



SISK⁵_{2018.}

Simpozij Studenata Kemičara

27. listopada 2018.

Kemijski odsjek PMF-a Horvátovac 102a, Zagreb

KNJIGA SAŽETAKA

ORGANIZACIJSKI ODBOR

Nea Baus, predsjednica

Kristin Becker

Marin Liović

Božena Lovrić

Sara Marijan

Lujo Matasović

Jerko Meštrović

Lucia Ema Sekula

Gregor Talajić

Andrea Usenik

Virna Zavidović

SAVJETNICI

Danijel Namjesnik, dipl. ing.

dr. sc. Davor Margetić

Mihael Eraković, mag. chem.

Tamara Rinkovec

ORGANIZATOR



Studentska sekcija Hrvatskog kemijskog društva

POKROVITELJI



Hrvatsko kemijsko društvo



**Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek**

SPONZORI



**Studentski zbor
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu**



INA d.d.

DONATORI



Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti



Pliva d.o.o.



KEFO d.o.o.



Ru-Ve d.o.o.



Coca-Cola HBC Hrvatska d.o.o.

IMPRESSUM

UREDNICI

Nea Baus

Kristin Becker

Marin Liović

Andrea Usenik

Virna Zavidić

GRAFIČKA PRIPREMA I DIZAJN

Andrea Usenik

TEKST PRIPREMILI

AUTORI, koji su odgovorni za tekst sažetaka

IZDAVAČI

Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek

Hrvatsko kemijsko društvo

RIJEČ PREDSEDNICE ORGANIZACIJSKOG ODBORA

Simpozij studenata kemičara ove godine održava se u svojem jubilarnom petom izdanju! Iznimna mi je čast biti predsjednica Organizacijskog odbora 5. SiSK-a, sada već tradicionalnog Simpozija studenata kemičara kojeg organizira Studentska sekcija Hrvatskog kemijskog društva. Iako se kroz pet godina mijenjao izgled, trajanje i poneke finese, motivacija i ideja iza SiSK-a nije samo opstala, već se i utvrdila. Pružajući studentima mogućnost izlaganja znanstvenog rada pred svojim kolegama, ostvaruje se bolja komunikacija, a time i veća konkurentnost studenata u njihovim daljnjim izazovima.

Zadovoljni smo činjenicom da svake godine broj prijavljenih sudionika raste. Ove godine prijavilo se preko 270 sudionika. Sudionici i izlagači dolaze s brojnih hrvatskih fakulteta (PMF Zagreb, FKIT Zagreb, KTF Split, Odjel za kemiju Osijek, Odjel za biotehnologiju Rijeka, PBF Zagreb, FBF Zagreb, TVZ, MEF Zagreb), hrvatskih instituta (IRB Zagreb), kemijskih tvrtki (Petrokemija Kutina, PLIVA Zagreb) te inozemnih fakulteta (ETH Zürich, EPFL). Ovako širok spektar zainteresiranih pokazuje da SiSK privlači ne samo kemičare, već i znanstvenike iz mnogih područja prirodoslovlja.

Na 5. SiSK-u održat će se 12 usmenih izlaganja, a čak 19 radova bit će predstavljeno posterskim priopćenjem. Program smo obogatili i s četiri plenarna predavanja iz kojih će sudionici moći saznati o aktualnim znanstvenim dostignućima kroz četiri različite perspektive. Dodatno, kako bi simbolično obilježili jubilarnu inačicu simpozija, četiri bivša predsjednika Organizacijskog odbora SiSK-a sudjelovat će kao pozvani predavači.

Realizacija SiSK-a ne bi bila moguća bez velikodušnih donatora (Coca-Cola HBC, HAZU, KEFO, Ru-Ve, PLIVA), sponzora (INA, Studentski zbor PMF-a), pokrovitelja (HKD, PMF KO) i djelatnika PMF KO. Zahvaljujem se prijateljima iz Organizacijskog odbora koji su srčano rješavali sve izazove na koje smo nailazili. Puno smo skupa naučili i stekli vrijedna iskustva. Također, u ime čitavog Organizacijskog odbora 5. SiSK-a zahvaljujem se svima koji su podržali SiSK i omogućili da bude na visokoj razini. Nadam se da će se tako kvalitetna suradnja održati i u nadolazećim godinama, te da će SiSK i dalje služiti studentima kao prva stanica u njihovom putovanju kroz znanstveni svijet.

Nea Baus

Predsjednica Organizacijskog odbora

RIJEČ PROČELNIKA STUDENTSKE SEKCIJE HKD-a

Dragi studenti, profesori i ostali sudionici,

nismo se ni okrenuli, a godina je prošla i peti po redu Simpozij studenata kemičara je došao. Ovaj jubilej obilježen je ne samo značajnim porastom broja sudionika, nego i iznimnim porastom broja posterskih priopćenja koja su tek prethodne godine uvrštena u program. Studentski je simpozij izuzetna prilika da studenti koji se bave istraživačkim radom izlože rezultate svoga rada, bilo usmenim ili posterskim priopćenjem, i uz diskusiju s ostalim sudionicima međusobno prošire i/ili prodube vidike o izloženim temama. Diskusije nakon izlaganja redovito se nastavljaju i na pauzama za kavu te se na taj način pruža prilika da se ostvare nova poznanstva pa možda i suradnje na zajedničkim projektima. Jedan od bitnijih ciljeva ovoga Simpozija, među spomenutima, je potaknuti studente da se uključe u istraživački rad, ako već nisu, i pokazati svima što sve studenti mogu.

Sve od spomenutoga obuhvaćeno je primarnim ciljem Studentske sekcije Hrvatskog kemijskog društva, a to je povezati studente svih kemijskih usmjerenja te ih informirati o mogućnostima koje im pruža znanstveno-istraživački i popularizacijski svijet kemije. Želimo potaknuti i usmjeriti studente k ostvarenju vlastitog potencijala, čime mogu doprinijeti čitavoj znanstvenoj zajednici. Osim SiSK-a, još jedan veliki i jednako bitan projekt teži ka ostvarenju spomenutoga cilja i naziv mu je *Znanstvene čarolije*. *Znanstvene čarolije* orijentirane su ka popularizaciji znanosti među djecom predškolske dobi i učenika osnovne i srednje škole. Studenti članovi posjećuju vrtiće i škole gdje izvode zanimljive pokuse kako bi zainteresirali i najmlađe generacije za znanost.

Ovom prilikom zahvaljujem se (ko)legama iz Organizacijskog odbora na uloženom radu i vremenu, Hrvatskom kemijskom društvu, Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu te sponzorima i donatorima na financijskoj potpori. Također se zahvaljujem svim profesorima, docentima, asistentima i tehničkom osoblju na podršci i savjetima u realizaciji ovog projekta, te svim sudionicima Simpozija. Nadam se da će se neki od vas uključiti u rad studentske sekcije i sudjelovati u budućim projektima.

Marin Liović

Pročelnik Studentske sekcije HKD-a

PROGRAM SIMPOZIJA

PROGRAM SIMPOZIJA

9:30–10:00	REGISTRACIJA
------------	---------------------

	OTVARANJE SIMPOZIJA predavaonica A2
10:00–10:20	riječ predsjednice Organizacijskog odbora: Nea Baus riječ pročelnika Kemijskog odsjeka PMF-a: prof. dr. sc. Vladislav Tomišić riječ dekanice PMF-a: prof. dr. sc. Aleksandra Čizmešija riječ pročelnika Studentske sekcije Hrvatskog kemijskog društva: Marin Liović

	PLENARNA PREDAVANJA predavaonica A2 moderator: Nea Baus
10:20–10:50	dr. sc. Robert Vianello (IRB, Zagreb) Računalom protiv neurodegenerativnih bolesti
10:50–11:20	prof. dr. sc. Ita Gruić Sovulj (PMF, Zagreb) Aminoacil-tRNA-sintetaze: molekulske tvrdave koje kontroliraju ulaz aminokiselina u biosintezu proteina
11:20–11:30	KRATKA PAUZA
11:30–12:00	prof. dr. sc. Ernest Meštrović (Xellia Pharmaceuticals, Zagreb) Pojava – hipoteza – pokus – spoznaja, linije, krugovi ili nepravilni oblici?
12:00–12:30	Loren Ban, mag. chem. (ETH Zürich, Švicarska) Što rade elektroni u tekućoj fazi?

12:30–13:00	PAUZA ZA KAVU
-------------	----------------------

	USMENA IZLAGANJA	
	predavaonica A1 moderator: Gregor Talajić	predavaonica A2 moderator: Marin Liović
13:00–13:15	Andrea Usenik (PMF, Zagreb) Termodinamika kompleksiranja fluorescentnog derivata kaliks[4]arena s kationima alkalijskih metala	Marina Sekulić (Odjel za kemiju, Osijek) Sinteza kalcijeva oksalata monohidrata primjenom planetarnog kugličnog mlina
13:15–13:30	Karla Gotić (PMF, Zagreb) Polielektrolitni višeslojevi – elipsometrijska istraživanja specifičnih ionskih efekata	Petra Stanić (PMF, Zagreb) Raznolikost motiva halogenske veze u kokristalima imina izvedenog iz <i>N</i> -aminomorfolina i 4-nitrobenzaldehida
13:30–13:45	Gabriel Glotz (PMF, Zagreb) Povezivanje generatora broma i cijanogen bromida za sintezu cikličkih gvanidina u kontinuiranom protoku	Martina Manenica (PMF, Zagreb) Utišavanje proteinskog kompleksa augmina ključnog za grananje mikrotubula u diobenom vretenu

13:45–14:00	PAUZA ZA FOTOGRAFIRANJE stepenice ispred zgrade Kemijskog odsjeka
14:00–14:45	RUČAK
14:45–15:15	POSTERSKA SEKCIJA

USMENA IZLAGANJA		
	predavaonica A1 moderator: Andrea Usenik	predavaonica A2 moderator: Božena Lovrić
15:15–15:30	Josip Draženović (PMF, Zagreb) Novi amfifilni manozidi: sinteza i kompleksiranje s β -ciklodekstrinom	Lovro Vrčec (PMF, Zagreb) Anizotropija paramagnetskog stanja monokristala $(C_7H_{10}N_3O_2)_2[Co(NCS)_4] \cdot H_2O$
15:30–15:45	Gregor Talajić (PMF, Zagreb) Pristup sintezi 2-hidroksi-5-metoksi-3-nitrofenilprop-2-ena – teorija i praksa	Nikola Jakupec (PMF, Zagreb) Utjecaj halogenske veze u kokristalima heksacijanoferata i halogenpiridina
15:45–16:00	Stjepan Dorić, Hrvoje Dumić (PMF, Zagreb) Kinetičko proučavanje kiselinski katalizirane redukcije nitrobenzena	Karla Kelemen (PMF, Zagreb) Prepoznavanje i vezanje malih karboksilnih dikiselina u čvrstom stanju

16:00–16:30	PAUZA ZA KAVU
--------------------	----------------------

POZVANA PREDAVANJA predavaonica A2 moderator: Nea Baus	
16:30–16:45	Tomislav Begušić, mag. chem. (EPFL, Lausanne) Molekularna kvantna dinamika: Primjena u stacionarnoj i vremenski razlučenoj elektronskoj spektroskopiji
16:45–17:00	Nikola Bedeković, mag. chem. (PMF, Zagreb) Utjecaj unutarmolekulske vodikove veze na strukture i stabilnost adukata β -diketonatnih kompleksa bakra(II) i cinka(II) s <i>N</i> -donornim ligandima
17:00–17:15	Tomislav Piteša, mag. chem. (IRB, Zagreb) Geometrijska optimizacija na dijabatskim plohama potencijalne energije
17:15–17:30	Tamara Rinkovec (PMF, Zagreb) Termodinamičko i strukturno istraživanje kompleksiranja alkalijskih kationa s tercijarnim amidnim derivatom kaliks[4]arena u nekoliko organskih otapala

17:30–17:40	KRATKA PAUZA
--------------------	---------------------

ZATVARANJE SIMPOZIJA predavaonica A2	
17:40–18:00	doc. dr. sc. Vladimir Stilinović, Edi Topić, mag. chem. (PMF, Zagreb) Predstavljanje proizvoda Blitzenpuff GX 2018 tvrtke Blitzenpuffer & Netjaci

SADRŽAJ

PLENARNA PREDAVANJA

PL1	Računalom protiv neurodegenerativnih bolesti dr. sc. Robert Vianello	16
PL2	Aminoacil-tRNA-sintetaze: molekulske tvrdave koje kontroliraju ulaz aminokiselina u biosintezu proteina prof. dr. sc. Ita Gruić Sovulj	17
PL3	Pojava – hipoteza – pokus – spoznaja, linije, krugovi ili nepravilni oblici? prof. dr. sc. Ernest Meštrović	18
PL4	Što rade elektroni u tekućoj fazi? Loren Ban, mag. chem.	19

POZVANA PREDAVANJA

PO1	Molekularna kvantna dinamika: Primjena u stacionarnoj i vremenski razlučenoj elektronskoj spektroskopiji <u>Tomislav Begušić, Jiří Vaníček</u>	22
PO2	Utjecaj unutarmolekulske vodikove veze na strukture i stabilnost adukata β-diketonatnih kompleksa bakra(II) i cinka(II) s <i>N</i>-donornim ligandima <u>Nikola Bedeković, Marta Klepić, Vladimir Stilinović, Dominik Cinčić</u>	23
PO3	Geometrijska optimizacija na dijabatskim plohama potencijalne energije <u>Tomislav Piteša, Marin Sapunar, Nađa Došlić</u>	24
PO4	Termodinamičko i strukturno istraživanje kompleksiranja alkalijskih kationa s tercijarnim amidnim derivatom kaliks[4]arena u nekoliko organskih otapala <u>Tamara Rinkovec, Gordan Horvat</u>	25

USMENA PRIOPĆENJA

US1	Termodinamika kompleksiranja fluorescentnog derivata kaliks[4]arena s kationima alkalijskih metala <u>Andrea Usenik, Katarina Leko, Vladislav Tomišić</u>	28
US2	Polielektrolitni višeslojevi – elipsometrijska istraživanja specifičnih ionskih efekata <u>Karla Gotić, Jasmina Jukić, Davor Kovačević</u>	29

US3	Povezivanje generatora broma i cijanogen bromida za sintezu cikličkih gvanidina u kontinuiranom protoku	30
	<u>Gabriel Glotz</u> , René Lebl, Doris Dallinger, Christian Oliver Kappe	
US4	Sinteza kalcijeva oksalata monohidrata primjenom planetarnog kugličnog mlina	31
	<u>Marina Sekulić</u> , Dominik Goman, Filip Bolić, Silvija Šafranko, Anamarija Stanković, Berislav Marković, Igor Đerđ	
US5	Raznolikost motiva halogenske veze u kokristalima imina izvedenog iz <i>N</i>-aminomorfolina i 4-nitrobenzaldehida	32
	<u>Petra Stanić</u> , Katarina Lisac, Vinko Nemec, Dominik Cinčić	
US6	Utišavanje proteinskog kompleksa augmina ključnog za grananje mikrotubula u diobenom vretenu	33
	<u>Martina Manenica</u> , Juraj Simunić	
US7	Novi amfifilni manozidi: sinteza i kompleksiranje s β-ciklodekstrinom	34
	<u>Josip Draženović</u> , Željka Car, Vesna Petrović Peroković	
US8	Pristup sintezi 2-hidroksi-5-metoksi-3-nitrofenilprop-2-ena – teorija i praksa	35
	<u>Gregor Talajić</u> , Demian Kalebić, Petar Štrbac, Željka Car, Vesna Petrović Peroković	
US9	Kinetičko proučavanje kiselinski katalizirane redukcije nitrobenzena	36
	<u>Stjepan Dorić</u> , <u>Hrvoje Dumić</u> , Igor Rončević, Zlatko Mihalić	
US10	Anizotropija paramagnetskog stanja monokristala $(C_7H_{10}N_3O_2)_2[Co(NCS)_4] \cdot H_2O$	37
	<u>Lovro Vrčec</u> , Damir Pajić	
US11	Utjecaj halogenske veze u kokristalima heksacijanoferata i halogenpiridina	28
	<u>Nikola Jakupec</u> , Vladimir Stilinović	
US12	Prepoznavanje i vezanje malih karboksilnih dikiselina u čvrstom stanju	39
	<u>Karla Kelemen</u> , Krunoslav Užarević, Ivica Đilović	

POSTERSKA PRIOPĆENJA

P1	Sinteza i karakterizacija kompleksnih soli $[CoC_2O_4(NH_3)_4]_2[Co(C_2O_4)_2(H_2O)]$, $[(C_2O_4)_2Co(\mu-OH)_2Co(NH_3)_4] \cdot 3H_2O$, $Na[CoC_2O_4(NH_3)_4][Mo_2O_4(\mu-O)_2(C_2O_4)_2]$ i $[CoC_2O_4(NH_3)_4][Mo_3O_6(\mu-O)_2(C_2O_4)_3(H_2O)_2] \cdot nH_2O$	42
	<u>Antonio Eberhardt</u> , Vladimir Stilinović, Višnja Vrdoljak, Marina Cindrić	
P2	Priprava, strukturna, termička i spektroskopska karakterizacija pirolidino- i piperidino-derivata glicina i glicinamida	43
	<u>Doroteja Cindrić</u> , Ivona Krvarić, Neven Smrečki, Darko Vušak, Biserka Prugovečki, Dubravka Matković-Čalogović	

