zelene kemije u nastavni proces.[2]

Metoda istraživanja u nastavi dinamičan je proces koji ujedinjuje pokus, istraživanje i diskusiju. U bilo kojem trenutku može se doći do zanimljivih otkrića ili novih pitanja. Diskusija između učenika ili između učenika i nastavnika o nastavnim sadržajima potiče njihovu suradnju i ostvaruje pozitivnu radnu atmosferu.[3]



Slika M. Elementi metode istraživanja u nastavi.[3]

b) Simulacija

Metoda simulacije koristi se kad sudjelovanje u stvarnim situacijama nije moguće. Određena problemska situacija se zamisli, te se traži rješenje problema. U izboru problemskih situacija poželjno je uzeti one iz stvarnog života, pažljivo birajući teme koje bi učenicima mogle biti korisne u učenju, ali i u kasnijem životu, naglašavajući time važnost kemijskog znanja u svakodnevici. Simulacije prirodnih procesa koje nije moguće vidjeti golim okom moguće je predočiti uporabom modernih nastavnih pomagala.[1]

c) Projekt

Manji ili veći istraživački projekti u nastavi kemije mogu potaknuti učenike na kreativnost i samostalnost u radu. U projektima učenici mogu na zadanu temu provesti samostalni istraživački rad, a pri tome koristiti moderne tehnologije za prikupljanje podataka i izradu

prezentacija za prikaz rezultata rada. Tijekom školske godine moguće je provesti i više projekata. Kroz ovu metodu također se lako mogu povezati kemijski pojmovi s primjerima iz svakodnevnog života.[1]

8.2. Priprema za nastavnike

8.2.1. Uvod

Nastavni sadržaji vezani uz **prirodne polimere**, odnosno uz biopolimere nalaze se u nastavnoj cjelini "Biomolekule", a pojavljuju se u različitim nastavnim jedinicama: "Ugljikohidrati (Polisaharidi)", "Proteini (Bjelančevine)" i "Nukleinske kiseline". **Sintetski polimeri** kao nastavna jedinica nisu uvršteni u nastavni plan i program kemije, ali često se nalaze na kraju udžbenika iz kemije kao dodatna zanimljivost. Ipak, s obzirom na njihovu važnost kako u industriji, tako i u svakodnevnom životu osnove građe i svojstava sintetskih polimera potrebno je spomenuti u nastavi kemije. Proučavajući sintetske polimere moguće je ukratko ponoviti većinu nastavnih sadržaja zadanih gimnazijskim nastavnim programom kemije, posebice organske kemije. Vrlo je važno učenicima objasniti da se sintetski polimeri mogu reciklirati, kako bi ih se potaknulo na odgovorno ponašanje i pažljivo odlaganje i razvrstavanje otpada.[1,4,5,6]

Kao primjer nastavne prakse o prirodnim polimerima u ovom radu obrađena je nastavna jedinica "Polisaharidi" na primjeru škroba. Pregled odgovarajućih nastavnih tema i obrazovnih ishoda koji prethode nastavnoj jedinici "Polisaharidi" prema gimnazijskom planu i programu prikazan je u tablici M1.[4]

Ciljevi ove nastavne jedinice su zainteresirati učenike za nastavne sadržaje vezane uz polisaharide kroz pokuse koje učenici mogu sami izvoditi, upoznati učenike s građom i svojstvima polisaharida kroz učenje otkrivanjem, integrirati principe zelene kemije u nastavu, poticati učenike na učenje iz vlastitog iskustva, te kod učenika razviti sposobnosti potrebne za suradnički i odgovoran grupni rad.

Kako bi se ostvarili zadani ciljevi načinjen je pregled pojmova i sadržaja vezanih uz prirodne i sintetske polimere, kratak opis pokusa prikladnih za izvođenje u razredu, te prijedlog izvedbe nastavnog dvosata i pripadni radni listić za učenike.

Tablica M1. Pregled nastavnih tema i obrazovnih ishoda koji prethode obradi nastavne jedinice "Polisaharidi" prema gimnazijskom Planu i programu.[4]

TVARI	– razlikovati čiste tvari od smjesa tvari – razlikovati elementarne tvari od kemijskih spojeva – napisati kemijsku formulu na temelju kemijskoga naziva tvari (ili obrnuto) – kvalitativno i kvantitativno analizirati kemijske simbole i kemijske formule – odrediti empirijsku i molekulsku formulu na temelju kemijske analize – izračunati maseni udio elementa u spoju – izračunati masu atoma ili molekula,relativnu atomsku masu ili relativnu molekulsku masu na temelju zadanih podataka – identificirati tvari bojanjem plamena na temelju rezultata pokusa – prikazati Lewisove simbole atomskih vrsta te strukturne formule anorganskih i organskih molekula i iona – predvidjeti prostornu građu molekule ili iona na temelju VSEPR metode – prikazati molekule organskih spojeva strukturnim formulama na temelju naziva spoja – napisati molekulsku formulu spoja na temelju strukturnoga prikaza organske molekule – prepoznati funkcijske skupine u molekulama organskih spojeva – povezati fizikalna i kemijska svojstva organskih spojeva sa strukturom njihovih molekula i vrstom funkcijske skupine – prepoznati glikozidnu vezu u disaharidu ili polisaharidu – povezati građu biološki važnih molekula s njihovom ulogom u organizmu – razlikovati tvari na temelju njihovih temeljnih fizikalnih svojstava – povezati makroskopska svojstva tvari s vrstom kemijske veze ili međumolekulskim interakcijama
KEMIJSKE PROMJENE	– napisati jednadžbu kemijske reakcije – predvidjeti produkte anorganskih kemijskih reakcija – prikazati jednadžbama kemijskih reakcija tipične reakcije anorganskih spojeva – odrediti oksidacijski broj atoma u zadanome primjeru – povezati pojmove oksidacije i redukcije s promjenom oksidacijskoga broja atoma u anorganskim i organskim spojevima – odrediti oksidacijsko i redukcijsko sredstvo u zadanome primjeru kemijske reakcije – napisati jednadžbe polureakcija za oksidaciju i redukciju te napisati ukupnu jednadžbu redoks–reakcije za zadani redoks–proces – prikazati jednadžbama kemijskih reakcija gorenje i pirolizu organskih spojeva – prikazati jednadžbom kemijske reakcije tipične reakcije organskih spojeva – predvidjeti produkte kemijskih reakcija organskih spojeva – razlikovati karakteristične reakcije za dokazivanje organskih spojeva
ENERGIJA	– razlikovati tri temeljne vrste kemijskih veza(ionsku, kovalentnu i metalnu vezu) – predvidjeti dominantnu vrstu međumolekulskih interakcija na temelju građe molekula – prepoznati primjere molekula koje se mogu udruživati vodikovim vezama

RAVNOTEŽA KEMIJSKIH REAKCIJA	– procijeniti pH–vrijednost vodene otopine na temelju promjene boje različitih indikatora ili obrnuto na temelju pH–vrijednosti vodene otopine procijeniti boju indikatora – opisati postupak titracije kiseline lužinom (ili obrnuto) – razlikovati pojmove kiseline i baze u okviru Lewisove teorije – odrediti koja je jedinka Lewisova kiselina, a koja Lewisova baza u zadanome primjeru
PRIKUPLJANJE PODATAKA, OBRADA I PRIKAZIVANJE REZULTATA	– prepoznati uobičajeni kemijski pribor – navesti osnovne laboratorijske tehnike i pribor za točno određivanje volumena, mase i temperature – predložiti laboratorijski postupak pripreme otopine zadanoga sastava razrjeđivanjem ili otapanjem čvrste tvari – opisati promjene na temelju navedenih opažanja – napisati jednadžbu kemijske reakcije na temelju navedenoga opisa promjene – zaključiti o fizikalnim i kemijskim svojstvima sudionika reakcije na temelju navedenih opisa ili rezultata pokusa – navesti kemijsko djelovanje tvari koje se koriste u svakodnevnome životu ili uobičajenih laboratorijskih kemikalija na zdravlje i okoliš – navesti opasnosti i potrebne mjere sigurnosti tijekom rada s otrovnim, korozivnim i zapaljivim kemikalijama – prepoznati osnovne znakove opasnosti i upozorenja – koristiti se pravilima za određivanje značajnih znamenka pri iskazivanju rezultata – očitati podatke iz grafičkoga ili tabličnoga prikaza

8.2.2. Prirodni i sintetski polimeri u nastavi kemije

Riječ polimer potječe od grčkih riječi: *πολυ* (poli) što znači mnogo i *μερος* (meros) što znači dio. Polimeri su makromolekule građene od nekoliko stotina do desetaka tisuća strukturnih jedinica, manjih molekula monomera. Nastaju kemijskom reakcijom polimerizacije, odnosno kemijskom sintezom u kojoj se molekule monomeri međusobno povezuju kovalentnim vezama u dugačke lance.

8.2.2.1. Podijele polimera

S obzirom na monomerne jedinice koje ih izgrađuju polimere možemo podijeliti na **homopolimere** koji su izgrađeni od istovrsnih monomera i **kopolimere** izgrađene od raznovrsnih monomera. S obzirom na strukturu makromolekula razlikujemo **linearne**, **razgranate**, **poprečno vezane** i **mrežaste** polimere. S obzirom na postanak razlikujemo **prirodne**, **polusintetske**, **organske sintetske** i **anorganske sintetske** polimere (tablica M2).

Tablica M2. Podjela polimera s obzirom na podrijetlo, njihove karakteristike i primjeri.

Podrijetlo i primjeri	**Prirodni polimeri**	**Sintetski polimeri**	**Polusintetski polimeri**
Organsko podrijetlo	biopolimeri, sastojci biljnih i životinjskih tkiva	dobivaju se kemijskom sintezom iz jednostavnih organskih spojeva	kemijski modificirani biopolimeri
Primjeri	polisaharidi proteini ili polipeptidi nukleinske kiseline lignin kaučuk prirodne smole	(PE), (PP), (PVC), (PS), (PET)	celuloid, acetatna svila i umjetna rogovina
Anorgansko podrijetlo	sastojci Zemljine kore	dobivaju se kemijskom sintezom iz jednostavnih organskih i anorganskih spojeva	
Primjeri	alumosilikati	silikoni	

8.2.2.2. Struktura polimera u čvrstom stanju

Polimeri u čvrstom stanju mogu imati različite stupnjeve uređenosti makromolekulske strukture, prema tome razlikujemo polimere amorfne, kristalne i mješovite strukture. Polimeri amorfne strukture imaju relativno nepravilan raspored molekula monomera. U njima nema trodimenzijske kristalne uređenosti, ali postoje niži oblici makromolekulske organizacije. Polimeri kristalne strukture imaju pravilan raspored molekula monomera. Mješovita struktura makromolekula podrazumijeva kombinaciju amorfne i kristalne faze.

8.2.2.3. Biopolimeri

Mnogi biopolimeri koriste se u industriji kao i u svakodnevnom životu, a među njima najvažniji su celuloza i celulozni derivati, svila i vuna, te kaučuk. U industriji im se često dodaju različiti dodaci kao što su punila, boje i stabilizatori kako bi se poboljšala njihova svojstva za određene primjene. Tako nastaju prirodni polimerni materijali. Njihova velika prednost je u tome što su biorazgradivi, a na brzinu biorazgradnje utječu faktori okoliša i svojstva pojedinog materijala.

Biopolimeri se sastoje od smjese manjih molekula slične strukture. Većina polimera tvori samo djelomično uređene strukture, a mogu se razlikovati u stupnju kristaličnosti. Na stupanj kristaličnosti utječu: duljina lanca, grananje i intermolekulske veze. On se smanjuje povećanjem stupnja grananja, a raste povećanjem duljine lanca. Područja u polimeru kristalne strukture zovu se kristaliti, a između njih nastaju amorfna područja.

(a) Polisaharidi

Polisaharidi u živim organizmima imaju važne uloge kao skladišni oblik energije i u održavanju njihove strukturne cjelovitosti. Polisaharidi su složeni ugljikohidrati koji se sastoje od velikog broja monosaharida. Povezivanjem od 3 do 10 molekula monosaharida nastaju oligosaharidi, a povezivanjem više od 10 molekula monosaharida nastaju polisaharidi. Oni se međusobno razlikuju po vrsti vezanih monosaharida, vrsti veza između monosaharida i stupnju razgranosti lanca. Postoje **homopolisaharidi**, izgrađeni od istovrsnih monosaharida i **heteropolisaharidi**, izgrađeni od raznovrsnih monosaharida.

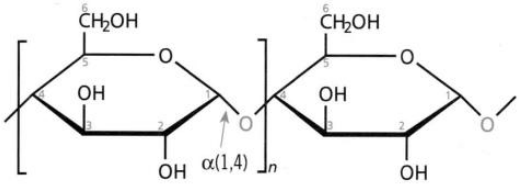
Poznatiji homopolisaharidi su škrob, celuloza i glikogen. Njihove monomerne jedinice su molekule glukoze, a međusobno se razlikuju u relativnoj molekulskoj masi i strukturi. U njima molekule glukoze mogu biti povezane $\alpha(1,4)$– ili $\beta(1,4)$–glikozidnom vezom. Njihova opća formula je $(C_6H_{10}O_5)_n$. Hidrolizom pomoću kiseline ili enzima cijepa se glikozidna veza i nastaju monosaharidi.

Škrob je polisaharid koji nastaje u biljkama i služi za pohranu molekula glukoze koje nastaju procesom fotosinteze, a biljkama su izvor energije za sve životne procese. Zrnca škroba nakupljaju se u sjemenkama, plodovima, korijenju i gomoljima biljaka, a biljke osobito bogate škrobom su žitarice (pšenica, raž, ječam, riža), grah, grašak, krumpir, mrkva i soja. Ove biljke osnovni su izvor škroba za našu prehranu. Škrobna zrnca međusobno se razlikuju i po izgledu, ovisno o biljci iz koje potječu (slika M3).

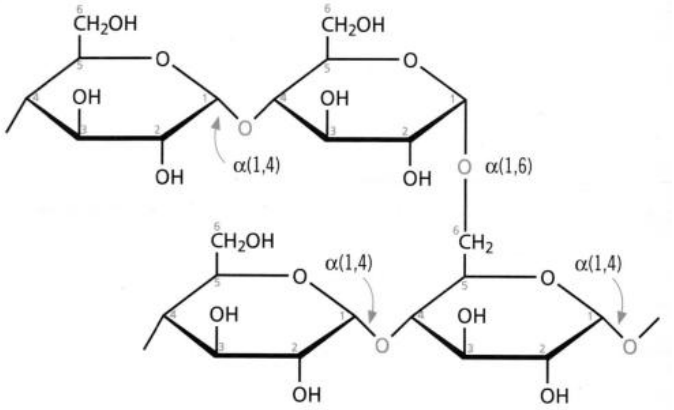


Slika M3.Škrobna zrnca iz gomolja krumpira (desno), sjemenki graha (u sredini) i sjemenki pšenice (lijevo).[7]

Škrob je izgrađen od dviju vrsta makromolekula, odnosno dva različita polimera, amiloze (oko 20%) i amilopektina (oko 80%). Oni se međusobno razlikuju po strukturi i svojstvima. Amiloza je izgrađena od linearnih polimernih molekula koje su sastavljene od 200 do 2000 molekula glukoze međusobno povezanih α(1,4)–glikozidnom vezom u nerazgranate lance (slika M4). Ti lanci spiralno se uvijaju u uzvojnicu. Zbog svoje strukture, amiloza je topiva u vodi. Amilopektin je polimer razgranate strukture čije su molekule glukoze povezane α(1,4)–glikozidnom vezom, a na mjestima grananja α(1,6)–glikozidnom vezom (slika M5). Ovi bočni lanci pojavljuju se prosječno na svakih 25 ostataka glukoze. Amilopektin nije topiv u hladnoj, ali se može otopiti u vrućoj vodi.



Slika M4. Struktura dijela molekule amiloze.[5]

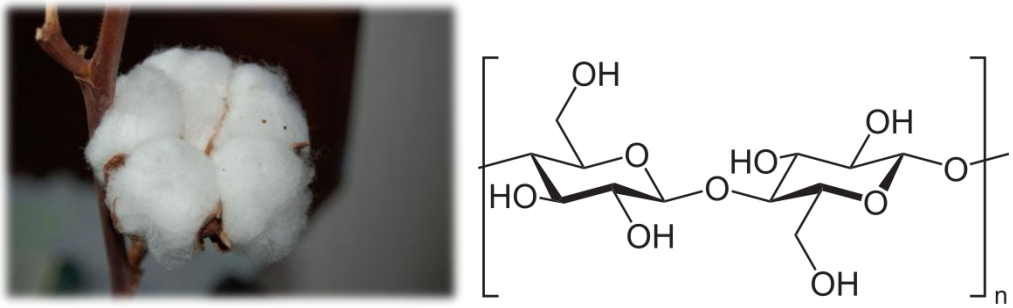


Slika M5. Struktura dijela molekule amilopektina.[5]

Biljke i životinje imaju enzime koji hidroliziraju škrob do oligosaharida ili monosaharida. Škrob služi u prehrani živih organizama kao izvor ugljikohidrata koji su izvor energije za sve životne procese. α–amilaza je enzim koji izlučuju žlijezde slinovnice i gušterača, a može vrlo lako razgraditi amilozu i amilopektin.

Glikogen je polisaharid koji se nalazi u mišićima i jetri sisavaca, a služi za pohranu molekula glukoze, poput škroba u biljkama. Njegova struktura slična je amilopektinu, ali je mnogo razgranatija. Molekule glukoze u linearnim lancima međusobno su povezane α(1,4)–glikozidnom vezom, a na svakih 8 do 12 ostataka glukoze dolazi do grananja nastankom α(1,6)–glikozidne veze.

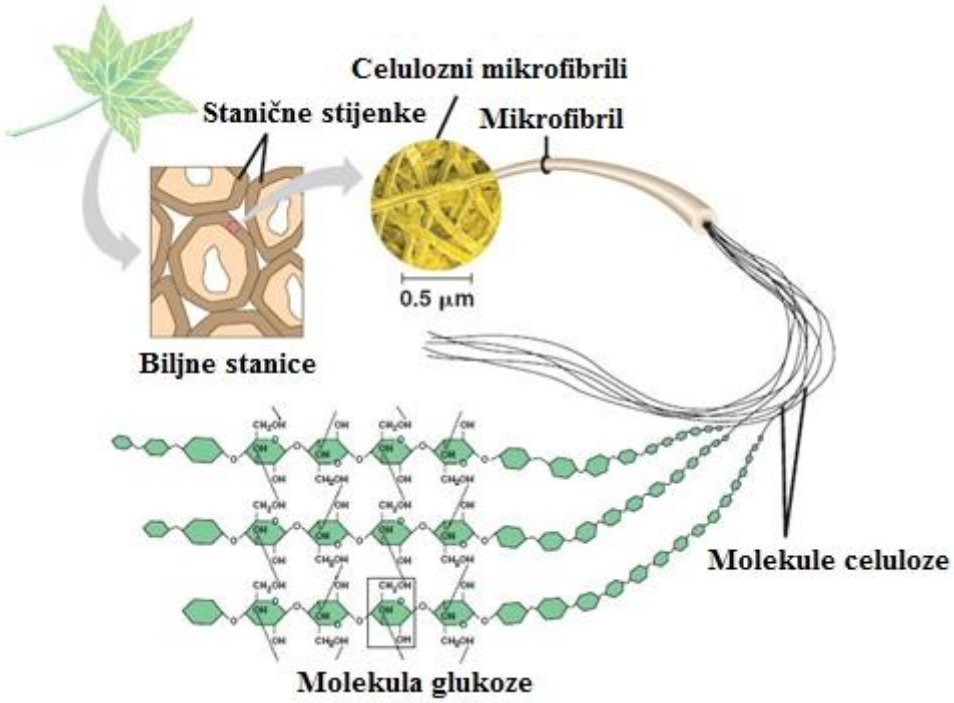
Celuloza je strukturni polisaharid koji se nalazi u stjenkama biljnih stanica i daje im pravilan oblik i čvrstoću. Po strukturi je slična amilozi, linearni je polimer izgrađen od molekula glukoze koje su, za razliku od amiloze, međusobno povezane β(1,4)–glikozidnom vezom. Posljedica ovih veza su ravnolančane molekule celuloze koje stvaraju vlakna otporna na izvlačenje. Molekule celuloze mogu se sastojati od nekoliko stotina do nekoliko tisuća ostataka glukoze. Najviše celuloze nalazi se u pamučnim i lanenim vlaknima i u drvu. Udio celuloze u drvu je 30 do 40%, a pamuk i laneno vlakno sadrže preko 90% celuloze (slika M6).