P3	Porodne strukture bakrovih(II) kompleksa s piperidin-<i>N</i>-octenom kiselinom i njenim amidom	44
	<u>Ivona Krvarić</u> , Doroteja Cindrić, Neven Smrečki, Darko Vušak, Biserka Prugovečki, Dubravka Matković-Čalogović	
P4	Priprava kompleksnih spojeva bakra i vanadija s hidroksipironima	45
	Jelena Brdarić, Nikolina Filipović, Berislav Marković, Zora Popović, <u>Natalija Šantić</u> , Dalibor Tatar	
P5	Kokristalizacija halogenidnih soli 2,4,6-kolidina s 1,4-dijodtetrafluorbenzenom	46
	<u>Marin Liović</u> , Nikola Bedeković, Vladimir Stilinović, Dominik Cinčić	
P6	Kooperativnost halogenskih veza u kokristalima 4-halogenanilina i 1,4-dijodtetrafluorbenzena	47
	<u>Silvia-Maria Franov</u> , Vinko Nemec, Dominik Cinčić	
P7	Mehanokemijska sinteza u jednom koraku kokristala koordinacijskog spoja bakra(II) i 1,3,5-trijodtrifluorbenzena	48
	<u>Sara Cepić</u> , Katarina Lisac, Dominik Cinčić	
P8	Kokristalizacija donepezilovog klorida s 1,4-dijodtetrafluorbenzenom	49
	<u>Toni Vitasović</u> , Vinko Nemec, Dominik Cinčić	
P9	Halogenska veza u kokristalima primarnih aromatskih diamina s perfluoriranim halogenarenima	50
	<u>Erik Uran</u> , Vladimir Stilinović, Dominik Cinčić	
P10	Kokristali benzoil-4-piridoilmetana s perhalogeniranim ugljikovodicima	51
	<u>Valentina Martinez</u> , Nikola Bedeković, Vladimir Stilinović, Dominik Cinčić	
P11	Sintaza benzhidrilnih difenil-fosfinata i reaktivnost difenil-fosfinatne izlazne skupine u vodenim otopinama etanola	52
	<u>Ivana Tarandek</u> , <u>Lu Turković</u> , Mirela Matić	
P12	Ispitivanje antioksidacijskih mehanizama 4-hidroksifenilpropionske kiseline s hidroksilnim i superoksidnim radikalom	53
	<u>Klara Štingl</u> , Ana Amić	
P13	Antioksidacijska aktivnost kvercetina: HAT vs SPLET mehanizam	54
	<u>Maja Palfi</u> , <u>Karolina Kolarić</u> , Ana Amić	
P14	Komparativno istraživanje antioksidacijske aktivnosti kvercetina, kavene kiseline i dihidroksikavene kiseline	55
	<u>Rea Miletić</u> , Ana Amić	
P15	Utjecaj solvatacijskih efekata na potpuni konformacijski prostor L-karnitina	56
	<u>Marija Bakija</u> , <u>Ana Mikelić</u> , Karlo Sović, Tomica Hrenar	
P16	Ispitivanje samonakupljanja amfifilnog derivata rodamina B u vodi	57
	<u>Dario Matulja</u> , <u>Nino Požar</u> , Nela Malatesti, Duško Čakara	
P17	Adsorpcija farmaceutski aktivnih spojeva na ugljikove nanomaterijale	58
	<u>Klaudija Ivanković</u> , Marko Rožman	

P18	Određivanje arsena u modelnim i realnim sustavima modificiranom elektrodom od staklastog ugljika <u>Žana Kajinić</u> , Jelena Vešligaj Turkalj, Željka Romić, Anamarija Stanković, Martina Medvidović-Kosanović	59
P19	Spektrofotometrijsko i kromatografsko određivanje aniona i kationa u uzorcima vodovodne vode <u>Antonija Bekić</u> , <u>Lucija Jaković</u> , Jelena Vešligaj Turkalj, Željka Romić, Anamarija Stanković, Martina Medvidović-Kosanović	60

PLENARNA PREDAVANJA

Računalom protiv neurodegenerativnih bolesti

Robert Vianello

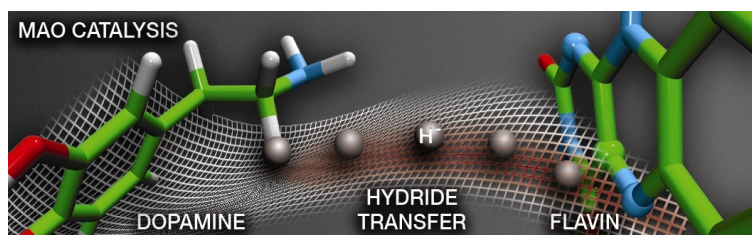
Grupa za računalnu organsku kemiju i biokemiju, Institut Ruđer Bošković,
Bijenička cesta 54, Zagreb

robert.vianello@irb.hr

Računalna kemija obuhvaća čitav niz računalnih tehnika usmjerenih prema razumijevanju strukture i svojstava molekula, materijala i bioloških sustava, a kroz godine profilirala se kao ravnopravan, a često i neophodan partner eksperimentima u svim granama kemije. Računalne metode omogućuju detaljan uvid u elektronsku strukturu te ponašanje i karakteristike sustava na razini samih atoma, što je vrlo često nemoguće odrediti čak i najsofisticiranijim instrumentima.

Monoaminooksidaza (MAO) je flavoenzim odgovoran za metabolizam velikog broja biogenih i prehrambenih amina, uključujući i mnoge neurotransmitere u mozgu, poput dopamina i serotonina, čija je neravnoteža vrlo usko povezana s nastankom i razvojem niza neuroloških poremećaja, primjerice Alzheimerove ili Parkinsonove bolesti te depresije. Stoga, posljednjih 60 godina MAO predstavlja središnju farmakološku metu u liječenju neurodegeneracije [1]. Ipak, unatoč važnosti i brojnim istraživanjima, precizni mehanizmi katalitičke aktivnosti MAO enzima ili njegove inhibicije postojećim lijekovima još uvijek nisu razjašnjeni. Ovo je od presudne važnosti u razvoju efikasnijih inhibitora kao analoga prijelaznog stanja, posebice jer dostupni lijekovi uzrokuju značajne nuspojave te isključivo ublažuju simptome oboljenja i ne nude izlječenje.

Koristeći različite računalne pristupe, predložili smo potpuno novi hidridni mehanizam MAO katalize [2], koji je u potvrđen nedavnim ¹³C kinetičkim izotopnim mjerenjima [3] te je u skladu s nizom drugih eksperimentalnih podataka [1]. Primjenom ovog mehanizma reproducirali smo izmjerene H/D kinetičke izotopne efekte te razjasnili utjecaj pH vrijednosti i točkastih mutacija na primjeru nekoliko supstrata [2]. Istodobno, identificirali smo aminokiseline odgovorne za uspješno vezanje inhibitora u aktivno mjesto te razjasnili činjenicu da je selegilin efikasniji inhibitor od rasagilina [4], koji su oboje u kliničkoj primjeni. Ostvareni rezultati predstavljaju naš doprinos rješavanju brojnih znanstvenih izazova potaknutih sve većom učestalošću neurodegenerativnih bolesti mozga te daju smjernice u dizajnu novih antiparkinsonika i antidepresiva.



- [1] R. R. Ramsay, A. Albrecht, *J. Neural Transm.* (2018), DOI: 10.1007/s00702-018-1861-9.
- [2] (a) R. Vianello, M. Repič, J. Mavri, *Eur. J. Org. Chem.* **36** (2012) 7057.
 (b) R. Vianello, C. Domene, J. Mavri, *Front. Neurosci.* **10** (2016) 327.
- [3] J. R. Tormos, M. B. Suarez, P. F. Fitzpatrick, *Arch. Biochem. Biophys.* **612** (2016) 115.
- [4] T. Tandarić, R. Vianello, poslano u časopis.

Aminoacil-tRNA-sintetaze: molekulske tvrđave koje kontroliraju ulaz aminokiselina u biosintezu proteina

Ita Gruić Sovulj

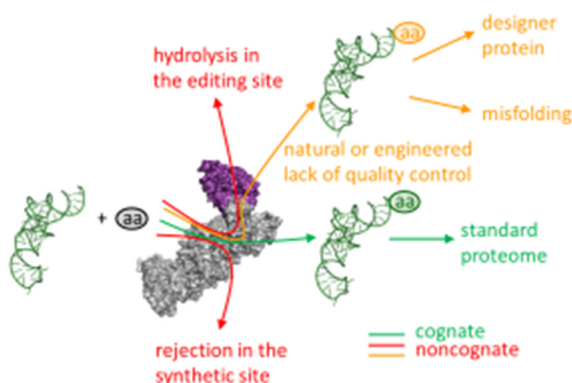
Zavod za biokemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Horvatovac 102a, Zagreb

gruic@chem.pmf.hr

Pogreške u biosintezi proteina (translaciji) značajno smanjuju staničnu sposobnost preživljavanja, a povezuju se i s neurodegeneracijom kod sisavaca. Iz navedenog razloga stanica precizno kontrolira točnost sinteze svojih proteina. Pogrešna ugradnja aminokiselina u proteine može biti posljedica pogrešnog sparivanja para aminokiseline i molekule tRNA. Tu reakciju kataliziraju aminoacil-tRNA-sintetaze (aaRS), enzimi koji specifičnost temeljno ostvaruju kroz inicijalnu selekciju aminokiseline u sintetskom aktivnom mjestu. No, inicijalna selekcija ne može uvijek spriječiti reakciju aminoaciliranja s nepripadnom aminokiselinom ukoliko ona ima strukturu sličnu pripadnoj. U tom slučaju, aaRS koriste dodatne, hidrolitičke, korektivne mehanizme za postizanje odgovarajućeg stupnja točnosti.

Pitanje točnosti u reakciji aminoaciliranja nije ograničeno samo na dvadeset standardnih aminokiselina koje grade proteine. Dapače, nedavno smo pokazali da dominantna funkcija korektivnih mehanizama aaRS u stanici može biti sprječavanje ugradnje u proteine aminokiselina koje nisu definirane genetičkim kodom. Konačno, ideja o dizajnu proteina posve novih svojstava temelji se i na uspješnoj manipulaciji specifičnosti aaRS kako bi se sintetske aminokiseline mogli ugrađivati u proteine.

Na predavanju će biti diskutirani mehanizmi kojima aaRS ostvaruju specifičnost prema prirodnim (standardnim i nestandardnim) odnosno sintetskim aminokiselinama, koristeći izoleucil- (IleRS) i leucil-tRNA-sintetazu (LeuRS) iz bakterije *Escherichia coli* kao modelne proteine. Nadalje, diskutirat će se biološke posljedice gašenja korektivnih mehanizama IleRS i LeuRS, te potencijalni mehanizmi kojima pogrešna biosinteza proteina izaziva toksičnost *in vivo*. Konačno, zavirit ćemo u drevnu translaciju kroz priču o norvalinu.



Pojava – hipoteza – pokus – spoznaja, linije, krugovi ili nepravilni oblici?

Ernest Meštrović

Xellia d.o.o., Slavonska avenija 24/6, Zagreb

ernest.mestrovic@xellia.com

Ne znam koje je slike u svojem umu stvarao Dobriša Cesarić dok je pisao pjesmu „Povratak“ koja započinje stihovima „*Ko zna (ah niko, niko ništa ne zna. Krhko je znanje!) Možda je pao trak istine u me, A možda su sanje*“. Vjerujem da je razmišljao o želji, nakani da spozna što donose novi dani, da predvidi tijek i poveže sjećanja s izgubljenim osjećajima. U tome je ljepota umjetnosti, poezije, jer čitatelj u skladu riječi traži i stvara osobno iskustvo. Drugi način spoznaje temelji se na znanstvenoj metodologiji koja počinje na isti način kao i umjetnost, postavljanjem pitanja: Zašto, Kako? Gdje? – ili, jednostavno spoznajom da o određenoj pojavi ili opažanju ne znamo dovoljno da bi mogli ponuditi objašnjenje koje se temelji na postojećem znanju.

Ne postoji receptura niti jasno strukturirani put koji dovodi do novih spoznaja, premda znamo da su radoznalost, spremnost prihvatanja trenutnog neznanja i spremnost suočavanja s neočekivanim rezultatima, elementi koji dovode do novih znanstvenih spoznaja. Također znamo da znanstveno istraživanje zahtjeva metodičan pristup koji se temelji na sintezi postojećeg znanja, postavljanju hipoteze, osmišljavanju pokusa, samom mjerenju, obradi podataka, stvaranju zaključaka, može bitnom rušenju prvobitne hipoteze i stvaranju nove. Često se dogodi da osmišljeni pokusi nisu bili dovoljno dobro osmišljeni da potvrde postavljenu hipotezu, ili je hipoteza postavljena na pogrešnim osnovama. Takva istraživanja ne treba odbaciti, upravo na temelju njih moguće je doći do novih spoznaja, jer nude poglede i obzore koji su nerijetko zamagljeni trenutnim znanjem.

Autor tijekom predavanja kani pokazati nekoliko vlastitih primjera neočekivanih ishoda istraživanja ili rezultata do kojih se došlo na temelju mjerenja koja su vođena manjkavo postavljenim hipotezama.

Što rade elektroni u tekućoj fazi?

Loren Ban

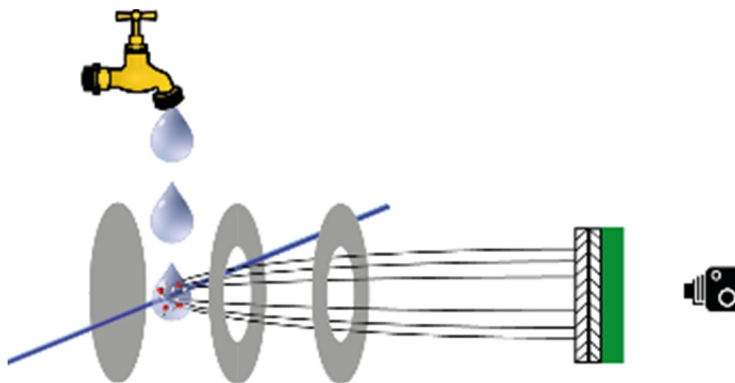
Laboratorium für Physikalische Chemie, ETH Zürich,
Vladimir-Prelog-Weg 1-5/10, 8093 Zürich, Švicarska

lban@ethz.ch

Elektronska struktura jedan je od ključnih faktora koji određuju kemijsku reaktivnost atoma i molekula. Zbog sveprisutnosti tekuće faze u ljudskom okruženju, veliki interes usmjeren je prema razumijevanju reaktivnosti i elektronskih obilježja molekula, prvenstveno u vodenim otopinama [1,2]. Za razliku od plinovite faze, eksperimentalne i teorijske metode za istraživanje elektronskih obilježja u tekućoj fazi nisu jednako razvijene, zbog čega čak niti neka od osnovnih obilježja još uvijek nisu potpuno jasna [3]. Nadalje, elektronski procesi u tekućoj fazi (npr. elektronsko raspršenje, engl. electron scattering) uzrok su mnogim reakcijama koje su značajne u poljima poput atmosfarske kemije i radioterapije [4].

Fotoelektronska spektroskopija (engl. photoelectron spectroscopy) metoda je koja pruža direktan pristup informacijama o elektronskoj strukturi [5,6]. Veoma je rasprostranjena i pronalazi primjenu u istraživanjima atoma i molekula, no i većih sustava poput nakupina (engl. clusters) i kondenziranih faza. U takvim „makroskopskim“ sustavima dolazi do kompleksnih interakcija ioniziranih elektrona s velikim brojem molekula ili atoma (elektronsko raspršenje) koje, zajedno s elektronskom strukturom, određuju izgled fotoelektronskih spektara [7].

Uz pomoć fotoelektronske spektroskopije, cilj je objasniti interakcije i promjene u elektronskoj strukturi koje se događaju kao posljedica rasta broja molekula u sustavu, od nakupina koje sadrže svega desetak molekula pa sve do aerosola mikrometarske veličine.



- [1] T. A. Pham, M. Govoni, R. Seidel, S. E. Bradforth, E. Schwegler, G. Galli, *Sci. Adv.* **3** (2017) e1603210.
- [2] W. Chen, F. Ambrosio, G. Miceli, A. Pasquarello *Phys. Rev. Lett.* **117** (2016) 186401.
- [3] A. P. Gaiduk, A. P. Gaiduk, T. A. Pham, M. Govoni, F. Paesani, *Nat. Commun.* **9** (2018) 247.
- [4] E. Alizadeh, T. M. Orlando, L. Sanche, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **66** (2015) 379.
- [5] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, Springer-Verlag, 1995.
- [6] R. Seidel, B. Winter, S. E. Bradforth, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **67** (2016) 283.
- [7] D. Luckhaus, Y. Yamamoto, T. Suzuki, R. Signorell, *Sci. Adv.* **3** (2017) e1603224.

POZVANA PREDAVANJA

Molekularna kvantna dinamika: Primjena u stacionarnoj i vremenski razlučenoj elektronskoj spektroskopiji

Tomislav Begušić, Jiří Vaníček

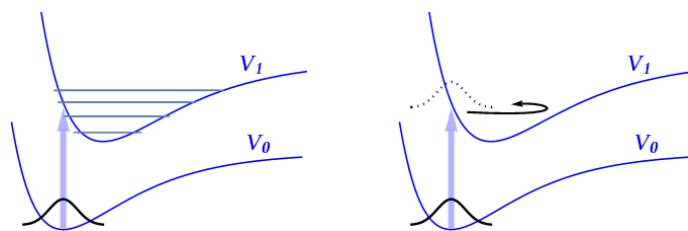
Laboratory of Theoretical Physical Chemistry, Institut des Sciences et Ingénierie Chimiques, École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), CH-1015 Lausanne, Švicarska

tomislav.begusic@epfl.ch

Molekularna spektroskopija jedna je od najraširenijih eksperimentalnih tehnika za određivanje strukture i dinamike molekula u pobuđenim elektronskim stanjima. Apsolutni položaj elektronskog spektra određen je samo razlikom u energiji dvaju elektronskih stanja, dok je struktura spektra uvjetovana razlikom između cijelih ploha potencijalne energije.

Prema Franck-Condonovom principu, spektar se može izračunati iz preklapanja vibracijskih stanja osnovnog i pobuđenog elektronskog stanja. U vremenski ovisnoj slici, elektronski spektar odgovara Fourierovoj transformaciji autokorelacijske funkcije vibracijskog valnog paketa koji se kreće na plohi potencijalne energije pobuđenog elektronskog stanja [1]. Ove dvije slike, vremenski neovisna (Franck-Condonov princip) i vremenski ovisna (autokorelacijska), su ekvivalentne i dobro istražene kao metode simulacije razlučenih elektronskih spektara.