Slika M6. Pamučna vlakna (lijevo), dio strukture molekule celuloze (desno).[8]

Celulozna vlakna sastoje se od velikog broja paralelnih celuloznih lanaca međusobno povezanih vodikovim vezama (slika M7). Celuloza se, između ostalog, koristi u tekstilnoj industriji i građevinarstvu. Kemijskom preradom celuloze dobivaju se polusintetska vlakna za proizvodnju tkanina. To su viskozna i acetatna svila. U industriji celuloza se može dobiti iz drva tako da se destilacijom s vodenom parom iz drvne kaše uklone ulja i smole, a potom se kemijskom obradom uklone drugi sastojci poput lignina. Uklanjanje lignina može se provesti

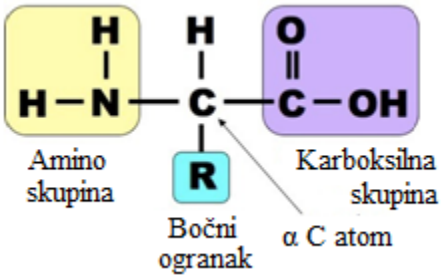
sulfatnim ili sulfitnim postupkom. U tekstilnoj industriji najvažniji izvori celuloznih vlakana su biljke: pamuk, lan, konoplja, juta. Celuloza je neprobavljiva za ljude i većinu sisavaca, ali im je potrebna za dobru probavu jer potiče peristaltiku crijeva i povećava brzinu kojom produkti prolaze kroz debelo crijevo što smanjuje izloženost organizma toksinima u prehrani. Životinje iz skupine preživača (npr. goveda, ovce i koze) u svom probavnom sustavu imaju simbiontske mikroorganizme koji sadrže enzim *β*–glukozidazu (celulazu) koji razgrađuje celulozu, stoga ju oni mogu probaviti i koristiti kao izvor energije.



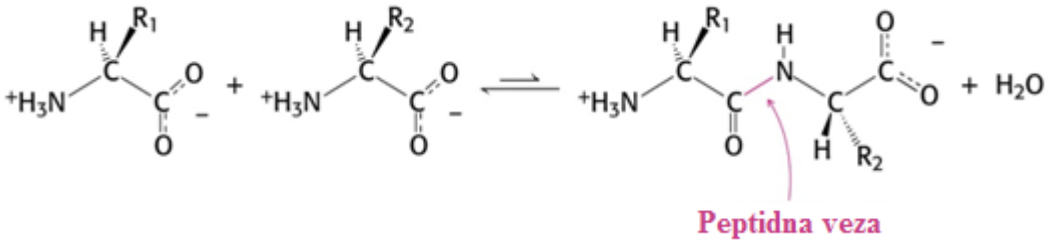
Slika M7. Struktura celuloznih vlakna (mikrofibrila) iz biljnih staničnih stijenki.[9]

(b) Proteini ili bjelančevine

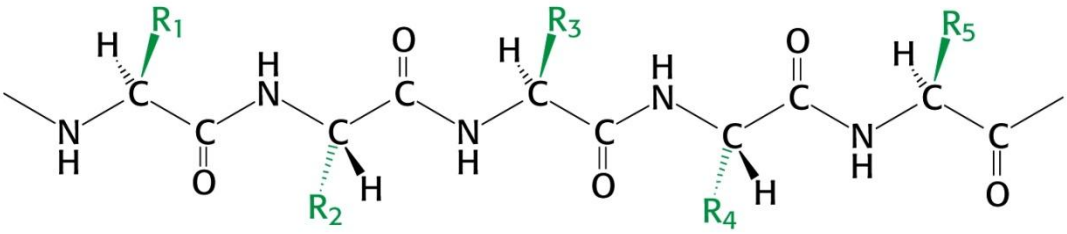
Proteini ili bjelančevine mogu biti biljnog ili životinjskog podrijetla. To su prirodni polimeri, polipeptidi građeni od velikog broja molekula aminokiselina (slika M10). Proteine izgrađuju 20 različitih aminokiselina, a sve one su, osim prolina, *α*–aminokiseline L–konfiguracije. Opća strukturna formula aminokiselina prikazana je na slici M8. Aminokiseline se međusobno povezuju peptidnim vezama u polipeptidne lance (slika M9). Peptidna ili amidna veza nastaje tako da se *α*–karboksilna skupina jedne aminokiseline poveže s *α*–amino skupinom druge.



Slika M8. Opća strukturna formula aminokiselina.[10]

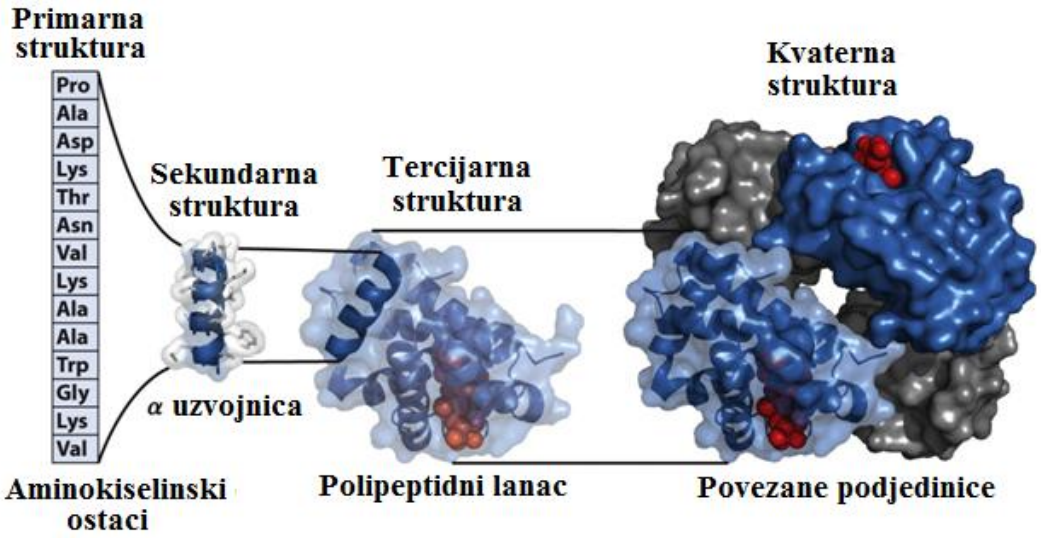


Slika M9. Nastanak polipeptidne veze.[11]



Slika M10. Struktura dijela molekule polipeptida.[11]

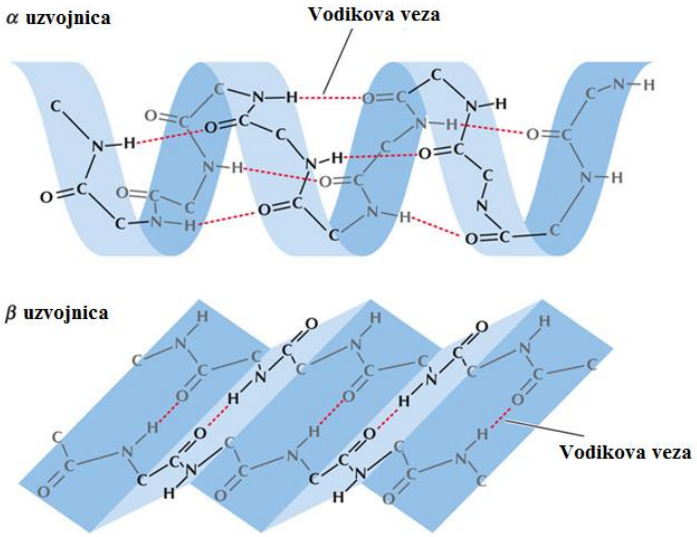
Razlikujemo četiri stupnja strukture proteina: primarnu, sekundarnu, tercijarnu i kvaternu (slika M11).



Slika M11. Primarna, sekundarna, tercijarna i kvaterna struktura proteina.[12]

Primarna struktura proteina označava slijed aminokiselina u proteinskom lancu koji je moguće eksperimentalno odrediti metodom koja se temelji na hidrolizi polipeptida. Prvi polipeptid određene primarne strukture je humani inzulin.

Sekundarna struktura proteina označava njegovu prostornu građu koja je stabilizirana vodikovim vezama. L. Pauling i R. Corey predložili su model molekule proteina i objasnili mogući prostorni razmještaj aminokiselina u njemu. Predložili su postojanje dva oblika sekundarne strukture proteina: *α*–uzvojnice i *β*–nabrane ploče (slika M12). Osim ovih oblika, postoje i strukturni elementi kao što su *β*–okreti (povratni okret ili ukosnica) i omče (Ω omče) pomoću kojih polipeptidni lanci mogu mijenjati smijer.[7]



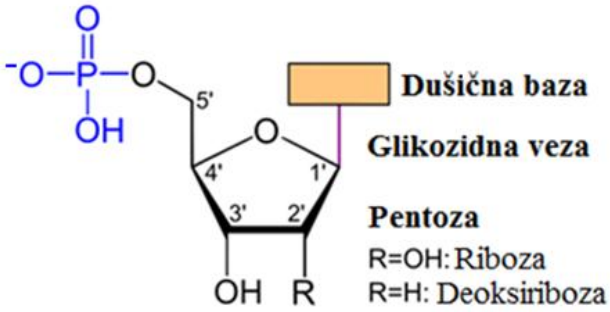
Slika M12. Dva oblika sekundarne strukture proteina: *α*–uzvojnica (gore) i *β*–nabrana ploča (dolje).[13]

Tercijarna struktura proteina označava prostornu strukturu proteina koja nastaje dodatnim savijanjem sekundarnih struktura proteina međusobnim povezivanjem udaljenih dijelova molekule vodikovim vezama i disulfidnim mostovima. Ona opisuje cjelokupni prostorni oblik polipeptidnog lanca nekog proteina.

Kvaterna struktura proteina nastaje kad se nekoliko polipeptidnih lanaca (podjedinica) poveže u nakupine nekovalentnim vezama u kojima imaju svoju vlastitu konformaciju. Samo neki proteini imaju kvaternu strukturu, kao npr. hemoglobin.