U svojoj ću prezentaciji predstaviti prednosti vremenski ovisne slike, pristupe kojima se služimo za računanje i opisivanje spektara [2, 3], te generalizaciju na vremenski razlučenu, „ultrabrznu“ spektroskopiju [4].



Slika 1. Pristupi elektronskoj spektroskopiji. Lijevo: Franck-Condonov princip. Desno: Vremenski ovisna slika temeljena na dinamici valnog paketa.

[1] Eric J. Heller, *Acc. Chem. Res.* **14** (1981) 368.

[2] A. Patoz, T. Begušić, J. Vaníček, *J. Phys. Chem. Lett.* **9** (2018) 2367.

[3] T. Begušić, A. Patoz, J. Vaníček, *Chem. Phys.*, In Press (2018).

[4] T. Begušić, J. Roulet, J. Vaníček, *J. Chem. Phys.*, Submitted (2018).

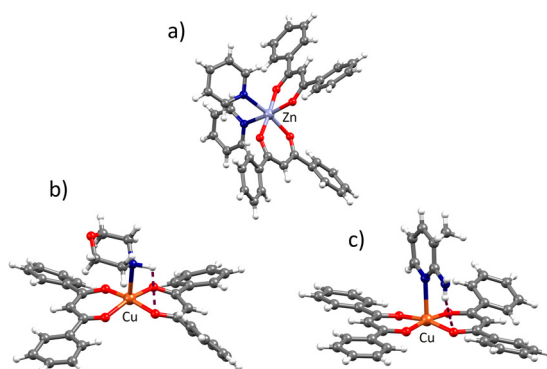
Utjecaj unutarmolekulske vodikove veze na strukture i stabilnost adukata β -diketonatnih kompleksa bakra(II) i cinka(II) s *N*-donornim ligandima

Nikola Bedeković, Marta Klepić, Vladimir Stilinović, Dominik Cinčić

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Horvatovac 102a, 10000 Zagreb

nbedekovic@chem.pmf.hr

Beta diketonatni kompleksi prijelaznih metala poznati su i dobro istraženi spojevi koji se vrlo često koriste kao građevne jedinice u kristalnom inženjerstvu [1,2]. Diketonati dvovalentnih metala u čvrstom stanju mogu postojati kao diskretni kompleksi tetraedarske ili kvadratno-planarne geometrije ili kao adukti nastali vezanjem određenog broja neutralnih molekula (liganada) na metalni centar. Ukoliko takav ligand sadrži funkcijske skupine, koje su ujedno i donori vodikovih veza, može doći do nastajanja unutarmolekulske vodikove veze između liganda i kisika diketonatnog aniona, što može utjecati na stabilnost samog spoja. Kako bi istražili utjecaj unutarmolekulske vodikove veze na termičku stabilnost takvih spojeva, priređeno je nekoliko adukata bis(diketonato)cinka(II) i bakra(II), u čijem su sastavu acetilacetone (**acac**), dibenzoilmetan (**dbm**), dipivaloilmetan (**dpm**) i acetil-benzoilmetan (**abm**), s tri različita *N*-donorna liganda (piridin – **py**, 2-amino-3-metilpiridin – **2a3mp** i morfolin – **morf**). Kristalizacijom je dobiveno svih osam adukata s **2a3mp** u kojima je prisutna unutarmolekulska vodikova veza $N_{amino}-H \cdots O_{diketo}$. Adukti s **morf** pripremljeni su samo s bakrovim(II) diketonatima, gdje je geometrija vodikovih veza nepovoljnija pa su iste nešto slabije u odnosu na one prisutne u spojevima s **2a3mp**. Adukti s **py** pripremljeni su samo s cinkovim diketonatima i u tim spojevima, očekivano, nije prisutna unutarmolekulska vodikova veza. Raspad pripremljenih spojeva je okarakteriziran termogravimetrijskom analizom i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom, te je potvrđeno da su kompleksi s unutarmolekulskim vodikovim vezama stabilniji u odnosu na one u kojima one nisu prisutne.



[1] A. Hori, M. Mizutani, *Int. J. Inorg. Chem.* **64** (2011) 8.

[2] J. Shi, J. Hou, W. Chu, X. Shi, H. Gu, B. Wang, *Inorg. Chem.* **52** (2013) 5013.

Geometrijska optimizacija na dijabatskim ploham potencijalne energije

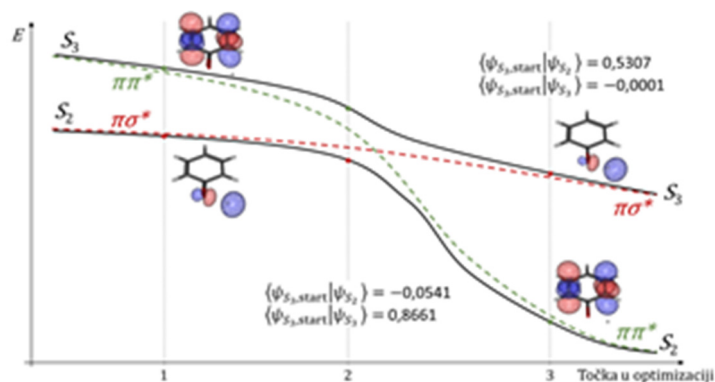
Tomislav Piteša, Marin Sapunar, Nađa Došlić

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb

tpitesa@irb.hr

Zadnjih se nekoliko desetljeća brojni fotokemijski procesi intenzivno proučavaju u teorijskoj kemiji [1,2]. Pri tom se molekulska Schrödingerova jednadžba (SJ) redovito rješava unutar Born-Oppenheimerove (BO) aproksimacije, što omogućava njezinu separaciju na elektronsku i nuklearnu SJ. Rješavanjem elektronske SJ dobivaju se adijabatska elektronska stanja i odgovarajuće energije, koje, kao funkcije koordinata jezgara, predstavljaju plohe potencijalne energije (PPE) za gibanje jezgara. Međutim, u područjima gdje su adijabatska stanja bliska po energiji, neadijabatske sprege među stanjima nisu zanemarive te BO aproksimacija nije opravdana. U takvim se slučajevima za opis gibanja jezgara često koriste tzv. dijabatske PPE, koje se dobivaju minimizacijom sprege među stanjima. Na određenoj dijabatskoj PPE elektronska valna funkcija se kontinuirano mijenja (približno zadržava karakter), što ne vrijedi nužno za adijabatske PPE, posebice u procesima kao što su neradijativni elektronski prijelazi u kojima molekula „prolazi“ kroz konično presjecište – skup geometrija u kojima se PPE sijeku.

U ovom radu razvijen je algoritam za optimizaciju geometrije na dijabatskoj PPE, definiranoj karakterom početnog elektronskog stanja na početnoj geometriji. Algoritam provodi optimizaciju na adijabatskoj PPE te u svakom koraku projicira izračunata elektronska stanja na stanja u početnoj geometriji. Prateći integrale prekrivanja elektronskih stanja, algoritam po potrebi mijenja adijabatsko stanje za optimizaciju, tako da karakter stanja za optimizaciju bude sačuvan. Algoritam je testiran na primjeru $\pi\pi^*$ stanja pirola i fenola [3,4].



- [1] Y.-J. Liu, D. Roca-Sanjuán, R. Lindh, *Photochemistry* **40** (2012) 42.
- [2] P. Marquetand, J. J. Nogueira, S. Mai, F. Plasser, L. González, *Molecules* **22** (2017) 49.
- [3] S. P. Neville, G. A. Worth, *J. Chem. Phys.* **140** (2014) 034317.
- [4] W. Xie, W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **147** (2017) 184114.

Termodinamičko i strukturno istraživanje kompleksiranja alkalijskih kationa s tercijarnim amidnim derivatom kaliks[4]arena u nekoliko organskih otapala

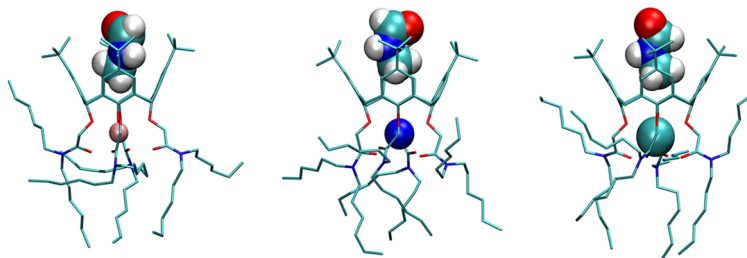
Tamara Rinkovec, Gordan Horvat

Zavod za fizikalnu kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Horvatovac 102a, Zagreb

tamara.rinkovec@gmail.com

Područje supramolekulske kemije temelji se na međumolekulskim interakcijama pri čemu je stavljen poseban naglasak na istraživanju strukture, svojstava i funkcija nastalih molekulskih kompleksa [1]. Uočavanjem i preuzimanjem osnovnih strukturnih značajki supramolekulskog udruživanja moguće je dizajnirati i sintetizirati nove molekule ciljanih svojstava i strukturnih karakteristika. Primjer sintetskih makrocikličkih liganada s izvanrednim kompleksacijskim svojstvima prema vezanju iona i neutralnih molekula su kaliksareni i njihovi derivati [2–4].

U okviru ovog rada sustavno je istražen utjecaj otapala na ravnoteže reakcija kompleksiranja tercijarnog amidnog derivata kaliks[4]arena (L) s kationima alkalijskih metala u *N*-metilformamidu (NMF), *N,N*-dimetilformamidu (DMF) i etanolu (EtOH). Kompleksacijski afiniteti liganda prema navedenim kationima proučavani su ¹H NMR i UV-Vis spektrofotometrijskim titracijama te primjenom izotermne titracijske mikrokolorimetrije. Određene su konstante stabilnosti odgovarajućih kompleksa, kao i pripadajuće termodinamičke reakcijske veličine. Utjecaj otapala dodatno je istražen određivanjem Gibbsovih energija transfera iz *N*-metilformamida u *N,N*-dimetilformamid za sve sudionike reakcije. Kako bi se stekao detaljniji uvid u molekulsku sliku procesa vezanja kationa i molekula otapala sa istraživanim spojem provedene su odgovarajuće računalne simulacije primjenom metode klasične molekulske dinamike.



[1] J. M. Lehn, *J. Incl. Phenom.* **6** (1988) 351.

[2] A. F. Danil de Namor, R. M. Cleverley, M. L. Zapata-Ormachea, *Chem. Rev.* **98** (1998) 2495.

[3] R. Ludwig, N. T. K. Dzung, *Sensors* **2** (2002) 397.

[4] W. Śliwa, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **52** (2005) 13.

USMENA PRIOPĆENJA

Termodinamika kompleksiranja fluorescentnog derivata kaliks[4]arena s kationima alkalijskih metala

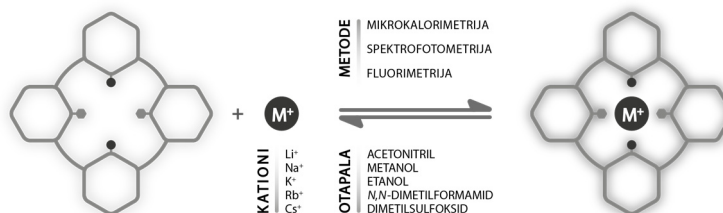
Andrea Usenik, Katarina Leko, Vladislav Tomišić

Zavod za fizikalnu kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Horvatovac 102a, Zagreb

ausenik@chem.pmf.hr

Kaliksareni su makrociklički oligomeri koji se sastoje od četiri ili više fenolnih podjedinica povezanih metilenskim skupinama u *ortho*-položaju fenola. Specifičan oblik i mogućnost njihove funkcionalizacije čine kaliksarene zanimljivim molekulama domaćinima za razne neutralne i nabijene goste. Kako bi se povećao afinitet za vezanje kationa, na donji i/ili gornji obod kaliksarena najčešće se uvode ketonske, esterske ili amidne funkcionalne skupine. Uvođenjem fluorescentnih supstituenata u strukturu kaliksarena moguće je prirediti visokoosjetljive senzore za niz kemijskih vrsta, pri čemu ti supstituenti, osim što su zaslužni za fluorescenciju spoja (fluorofori), mogu sudjelovati i u vezanju kationa (ionofori) [1–3].

U ovom radu proučavana su kompleksacijska svojstva derivata kaliks[4]arena koji, osim amidnih supstituenata, kao dio veznog mjesta posjeduje i fenantridinske fluorofores koji također mogu sudjelovati u vezanju kationa. Mikrokalorimetrijskim, spektrofotometrijskim i fluorimetrijskim titracijama istražene su odgovarajuće reakcije kompleksiranja s kationima alkalijskih metala u više otapala (acetonitril, metanol, etanol, *N,N*-dimetilformamid, dimetilsulfoksid). Određene su konstante stabilnosti kompleksa te standardne entalpije i entropije reakcija kompleksiranja. Također, istražen je utjecaj otapala i vezanja kationa na relativni intenzitet fluorescencije navedenog kaliks[4]arena te njegova potencijalna primjena kao fluorescentnog kationskog senzora.



[1] J. S. Kim, D. T. Quang, *Chem. Rev* **107** (2007) 3780.

[2] M. Tranfić Bakić, D. Jadreško, T. Hrenar, G. Horvat, J. Požar, N. Galić, V. Sokol, R. Tomaš, S. Alihodžić, M. Žinić, L. Frkanec, V. Tomišić, *RSC Adv.* **5** (2015) 23900.

[3] N. Galić, N. Burić, R. Tomaš, L. Frkanec, V. Tomišić, *Supramol. Chem.* **23** (2011) 289.

Polielektrolitni višeslojevi – elipsometrijska istraživanja specifičnih ionskih efekata

Karla Gotić, Jasmina Jukić, Davor Kovačević

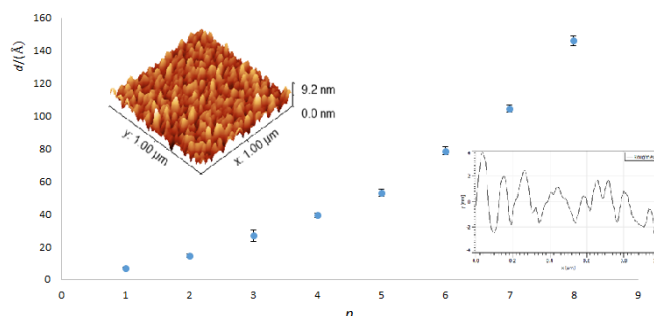
Zavod za fizikalnu kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Horvatovac 102a, Zagreb

kgotic@chem.pmf.hr

Polielektrolitni višeslojevi su nanokompoziti koji nastaju uzastopnom adsorpcijom pozitivno i negativno nabijenih polielektrolita na neku čvrstu površinu. Najčešće je to pločica nekog metala sa slojem metalnog oksida. Primjenu pronalaze u biotehnologiji i medicini [1], gdje su od posebne važnosti njihova moguća antibakterijska svojstva [2,3].

Da bi se testirala ta svojstva, potrebno je prethodno prirediti višeslojeve u različitim eksperimentalnim uvjetima, prije svega odgovarajuće debljine i sastava. U ovom su istraživanju pripremljeni višeslojevi polielektrolitnog para PDADMA/PSS na pločicama silicija (Si/SiO_2) te je njihov rast praćen metodom elipsometrije. Istražen je i utjecaj pojedinih iona i ionske jakosti na nastanak istih.

Pokazano je da se metodom elipsometrije može uspješno pratiti nastajanje polielektrolitnih višeslojeva. Uočeno je da debljina i hrapavost površine ovise o vrsti iona prisutnih u otopini te da je izraženiji utjecaj Br^- i NO_3^- iona u odnosu na Cl^- ione. Također, povećanjem ionske jakosti dolazi do povećanja debljine višeslojeva. Navedeni rezultati u skladu su s rezultatima istraživanja polielektrolitnog kompleksiranja u otopini, a dodatno su potvrđeni mikroskopijom atomskih sila (AFM).



- [1] H. Kerdjoudj, N. Berthelemy, F. Boulmedais, J.-F. Stoltz, P. Menu, J. C. Voegel, *Soft Matter* **6** (2010) 3722.
- [2] L. Séon, P. Lavalley, P. Schaaf, F. Boulmedais, *Langmuir* **31** (2015) 12856.
- [3] D. Kovačević, R. Pratnekar, K. Godić Torkar, J. Salopek, G. Dražić, A. Abram, K. Bohinc, *Polymers* **8** (2016) 345.

Povezivanje generatora broma i cijanogen bromida za sintezu cikličkih gvanidina u kontinuiranom protoku

Gabriel Glotz,^{a,b,c} René Lebl,^{b,c} Doris Dallinger,^c Christian Oliver Kappe^{b,c}

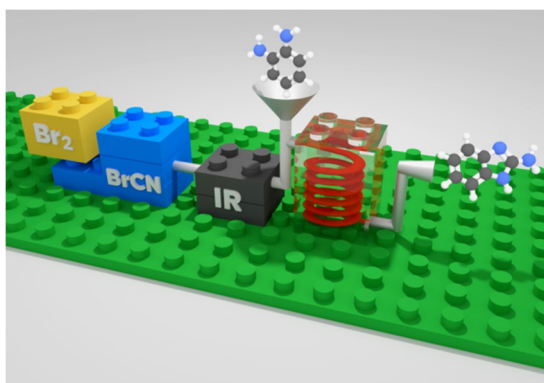
^aKemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Horvatovac 102a, Zagreb

^bCenter for Continuous Flow Synthesis and Processing (CC FLOW) Research Center
Pharmaceutical Engineering GmbH (RCPE) Inffeldgasse 13, 8010 Graz (Austria)

^cInstitute of Chemistry, NAWI Graz, University of Graz Heinrichstrasse 28, 8010 Graz (Austria)

gabriel.glotz@uni-graz.at

Opisan je proces kontinuirane sinteze cijanogen bromida (BrCN) u svrhu „on-site, on-demand“ proizvodnje BrCN reagensa. Kako bi se izbjeglo rukovanje, skladištenje i transport elementarnog broma, kontinuirani generator elementarnog broma koristeći sinproporcijaciju bromid-bromat para je integriran unutar BrCN generatora. Praćenje procesa kao i kvantifikacija količine BrCN je omogućena koristeći „in-line“ FT-IR tehnologiju. S Br₂ i BrCN generatorima spojenim u seriju, dobivena je produktivnost od 0.2 mmol BrCN po minuti, što odgovara koncentraciji od 0.8 mol/L BrCN u diklormetanu. Modularni Br₂ i BrCN generatori su korišteni za sintezu biološki relevantnih cikličkih amidina i gvanidina sa peteročlanim i šesteročlanim prstenom. Generatori mogu biti potpuno integrirani u kontinuirani protok ili kao polukontinuirani generator u slučaju kada je reaktivna kristalizacija ključna za dobivanje produkta [1].



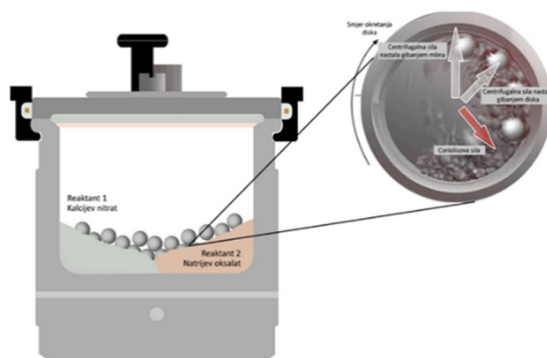
[1] G. Glotz, R. Lebl, D. Dallinger, C. O. Kappe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** (2017) 13786.

Sinteza kalcijeva oksalata monohidrata primjenom planetarnog kugličnog mlina

Marina Sekulić, Dominik Goman, Filip Bolić, Silvija Šafranko,
Anamarija Stanković, Berislav Marković, Igor Đerđ
Odjel za kemiju, Ulica cara Hadrijana 8/A, Osijek

sekulicm96@gmail.com

U sastavu bubrežnih kamenaca mogu se pronaći različite soli, međutim u najvećem se udjelu pojavljuju kalcijevi oksalati. Kalcijevi oksalati kristaliziraju u tri hidratna oblika: monohidrat ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, COM) [1,2], dihidrat ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, COD) [3,4] i trihidrat ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, COT) [5,6]. COM i COD se najčešće pronalaze u sastavu bubrežnih kamenaca. Studije o kalcijevim oksalatima uglavnom su usmjerena na sintezu u otopini [7-9], a najveći naglasak stavlja se na proučavanje COM zbog njegove patogenosti [10]. U ovom radu je prikazana sinteza kalcijeva oksalata monohidrata iz kalcijevih soli (klorida, nitrata i sulfata) utjecajem mehaničke energije pomoću planetarnog kugličnog mlina. Za karakterizaciju nastalog kalcijeva oksalata monohidrata korištene su sljedeće metode: FTIR spektroskopija, termogravimetrijska analiza (TG), DLS metoda za određivanje prosječne veličine i disperzije čestica te svjetlosna mikroskopija. Rezultati su pokazali da se mehanokemijskom sintezom može sintetizirati kalcijev oksalat monohidrat neovisno o početnom reaktantu (kalcijevoj soli), a brzina i vrijeme reakcije utječu na čistoću i veličinu čestica produkta.



- [1] A. S. Bramley, M. J. Hounslow, R. L. Ryall, *Chem. Engng. Sci.* **52** (1997) 747.
- [2] Lj. Brečević, D. Kralj, *J. Cryst. Growth* **79** (1986) 178.
- [3] Lj. Brečević, D. Kralj, J. Garside, *J. Cryst. Growth* **97** (1989) 460.
- [4] A. Stanković, J. Kontrec, B. Njegić Džakula, D. Kovačević, B. Marković, D. Kralj, *J. Cryst. Growth* **500** (2018) 91.
- [5] D. Škrtić, M. Marković, Lj. Komunjer, H. Füredi-Milhofer, *J. Cryst. Growth* **66** (1984) 431.
- [6] D. Škrtić, H. Füredi-Milhofer, M. Marković, *J. Cryst. Growth* **80** (1987) 113.
- [7] A. Šter, S. Šafranko, K. Bilić, B. Marković, D. Kralj, *Urolithiasis*, 2017.
- [8] X.-Y. Sun, J.-M. Ouyang, M. Xu, *CrystEngComm* **18** (2016) 5463.
- [9] B. Grohe, S. Hug, A. Langdon, J. Jalkanen, K. A. Rogers, H. A. Goldberg, M. Karttunen, G. K. Hunter, *Langmuir* **28** (2012) 12182.
- [10] B. B. Tomažić, G. H. Nancollas, *J. Urol.* **128** (1982) 205.

Raznolikost motiva halogenske veze u kokristalima imina izvedenog iz *N*-aminomorfolina i 4-nitrobezaldehida

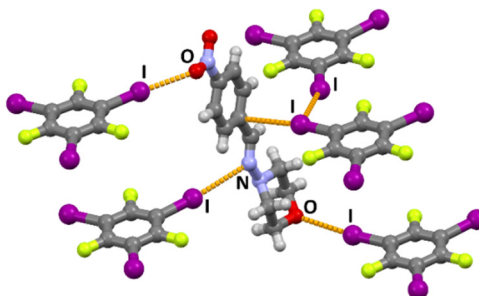
Petra Stanić, Katarina Lisac, Vinko Nemec, Dominik Cinčić

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Horvatovac 102a, Zagreb

petra.stanic@chem.pmf.hr

Imini izvedeni iz *N*-aminomorfolina i aromatskih aldehida potencijalno su korisni građevni spojevi u kristalnom inženjerstvu materijala povezanih halogenskom vezom [1,2]. U ovom radu sintetiziran je imin kondenzacijom 4-nitrobenzaldehyda i *N*-aminomorfolina (1) koji ima nekoliko funkcionalnih skupina koje mogu biti akceptorska mjesta za halogensku vezu: atom kisika i atom dušika morfolinskog prstena, atom kisika nitro skupine, dušikov atom imina te fenilni π -sustav [3]. Kao donore halogenske veze, za sintezu kokristala odabrana su dva perfluorirana spoja: 1,4-dijodtetrafluorbenzen (**14tfib**) i 1,3,5-trijodtrifluorbenzen (**135tfib**). Kokristali su pripremljeni mehanokemijskom sintezom te sintezom iz otopine te su izučavani difrakcijom rendgenskog zračenja na praškastom uzorku i jediničnom kristalu te termičkim metodama.

U kokristalu (**1**)₂(**14tfib**) prisutna je bifurkirana halogenska veza I...O₂N, koja vodi do stvaranja diskretnog kompleksa. Diskretni kompleksi se dalje povezuju u lance preko kombinacije vodikovih veza C–H...O i kontakata C–H...F. U kokristalu (**1**)(**135tfib**)₂, dvije kristalografski neovisne molekule **135tfib** sudjeluju u različitim supramolekulskim interakcijama. Jedna molekula **135tfib** sudjeluje kao tritopični donor stvarajući halogenske veze I...N_{imin}, I...O_{morfolin} i I...I. Druga molekula **135tfib** sudjeluje u halogenskoj vezi kao ditopični donor, stvarajući halogenske veze I...O_{nitro} i I...C π . Također, ova molekula **135tfib** sudjeluje kao akceptor u tipu II halogenske veze. Kombinacija navedenih halogenskih veza gradi jedinstvenu 3D supramolekulsku mrežu.



- [1] M. Zbačnik, M. Vitković, V. Vulić, I. Nogalo, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 6381.
- [2] A. Carletta, M. Zbačnik, M. Van Gysel, M. Vitković, N. Tumanov, V. Stiliniović, J. Wouters, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* (2018) DOI: 10.1021/acs.cgd.8b01064
- [3] A. Carletta, M. Zbačnik, M. Vitković, N. Tumanov, V. Stiliniović, J. Wouters, D. Cinčić, *CrystEngComm* **20** (2018) 5332.
- [4] V. Nemec, D. Cinčić, *CrystEngComm* **18** (2016) 7425.

Utišavanje proteinskog kompleksa augmina ključnog za grananje mikrotubula u diobenom vretenu

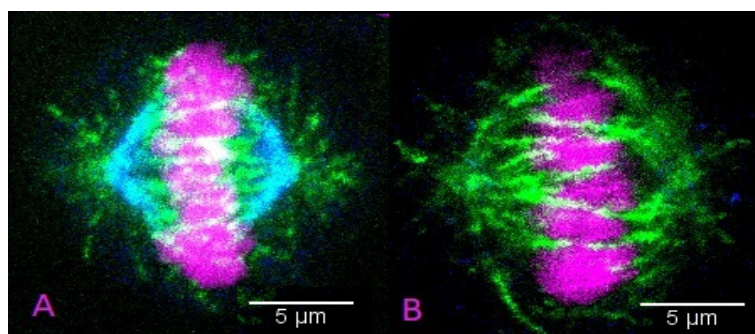
Martina Manenica,^a Juraj Simunić^b

^aKemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Horvatovac 102a, Zagreb

^bLaboratorij za biofiziku stanice, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb

manenica.martina@gmail.com

Stanična dioba dio je staničnog ciklusa u kojem iz roditeljske stanice nastaju dvije stanice kćeri, a pravilnu raspodjelu kromosoma omogućuje diobenno vreteno. Sam nastanak diobenog vretena nakon raspada jezgrine ovojnice nije detaljno poznat. U literaturi su objašnjena tri načina nukleiranja novih mikrotubula koji sačinjavaju diobenno vreteno: centrosom-ovisna nukleacija, nukleacija posredovana kromatinom te augmin-ovisna nukleacija iz već postojećih mikrotubula, koja kao i prethodno navedene zahtjeva γ -tubulinski prsten kao kalup za polimerizaciju dimer a- i β -tubulina [1]. Mikrotubuli nastali grananjem na zidovima već postojećih zatvaraju kut $<30^\circ$ i istog su usmjerenja kao već postojeći mikrotubuli [2,3]. Ukoliko se utiša translacija augmina, dolazi do reduciranog formiranja kinetohornih vlakana, nepravilnog pozicioniranja kromosoma i defekata u bipolarnosti vretena [1]. U ovom radu augmin je utišan pomoću interferirajuće RNA za podjedinicu HAUS6 u stanicama HeLa sa stabilnom ekspresijom proteina PRC1 koji veže antiparalelne mikrotubule u središtu vretena [4]. Za istraživanje je korišten konfokalni pretražni mikroskop. Utišavanje je dokazano imunocitokemijom nakon fiksacije stanica (slika 1). Žive stanice u metafazi snimljene su u horizontalnom prikazu, a analize snimki pokazale su porast duljine i širine diobenog vretena. Pomoću računalnog programa iste stanice prikazane su vertikalno pri čemu je opaženo da ukoliko nema grananja posredovanog augminom dolazi do značajne promjene u arhitekturi vretena.



Slika 1. HeLa wild type stanice - PRC1 (zeleno), DNA (ljubičasto), HAUS6 (plavo); diobenno vreteno **A**) kada je augmin prisutan; **B**) kada augmin nije prisutan u stanici

- [1] G. Goshima, M. Mayer, N. Zhang, N. Stuurman, R. D. Vale, *J. Cell Biol.* **181** (2008) 421.
- [2] S. Petry, A. C. Groen, K. Ishihara, T. J. Mitchison, R. D. Vale, *Cell* **152** (2013) 768.
- [3] T. Kamasaki, E. O'Toole, S. Kita, M. Osumi, J. Usukura, J. R. McIntosh, G. Goshima, *J. Cell Biol.* **202** (2013) 25.
- [4] B. Polak, P. Risteki, S. Lesjak, I. M. Tolić, *EMBO Rep* **18** (2017) 217.

Novi amfifilni manozidi: sinteza i kompleksiranje s β -ciklodekstrinom

Josip Draženović, Željka Car, Vesna Petrović Peroković

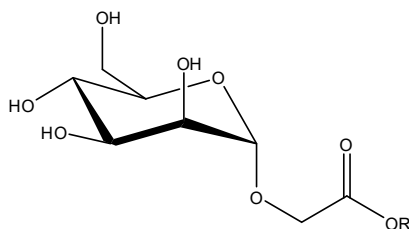
Zavod za organsku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Horvatovac 102a, Zagreb

josipd2011@gmail.com

U okviru ovog rada opisana je priprava pet amfifilnih estera 2-(α -D-manopiranoziloksi)octene kiseline: *n*-butilnog, *t*-butilnog, *n*-heksilnog, cikloheksilnog, *n*-oktilnog i ciklooktilnog estera. Spojevi su dobiveni reakcijom zaštićene manoze sa slobodnom anomernom hidroksilnom skupinom i estera bromoctene kiseline u uvjetima Williamsonove sinteze etera. Esteri bromoctene kiseline pripremljeni su reakcijom bromacetil-bromida i odgovarajućih alkohola. Kao zaštitne skupine za manozu korištene su acetilna i benzilna zaštita koje su uklonjene u Zemplénovim uvjetima (acetili) ili katalitičkom hidrogenolizom uz Pd/C (benzili) čime su dobiveni konačni produkti.

Manozidi su pripremljeni u svrhu ispitivanja njihovog kompleksiranja s β -ciklodekstrinom. Nastajanje inkluzijskih kompleksa potvrđeno je spektroskopijom NMR (2D ROESY spektri) kod svih manozida osim kod *n*-butilnog estera. Za sve spojeve osim navedenog *n*-butilnog derivata, kalorimetrijskim mjerenjima u vodi pri 25 °C, određene su konstante stabilnosti kompleksa s β -ciklodekstrinom. Dobiveni rezultati ukazuju da stabilnost kompleksa raste s porastom broja ugljikovih atoma alkoholnog dijela molekule gosta. Kod kompleksa s molekulama gosta s istim brojem ugljikovih atoma u esterskom dijelu, stabilniji je ciklički u odnosu na aciklički derivat (cikloktil u odnosu na oktil, ranije priređeni cikloheksil u odnosu na heksil), a razgranati u odnosu na ravnolančani derivat (*t*-butil u odnosu na *n*-butil).

Rad je izrađen u okviru HRZZ projekta pod nazivom *Sinteza, strukturna analiza i biološka evaluacija peptidomimetika i glikokonjugata* (IP-2014-09-7899).



R = *n*-butil, *t*-butil, *n*-heksil, cikloheksil, *n*-oktil, ciklooktil

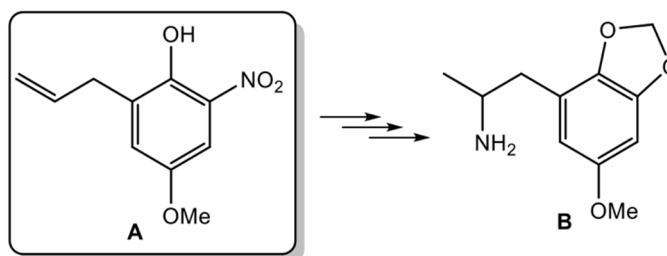
Pristup sintezi 2-hidroksi-5-metoksi-3-nitrofenilprop-2-ena – teorija i praksa

Gregor Talajić, Demian Kalebić, Petar Štrbac, Željka Car, Vesna Petrović Peroković
Zavod za organsku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Horvatovac 102a, Zagreb

gregor_talajic@hotmail.com, demian.kalebic@gmail.com, petar.strbac@mail.ru

Tradicionalni pristup učenju organske sintetske kemije uključuje memoriranje organskih reakcija kojima se transformira ili uvodi neka funkcijska skupina u organsku molekulu. Taj pristup često rezultira „mrtvim znanjem“ kada se pred organskog kemičara educiranog na ovaj način postavi zadatak predlaganja sinteze organskog spoja kompleksne strukture. Predlaganje sintetskog pristupa nekog spoja kreativan je proces koji zahtjeva aktivno poznavanje različitih aspekata organske kemije, odnosno „živo znanje“. Jedan od glavnih preduvjeta je uzimanje u obzir reaktivnosti i međusobne kompatibilnosti funkcijskih skupina molekule [1]. U slučaju aromatskih spojeva dodatan problem predstavlja i usmjeravajući utjecaj funkcijskih skupina prisutnih u molekuli prilikom uvođenja nove skupine. Nakon retrosintetske analize spoja, pokušaji provođenja planiranih reakcija u praksi često ukazuju na nepredviđene probleme koji zahtijevaju dodatnu izmjenu prvobitno zamišljenog sintetskog postupka.

U ovom radu istraženo je nekoliko različitih pristupa sintezi spoja **A**, 2-hidroksi-5-metoksi-3-nitrofenilprop-2-ena, kao rezultat prilagodbe na probleme na koje se naišlo prilikom eksperimentalne izvedbe prvobitno planirane sinteze. Konačni cilj ovog istraživanja jest priprava novih agonista 5HT receptora [2], poput spoja **B** prikazanog na slici, u svrhu istraživanja ovisnosti njihove biološke aktivnosti o strukturi.



[1] V. Šunjić i V. Petrović Peroković, *Organska kemija od retrosinteze do asimetrične sinteze*, Hinus, Zagreb, 2014.

[2] A. T. Shulgin, T. Sargent, C. Naranjo, *Nature* **221** (1969) 537.