(c) Nukleinske kiseline

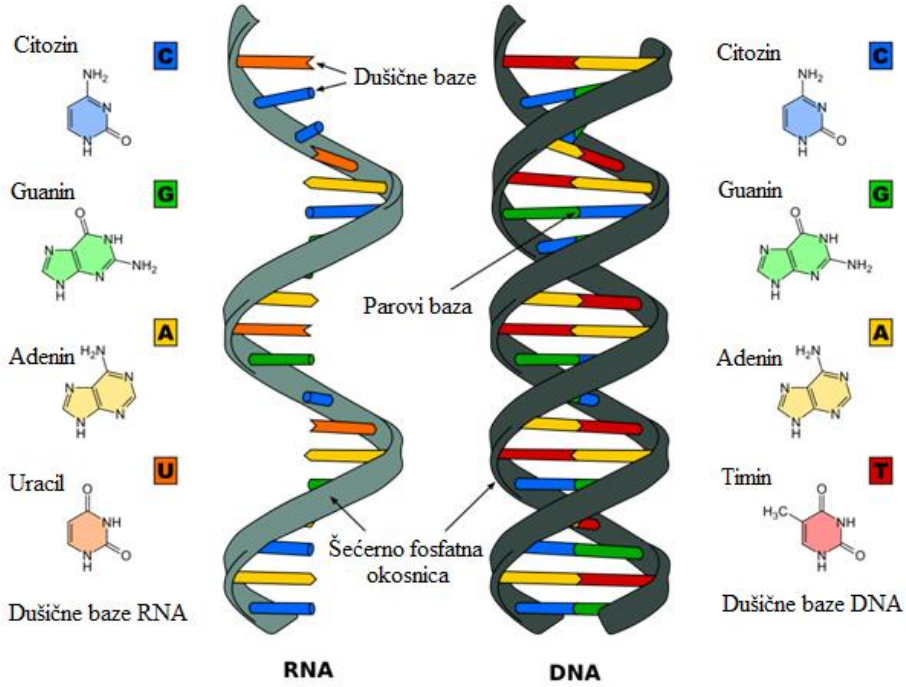
Nukleinske kiseline (DNA i RNA) su linearne i nerazgranate makromolekule koje se sastoje od manjih podjedinica nukleotida (slika M13). Svaki nukleotid sadrži fosfat, šećer i dušičnu bazu. Dušične baze su aromatski heterociklički spojevi koji se mogu podijeliti na purinske molekule (adenin i gvanin) i pirimidinske molekule (citozin, timin i uracil). Povezuju se u komplementarne parove dvostrukim ili trostrukim vodikovim vezama. U sastavu nukleotida pojavljuju se dvije vrste šećera, pentoze, riboza i deoksiriboza.



Slika M13. Nukleotid.[14]

Deoksiribonukleinska kiselina, **DNA** sastoji se od dva polinukleotidna lanca i ima oblik dvostruke uzvojnice (slika M14). U sastavu nukleotida nalaze se šećer deoksiriboza, fosfat i dušične baze adenin, timin, citozin i gvanin koje se povezuju u komplementarne parove dvostrukim vodikovim vezama (AT ili TA) ili trostrukim vodikovim vezama (CG ili GC). Vodikove veze i van der Waalsove sile pridonose stabilnosti dvostruke uzvojnice. Ona služi za prijenos nasljedne upute, jer u svojoj strukturi sadrži gene.

Ribonukleinska kiselina, **RNA** ima samo jedan polinukleotidni lanac, a u sastavu nukleotida nalaze se šećer riboza, fosfat, dušične baze adenin, uracil, citozin i gvanin, koje se povezuju u komplementarne parove dvostrukim vodikovim vezama (AU ili UA) ili trostrukim vodikovim vezama (CG ili GC). Postoje tri funkcionalno različita tipa RNA: mRNA (glasnička), tRNA (transportna) i rRNA (ribosomska).



Slika M14. Dušične baze i molekule RNA i DNA.[15]

8.2.2.4. Sintetski polimeri (plastika, plastične mase, poliplasti)

Sintetski polimeri dobivaju se u kemijskim laboratorijima procesom polimerizacije, a glavna sirovina za njihovu proizvodnju je nafta. Nakon procesa polimerizacije, novosintetiziranim polimerima dodaju se različiti dodaci (npr. omekšivači ili plastifikatori, ojačala) kako bi se poboljšala njihova preradbena i uporabna svojstva. Miješanjem dvaju ili više polimera dobivaju se smjese polimera s poboljšanim ili potpuno novim svojstvima. Danas postoji nekoliko tisuća različitih vrsta sintetskih polimera. Oni se ubrajaju među najvažnije tehničke materijale i zamjenjuju uobičajene tehničke i prirodne materijale poput stakla, keramike, metala, kože, drveta i drugih. Koriste se pri izradi gotovo svih predmeta kojima se danas služimo kako u svakodnevnom životu tako i u medicini ili u industriji. U istim područjima primjene polimerni materijali pokazuju, u usporedbi s uobičajenim materijalima, bolja svojstva. Neke od njihovih prednosti su: otpornost na hrđanje, razbijanje, vlagu, te dobra toplinska i zvučna izolacijska svojstva. Polimerni materijali imaju veliku važnost kao ambalaža, u građevinarstvu, elektroindustriji, automobilskoj industriji, izradi namještaja i kućanskih ili uredskih aparata. Danas se izrađuju i polimerni materijali posebnih svojstava kao što su nanokompoziti, dendrimeri ili inteligentni polimerni materijali.

Dvije su glavne skupine umjetnih polimera: kemijski modificirani prirodni polimeri (polusintetski polimeri) i sintetski polimeri koji mogu biti organskog, anorganskog ili mješovitog podrijetla. Prvi polusintetski polimer, celulozni nitrat, dobiven je 1845. godine, a svojstva su mu poboljšana 1870. godine, dodavanjem omekšivača kamfora. Dobiveni kemijski spoj nazvan je **celuloid**. Prvi sintetski polimer pripravio je 1907. L. H. Baekeland reakcijom fenola i formaldehida te umrežavanjem u čvrsti i tvrdi materijal, **bakelit** koji se ubrzo počeo koristiti kao dobar električni izolator.

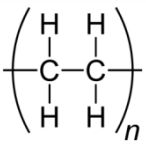
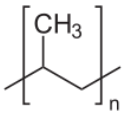
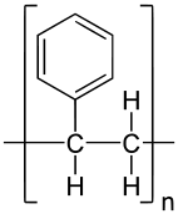
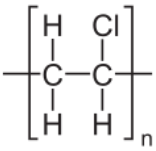
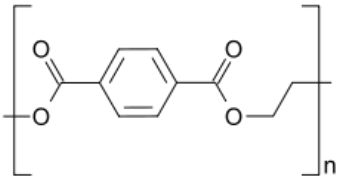
Sintetski polimeri mogu se reciklirati što je vrlo važno u zaštiti okoliša. Neke vrste plastomera mogu se izravno preraditi u nove proizvode ili se toplinskom obradbom i razgradnjom mogu vratiti u polazne sirovine. Kako bi se zaštitio okoliš i uštedila energija, osim recikliranja, danas se istražuje i moguća zamjena za sintetske polimere, bioplastika koja se proizvodi od sirovina iz obnovljivih izvora i koju je moguće razgraditi toplinom, vlagom, ultraljubičastim zračenjem ili djelovanjem mikroorganizama.

S obzirom na vrstu monomera i način njihova povezivanja u polimere, odnosno s obzirom na ponašanje polimera pri povišenoj temperaturi sintetske polimere možemo podijeliti u četiri skupine: plastomere (termoplaste), duromere (duroplaste), elastomere i elastoplastomere.

(a) Plastomeri (termoplasti)

Plastomeri su građeni od linearnih ili razgranatih makromolekula međusobno povezanih van der Waalsovim vezama. Zbog slabih međumolekulskih veza mogu se oblikovati više puta, te ih je moguće reciklirati. To su mekani materijali koji zagrijavanjem omekšaju i mogu se taliti, pri čemu im se ne mijenja struktura, već samo agregatno stanje, zbog toga im je drugi naziv termoplasti. Hlađenjem očvrsnu zadržavajući ista svojstva. Plastomeri se mogu uzastopno omekšavati i skrućivati, a da se pri tom njihova svojstva bitno ne mijenjaju. Postoje amorfni i kristalasti plastomeri. Kristalasti su oni plastomeri koji osim amorfne sadrže i kristalnu fazu. Veći udio amorfne faze povećava njihovu fleksibilnost i obradivost, a veći udio kristalne faze njihovu gustoću, čvrstoću, tvrdoću i otpornost prema otapalima. Najčešći plastomeri navedeni su u tablici M3.

Tablica M3. Tipovi plastomera.[8]

Tip plastomera	Kratica	Monomerna jedinica
polieten niske gustoće	(PE–LD)	
Polieten visoke gustoće	(PE–HD)	
Polipropen	(PP)	
Polistiren	(PS)	
Poli(vinil–klorid)	(PVC)	
Poli(etilen–tetraftalat)	(PET)	

(b) Duromeri (duroplasti)

Duromeri su polimeri mrežaste strukture, njihovi lanci međusobno se povezuju poprečnim kovalentnim vezama što im daje veliku čvrstoću. Mekani su samo u fazi dok se oblikuju, a ponovnim zagrijavanjem ne omekšavaju te ih nije moguće preoblikovati jer zagrijavanjem dolazi do njihove termodegradacije, odnosno do kidanja kovalentnih veza između makro–molekula.

(c) Elastomeri

Elastomeri imaju samo djelomično umreženu strukturu i zato se mogu lako savijati i rastezati, a nakon prestanka djelovanja sile poprimaju prvotni oblik. Zagrijavanjem ne mijenjaju svojstva, mogu omekšati, ali ne i rastaliti se.

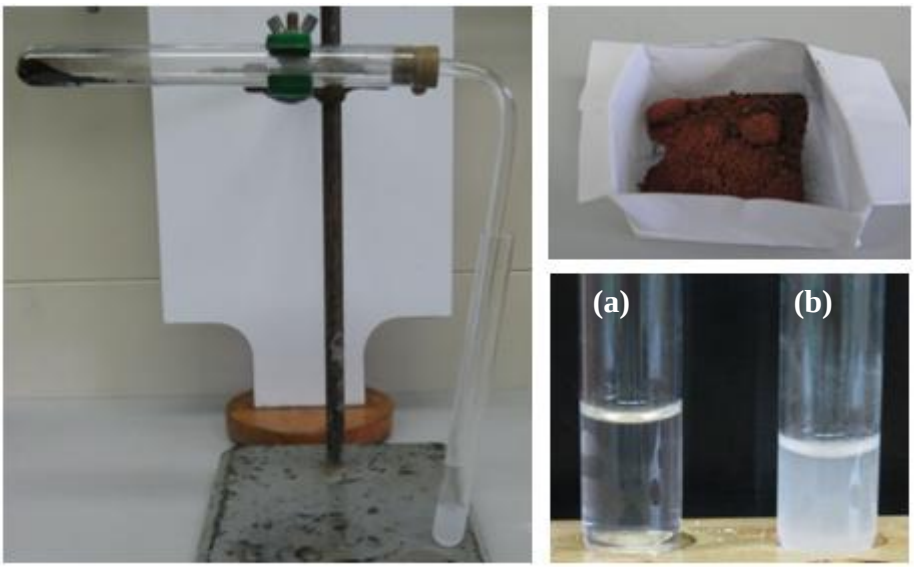
8.2.3. Odabrani pokusi prikladni za izvođenje u redovitoj nastavi kemije

8.2.3.1. Pokusi vezani uz prirodne polimere (polisaharide)

POKUS 1. Dokazivanje ugljika i vodika u škrobu

Pokus je opisan u radnom listiću u **pokusu 1**, u **koraku 2** (Poglavlje 8.3.).
Aparatura se složi prema slici M15.

Napomena: Bakrov(II) oksid reducira se u bakrov(I) oksid ili u elementarni bakar, a organska tvar (škrob) izgara u vodu i ugljikov dioksid. Ugljikov dioksid reagira s vapnenom vodom tako da se izluči kalcijev karbonat.[21]



Slika M15. Aparatura za dokazivanje ugljika i vodika u škrobu (lijevo). Kruti produkt poslije kemijske reakcije (desno gore), vapnena voda prije (a) i poslije kemijske reakcije (b) (desno dolje).

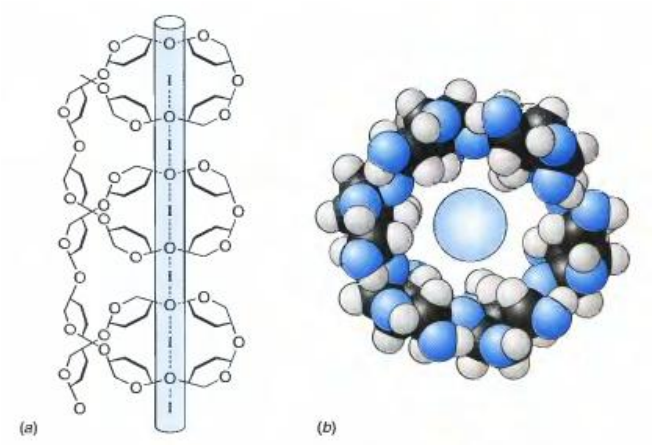
POKUS 2. Dokazivanje škroba u namirnicama Lugolovom otopinom

Pokus je opisan u radnom listiću u **pokusu 3** (Poglavlje 8.3.).

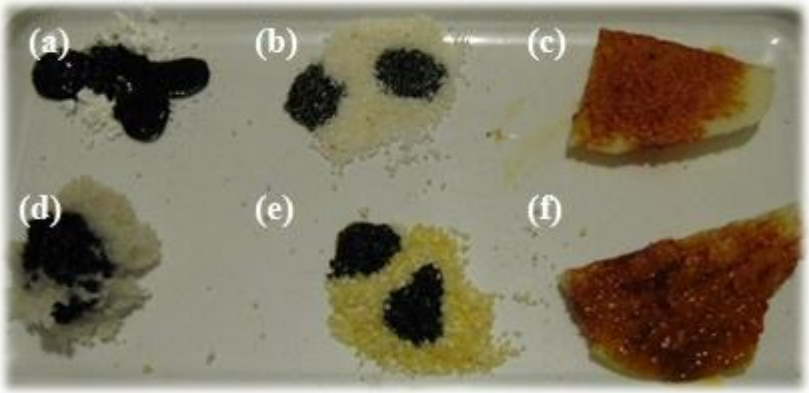
Napomena: Lugolova otopina sadrži polijodidne ione I_3^- i I_5^-,a škrob se sastoji od dvije vrste makromolekula: amiloze i amilopektina. Amiloza je linearni polimer koji se smata u uzvojnicu, a trijodidni ioni se zbog svoje linearne građe mogu ugraditi u uzvojnicu amiloze,

te nastaje molekulski kompleks, odnosno adsorpcijski spoj tamno plave boje (slika M16). Tamnoplava boja dokaz je prisutnosti škroba u ispitivanom uzorku (slika M17, M18).

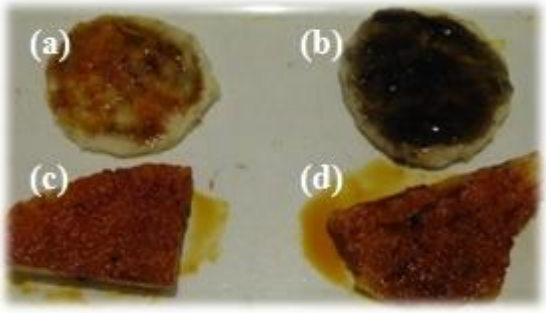
Zagrijavanjem otopine škroba narušava se struktura molekula amiloze i kidaju se veze s trijodidnim ionima, te nestaje adsorpcijski spoj. Hlađenjem otopine struktura molekula amiloze poprima prvobitan oblik i opet nastaje adsorpcijski spoj (slika M19).[16,17]



Slika M16. Adsorpcijski spoj amiloze i polijodidnog iona.[18]



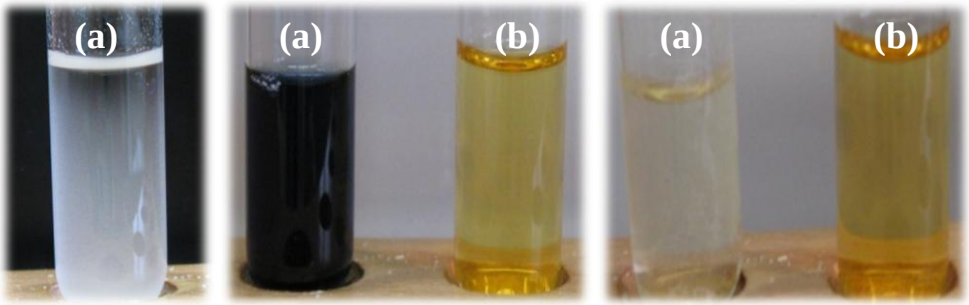
Slika M17. Dokazivanje škroba u namirnicama Lugolovom otopinom: (a) škrob, (b) pšenična krupica, (c) zreli plod jabuke, (d) bijeli kruh, (e) kukuruzna krupica, (f) zeleni plod jabuke.



Slika M18. Dokazivanje škroba u namirnicama Lugolovom otopinom: (a) zreli plod banane, (b) zeleni plod banane, (c) zreli plod jabuke, (d) zeleni plod jabuke.

POKUS 3. Otapanje škroba u vodi

Pokus je opisan u radnom listiću u **pokusu 2** (Poglavlje 8.3.). Za obrazloženje opažanja pogledajte napomenu u **pokusu 2**.



Slika M19. Škrob u hladnoj vodi (lijevo (a)), nakon dodatka Lugolove otopine (sredina (a)), nakon zagrijavanja (desno (a)); Lugolova otopina u vodi (sredina (b)), nakon zagrijavanja (desno (b)).

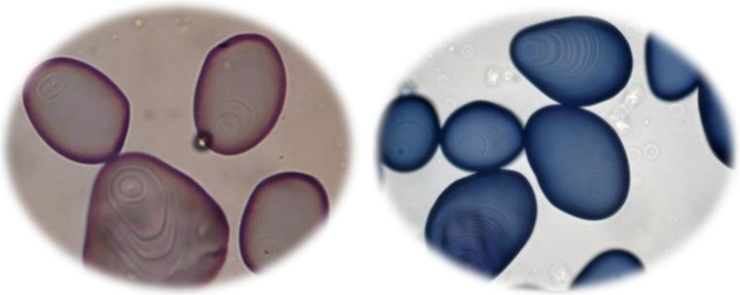
POKUS 4. Izolacija škroba iz krumpira (kod kuće)

Pribor: dvije čaše od oko 250 mL, štapni mikser, ribež, cjedilo, gaza
Kemikalije: Lugolova otopina (otopina joda u kalijevom jodidu)
Namirnice: Krumpir

Postupak: Oguli se i nariba krumpir na ribežu. Naribani krumpir stavi se u čašu, te se prelije hladnom vodom i izmiksa štapnim mikserom. Dobivena smjesa procijedi se kroz gazu u drugu čašu. Smjesa u čaši ostavi se stajati oko 5 minuta. Nakon tog vremena tekućina iznad taloga dekantira se u izljev, a talog se prebaci u zdjelicu, te se ostavi sušiti. Suhi talog pospremi se u plastičnu bočicu. Uzorak taloga ponese se u laboratorij gdje se stavi na satno stakalce i kapne kap Lugolove otopine kako bi se dokazao škrob. S izoliranim škrobom mogu se izvesti i drugi pokusi kao što su **pokusi 1**, **3** i **5** opisani u ovom radu. Na nastavnom satu biologije uzorak škroba može se pogledati pod mikroskopom (slika M20).

Opažanja: Nakon procjeđivanja smjese, dobiva se mutna tekućina. Nakon 5 minuta talog se slegne, a tekućina iznad njega postaje bistra. Talog je čvrsta tvar bijele boje. Dodatkom Lugolove otopine nastaje tamno plavo obojenje.

Obrazloženje opažanja: Gomolj krumpira sadrži velike količine škroba, stoga je škrob iz njega lako izolirati opisanim mehaničkim postupkom. U reakciji škroba s Lugolovom otopinom nastaje kompleks plave boje (obrazloženje u **pokusu 2**).[21]



Slika M20. Zrnca škroba pod mikroskopom neobojena (lijevo) i obojena (desno).

POKUS 5. Bioplastika od škroba (kod kuće)

Pribor: lončić za kuhanje, odmjerna posuda, plastična kuhača, papir za pečenje
Materijali: Gustin (jestivi kukuruzni škrob), ocat, glicerol, prehrambena boja

Postupak: Oko 10 g škroba stavi se u lončić za kuhanje. Doda se oko 60 mL destilirane vode, 5 mL octa i 5 mL glicerola i 2 do 3 kapi prehrambene boje prema vlastitom izboru. Reakcijsku smjesu potrebno je dobro promiješati da poprimi homogenu teksturu. U početku se zagrijava na nižoj, a zatim, kako smjesa postaje gušća, na sve višoj temperaturi. Tijekom zagrijavanja potrebno je cijelo vrijeme miješati reakcijsku smjesu. Postupak kuhanja traje otprilike 10 minuta. Dobivena gusta smjesa zatim se razmaže na papir za pečenje, tako da sloj smjese bude posvuda otprilike jednake debljine. Smjesu ostavimo da se osuši.

Opažanja: Tijekom kuhanja smjesa vrlo brzo postaje gusta i gelasta. Nakon sušenja dobivena je kruta plastična masa (slika M21).

Obrazloženje opažanja: Škrob je prirodni polimer od amiloze linearne i uzvojite strukture i amilopektina razgranate strukture. Zbog svojih strukturnih karakteristika pogodan je za proizvodnju bioplastike. Octena kiselina iz octa uzrokuje djelomičnu hidrolizu škroba u kojoj se kidaju bočni ogranci amilopektina. Glicerol djeluje kao plastifikator i daje fleksibilnost bioplastici. Što je više glicerola to je plastika fleksibilnija. Bioplastika od škroba može se jednostavno i brzo razgraditi pomoću kiseline ili enzima koji uzrokuju njenu hidrolizu do

molekula glukoze. S obzirom na to da mikroorganizmi mogu jednostavno razgraditi bioplastiku ona nije opasna za okoliš.



Slika M21. Uzorci bioplastike na bazi škroba.

8.2.3.2. Pokusi vezani uz sintetske polimere

POKUS 1. Razlikovanje HD i LD polietena

Pribor: menzura
Materijali: uzorci HDPE i LDPE plastike

Postupak: U menzuru se ulije voda te se u vodu ubaci ispitivani uzorak materijala HDPE i LDPE. Usporede se rezultati pokusa.