Kinetičko proučavanje kiselinski katalizirane redukcije nitrobenzena

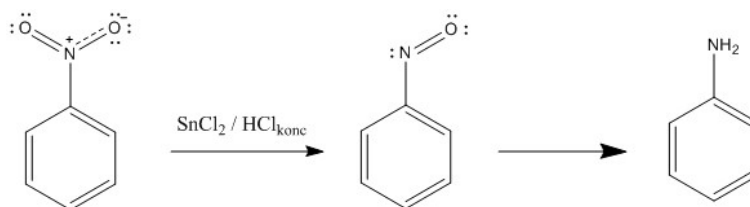
Stjepan Dorić, Hrvoje Dumić, Igor Rončević, Zlatko Mihalić
Zavod za organsku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Horvatovac 102a, Zagreb

stjepand95@gmail.com, hdumic@gmail.com

Kinetički je proučavana reakcija redukcije nitrobenzena pomoću kositrova(II) klorida otopljenog u klorovodičnoj kiselini. Za praćenje tijeka reakcije korištena je analitička metoda GC-MS kojom su identificirani nitrozobenzen kao međuprodukt i anilin kao završni produkt reakcije. Koeficijenti brzine reakcije dobiveni su utočnjavanjem kinetičkih podataka prema formulama za kinetiku prvog i drugog reda te za kinetiku uzastopnih reakcija. Korištenjem linearnog oblika Eyringove i Arrheniusove jednadžbe iz dobivenih su koeficijenata brzine reakcije na više temperatura izračunati aktivacijski parametri ($\Delta^\ddagger H^\circ$ i $\Delta^\ddagger S^\circ$) i energija aktivacije (E_a).

Cilj ovog rada bio je odrediti koeficijente brzina reakcije pri više temperatura, a zatim i aktivacijske parametre ($\Delta^\ddagger H^\circ$ i $\Delta^\ddagger S^\circ$) te pomoću dobivenih podataka dati prijedlog reakcijskog mehanizma

Rezultati su pokazali da se redukcija nitrobenzena u koncentriranoj klorovodičnoj kiselini upotrebom kositrova(II) klorida odvija u više koraka. Negativna standardna aktivacijska entropija sugerira bimolekularni spori stupanj u kojem najvjerojatnije sudjeluje reducens i protonirana molekula nitrobenzena, nakon kojeg slijedi više brzih koraka koji ne utječu na ukupnu brzinu nastanka anilina.



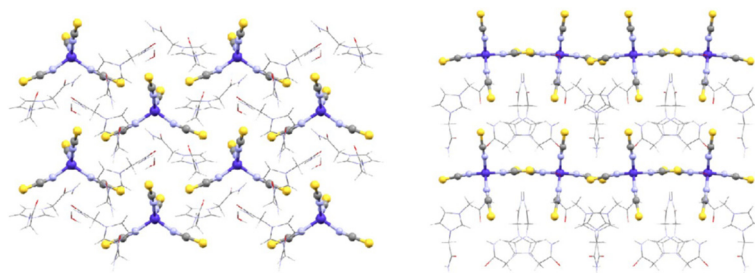
Anizotropija paramagnetskog stanja monokristala $(C_7H_{10}N_3O_2)_2[Co(NCS)_4] \cdot H_2O$

Lovro Vrčeka, Damir Pajić

Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Bijenička cesta 32, Zagreb

vrcek.lovro@gmail.com, dpajic@phy.hr

Kobalt je jedan od materijala u prirodi s najraznolikijom magnetskim svojstvima, te je stoga našao primjenu u brojnim granama znanosti, industrije i medicine. U ovom radu proučena su i matematički modelirana magnetska svojstva kromova spoja $(C_7H_{10}N_3O_2)_2[Co(NCS)_4] \cdot H_2O$. Izmjerena magnetizacija u ovisnosti o temperaturi ponaša se različito ako je mjerena u različitim smjerovima. Odabrani su smjerovi koji odgovaraju osima rotacije drugog i trećeg reda lokalnog tetraedarskog okruženja iona kobalta. Sva mjerenja ukazuju na anizotropiju paramagnetskog stanja. Stoga smo pristupili modeliranju temperaturnih ovisnosti susceptibilnosti koristeći spinski Hamiltonijan koji uključuje aksijalni i transversalni parametar anizotropije, koji potječu od cijepanja bez prisutnosti magnetskog polja. Izvedena relacija veoma dobro opisuje provedena mjerenja, a parametri su u skladu s literaturom za slične sustave.



Utjecaj halogenske veze u kokristalima heksacijanoferata i halogenpiridina

Nikola Jakupec, Vladimir Stilinović

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kimijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Horvatovac 102a, Zagreb

nikola.jakupec@chem.pmf.hr

Heksacijanoferati (**hcf**) se kao građevne jedinice u kristalnom inženjerstvu obično rabe kao Lewisove baze (ligandi za koordiniranje na metalne centre ili akseptori vodikove veze) pri čemu nastaju lanci, dvodimenzionalne i trodimenzionalne metaloorganske mreže. Nedavno je pokazano kako protonirani **hcf** anioni kokristalizirani s raznim slabim organskim bazama tvore lance, 2D i 3D mreže djelomično protoniranih **hcf** aniona izravno povezanih vodikovom vezom, među kojima su najčešći motiv bile 2D mreže H_2hcf^{2-} aniona [1].

U ovom radu proučen je utjecaj dodatne halogenske veze na agregaciju djelomično protoniranih heksacijanoferata – dušika CN skupine **hcf** aniona koji može biti dobar akceptor halogenske veze [2]. Shodno tome, odlučili smo promatrati razlike u strukturi soli heksacijanoželjezove(II) kiseline, (H_4hcf) s nizom *ortho*- (2-klorpiridin, **2-Clpy**; 2-brompiridin **2-Brpy**; 2-jodpiridin, **2-Ipy**), *meta*- (3-klorpiridin, **3-Clpy**; 3-brompiridin, **3-Brpy**; 3-jodpiridin, **3-Ipy**) i *para*- (4-jodpiridin, **4-Ipy**) halogenpiridinâ.

U izostrukturim solima s **3-Brpy** i **3-Ipy** **hcf** anioni povezani su vodikovom vezom preko premošćujućih molekula otapala, dok su halogenpiridinijevi kationi vezani vodikovom vezom za jedan, a halogenskom za susjedni anion. U soli s **3-Clpy** atom klora (kao slabiji donor) ne sudjeluje u halogenskoj vezi, a struktura se sastoji od 2D mreže anionâ H_2hcf^{2-} . Dotične su mreže također prisutne i u soli s **4-Ipy**, gdje protonirani halogenpiridin premošćuje između susjednih mreža kao donor vodikove veze H_2hcf^{2-} anionima jedne mreže i donor halogenske veze anionima susjedne.

Od *o*-halogenpiridinijevih soli, 2D mreža anionâ H_2hcf^{2-} prisutna je samo u strukturi one s **2-Ipy**, gdje je ta mreža izrazito deformirana uslijed halogenske veze između atoma joda na kationu **2-IpyH⁺** vezanog vodikovom vezom na CN-skupinu jednog aniona i CN-skupine susjednoga. U soli **2-Clpy** pojavljuje se 3D mreža hcf^{4-} aniona premoštena kationima H_3O^+ u kojima su protonirane i neprotonirane molekule **2-Clpy** u šupljinama unutar mreže i ne sudjeluju ni u kakvoj interakciji s **hcf**-om, dok je u soli s **2-Brpy** prisutna trodimenzijska mreža H_3hcf^- aniona izravno povezanih vodikovom vezom, dok su šupljine unutar mreže ispunjene kationima **2-BrpyH⁺** i molekulama **2-Brpy**.

Iz ovih rezultata možemo zaključiti da na oblik protoniranih **hcf** mreža u halogenpiridinijevim heksacijanoferatima znatno utječe potencijal halogena za stvaranje halogenske veze, dok je isti uvjetovan izborom halogena te njegovim položajem na piridinskom prstenu.

[1] I. Cvrtila, V. Stilinović. *Cryst. growth des.* **17** (2017) 6793.

[2] S. Derossi, L. Brammer, C. A. Hunter, M. D. Ward, *Inorg. Chem.* **48** (2009) 1666.

Prepoznavanje i vezanje malih karboksilnih dikiselina u čvrstom stanju

Karla Kelemen,^a Krunoslav Užarević,^b Ivica Đilović^a

^aZavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Horvatovac 102a, Zagreb

^bLaboratorij za zelenu sintezu, Zavod za fizičku kemiju, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb

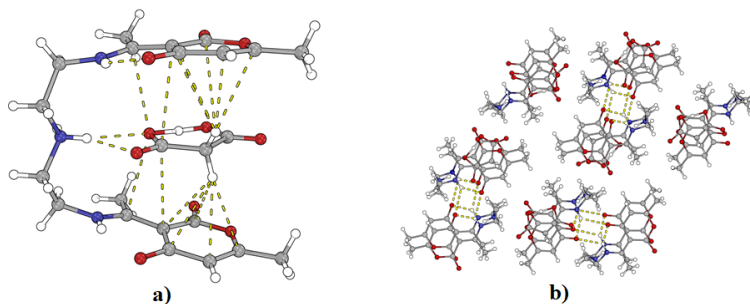
kelemen.karla@yahoo.com

Značajno područje istraživanja unutar supramolekulske kemije predstavlja prepoznavanje aniona i njegovo vezanje na molekulu receptora, a koje se ostvaruje nekovalentnim interakcijama. Sintetički anionski receptori mogu se razlikovati u rigidnosti strukture što rezultira razlikom u selektivnosti i jačini vezanja aniona [1]. Za razliku od rigidnih, fleksibilni receptori prilagođavaju svoju konformaciju, a mogu se i samoudruživati u složenije vrste s ciljem osiguravanja što boljeg veznog mjesta za anion. To omogućava molekulsko prepoznavanje i vezanje više vrsta aniona, no utječe na selektivnost, kako u otopini, tako i u čvrstom stanju [2-5].

Istraživano je vezanje fleksibilnog receptora s malonskom kiselinom u alkoholnim otopinama te su određene dvije nove molekulske i kristalne strukture kompleksa (**1**·MeOH i **2**·EtOH). Kompeticijskim mljevenjem receptora s binarnim smjesama strukturno sličnih karboksilnih dikiselina ispitana je selektivnost receptora u čvrstom stanju. Na temelju snimljenih difraktograma praha, ustanovljen je trend selektivnosti:

maleinska > malonska > sukcinjska ≈ fumarna,

koji je objašnjen utjecajem (djelomične) aromatičnosti i kiselinsko-baznih svojstava dikiselina na vezanje s receptorom.



Slika 1. a) molekulska struktura kompleksa receptora i hidrogenmalonata;
b) slaganje molekula u metanolnom solvatu duž kristalografske osi *b*

[1] R. Custelcean, *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010) 3675.

[2] K. Užarević, I. Đilović, D. Matković-Čalogović, D. Šišak, M. Cindrić, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 7022.

[3] K. Užarević, I. Đilović, N. Bregović, V. Tomišić, D. Matković-Čalogović, M. Cindrić, *Chem. Eur. J.* **17** (2011) 10889.

[4] K. Užarević, I. Halasz, I. Đilović, N. Bregović, M. Rubčić, D. Matković-Čalogović, V. Tomišić, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 5504.

[5] I. Đilović, K. Užarević, *CrystEngComm* **17** (2015) 3153.

POSTERSKA PRIOPĆENJA

Sinteza i karakterizacija kompleksnih soli

[CoC₂O₄(NH₃)₄]₂[Co(C₂O₄)₂(H₂O)], [(C₂O₄)₂Co(μ-OH)₂Co(NH₃)₄]₂·3H₂O, Na[CoC₂O₄(NH₃)₄][Mo₂O₄(μ-O)₂(C₂O₄)₂] i [CoC₂O₄(NH₃)₄][Mo₃O₆(μ-O)₂(C₂O₄)₃(H₂O)₂]₂·nH₂O

Antonio Eberhardt, Vladimir Stilinović, Višnja Vrdoljak, Marina Cindrić
Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Horvatovac 102a, Zagreb

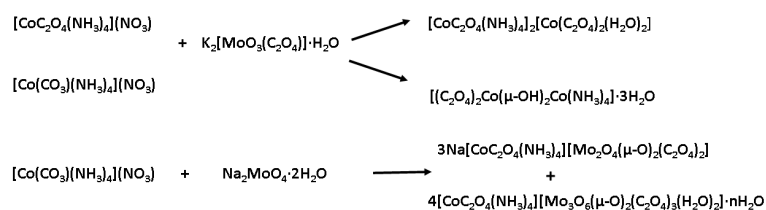
antonioeberhardt@gmail.com

Ionski kristali građeni od polioksomolibdata kao aniona odlikuju se jedinstvenim strukturama i fizikalnim i kemijskim svojstvima [1]. Zahvaljujući tome mnogi od ovih spojeva nalaze svoju primjenu u pohrani i separaciji plinova, u reakcijama heterogene katalize te kao magnetski materijali. Posljednjih godina posebna pažnja usmjerena je prema pripravi ionskih sustava s kompleksnim kationima prijelaznih metala.

Cilj ovog istraživanja bio je ispitati uvjete nastajanja kompleksnih soli građanih od (poli)oksolidatnog aniona i kationskih kompleksa kobalta(III), [CoC₂O₄(NH₃)₄]⁺ ili [CoCO₃(NH₃)₄]⁺ [2].

Reakcije su provođene u vodenoj otopini pri sobnoj temperaturi i uz dodatka oksalne kiseline ili klorovodične kiseline, a u svrhu podešavanja pH otopine. Izolirane su kompleksne soli sastava [CoC₂O₄(NH₃)₄]₂[Co(C₂O₄)₂(H₂O)] (1), [(C₂O₄)₂Co(μ-OH)₂Co(NH₃)₄]₂·3H₂O (2), Na[CoC₂O₄(NH₃)₄][Mo₂O₄(μ-O)₂(C₂O₄)₂] (3) i [CoC₂O₄(NH₃)₄][Mo₃O₆(μ-O)₂(C₂O₄)₃(H₂O)₂]₂·nH₂O (4). Produktima je određena molekulska i kristalna struktura difrakcijom rentgenskih zraka na monokristalnom uzorku i ispitana su im termička svojstva. Kompleksna sol 1 izolirana je u reakciji kada je kao molibdenski prekursor korišten kompleks K₂[MoO₃(C₂O₄)(H₂O)] dok je kompleksna sol 2 izolirana u reakciji kada je kao prekursor korišten Na₂MoO₄ i otopina je zakiseljena oksalnom kiselinom. Variranjem reakcijskih uvjeta, stehiometrijskih omjera reaktanata, koncentracije i pH otopine potvrđeno je da je pH reakcijske otopine ključan faktor u nastajanju priređenih produkata.

Istraživanje je provedeno u okviru HRZZ projekta IP-2016-06-4221 (voditelj: prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak).



[1] M. Cindrić, V. Stilinović i sur., *CrystEngComm* **20** (2018) 1889.

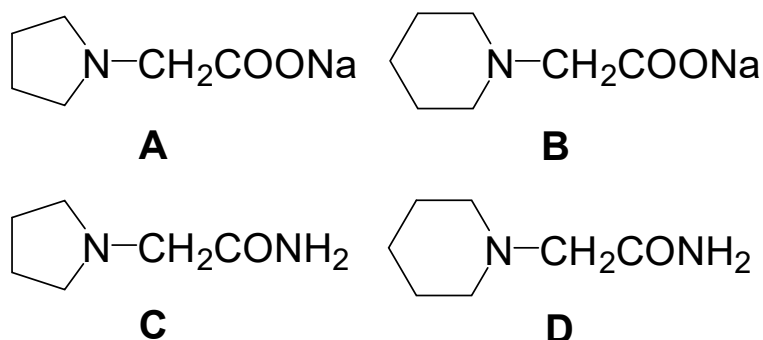
Priprava, strukturna, termička i spektroskopska karakterizacija pirolidino- i piperidino-derivata glicina i glicinamida

Doroteja Cindrić, Ivona Krvarić, Neven Smrečki, Darko Vušak, Biserka Prugovečki,
Dubravka Matković-Čalogović

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Horvatovac 102a, Zagreb

doroteja.cindric96@gmail.com

Najjednostavnija standardna aminokiselina glicin jedan je od najpoznatijih kelatirajućih liganada [1]. Premda su u *Cambridge Structural Database* [2] dostupni strukturni podaci za tisuće metalnih kompleksa s glicinom i ostalim aminokiselinama, strukturno opisani metalni kompleksi s glicinamidom su vrlo rijetki i svode se na samo nekoliko primjera. Koliko nam je poznato, kompleksi prijelaznih metala s *N,N*-dialkiliranim derivatima glicina i glicinamida u kojima je amino-skupina dio heterocikličkog sustava nisu opisani u literaturi. Da bismo istražili koordinacijsko djelovanje takvih liganada, odlučili smo sintetizirati ligande kod kojih je amino-skupina dio nenapetih alifatskih prstenova: pirolidin-*N*-octenu kiselinu (**A**), piperidin-*N*-octenu kiselinu (**B**) i njihove amide (**C** i **D**). Spojevi **A** i **B** izolirani su u obliku natrijevih soli. Dobiveni produkti analizirani su infracrvenom spektroskopijom i metodama termičke analize (TG/DTA i DSC). Također su određene i kristalne strukture spojeva **B** i **D** metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Kristalne strukture piperidin-*N*-octene kiseline monohidrata te njenih soli i kokristala strukturno su opisane u literaturi [3–8].



- [1] F. P. Dwyer, D. P. Mellor, *Chelating Agents and Metal Chelates*, Academic Press, New York, 1964.
- [2] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst.* **B72** (2016) 171.
- [3] Z. Dega-Szafran, Z. Kosturkiewicz, E. Nowak, M. Petryna, M. Szafran, *J. Mol. Struct.* **613** (2002) 37.
- [4] Z. Dega-Szafran, G. Dutkiewicz, Z. Kosturkiewicz, M. Petryna, M. Szafran, *J. Mol. Struct.* **690** (2003) 1.
- [5] Z. Dega-Szafran, M. Petryna, E. Tykarska, M. Szafran, *J. Mol. Struct.* **643** (2002) 69.
- [6] Z. Dega-Szafran, G. Dutkiewicz, Z. Kosturkiewicz, M. Petryna, *J. Mol. Struct.* **708** (2004) 15.
- [7] Z. Dega-Szafran, G. Dutkiewicz, Z. Kosturkiewicz, M. Petryna, M. Szafran, *J. Mol. Struct.* **741** (2005) 115.
- [8] Z. Dega-Szafran, G. Dutkiewicz, Z. Kosturkiewicz, M. Szafran, *J. Mol. Struct.* **844–845** (2007) 38.