Opažanja: Uzorci materijala HDPE tonu, a uzorci materijala LDPE isplivaju na površinu.

Obrazloženje opažanja: HDPE (polieten visoke gustoće) i LDPE (polieten niske gustoće) dobivaju se različitim postupcima. HDPE dobiva se pri niskom tlaku i temperaturi, a LDPE pri visokom tlaku i temperaturi, a zbog tog njihovi polimerni lanci imaju različitu strukturu.

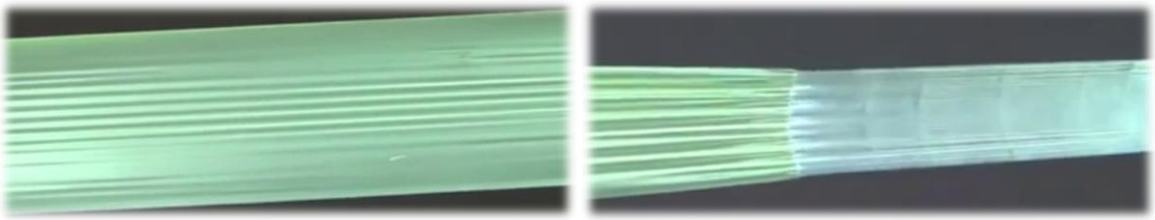
POKUS 2. Ispitivanje mehaničkih svojstava polietena

Materijali: polietenske folije (vrećice za smeće, voće i povrće, zamrzavanje hrane i druge)

Postupak: Od plastične vrećice izrežu se tri vrpce širine oko 2 cm i duljine oko 15 cm. Dvije vrpce izrežu se u uzdužnom, a treća u poprečnom smjeru s obzirom na oblik vrećice.
Prva vrpca izrezana u smjeru duljine vrećice uhvati se za krajeve i rasteže se umjerenom silom sve dok ne pukne. Druga vrpca izrezana u istom smjeru rasteže se na isti način, ali tako da se nastoji dobiti što dulja vrpca. Dobivena duga vrpca usuče se poput konopa i pokuša se rastezati dok ne pukne. Treća vrpca izrezana okomito na duljinu vrećice uhvati se za krajeve i rasteže umjerenom silom dok ne pukne.

Opažanja: Rastezanjem prva vrpca postaje sve čvršća, kida se nepravilno, a molekule na rubu prekida orijentirane su uzdužno, paralelno smjeru istezanja, tekstura rastegnutog materijala djeluje pravilno. Usukanu vrpcu teže je rastegnuti i prekinuti. Treća vrpca znatno se lakše rasteže, tekstura rastegnutog materijala djeluje nejednoliko, kida se pravilno, a molekule na rubu prekida orijentirane su okomito na smjer istezanja (slika M22).

Obrazloženje opažanja: Prva vrpca izrezana je u smjeru istiskivanja rastaljenog polietena kroz mlaznicu u proizvodnji. Polimerni lanci orijentirani su paralelno smjeru istiskivanja. Tijekom istezanja dugolančane molekule slože se još pravilnije i zato vrpca postaje čvršća. Kidanjem dolazi do kidanja jakih kovalentnih veza između ugljikovih atoma u lancu. Kad se druga istegnuta vrpca usuče poput konopa dugolančane molekule se upletu jedna oko druge i zato je takvu vrpcu još teže pokidati. Treća vrpca izrezana je u smjeru okomitom na smjer istiskivanja rastaljenog polietena kroz mlaznicu, vrpca se nejednoliko rasteže i lako se kida jer se kidaju slabe van der Waalsove privlačne sile između paralelnih lanaca molekula polimera. Kida se pravilno uzduž kristalastih područja u strukturi polietena koja nastaju paralelnom orijentacijom dugolančanih molekula.



Slika M22. Jednoliko rastezanje prve vrpce (lijevo); nejednoliko rastezanje treće vrpce (desno).[21]

POKUS 3. Ispitivanje svojstava PVC (Beilsteinova proba)

Pribor: plamenik, komad bakrene žice (duljine oko 10 cm)
Materijali: uzorak PVC plastike

Postupak: Vrh bakrene žice užari se na šuštećem plamenu, te se provjeri boja plamena. Užarenu bakrenu žicu utisnemo u uzorak PVC plastike, te ponovno unesemo u plamen kako bismo provjerili boju plamena.

Opažanja: Tijekom žarenja čiste bakrene žice boja plamena je narančasta. Utiskivanjem užarene žice u PVC plastiku ona se rastali i zaostaje na bakrenoj žici. Kad unesemo bakrenu žicu s malo PVC plastike u plamen najprije plamen zasvijetli žuto, a zatim se oboji zeleno (slika M23).

Obrazloženje opažanja: U početku plamen zasvijetli žuto jer izgara ugljik, a zatim se pojavi zelena boja plamena koja dokazuje prisutnost klora u PVC plastici.



Slika M23. Beilsteinova proba.[19]

8.2.4. Tijek nastavnog sata

Tablica M4. Tijek nastavnog sata.

Etape nastavnog sata	Aktivnosti učitelja/nastavnika	Aktivnosti učenika	Sociološki oblici rada
Uvodni dio ***(10 min)***	Upućuje učenike na rješavanje uvodnog zadatka u radnom listiću. Vodi kratku raspravu s učenicima, uspoređujući njihove odgovore/hipoteze.	Odgovaraju na uvodno pitanje u radnom listiću. Raspravljaju i uspoređuju odgovore/hipoteze.	Samostalni rad Razgovor
Središnji dio ***(5)***	Upućuje učenike da provjere imaju li sav potreban pribor i kemikalije za pokuse na stolu prema popisu u radnom listiću.	Provjeravaju imaju li sav potreban pribor i kemikalije na stolu prema popisu u radnom listiću.	Samostalni rad
(15)	Upućuje učenike na samostalno izvođenje **koraka 1** u **pokusu 1**. Izvodi demonstracijski **korak 2** u **pokusu 1** opisujući učenicima postupak. Postavlja kratka pitanja i razgovara o određenim koracima u postupku (npr. zašto je potrebno postepeno i ravnomjerno zagrijavati reakcijsku smjesu, zašto je već u početku zagrijavanja vidljivo puno mjehurića u vapnenoj vodi, koji je to plin, zašto podižemo aparaturu iznad razine tekućine prije nego što prekinemo zagrijavanje i slična pitanja) i vidljivim kemijskim promjenama. Analizira učeničke odgovore.	Samostalno izvode **korak 1** u **pokusu 1**, opisuju dobiveni uzorak tvari X, a zatim promatraju demonstracijski pokus u **koraku 2**, izrađuju skicu aparature, odgovaraju na pitanja nastavnika, opažaju vidljive kemijske promjene i bilježe opažanja. Odgovaraju na pitanja u radnom listiću.	Samostalni rad Frontalni rad Razgovor
(25)	Upućuje učenike na grupni rad u izvođenju **pokusa 2** i rješavanju pitanja vezanih uz taj pokus na radnom listiću i moderira aktivnosti. Nakon određenog vremena predviđenog za provedbu **pokusa 2,** vodi analizu opažanja, odgovora i zajedničku diskusiju.	Izvode **pokus 2 u grupi** i samostalno rješavaju radni listić. Proučavaju prostornu građu tvari X slijedeći upute na radnom listiću. Međusobno u grupama razgovaraju o pokusu. Dogovaraju se oko izvođenja pojedinih koraka. Raspravljaju o mogućim točnim odgovorima na pitanja. Postavljaju pitanja nastavniku ukoliko im treba njegova pomoć.	Grupni rad Samostalni rad Razgovor
(15)	Upućuje učenike na grupni rad u izvođenju **pokusa 3** i rješavanje	Izvode **pokus 3 u grupi** i samostalno rješavaju radni listić.	Grupni rad

	pitanja vezanih uz taj pokus na radnom listiću. Metoda rada ista je kao i tijekom pokusa 2.	Metoda rada ista je kao i tijekom pokusa 2. Dolaze do zaključka o tome što je tvar X.	Samostalni rad Razgovor
Završni dio ***(15)*** ***(5)***	Upućuje učenike na **ponovno rješavanje uvodnog zadatka i rješavanje dodatnog zadatka**. Potiče raspravu među učenicima koji imaju različite odgovore. Kroz razgovor dolazi se do točnih rješenja uz odgovarajuće obrazloženje. Upućuje učenike da usporede svoje odgovore s početnom hipotezom, te da ju modificiraju prema potrebi. Zadaje učenicima domaću zadaću, izradu mentalne mape u kojoj će na jasan i pregledan način sažeti sve informacije dobivene u ovom nastavnom satu.	Učenici samostalno rješavaju **uvodni zadatak i dodatni zadatak**, primjenjuju svoje novo znanje na rješavanje konkretnog problema. Raspravljaju o odgovorima. Uspoređuju svoje odgovore s početnom hipotezom koju modificiraju prema potrebi.	Samostalni rad Razgovor Frontalni rad

8.3. Radni listić

Pribor: 6 epruveta, Petrijeva zdjelica, dva satna stakalca, 6 bočica s kapalicom od 50 mL, menzura od 5 mL, epruveta od teško taljivog stakla, gumeni čep s rupom, koljenasto savijena staklena cjevčica, čaša od 500 mL, 2 spatule, plamenik, univerzalni indikator papir, stalak za epruvete

Kemikalije: tvar X, Lugolova otopina, razrijeđena sumporna kiselina, razrijeđena natrijeva lužina, Fehling I otopina, Fehling II otopina, bakrov(II) oksid, vapnena voda, bezvodni bakrov(II) sulfat

Namirnice: pšenična krupica, kukuruzna krupica, bijeli kruh, zreli i zeleni plod jabuke.

Mjere opreza! Rad s kiselinom i lužinom. Rad s plamenikom i vrućom vodom. Nositi zaštitne naočale!



Uvodno pitanje! Predloži postupak kojim bi se moglo jednostavno i brzo odrediti pogodno vrijeme za berbu jabuka u djedovom vrtu, s obzirom na njihovu zrelost. Prijedlog temelji na osobnom iskustvu i znanju iz kemije i biologije.

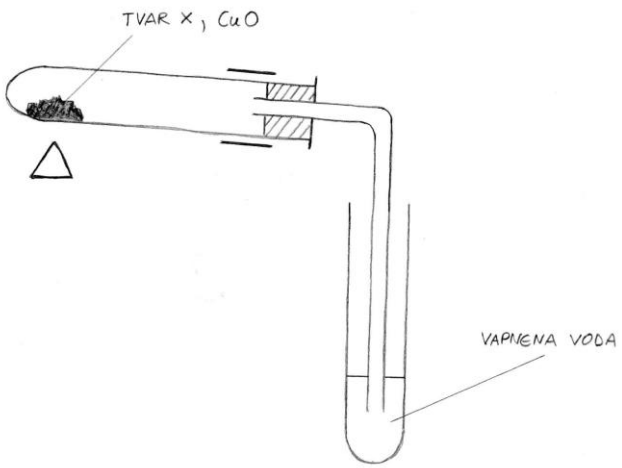
POKUS 1. Koji kemijski elementi uz kisik grade tvar X?