Porozne strukture bakrovih(II) kompleksa s piperidin-N-octenom kiselinom i njenim amidom

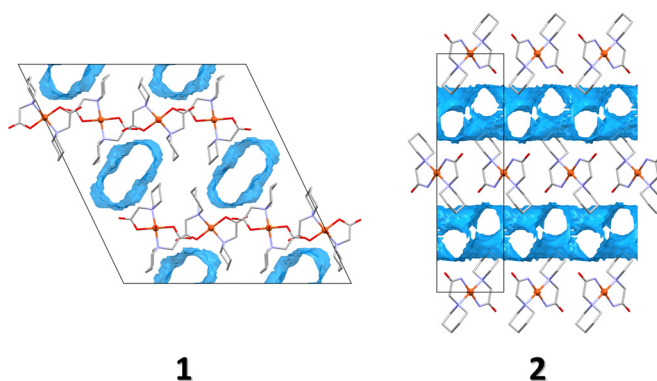
Ivona Krvarić, Doroteja Cindrić, Neven Smrečki, Darko Vušak,
Biserka Prugovečki, Dubravka Matković-Čalogović

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Horvatovac 102a, Zagreb

ivonakrvaric96@gmail.com

N-alkilirane aminokiseline, kao derivati aminokiselina, imaju široku primjenu u organskoj sintezi, farmaceutskoj industriji, kao biopolimeri te u druge svrhe, ponajviše kao ekološki prihvatljive alternative spojeva proizašlih iz fosilnih goriva [1]. U ovom radu istražene su reakcije bakrovih(II) iona s prethodno sintetiziranom piperidin-*N*-octenom kiselinom (HPAA) i piperidin-*N*-acetamidom (HPAAM) u vodenoj otopini [2]. Dobiveni kompleksi, $[\text{Cu}(\text{PAA})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**) i $[\text{Cu}(\text{PAAM})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**2**), analizirani su difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu, infracrvenom spektroskopijom i metodama termičke analize (TG/DTA).

Kvadratno-piramidalno koordinacijsko okruženje oko bakrova(II) iona u kompleksu **1** sastoji se od dva *N,O*-didentatna piperidinacetato liganda s amino-dušikovim atomima u *trans*-položaju, dok molekula vode zauzima peto koordinacijsko mjesto. Kvadratno-planarno koordinacijsko okruženje oko bakrova(II) iona u kompleksu **2** sastoji se od dva *N,N*-didentatna piperidinacetamidato liganda s amino-dušikovim atomima u *trans*-položaju. Kristalne strukture oba kompleksa su porozne te nekovalentnim interakcijama čine 1D beskonačne kanale ispunjene molekulama vode u kompleksu **1**, dok se u kompleksu **2** nalaze 2D beskonačne mreže molekula vode (slika 1).



[1] T. Yan, B. L. Feringa, K. Barta, *Sci. Adv.* **3** (2017) 1.

[2] D. Cindrić, I. Krvarić, N. Smrečki, D. Vušak, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, *Priprava, strukturna, termička i spektroskopska karakterizacija piperidino- i piperidino-derivata glicina i glicinamida*, 5. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, 27. listopada 2018.

Priprava kompleksnih spojeva bakra i vanadija s hidroksipironima

Jelena Brdarić,^a Nikolina Filipović,^a Berislav Marković,^a Zora Popović,^b

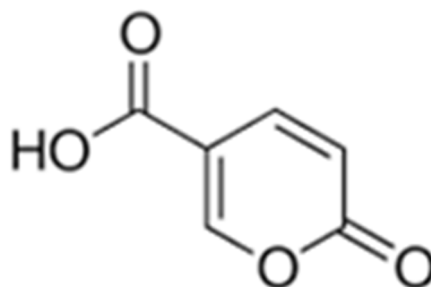
Natalija Šantić,^a Dalibor Tatar^a

^a Odjel za kemiju, Ulica cara Hadrijana 8/A, Osijek

^b Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Horvatovac 102a, Zagreb

nfilipovic@kemija.unios.hr

Hidroksipironima je svojstvena raznovrsna primjena u organskoj sintezi. Vrlo su korisni agensi za stvaranje terapijskih i dijagnostičkih metalofarmaka zbog iznimno velikog afiniteta prema mnogim metalnim ionima. Zbog svoje građe, koja uključuje, šesteročlani prsten s kisikovim atomom u *orto* ili *para* položaju prema keto skupini, a također i postojanje dvaju egzocikličkih kisikovih atoma u *orto*-položaju, pogodni su za stvaranje najčešće neutralnih kompleksnih spojeva s ionima različitih metala (Fe^{3+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , ili $[\text{VO}]^{2+}$, $[\text{MoO}_2]^{2+}$). Hidroksipironski ligandi se koriste i kao kelatori iona metala od biološkog značaja čiji je nedostatak ustanovljen pa se u organizam unose u obliku kompleksa sa svrhom postizanja željene koncentracije iona u organizmu, a neki se koriste u terapijske svrhe poput **vanadijevih kompleksa** dokazanih inzulinomimetskih svojstava [1-5]. U radu je kao ligand korištena kumalična kiselina, a kao izvor iona metala bakrove i vanadijeve soli (sulfati, acetati, nitrati). Kompleksi su pripremljeni metodama klasične otopinske kemije, sintezom u hidro/solvotermalnim uvjetima te metodama mehanokemije u skladu sa zahtjevima „zelene kemije“.



Slika 1. Strukturna formula kumalične kiseline [6]

- [1] (a) D. M. Weekes, *Lanthanum Complexes as therapeutic agents for the treatment of bone resorption disorders*, The University of British Columbia, 2016.
- (b) R. C. Hider, T. Zhou, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1054** (2005) 141.
- [2] Z. D. Liu, R. C. Hider, *Med. Res. Rev.* **22** (2002) 26.
- [3] R. A. Yokel, *Coord. Che. Rev.* **228** (2002) 97.
- [4] M. A. Santos, *Coord. Che. Rev.* **228** (2002) 187.
- [5] K. H. Thomson *et al.*, *Medicinal Inorganic Chemistry*, ACS, Washington D.C., 2005.
- [6] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/c85409?lang=en®ion=HR>

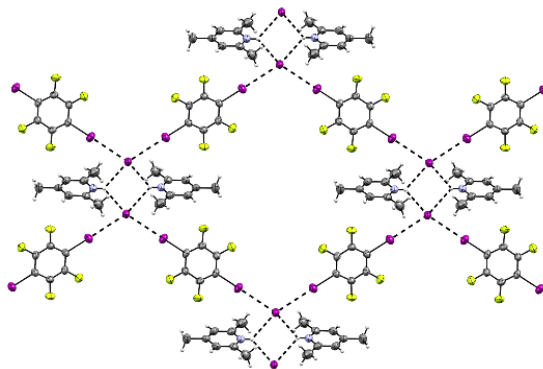
Kokristalizacija halogenidnih soli 2,4,6-kolidina s 1,4-dijodtetrafluorbenzenom

Marin Liović, Nikola Bedeković, Vladimir Stilinović, Dominik Cinčić
Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Horvatovac 102a, Zagreb

mliovic@chem.pmf.hr

Halogenska veza međumolekulska je interakcija koja se ostvaruje između molekule s parcijalno pozitivno nabijenim atomom halogena (donor halogenske veze) i Lewisove baze (akceptor halogenske veze). S obzirom na široki spektar organskih baza koje su do sada istraživane [1] halogenidni ioni slabo su istraženi akceptori halogenske veze [2]. U ovom istraživanju, s ciljem proučavanja halogenskih veza s halogenidnim ionima, izučavali smo mogućnost sinteze kokristala 1,4-dijodtetrafluorbenzena (**1,4-tfib**) s 2,4,6-kolidinijevim halogenidima (**2,4,6-kolHX**).

Halogenidne soli pripravljene su iz 2,4,6-kolidina i halogenovodičnih kiselina, a kokristali odgovarajuće soli kokristalizacijom s donatorom halogenske veze **1,4-tfib**. Kristalizacijskim eksperimentima dobiveni su jedinični kristali dovoljne kvalitete za pokuse difrakcije rentgenskog zračenja kojima su određene molekulske i kristalne strukture pripremljenih soli (**2,4,6-kolHX**), X = Br, I, i kokristala (**2,4,6-kolHX**)(**1,4-tfib**), gdje je X = Cl, Br, I. U pripremljenim kokristalima, **1,4-tfib** i halogenidni ioni tvore *cik-cak* lance povezujući se halogenskom vezom tipa I⁺...X⁻ s halogenidnim ionom kao bifurkiranim akceptorom halogenske veze, dok su organski kationi povezani s halogenidnim ionima vodikovom vezom tipa N-H...X⁻. Zanimljivo je da u slučaju kokristala (**2,4,6-kolHBr**)(**1,4-tfib**) postoji jedna vodikova veza tipa N-H...Br⁻ za svaki bromid i organski kation, dok su u slučaju jodida vodikove veze tipa N-H...I⁻ bifurkirane, međusobno povezujući parove jodidnih iona koji pripadaju susjednim lancima.



Slika 1. ORTEP-prikaz kristalne strukture (**kolHI**)(**1,4-tfib**). Elipsoidi pomaka prikazani su s 50%-tnom vjerojatnošću.

- [1] N. Bedeković, V. Stilinović, T. Friščić, D. Cinčić, *New J. Chem.* **42** (2018) 10584.
[2] J. Grebe, G. Geiseler, K. Harms, K. Dehnicke, *Chem. Sci.* **54** (1999) 77.

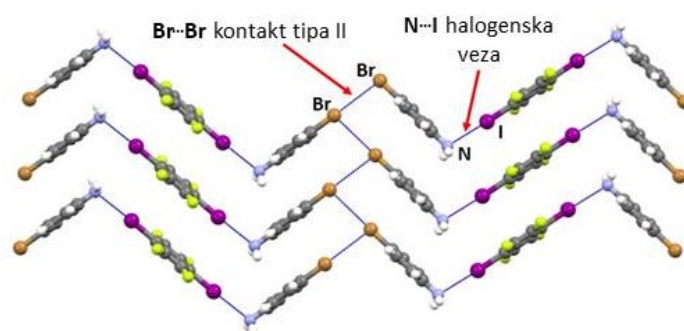
Kooperativnost halogenskih veza u kokristalima 4-halogenanilina i 1,4-dijodtetrafluorbenzena

Silvia-Maria Franov, Vinko Nemec, Dominik Cinčić

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Horvatovac 102a, Zagreb

smfranov@gmail.com

Jedna od interesantnijih karakteristika halogenske veze je to što halogeni atomi zbog svoje polarizabilnosti mogu sudjelovati u međumolekulskim interakcijama kao elektrofilne vrste te u isto vrijeme i kao nukleofilne vrste [1]. Pri razmatranju međumolekulskih halogen-halogen interakcija u kristalima, važno je naglasiti dvije vrste: tip I, koja je u pravilu rezultat gustog pakiranja te tip II, koja se smatra halogenskom vezom a nastaje između nukleofilnog područja jednog halogenog atoma te elektrofilnog područja drugog halogenog atoma. U ovom radu cilj je bio istražiti mogućnost ostvarivanja halogenske veze s halogeniranim anilinima, budući da su atomi halogena, kao i aminska funkcijska skupina, već poznati kao akceptori halogenske veze u jednokomponentnim i binarnim kristalima [1-3]. Mehanokemijskom sintezom i kokristalizacijom iz otopine priređeni su kokristali strukturno ekvivalentnih reaktanta, 4-kloranilina (**4ClA**), 4-bromanilina (**4BrA**) i 4-jodanilina (**4IA**), s 1,4-dijodotetrafluorobenzenom (**14tfib**) u molarnom omjeru 2:1. Dobiveni produkti su izučavani metodom difrakcije rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu i praškastom uzorku. Strukturna analiza pokazala je izostrukturnost sva tri pripravljena kokristala, pri čemu **14tfib** ostvaruje halogenske veze samo s aminskom skupinom ($d(I\cdots N) = 3,000\text{--}2,996\text{ Å}$), ostavljajući halogene atome 4-halogenanilina da sudjeluju kao donori i akceptori u halogen-halogen kontaktima tipa II ($d(I\cdots I) = 3,892\text{ Å}$, $d(Br\cdots Br) = 3,666\text{ Å}$, $d(Cl\cdots Cl) = 3,623\text{ Å}$). Geometrija promatranih kontakata tipa II pokazala se tek neznatno ovisnom o upotrijebljenom halogenom atomu. Kombinacija halogenskih veza i opisanih kontakata tipa II u sva tri kokristala dovodi do nastajanja 2D supramolekulskih mreža.



- [1] G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimägi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478.
- [2] L. Brammer, G. M. Espallargas, S. Libri, *CrystEngComm* **10** (2008) 1712.
- [3] V. Nemec, D. Cinčić, *CrystEngComm* **18** (2016) 7425.

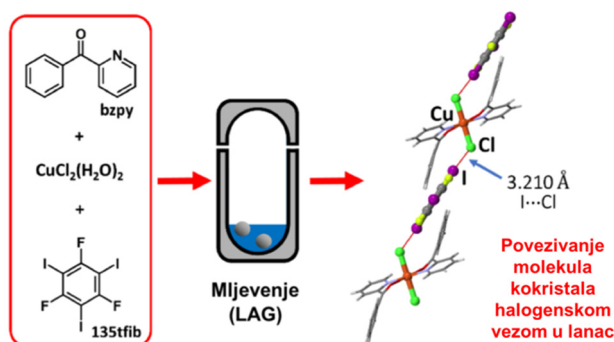
Mehanokemijska sinteza u jednom koraku kokristala koordinacijskog spoja bakra(II) i 1,3,5-trijodtrifluorbenzena

Sara Cepić, Katarina Lisac, Dominik Cinčić

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kimijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Horvátovac 102a, Zagreb

sara.cepic@chem.pmf.hr

Po uzoru na prijašnji rad, gdje je opisan dizajn i sinteza kokristala koji sadrže građevne jedinice CoCl_2L_2 i perfluorirane donore halogenske veze [1], u ovom radu kapljevnom potpomognutom mehanokemijskom reakcijom bakrova(II) klorida dihidrata, 2-benzilpiridina (**bzpy**) i 1,3,5-trijodtrifluorbenzena (**135tfib**) u jednom koraku dobiven je binarni supramolekulski sustav $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2(\text{135tfib})$. Mljevenjem reaktanata došlo je do istovremenog formiranja koordinativnih veza između metalnog centa i liganada te kokristalizacije s donatorom halogenske veze [2]. Uz mehanokemijsku sintezu, provedena je i kokristalizacija u otopini kako bi se pripravo jedinični kristal za pokus difrakcije rentgenskog zračenja. Kristalizacija je provedena metodom difuzije u tekućoj fazi zbog vrlo slabe topljivosti bakrovog kompleksa. Strukturna je analiza pokazala da je molekulska struktura metaloorganske jedinice $\text{CuCl}_2(\text{bzpy})_2$ u kokristalu u skladu s *trans*-izomerom čistog kompleksa [3]. Atom bakra je koordiniran s dva dušikova i dva kisikova atoma molekule **bzpy**, te dva klorova atoma tvoreći tako oktaedarsku geometriju. Metaloorganske građevne jedinice u kristalu su povezane halogenskim vezama $\text{I}\cdots\text{Cl}$ ($d(\text{I}\cdots\text{Cl}) = 3.210 \text{ \AA}$, $\angle(\text{C}\cdots\text{I}\cdots\text{Cl}) = 173.4^\circ$) s molekulama **135tfib** pri čemu tvore supramolekulsku lančastu strukturu u kojoj se naizmjenice nižu kovalentne i halogenske veze. Lanci se dalje povezuju u 3-D mrežu kontaktima $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{Cl}$ i $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$.



[1] K. Lisac, D. Cinčić, *CrystEngComm* **20** (2018) 5955.

[2] D. Cinčić, T. Friščić, *CrystEngComm* **16** (2014) 10169.

[3] J. G. Małecki, B. Machura, A. Świtlicka, J. Kusz, *Polyhedron* **30** (2011) 410.

Kokristalizacija donepezilovog klorida s 1,4-dijodtetrafluorbenzenom

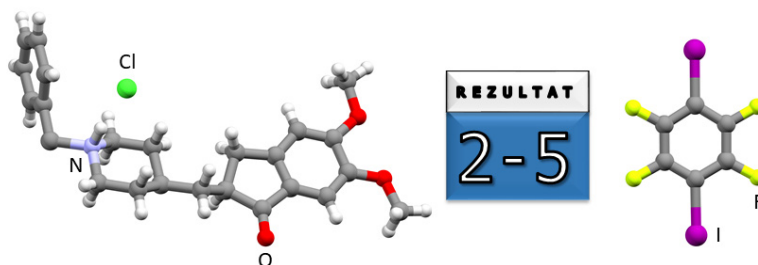
Toni Vitasović, Vinko Nemec, Dominik Cinčić

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Horvatovac 102a, Zagreb

tvitasovic@chem.pmf.hr

Temeljem prethodnih rezultata kokristalizacije donepezila sa perfluoriranim donorima halogenske veze u ovome radu usmjerili smo se na istraživanje kokristalizacije njegove kloridne soli [1]. Donepezilov klorid (**dpzHCl**), komercijalog naziva Aricept®, reverzibilni je inhibitor enzima acetilkolinesteraze [2,3]. Sa stajališta kristalnog inženjerstva, **dpzHCl** je zanimljiv sustav zbog prisutnosti funkcijskih skupina koje mogu biti akceptori halogenske veze: kisikovi atomi metoksi i karbonilne skupine, dušikov atom piperidinilnog prstena i prisutni kloridni ion [4].