Korak 1. Promotri **tvar X** koja se nalazi na satnom stakalcu i **zabilježi** opažanja.

Tvar X je prah bijele boje.

Korak 2. Demonstracijski! U epruveti od teško taljivog stakla pomiješa se oko 0,2 g **tvari X** i 2 do 3 g bakrova(II) oksida. U običnu epruvetu ulije se 2 do 3 mL vapnene vode. Reakcijska smjesa u epruveti od teško taljivog stakla postepeno se zagrijava do vidljivih promjena. Po završetku pokusa aparatura se podigne iznad razine tekućine i tek potom se prekine zagrijavanje. Malo (na vrh spatule) bezvodnog bakrovog(II) sulfata dovede se u kontakt s kapljicama na stjenkama epruvete od teško taljivog stakla pomoću spatule.

Skiciraj aparaturu, naznači i opiši reaktante (vapnenu vodu i bakrov(II) sulfat).



Promatraj promjene tijekom pokusa i **bilježi** opažanja.

Na stjenci epruvete pojavljuju se kapljice bezbojne tekućine, u epruveti s vapnenom vodom pojavljuju se mjehurići i nakon nekog vremena otopina se zamuti, odnosno u njoj se pojavljuje sitni bijeli talog. Bakrov(II) oksid koji je crne boje postepeno prelazi u tvar narančasto smeđe boje. Sivi prah, bezvodni bakrov(II) sulfat reagira s kapljicama bezbojne tekućine i nastaje otopina plave boje.

Pitanje 1. Što je vapnena voda i čemu služi u provedenom pokusu?

Vapnena voda je vodena otopina kalcijeva hidroksida. U ovom pokusu ona služi kao reagens za dokazivanje ugljikova(IV) oksida.

a) **Napiši** kemijske nazive i kemijske formule svih značajnih kemijskih vrsta koje se nalaze u vapnenoj vodi!

Značajne kemijske vrste su: kalcijevi ioni Ca^{2+}, hidroksidni ioni OH^- i molekule vode, H_2O.

b) **Napiši** jednadžbu kemijske reakcije koja se odvija u epruveti s vapnenom vodom tijekom pokusa!

$Ca(OH)_2\,(aq) + CO_2\,(g) \rightarrow CaCO_3\,(s) + H_2O\,(\ell)$

Pitanje 2. Kako se naziva tvar koja je nastala reakcijom bezvodnog bakrova(II) sulfata i kapljica bezbojnog produkta? Čemu služi bezvodni bakrov(II) sulfat u ovom pokusu?

Nastaje vodena otopina modre galice. Bezvodni bakrov(II) sulfat u ovom pokusu služi kao reagens za dokazivanje vode.

Pitanje 3. Na temelju odgovora na **pitanja 1** i **2** zaključi koje tvari nastaju izgaranjem **tvari X**?

Izgaranjem tvari X nastaju voda i ugljikov dioksid.

Pitanje 4. Što na temelju odgovora na **pitanje 3** zaključuješ o kemijskom sastavu **tvari X**?

Tvar X sadrži ugljik i vodik.

Pitanje 5. Na temelju opažanja iz **koraka 2** obrazloži ulogu bakrovog(II) oksida u provedenom pokusu? Prisjeti se obojenog produkta u Fehlingovoj reakciji.

Bakrov(II) oksid u ovom pokusu vjerojatno se reducira do bakrovog(I) oksida i/ili elementarnog bakra, a vjerojatno služi kao oksidans za tvar X.

POKUS 2. Kemijski kameleon ili o prostornoj građi tvari X!

Pitanje 1. Na temelju znanja i iskustva o međumolekulskim interakcijama **obrazloži** topivost elementarnog joda u vodi.

a)

Molekule joda su nepolarne, a molekule vode polarne, stoga se jod slabo otapa u vodi.

b) Jednadžbom kemijske reakcije prikaži nastajanje iona u kojem je molekula joda Lewisova kiselina, a jodidni ion Lewisova baza.

$I_2 + [I]^- \rightarrow [I_3]^-$

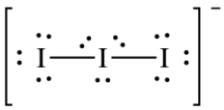
c) Napišite jednadžbu nastajanja petjodidnog iona u kojoj se molekula joda ponaša kao Lewisova kiselina na temelju odgovora na **pitanje 1a)**.

$I_2 + [I_3]^- \rightarrow [I]_5^-$

Pitanje 2. Lugolova otopina je otopina joda u kalijevom jodidu. Na temelju prethodnih pitanja napišite kemijske nazive i kemijske formule svih značajnih kemijskih vrsta u toj otopini.

Značajne kemijske vrste u Lugolovoj otopini su: kalijevi ioni, K^+, jodidni ion I^-, trijodidni ioni, $[I_3]^-$, petjodidni ioni, $[I_5]^-$ i molekule vode, H_2O.

Pitanje 3. Nacrtaj trijodidni ion Lewisovom strukturnom formulom i navedi očekivanu prostornu građu iona prema VSEPR modelu.



Očekivana prostorna građa trijodidnog iona prema VSEPR modelu je linearna.

Korak 1. Stavi malo (na vrh spatule) **tvari X** na drugo satno stakalce i dodaj jednu kap Lugolove otopine. **Promotri** i **zabilježi** opažanja!

Lugolova otopina je smeđe žute boje, u reakciji s tvari X nastaje tamno plavo obojenje.

Korak 2. U **epruveti 1** nalazi se oko 0,5 g **tvari X**. Dodaj 2 do 3 mL destilirane vode, promućkaj i **promotri**, te **zabilježi** opažanja! **Epruvetu 1** ostavi na stalku jednu minutu. **Promotri** i **zabilježi** opažanja!

Najprije se voda zamuti, a zatim se nakon stajanja na dnu epruvete opaža bijeli talog, a iznad njega bistra, bezbojna tekućina.

Korak 3. U **epruvetu 2** dodaj 2 do 3 mL vode. **Dodaj** jednu do dvije kapi Lugolove otopine u **epruvete 1 i 2** bez mućkanja! **Promotri** i **usporedi** sadržaj obje epruvete, **zabilježi** opažanja.

U epruveti 1 pojavljuje se plavo obojenje, a u epruveti 2 blijedo žuto obojenje slično boji vrlo razrijeđene otopine reagensa.

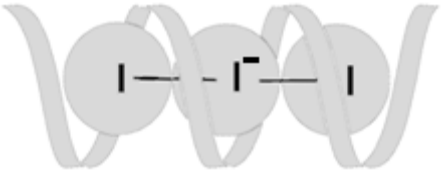
Pitanje 4. Otapa li se **tvar X** u hladnoj vodi?

Tvar X se djelomice otapa u hladnoj vodi, tvar X je slabo topiva u hladnoj vodi.

Korak 4. Epruvetu 1 promućkaj i zagrij u čaši s vrućom vodom. **Promotri** promjene i **zabilježi** opažanja. Nakon nekoliko minuta epruvetu ostavi na stalku da se ohladi. **Promotri** promjene i **zabilježi** opažanja.

Zagrijavanjem plava boja blijedi i zatim posve nestaje, a talog se otapa. Otopina postaje blijedo žuta. Hlađenjem plava boja opet nastaje, a talog nije ponovno nastao.

Pitanje 5. Poznato je da trijodidni ion $[I_3]^-$ stvara s određenim molekulama uzvojite građe molekulske komplekse karakteristične boje. Na temelju odgovora na **pitanje 3** i **slike A** obrazloži postojanje ovakvih molekulskih kompleksa.



Slika A. Kompleks trijodidnog iona i uzvojite molekule.[8]

S obzirom na svoju linearnu građu trijodidni ion može se lako ugraditi u uzvojitu molekulu.

Pitanje 6. Što na temelju opažanja iz **koraka 4** i odgovora na **pitanje 5** možeš zaključiti o prostornoj građi **tvari X**?

Tvar X je složene građe. Tvar X vjerojatno sadrži molekulske uzvojnice u svojoj građi koje stvaraju tamnoplavo obojeni molekulski kompleks s polijodidnim ionima.

Pitanje 7. Na temelju odgovora na **pitanja 4–6**, te opažanja iz **koraka 1–4 zaključi** što se tijekom zagrijavanja, a što tijekom hlađenja događa s prostornom građom molekula **tvari X**?

Tijekom zagrijavanja vjerojatno dolazi do narušavanja molekulskih uzvojnica i kidanja veza između molekulskih uzvojnica i trijodidnih iona, odnosno dolazi do nestanka molekulskog kompleksa tamno plave boje. Hlađenjem ponovno nastaje molekulski kompleks jer molekulske uzvojnice poprimaju prvobitnu strukturu.

Korak 5. U **epruveti 3** nalazi se otopina **tvari X**. U **epruveti 4** nalazi se otopina **tvari X** s razrijeđenom sumpornom kiselinom koja je bila u čaši s vrućom vodom otprilike 10 minuta.

Zatim je ostavljena da se ohladi, te je neutralizirana dodatkom natrijeve lužine, uz kontrolu univerzalnim indikator papirom.

Sadržaj **epruveta 3 i 4** ispitaj Fehlingovim reagensom. U obje epruvete dodaj po 2 mL Fehlingove otopine (Fehlingova otopina priprema se u omjeru Fehling I : Fehling II = 1 : 1), te ih ostavi u čaši s vrućom vodom nekoliko minuta. **Promotri** i **zabilježi** opažanja!

Bistra otopina plave boje mijenja boju i nastaje mutna otopina narančasto–smeđe boje. Promjena se dogodila jedino u epruveti 4.

Pitanje 8. Što dokazujemo Fehlingovim reagensom?

Fehlingovim reagensom dokazujemo prisutnost aldehida ili aldoze.

Pitanje 9. Na temelju odgovora na **pitanje 8** obrazloži opažanja iz **koraka 5**. Što se dogodilo s **tvari X** u reakciji sa sumpornom kiselinom?

U epruveti 4 dokazana je prisutnost aldehida ili aldoze iz čega možemo zaključiti da je tvar X građena od manjih molekula aldehida ili aldoze. Kiselina je uzrokovala razgradnju, odnosno hidrolizu tvari X.

Pitanje 10. Kako se naziva skupina kemijskih spojeva kojoj pripada i **tvar X s** obzirom na svoju građu?

Tvar X građena je od manjih podjedinica monomera i zato pripada skupini polimera.

Pitanje 11. Provedena je elementna analiza kemijskog spoja koji je nastao u **epruveti 4** i čija je prisutnost dokazana Fehlingovim reagensom. Utvrđeno je da je maseni udio ugljika 40,0 %, vodika 6,7 % i kisika 53,3 %. Relativna molekulska masa ovog kemijskog spoja iznosi 180,1. Odredi **molekulsku formulu** ovog kemijskog spoja!

$C_6H_{12}O_6$, $N(X) = w(x) \cdot M_r / A_r(X)$

Pitanje 12. Kako se naziva molekula koja je osnovna građevna jedinka spoja X?

Glukoza.

Pitanje 13. Kako se naziva skupina kemijskih spojeva čije su makromolekule građene od manjih molekula iz odgovora na **pitanje 12**?

Polisaharidi.

POKUS 3. Koje namirnice sadrže tvar X?

Korak 1. Uzorke namirnica postavi na Petrijevu zdjelicu tako da se uzorci međusobno ne dodiruju.

Korak 2. Na svaki uzorak kapni kap Lugolove otopine. **Zabilježi** opažanja!

Na svim uzorcima pojavljuje se tamno plavo obojenje.

Pitanje 1. Koje od ispitivanih namirnica sadrže **tvar X**?

Pšenična krupica, kukuruzna krupica, bijeli kruh, zrela i zelena jabuka.

Pitanje 2. Usporedi količinu **tvari X** u zrelom i zelenom plodu jabuke. **Obrazloži** opažanja!

U zrelom plodu nalazi se manje tvari X nego u zelenom jer se tvar X vjerojatno razgradila pomoću enzima. Tvar X vjerojatno je iskorištena kao izvor energije za sazrijevanje ploda.

Pitanje 3. Na temelju obrazloženja opažanja iz **pitanja 2** i molekulske formule iz odgovora na **pitanje 11** iz **POKUSA 2** zaključi koje manje molekule izgrađuju **tvar X**! Kojim prirodnim procesom nastaju te molekule?

Tvar X izgrađuju molekule glukoze koje nastaju procesom fotosinteze.

Pitanje 4. Zaključi na temelju njenog kemijskog sastava koja je uloga **tvari X** u biljkama. Koji će dijelovi biljaka, prema tome, sadržavati najveću količinu **tvari X**?

Tvar X služi za pohranu velikog broja molekula glukoze, odnosno za pohranu energije. Najviše tvari X bit će u sjemenkama, plodovima, gomoljima i korijenju.

Pitanje 5. Prisjeti se gradiva **biologije** i navedi naziv **tvari X**!

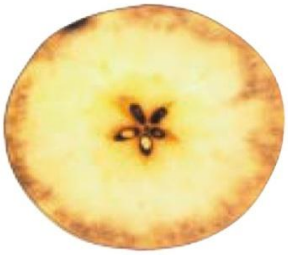
Tvar X je škrob.

Pitanje 6. Ponudi ponovno odgovor na uvodno pitanje!

Zrelost plodova, odnosno količina škroba u plodovima mogla bi se provjeriti Lugolovom otopinom i na taj način odrediti početak berbe jabuka.

Zadatak!

Pouzdana moderna metoda za određivanje zrelosti plodova jabuke je jodno–škrobni test, odnosno J–J–K ("jod–jod–kalij") test. Postupak se sastoji od uzimanja uzorka od 5 do 10 plodova. Plodovi se prerežu poprečno i umoče se u otopinu jodne tinkture (otopina jod–jod–kalij). Rezultati testa za plodove različite zrelosti prikazani su na slici B.

J–J–K TEST	1 	2 
3 	4 	5 

Slika B. Rezultati J–J–K testa za plodove jabuke različite zrelosti.[20]

Promotri fotografije i **obrazloži**:

a) Omjer kojih tvari u plodu jabuke je moguće utvrditi ovim testom?

Ovim testom moguće je utvrditi omjer škroba i šećera (glukoze) u plodu jabuke.

b) Na koji način dolazi do zrenja ploda jabuke?

Do zrenja ploda jabuke dolazi razgradnjom škroba hidrolitičkim enzimima do glukoze koja se koristi kao izvor energije potrebne za razvoj sjemenki. Najprije se troši škrob oko sjemenki, a postupno se potroši sav škrob u plodu.

c) Obrazloži koji plodovi jabuke imaju optimalnu zrelost za konzumaciju, a koji za skladištenje.

Optimalnu zrelost za konzumaciju ima plod na slici 5, zato jer se sav škrob pretvorio u šećer (glukozu), te je plod ukusan, a za skladištenje plodovi na slikama 3 ili 4, zato jer je škrob većim dijelom pretvoren u šećer, ali ga još uvijek ima i nakon nekog vremena stajanja, plod će dozrjeti u potpunosti.

d) Koji je plod jabuke potpuno zreo, a koji je još zelen?

Potpuno je zreo plod na slici 5, a zelen je plod na slici 1.

Zadatak za domaću zadaću!

Opiši **tvar X** pomoću **mentalne mape**. Kao izvor podataka koristi ispunjene radne listiće!

8.4. Zaključak

Učenje otkrivanjem složena je strategija suvremene nastave koja se često koristi u nastavi kemije kako bi se učenicima omogućilo učenje na temelju vlastitog iskustva kroz samostalni istraživački rad i stjecanje trajnog znanja. Ovaj oblik nastave učenicima je zanimljiv i prihvatljiv jer im olakšava učenje novih nastavnih sadržaja. Učenje otkrivanjem ostvaruje se u pozitivnoj radnoj atmosferi koja potiče učenike na kreativnost, diskusiju o nastavnim sadržajima, postavljanje istraživačkih pitanja i traženje odgovora, te na suradnički grupni rad. Ovakav pristup u nastavnom procesu pomoći će učenicima u razvoju kritičkog načina mišljenja. Povezivanje nastavnih sadržaja s određenim situacijama iz stvarnog života motivirat će učenike za učenje kemije kao znanosti čije je znanje potrebno u svakodnevnom životu. Kao doprinos učenju otkrivanjem u metodičkom dijelu ovog diplomskog rada predložena je: priprema za nastavnike koja uključuje detaljan opis pokusa i učenički radni listić za nastavnu jedinicu "Polisahradi" na primjeru škroba. Kroz predložene aktivnosti sadržajno se upoznaje struktura škroba, njegova fizikalna i kemijska svojstva, te njegova uloga i važnost u živim organizmima.

8.5. Literatura

[1] M. Sikirica, *Metodika nastave kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 2003.

[2] J. A. Haack, J. E. Hutchison, M. M. Kirchhoff, I. J. Levy, *J. Chem. Educ.* **82** (2005) 974−976.

[3] T. L. Miller, *J. Chem. Educ.***70** (1993) 187–189.

[4] https://www.ncvvo.hr/wp–content/uploads/2016/09/KEMIJA–2017.pdf (15.02.2017.)

[5] D. Stričević i B. Sever, *Temelji organske kemije*, Profil, Zagreb, 2008.

[6] N. Ribarić, I. Futivić i N. Sakač, *Kemija 4*, Alfa, Zagreb, 2014.

[7] https://mikrosvijet.wordpress.com/2010/12/02/skrobna–zrnca/ (20.02.2017.)

[8] https://en.wikipedia.org/wiki (19.02.2017.)

[9] http://bio1151.nicerweb.com/Locked/media/ch05/cellulose.html (20.02.2017.)

[10] http://study.com/academy/lesson/threonine–amino–acid–structure–function.html (19.02.2017.)

[11] L. Stryer, J. Berg i J. Tymoczko, *Biokemija*, Školska knjiga, Zagreb, 2013.

[12] D. L. Nelson, M. M. Cox, *Lehninger Principles of Biochemistry*, Fifth Edition, W. H. Freeman and Company, New York, 2008.

[13] http://dnacamp.cgrb.oregonstate.edu/w1d5_930.html (20.02.2017.)

[14] http://www.wikiwand.com/de/Nukleotide (20.02.2017.)

[15] https://futurism.com/study–shows–why–we–are–made–of–dna–and–not–rna/ (28.02.2017.)

[16] M. Sikirica, *Zbirka kemijskih pokusa za osnovnu i srednju školu*, Školska knjiga, Zagreb, 2011.

[17] V. Mayer, *Eksperimentalna nastava kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1991.

[18] http://2.bp.blogspot.com/–5gzIXKpfex4/T4E5EQzlTGI/AAAAAAAAAUQ/E3oaEEZSrUk/s1600/image002–717790.png (23.02.2017.)

[19] https://www.youtube.com/watch?v=byi7zzktJ–8 (28.02.2017.)

[20] http://pinova.hr/hr_HR/baza–znanja/vocarstvo/vocne–vrste/jabuka/odredivanje–pocetka–berbe–jabuke (18.02.2017.)

[21] http://eskola.chem.pmf.hr/udzbenik/web_Sikirica (18.02.2017.)

[22] http://brod.sfsb.hr/~ikladar/Materijali%20I/Podjela%20polimeria.pdf (08.12.2016.)

[23] http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=49180 (20.02.2017.)

[24] https://repozitorij.kemija.unios.hr/islandora/object/kemos%3A70/datastream/PDF/view (12.12.2016.)

[25] http://www.eduvizija.hr/portal/?q=sadrzaj/kemija–za–8–razred–pregled–lekcija (10.12.2016.)

[26] http://csp.umn.edu/wp–content/uploads/2015/03/Starch–to–Plastics–Lab–March_26_2015.pdf (4.1.2017.)

[27] https://zir.nsk.hr/islandora/object/kemos%3A5/datastream/PDF/view(16.2.2017.)

[28] https://www.youtube.com/watch?v=ilPJk0yI5vQ (04.01.2017.)

[29] https://www.youtube.com/watch?v=ebezC_T2P10 (18.02.2017.)

9. Životopis

Osobni podaci:

Ime i prezime:	Mateja Mesarić
Datum i mjesto rođenja:	1. siječnja 1991., Zagreb
Adresa u mjestu prebivališta:	Laščinska cesta 130/1, 10000 Zagreb
e-mail:	plavi.mjesecic@gmail.com

Obrazovanje:

2009. – 2017.	Biološki odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu Diplomski studij kemije i biologije Diplomski rad: Dinitrobenzenski polimeri (istraživački dio rada); Prirodni i sintetski polimeri – primjer dobre nastavne prakse (metodički dio rada) Mentori: dr. sc. Hrvoj Vančik, red. prof., dr. sc. Draginja Mrvoš–Sermek, izv. prof.
2005. – 2009.	VII. gimnazija, Zagreb, odličan uspjeh
1997. – 2005.	OŠ Jordanovac, Zagreb, odličan uspjeh
Jezici:	Engleski aktivno