Mehanokemijskom sintezom potpomognutom otapalom i tradicionalnom sintezom iz otopine priređen je acetonitrilni solvat kokristala **dpzHCl** s 1,4-dijodtetrafluorbenzenom (**tfib**) u stehiometrijskom omjeru 2:5. Difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu određena je molekulska i kristalna struktura kokristala, te je utvrđeno da su dominantne međumolekulske interakcije halogenske veze I...Cl⁻ i I...O kojima se molekule povezuju u 2D mrežu. Vodikovim vezama N-H...Cl i C-H...O slojevi se povezuju u tri dimenzije čineći poroznu strukturu gdje se u šupljinama smještaju molekule otapala. Asimetričnu jedinicu čine jedan donepezilov kation, jedan kloridni anion te dvije i pol molekule donora halogenske veze.



[1] T. Vitasović, V. Nemec, D. Cinčić, *24th Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting*, Bol (21.–25. rujna 2016.)

[2] C. Christodoulou, P. Melville, W. F. Scherl, W. S. MacAllister, L. E. Elkins, L. B. Krupp, *J. Neurol. Sci.* **245** (2006) 127.

[3] <http://www.aricept.com/> (10. listopada 2018.)

[4] V. Nemec, D. Cinčić, *Cryst. Eng. Comm.* **18** (2016) 7425.

Halogenska veza u kokristalima primarnih aromatskih diamina s perfluoriranim halogenarenima

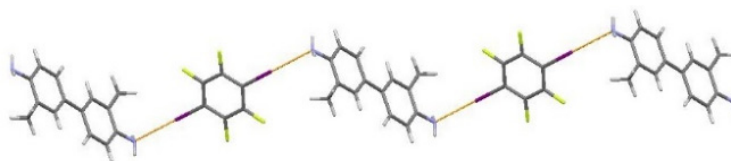
Erik Uran, Vladimir Stilinović, Dominik Cinčić

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kimijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Horvatovac 102a, Zagreb

uran.erik2@gmail.com

U kristalnom inženjerstvu kokristala povezanih halogenskom vezom isti se najčešće pripremaju tako da su akseptori halogenske veze dušikovi atomi, pri čemu je u velikoj većini slučajeva taj atom dušika dio aromatskog prstena (npr. piridinskog prstena) ili pak aminske skupine gdje je akceptor halogenske veze zajedno s nekom drugom akceptorskom skupinom [1]. Postoje, naime, kompleksi povezani halogenskom vezom s isključivo tercijarnim aromatskim aminima, primjerice s *N,N,N',N'*-tetrametil-*p*-fenilendiaminom i benzidinom [2], ali do danas nije poznat niti jedan kokristal odgovarajućih primarnih aromatskih diamina te su kao akseptori halogenske veze gotovo potpuno zapostavljeni [3].

Kako bi se ustanovilo mogu li primarni aromatski diamini poslužiti kao akseptori halogenske veze, izučavala se mogućnost pripreme kokristala s benzidinom (**bnzd**) i α -tolidinom (**otol**) kao akceptorima te perfluoriranim halogenarenima kao donorima halogenske veze. Pripremljeni su jedinični kristali kokristala benzidina s **13tfib** i kokristali α -tolidina s **14tfib** i **135tfib** te im je određena molekulska i kristalna struktura. U sva tri prisutna je halogenska veza između aminskoga dušikova atoma i atoma joda molekule donora te duljina veze N...I u spomenutim kokristalima varira u rasponu od 2,972 Å do 3,072 Å dok su kutevi $\varphi(\text{C-I}\cdots\text{N})$ u uskom rasponu od 175,40° do 176,94° što ukazuje na visoki stupanj linearnosti i usmjerenost halogenske veze. Nadalje, u kokristalima (**bnzd**)(**13tfib**)₂ i (**otol**)(**135tfib**)₂ prisutne su i halogenske veze I... π između atoma joda donora i aromatskih prstenova akceptora. U kokristalu (**otol**)(**135tfib**)₂ postoji još i halogen – halogen interakcija tipa II između joda koji je halogenskom vezom vezan za dušik i drugim atomom joda molekule donora. Za razliku od njih, u kokristalu (**otol**)(**14tfib**) molekule se povezuju isključivo vezama N...I što dovodi do stvaranja lanaca. Iz navedenog slijedi da je amino skupina dobar akceptor halogenske veze te da veliki utjecaj na povezivanje i pakiranje molekula ima okolina aminske skupine i vrsta donora.



Slika 1. Dio lanca u kokristalu (**otol**)(**14tfib**)

[1] V. Nemec, D. Cinčić, *CrystEngComm* **18** (2016) 7425.

[2] R. Liantonio, S. Luzzati, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, *Tetrahedron* **58** (2002) 4023.

[3] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst. B* **72** (2016) 171.

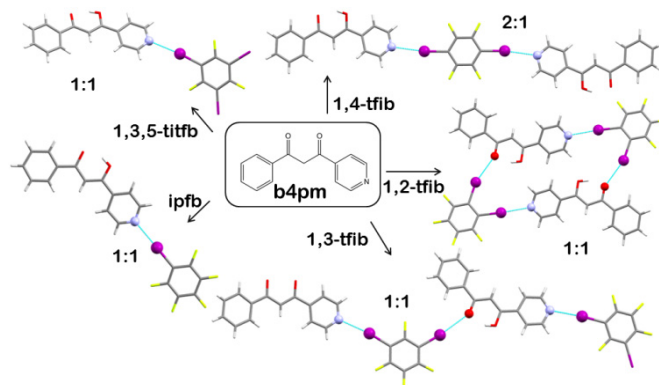
Kokristali benzoil-4-piridoilmetana s perhalogeniranim ugljikovodicima

Valentina Martinez, Nikola Bedeković, Vladimir Stilinović, Dominik Cinčić
Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Horvatovac 102a, Zagreb

vmartinez@chem.pmf.hr

Uz sveprisutnu vodikovu vezu u kristalnom inženjerstvu halogenska veza pokazala se kao ključna nekovalentna interakcija u konstrukciji supramolekulskih struktura, dok su perhalogenirani ugljikovodici prepoznati kao izvrsni donori halogenske veze [1]. Potencijal b-diketona kao sintetskih elemenata u konstrukciji takvih struktura slabo je istražen [2].

U ovom radu izučavane su mogućnosti kokristalizacije asimetričnih b-diketona, benzoil-3-piridoilmetana (**b3pm**) i benzoil-4-piridoilmetana (**b4pm**) s pet uobičajenih donora halogenske veze: jodpentafluorbenzenom (**ipfb**), 1,2-, 1,3- i 1,4-dijodtetrafluorbenzenom (**1,2-tfib**, **1,3-tfib** i **1,4-tfib**) te 1,3,5-trijod-2,4,6-trifluorbenzenom (**1,3,5-titfb**). Mljevenje potpomognuto kapljevinom (LAG) i kristalizacija iz otopine rezultirali su binarnim krutinama samo s **b4pm** kao akceptorom halogenske veze. Difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu određena je molekulska i kristalna struktura kokristala, te je utvrđeno da je dominantna interakcija u dobivenim kokristalima halogenska veza I...N između piridinskog dušika i atoma joda molekule donora. Kokristali izvedeni iz **1,2-tfib** i **1,3-tfib** sadrže dodatnu halogensku vezu I...O između karbonilnog kisikovog atoma b-diketona i drugog atoma joda donora. Od pet pripremljenih kokristala, njih četiri kristaliziraju u stehiometrijskom omjeru 1:1, dok je u kokristalu s **1,4-tfib** molekula donora vezana s dvije molekule **b4pm**. Svi pripremljeni spojevi izučavani su termogravimetrijskom analizom te razlikovnom pretražnom kalorimetrijom.



[1] G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimag, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478.

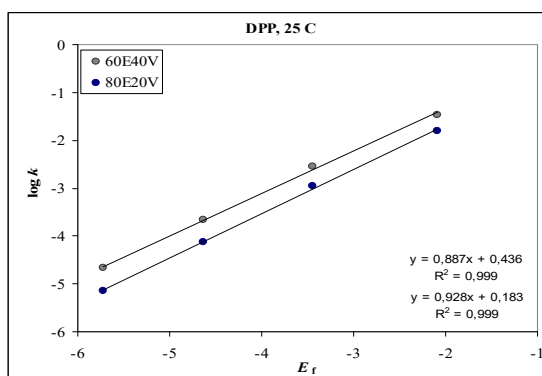
[2] J. J. Brown, A. J. Brock, M. C. Pfrunder, J. P. Sarju, A. Z. Perry, A. C. Whitwood, D.W. Bruce, J. C. McMurtrie, J. K. Clegg, *Aust. J. Chem.* **70** (2017) 594.

Sinteza benzhidrilnih difenil-fosfinata i reaktivnosti difenil-fosfinatne izlazne skupine u vodenim otopinama etanola

Ivana Tarandek, Lu Turković, Mirela Matić
Zavod za organsku kemiju, Farmaceutsko-biokemijski fakultet,
Ulica Ante Kovačića 1, Zagreb

ivana.tarandek@gmail.com, lu.turkovic@gmail.com

Četiri različito supstituirana benzhidril-difenil-fosfinatna spoja sintetizirani su reakcijom odgovarajućeg benzhidrilnog bromida sa srebrovom soli difenil-fosfinata u acetonitrilu uz vrlo visoko iskorištenje (iznad 90%). Podvrgnuti su solvolizi u 80- i 60%-tnom etanolu, pri čemu su im konduktometrijskom metodom određene konstante brzine solvolize, s ciljem određivanja reaktivnosti (nukleofugalnosti, N_f) difenil-fosfinatne izlazne skupine. Uvrštavanjem izmjerenih vrijednosti logaritama konstanti brzine solvolize, $\log k$, i poznatih parametara elektrofugalnosti supstituiranih benzhidrila, E_f , u jednadžbu $\log k_{25^\circ\text{C}} = s_f (N_f + E_f)$ [1] dobiveni su pravci ovisnosti $\log k$ o E_f visokog stupnja korelacije ($R^2 = 0,999$) za oba otapala te su određene vrijednosti N_f i s_f . U 80%-tnom etanolu N_f iznosi 0,19, a s_f je 0,93, dok je u 60%-tnom etanolu $N_f = 0,49$ i $s_f = 0,89$. Sukladno očekivanjima, N_f parametar je veći u otapalu s većim udjelom vode (60%-tni etanol). Dakle, u polarnijem otapalu difenil-fosfinat je bolja izlazna skupina. U usporedbi sa strukturno sličnim difenil-fosfatom u 80%-tnom etanolu ($N_f/s_f = 3,82/0,89$) difenil-fosfinat je osjetno lošija izlazna skupina (slabije stabilizirani nukleofug). Dobiveni rezultati svrstavaju ga među umjereno jake nukleofuge na ljestvici nukleofugalnosti koja se proteže od acetata kao najmanje reaktivne izlazne skupine ($N_f/s_f = -4,73/1,18$) do tosilata kao najreaktivnije ($N_f/s_f = 7,45/0,80$).



Slika 1. Graf ovisnosti logaritma konstante solvolize ($\log k$) različito supstituiranih benzhidrilnih difenil-fosfinata o parametru elektrofugalnosti (E_f) u 60%-tnom (60E40W) i 80%-tnom (80E20W) etanolu.

[1] N. Streidl, B. Denegri, O. Kronja, H. Mayr, *Acc. Chem. Res.* **43** (2010) 1537.

Ispitivanje antioksidacijskih mehanizama 4-hidroksifenilpropionske kiseline s hidroksilnim i superoksidnim radikalom

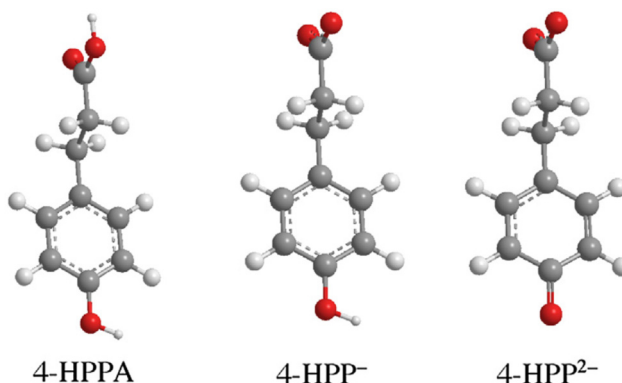
Klara Štingl, Ana Amić

Odjel za kemiju, Ulica cara Hadrijana 8/A, Osijek

klara.stingl@hotmail.com

4-hidroksifenilpropionska kiselina jedan je od količinski najzastupljenijih produkata metaboličkog raspada raznih polifenolnih spojeva [1]. Njezina koncentracija u debelom crijevu može doseći vrijednost od 200 μM [1], što bi moglo biti dovoljno za učinkovitu inaktivaciju slobodnih radikala, poput hidroksilnog radikala i superoksidnog radikal aniona.

Cilj ovog rada bio je istražiti antioksidacijske mehanizme 4-hidroksipropionske kiseline u reakciji s dva radikala, pomoću DFT metode. Za izradu rada korišten je programski paket Gaussian 09 [3]. Optimizacija geometrija i izračuni frekvencija urađeni su na M06-2X/6-311++G(d,p) nivou teorije i uz uporabu CPCM solvacijskog modela. Istražena su tri mehanizma antioksidacijske aktivnosti: prijenos atoma vodika (HAT), prijenos elektrona praćen prijenosom protona (ET-PT), i uzastopni prijenos protona i elektrona (SPLET). Dobiveni rezultati pokazuju da su HAT i SPLET termodinamički preferirani i kompetitivni procesi u oba medija, te da istraživani spoj može učinkovito inaktivirati ispitivane radikale (uz iznimku superoksidnog radikala u nepolarnom mediju).



[1] B. Halliwell, J. Rafter, A. Jenner, *Am. J. Clin. Nutr.* **81** (2005) 268S.

[2] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, *et al.* *GAUSSIAN 09*, Wallingford, CT, 2009.

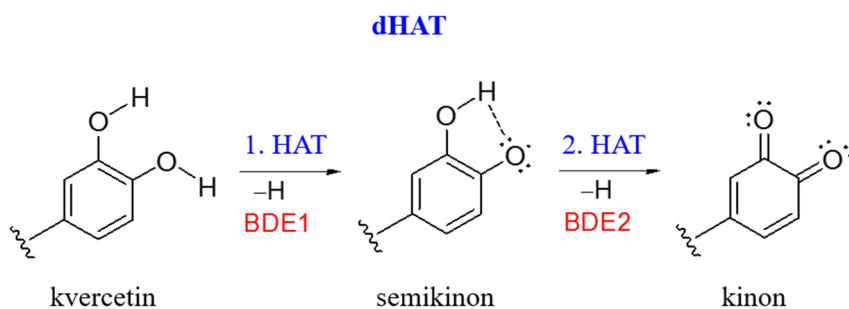
Antioksidacijska aktivnost kvercetina: HAT vs SPLET mehanizam

Maja Palfi, Karolina Kolarić, Ana Amić
Odjel za kemiju, Ulica cara Hadrijana 8/A, Osijek

mpalfi.chem@gmail.com

Kvercetin je jedan od najzastupljenijih flavonoida u biljnom svijetu, koji se može naći u luku, citrusima, bobičastom voću, brokuli, jabukama, kaparima [1]. Protuupalno, antihipertenzivno, vazodilatatorsko, antikolesterolemično, te antiaterosklerotično djelovanje samo su neka od bioloških učinaka ovog spoja [2,3].

Cilj ovog istraživanja bio je istražiti mehanizme antioksidacijske aktivnosti kvercetina. Za izradu rada korišten je programski paket MOPAC2012, a optimizacija geometrije ispitivanih vrsta provedena je upotrebom PM7 metode. Utjecaj otapala ispitan je upotrebom COSMO modela, te su izračuni rađeni u polarnom i nepolarnom mediju. Istražena su dva mehanizma antioksidacijske aktivnosti: dvostruki prijenos atoma vodika (dHAT) i dvostruki uzastopni prijenos protona i elektrona (dSPLET). Dobiveni rezultati pokazuju da je HAT dominantan reakcijski put u nepolarnom mediju, a SPLET u polarnom, te da su drugi HAT i SPLET manje energetski zahtjevniji procesi od prvih.



[1] A. V. Anand David, R. Arulmoli, S. Parasuraman, *Pharmacogn Rev.* **10** (2016) 84.

[2] S. Salvamani, B. Gunasekaran, N. A. Shaharuddin, S. A. Ahmad, M.Y. Shukor, *Biomed. Res. Int* (2014) 480258.

[3] B. Sultana, F. Anwar, *Food Chem.* **108** (2008) 879.

Komparativno istraživanje antioksidacijske aktivnosti kvercetina, kavene kiseline i dihidroksikavene kiseline

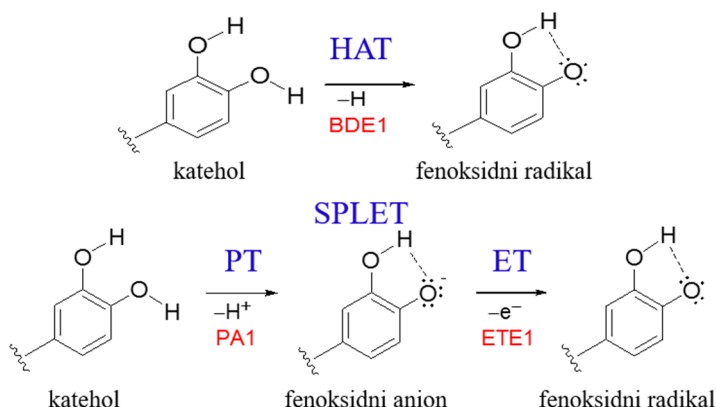
Rea Miletić, Ana Amić

Odjel za kemiju, Ulica cara Hadrijana 8/A, Osijek

reamiletic@gmail.com

Epidemiološke studije ukazuju na niz pozitivnih učinaka prehrane bazirane na voću i povrću na zdravlje [1]. Ovakav učinak prehrane pripisuje se polifenolima, bioaktivnim spojevima koji su u biljnom svijetu prisutni u μM -mM koncentracijama, od kojih je jedan od najzastupljenijih kvercetin [2]. Međutim, kako glavina polifenola prolazi crijevni metabolizam kojim mogu nastati hidroksibenzojeve kiseline i fenoli [3], barem dio pozitivnih učinaka prehrane bazirane na voću i povrću može se pripisati i ovim spojevima.

Cilj ovog istraživanja bio je istražiti i usporediti antioksidacijsku aktivnost kvercetina, te njegova dva metabolita, kavene kiseline i dihidroksikavene kiseline, pomoću DFT metode. Za izradu ovog rada korišten je programski paket Gaussian 09 [4]. Optimizacija geometrija i izračuni frekvencija urađeni su na M06-2X/6-311++G(d,p) nivou teorije i uz uporabu SMD solvacijskog modela. Istražena su dva mehanizma antioksidacijske aktivnosti: prijenos atoma vodika (HAT) i uzastopni prijenos protona i elektrona (SPLET). Dobiveni rezultati pokazuju da istraživani spojevi imaju odličnu antioksidacijsku aktivnost, pri čemu je kvercetin nešto bolji, te da mogu učinkovito inaktivirati odabrane slobodne radikale različitih svojstava.



[1] A. Crozier, I. B. Jaganath, M. N. Clifford, *Nat. Prod. Rep.* **26** (2009) 1001.

[2] D. Del Rio, A. Rodriguez-Mateos, J. P. E. Spencer, M. Tognolini, G. Borges, A. Crozier, *Antioxid. Redox Signal.* **18** (2013) 1818.

[3] M. N. Clifford, *Planta Med.* **70** (2004) 1103.

[4] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, *et al.* *GAUSSIAN 09*, Wallingford, CT, 2009.

Utjecaj solvatacijskih efekata na potpuni konformacijski prostor L-karnitina

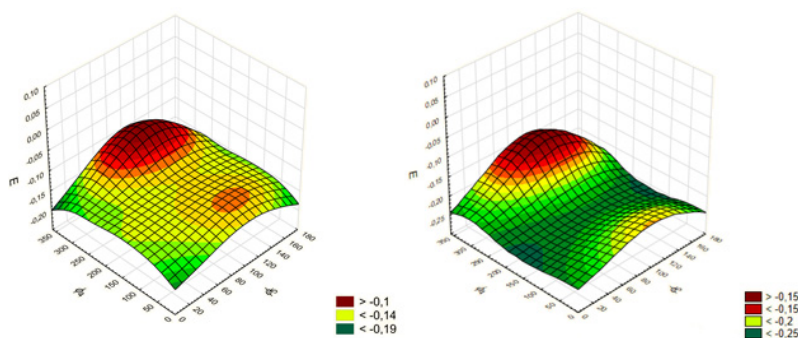
Marija Bakija, Ana Mikelić, Karlo Sović, Tomica Hrenar

Zavod za fizikalnu kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Horvátovac 102a, Zagreb

bakija.marija@gmail.com, amikeli1@gmail.com

Karnitin se u tijelu javlja samo u obliku L-izomera, a u krvožilnom sustavu je gotovo potpuno (99,98 %) u obliku *zwitteriona* zbog uvjeta pH. Eksperimentalno potvrđene, važne uloge L-karnitina poput smanjenja koncentracije triglicerida, lipoproteina vrlo niske gustoće te kolesterola, ukazuju na to da bi L-karnitin mogao biti važan za smanjenje kardiovaskularnih oboljenja [1].

Cilj ovog rada je ispitati potpun konformacijski prostor L-karnitina i utjecaj otapala na njega. Generirane su tri plohe potencijalne energije razapete sa pet torzijskih koordinata molekule L-karnitina, pri čemu jedna ploha opisuje stanje sustava u vakuumu, a preostale dvije dodatno uključuju implicitni opis otapala preko COSMO modela. Kao algoritam pretrage ploha potencijalnih energija korišteno je holističko pretraživanje (engl. *grid search*) implementirano unutar programa *qcc* [2] zajedno s programom MOPAC [3] pomoću kojeg su provedeni proračuni elektronske energije osnovnog stanja s PM7 hamiltonijanom te njihova korekcija uz implicitno opisano otapalo. U COSMO modelu kao otapalo je korištena voda pri 25 °C s dielektričnom konstantom 78,4 te su korištena dva konveksna poliedra, jedan sa 42 plohe i drugi sa 122 plohe. Pretraga svih lokalnih minimuma provedena je pomoću programa *moonee* [4], a izdvojeni lokalni minimumi su zatim optimizirani na istoj razini teorije. Iz dobivenih minimuma izračunan je neredundantni set konformera, a njihova relativna zastupljenost pri sobnoj temperaturi određena je na temelju Maxwell-Boltzmannove raspodjele. Napravljena je detaljna usporedba konformacijskih prostora L-karnitina u vakuumu, u vodi implicitnog opisa s konveksnim 42-straničnim poliedrom te s konveksnim 122-straničnim poliedrom korištenim u COSMO modelu.



[1] R. R. Ramsay, *A Brief History of Carnitine and its Presence in the CNS*. In: Teelken A., Korf J., Neurochemistry. Springer, Boston, MA, 1997.

[2] T. Hrenar, *qcc*, *Quantum Chemistry Code*, rev. 0.682, 2018.

[3] J. J. P. Stewart, *J. Mol. Modeling* **13** (2007) 1173.

[4] T. Hrenar, *moonee*, *Code for Manipulation and Analysis of Multi- and Univariate Data*, rev.0.6827, 2018.

Ispitivanje samonakupljanja amfifilnog derivata rodamina B u vodi

Dario Matulja,^{a,b} Nino Požar,^{a,b} Nela Malatesti,^b Duško Čakara^{a,b}

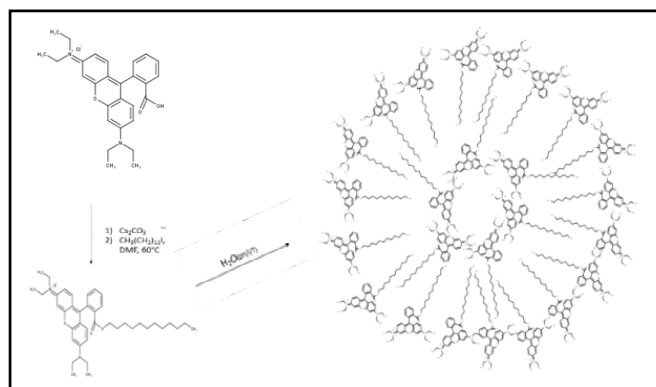
^aCentar za mikro- i nano znanosti i tehnologije, Radmile Matejčić 2, Rijeka

^bOdjel za biotehnologiju, Radmile Matejčić 2, Rijeka

dario.matulja@gmail.com, pozar.nino@gmail.com

Samonakupljanje amfifilnih organskih boja u posljednje je vrijeme privuklo značajnu pažnju, kako u biološkim, tako i u znanostima o funkcionalnim materijalima. Zahvaljujući njihovim jedinstvenim fotofizikalnim svojstvima takvi se spojevi koriste u industrijskim procesima, farmaceutici te biomedicinskim istraživanjima. U prethodno navedene svrhe široko se upotrebljavaju derivati boje rodamina B zbog visokog kvantnog prinosa fluorescencije i fotokemijske stabilnosti [1]. Formiranje samonakupina boja mijenja njihovu sposobnost apsorpcije i emisije elektromagnetskog zračenja, o čemu u konačnici ovisi njihova uporaba [2]. Stoga je za primjenu takvih boja nužno odrediti odnos između površinskog naboja i strukture u formiranju samonakupina što je usko povezano s pH otopine, ionskom jakošću, koncentracijom spoja, temperaturom i prirodom otapala.

Poster prikazuje eksperimentalnu metodologiju za procjenu odnosa između naboja i strukture amfifilnog derivata rodamina B sintetiziranog supstitucijskom reakcijom koristeći C₁₂-lanac. Izmjerene su veličina i elektroforetska pokretljivost nastalih nanočestica kao funkcija pH, ionske jakosti i koncentracije boje. Kritična koncentracija samonakupljanja određena je iz mjerenja površinske napetosti metodom viseće kapi. Pritom je razvijena nova kemometrijska metoda za određivanje K_a iz spektrofotometrijskih titracija s ciljem nadvladavanja problema kompleksnosti spektara i potrebe za kalibracijom. Rezultati pokazuju da ispitivana boja formira kationske vezikule u vodenom mediju uz izraženu kritičnu koncentraciju samonakupljanja pri čemu veličina vezikula varira s koncentracijom i ionskom jakosti. Ponavljanjem eksperimenta 2 tjedna od pripreme uzorka, ustanovljeno je da rodaminskom derivatu treba duže vrijeme da se prilagodi veličinom i oblikom u stabilne strukture.



[1] N. Mchedlov-Petrosyan, *Russ. J. Appl. Chem.* **77** (2004) 414.

[2] J. L. Bricks, *Methods Appl. Fluoresc.* **6** (2018) 1.

Adsorpcija farmaceutski aktivnih spojeva na ugljikove nanomaterijale

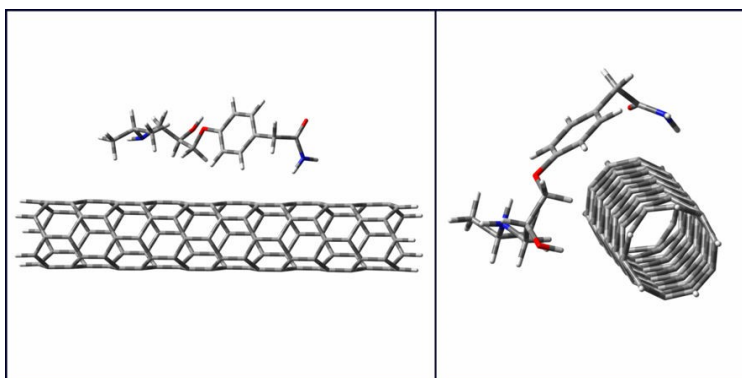
Klaudija Ivanković,^a Marko Rožman^b

^aFakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb

^bInstitut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb

kivankovi@fkit.hr

Razvojem nanotehnologije razmatraju se primjene ugljikovih nanomaterijala u procesima za obradu otpadnih voda. S druge strane, modeli koji predviđaju sudbinu zagađivala u okolišu naglašavaju skorašnji pritisak nanootpada na vodene sustave s nepoznatim utjecajem na ekosustav i ljudsko zdravlje. Dolaskom u vodene sustave otvaraju se mogućnosti interakcija nanomaterijala s drugim zagađivalima te njihovih zajedničkih efekata [1,2]. U ovom radu farmaceutski aktivni spojevi izabrani su kao model zagađivala zbog dokazane prisutnosti u vodenim sustavima kao i činjenice da ne postoji učinkovito uklanjanje u postojećim postrojenjima za obradu otpadnih voda [3]. Koristeći teoriju funkcionala gustoće proučavane su interakcije ugljikovih nanomaterijala i farmaceutski aktivnih spojeva u vodenoj fazi. Procijenjene su adsorpcijske energije 18 farmaceutski aktivnih molekula pri različitim pH vrijednostima. Dobiveni rezultati povezani su s mogućnošću interakcije nanomaterijala s farmaceutski aktivnim spojevima te njihove primjene u pročišćavanju otpadnih voda, odnosno optimizaciji procesa pročišćavanja.



[1] V. L. Colvin, *Nat. Biotechnol.* **21** (2003) 1166.

[2] M. N. Moore, *Environ. Int.* **32** (2006) 967.

[3] X. Qu, J. Brame, Q. Li, P. J. J. Alvarez, *Acc. Chem. Res.* **46** (2001) 834.

Određivanje arsena u modelnim i realnim sustavima modificiranom elektrodom od staklastog ugljika

Žana Kajinić,^a Jelena Vešligaj Turkalj,^b Željka Romić,^b Anamarija Stanković,^a
Martina Medvidović-Kosanović^a

^aOdjel za kemiju, Ulica cara Hadrijana 8/A, Osijek

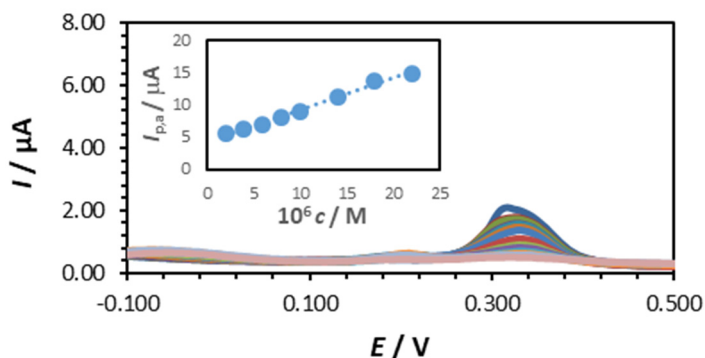
^bVodovod Osijek, Poljski put 1, Osijek

zana.kajinic@gmail.com

Arsen i njegovi spojevi poznati su po svojoj toksičnosti i može ih se naći u prirodi [1]. U bunarskoj vodi arsen se nalazi u obliku arsenita i arsenata, pri čemu direktna konzumacija takve vode može imati toksično djelovanje na ljude, životinje i cijeli ekosustav [2].

Cilj ovog istraživanja bila je elektrokemijska detekcija arsena u modelnim sustavima te u uzorcima bunarske vode uporabom cikličke i diferencijalne pulsne voltametrije. Mjerenja su izvedena u voltametrijskoj ćeliji u fosfatnom puferu pri pH = 7. Kao radna elektroda korištena je modificirana elektroda od staklastog ugljika [3], te referentna Ag/AgCl elektroda i protuelektroda platinska žica. Prije svakog mjerenja sustav je propuhivan argonom visoke čistoće Ar 5 ($f_{Ar} = 99.999\%$).

Rezultati cikličke i diferencijalne pulsne voltametrije su pokazali da se modificiranom elektrodom od staklastog ugljika mogu detektirati As^{3+} ioni u standardnim otopinama. Dobivena je linearna ovisnost struje oksidacijskog strujnog vrha i koncentracije As^{3+} iona u koncentracijskom području od $2,0\text{ mmol dm}^{-3}$ do $22,0\text{ mmol dm}^{-3}$. Cikličkom voltametrijom nije detektiran arsen u uzorcima bunarske vode, dok je diferencijalna pulsna voltametrija pokazala veću osjetljivost te su koncentracije As^{3+} iona varirale od $2,5\text{ mmol dm}^{-3}$ do $3,5\text{ mmol dm}^{-3}$.



- [1] J. Nupur, S. Chandramani, *Indian Journal of Medical Specialites* **9** (2018) 143.
[2] C. Su, R. W. Puls, *Environ. Sci. Technol.* **35** (2001) 4562.
[3] M. Rajkumar, S. Thiagarajan, S.-M. Chen, *Int. J. Electrochem Sci.* **6** (2011) 3164.

Spektrofotometrijsko i kromatografsko određivanje aniona i kationa u uzorcima vodovodne vode

Antonija Bekić,^a Lucija Jaković,^a Jelena Vešligaj Turkalj,^b Željka Romić,^b
Anamarija Stanković,^a Martina Medvidović-Kosanović^a

^aOdjel za kemiju, Ulica cara Hadrijana 8/A, Osijek

^bVodovod Osijek, Poljski put 1, Osijek

becicantonija3@gmail.com

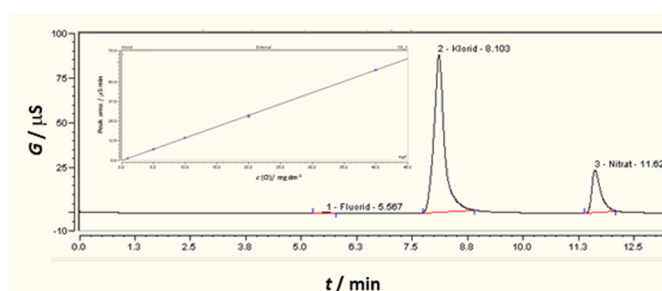
Kvaliteta vode se ispituje prema preporukama, smjernicama i pravilnicima mjerodavnih ustanova i zavoda na međudržavnoj i državnoj razini. Pitka, podzemna, bunarska i površinska voda je bistra i potpuno prozirna, bez mirisa i boje. Analiza vode obuhvaća čitav niz fizikalnih (temperatura, boja, mutnoća, miris, okus, pH...), kemijskih (kalcij, magnezij, kalij, litij, natrij, amonijak, fluorid, klorit, bromat, klorid, nitrit, klorat, bromat, nitrat, fosfat, sulfat, ...) i bakterioloških parametara, te toksičnih tvari (aluminij, arsen, berilij, cijanidi, kadmij, krom, nikal, olovo, pesticidi, selenij, vanadij, živa, bakar, cink, ...) [1].

U ovom su radu spektrofotometrijski i kromatografski proučavani pojedini kemijski parametri u uzorcima vodovodne vode u Osijeku. Promatrana voda uzimana je na tri različite lokacije te je podijeljena u tri kategorije: neprerađena, prerađena i konzumna voda.

Prvi dio rada bazira se na spektrofotometrijskoj analizi prerađene i neprerađene vode u trajanju od 5 tjedana. Spektrofotometrijskom analizom određivana je koncentracija mangana, željeza i amonijaka u vodi [2].

Drugi dio rada obuhvaćao je analizu konzumne vode ionskom kromatografijom [3]. Određivale su se i uspoređivale koncentracije pojedinih aniona (fluorida, fosfata, klorida i bromida) i kationa (kalcija, magnezija, kalija, natrija).

Cilj istraživanja bio je praćenje koncentracije ispitivanih kationa i aniona u određenom vremenskom periodu te uspoređivanje dobivenih vrijednosti sa zakonskim regulativama. Kako bi se upotpunilo istraživanje, promatrani su i drugi parametri, kao što su mutnoća, boja, miris, tvrdoća i pH. Dobiveni rezultati ispitivanih parametara nisu pokazali značajnija odstupanja.



[1] J. Rodier, *Analysis of water*, J. Wiley & Sons, New York, 1975.

[2] H. H. Perkampus, *UV-VIS Spectroscopy and its Applications*, Springer Science & Business Media, 2013.

[3] R. E. Smith, *Ion chromatography applications*, CRC Press, 1987.

VIDIMO SE DOGODINE... #SiSK6