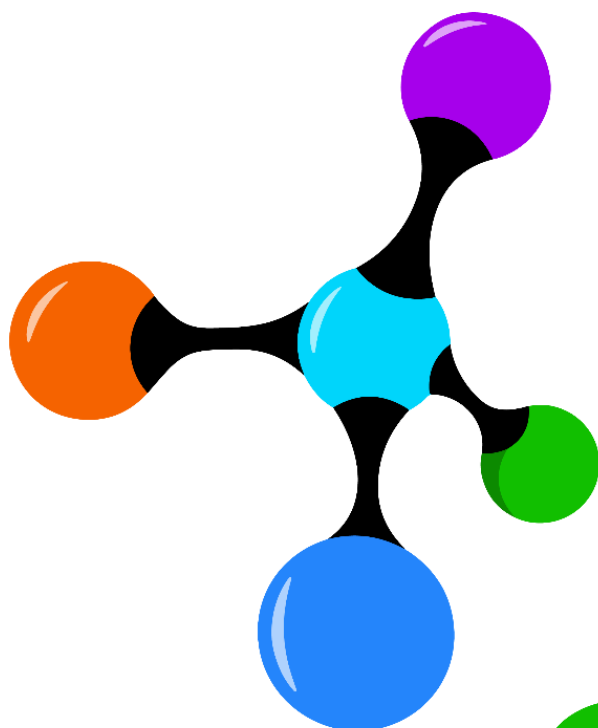




SiSK⁶
2019.

Šesti simpozij studenata kemičara

26. listopada 2019.
Kemijski odsjek PMF-a
Horvatovac 102a, Zagreb

KNJIGA SAŽETAKA

ORGANIZACIJSKI ODBOR

Sara Marijan, predsjednica

Marin Belajević

Marin Liović

Božena Lovrić

Lujo Matasović

Jerko Meštrović

Matija Modrušan

Silvija Mrkonja

Matea Pajski

Lucia Ema Sekula

Petra Stanić

Virna Zavidić

SAVJETNICI

Danijel Namjesnik, dipl. ing.

Mihael Eraković, mag. chem.

Nea Baus, mag. chem.

Andrea Usenik, mag. chem.

dr. sc. Davor Margetić



ORGANIZATOR



Studentska sekcija Hrvatskog kemijskog društva

POKROVITELJI



Hrvatsko kemijsko društvo



Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

SPONZORI



Studentski zbor
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu



DONATORI



Xellia d.o.o.



Ru-Ve d.o.o.



KEFO d.o.o.



Coca-Cola HBC Hrvatska d.o.o.



Adria Snack Company d.o.o.

PARTNERI



Simpozij Studenata Bioloških usmjerenja, SiSB

IMPRESSUM

UREDNICI

Marin Liović

GRAFIČKA PRIPREMA I DIZAJN

Marin Liović

Virna Zavidić

Sara Marijan

TEKST PRIPREMILI

AUTORI tekstova sažetaka

IZDAVAČI

Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet
Hrvatsko kemijsko društvo

RIJEČ PREDsjedNICE ORGANIZACIJSKOG ODBORA

Dragi studenti, profesori i ostali sudionici,

velika mi je čast poželjeti vam srdačnu dobrodošlicu na Šesti simpozij studenata kemičara! Neizmjereno me veseli što već šestu godinu zaredom zajedno stvaramo uspomene. Premda traje samo jedan dan, Simpozij studenata kemičara iz godine u godinu ostavlja sve snažniji utisak u srcima mnogih. Pod geslom "studenti za studente", on nas međusobno povezuje i pruža nam priliku da se upoznamo te učimo jedni od drugih. Studentsko je doba tek jedan od brojnih perioda života i pred nama su još mnogi izazovi no iskreno se nadam da će ljubav koju gajimo prema znanosti s vremenom sve više jačati te da će sudjelovanje na Simpoziju studenata kemičara svima ostati u sjećanju kao prekrasno i vrijedno iskustvo.

Kroz protekle godine, Simpozij studenata kemičara za mene je postao sinonim za ljubav, prijateljstvo i znanost. Teško je uopće riječima opisati bujicu osjećaja koji me preplavljuju pri pomisli na naš SiSK. Uvidjevši koliko ljepote i zajedništva, ali i neizmjernog truda i vremena je potrebno uložiti u ostvarenje cijelog Simpozija, u želji da njegujem sad već tradicionalni događaj Kemijskog odsjeka, s radošću sam preuzela ulogu Predsjednice Organizacijskog odbora Šestog simpozija studenata kemičara. Razvoj i rast ovog projekta pratim gotovo od njegovog početka, a zajedno s njime sam i ja rasla. Od prvog trenutka kada sam kao bruošica i potpuna početnica u svijetu kemije posjetila SiSK, ostala sam iznenađena i zadivljena entuzijazmom i predanošću studenata koji su na tako opušten i zanimljiv način izložili rezultate svog rada. Sve ono što mi se dotad činilo tako dalekim i neshvatljivim, uz njih je postalo jasno i zabavno. Tada ne samo da sam shvatila da je moguće i kao student aktivno sudjelovati u znanstveno-istraživačkom radu, već sam upoznala brojne nove ljude i stekla prijateljstva za život. Sa svakim sljedećim Simpozijem postajalo mi je sve jasnije od kolikog je značaja taj događaj za sve studente kemijskih usmjerenja.

Posebno me veseli što je posjećenost Simpozija iz godine u godinu sve veća te što zainteresirani sudionici dolaze s različitih fakulteta, iz različitih gradova, pa i država. Ove se godine za sudjelovanje na Simpoziju studenata kemičara prijavilo preko 280 sudionika te će Šesti simpozij studenata kemičara ugostiti studente i zaposlenike različitih hrvatskih fakulteta (PMF Zagreb, FKIT Zagreb, Odjel za kemiju Osijek, PBF Zagreb, FBF Zagreb, MEF Zagreb, TTF Zagreb), zatim Instituta Ruđer Bošković i kemijskih tvrtki (PLIVA Zagreb, Xellia Pharmaceuticals, Ru-Ve) te inozemnih fakulteta (FPMOZ Mostar, Sveučilište u Regensburgu). Ovogodišnji Simpozij bilježi rekordan broj prijavljenih studentskih radova te će se na Šestom simpoziju studenata kemičara održati 21 usmeno izlaganje, dok će 18 radova biti predstavljeno posterskim priopćenjem. Program će dodatno obogatiti četiri plenarna predavanja kroz koja će predavači podijeliti svoja znanja i iskustva sa sudionicima Simpozija i dočarati im svijet znanstvene zajednice.

Realizacija ovog hvale vrijednog projekta ne bi bila moguća bez velikodušne potpore sponzora (Fidelta, PLIVA, Studentski zbor PMF-a), donatora (Adria Snack Company, Coca-Cola HBC, KEFO, Ru-Ve, Xellia Pharmaceuticals), pokrovitelja (HKD, PMF KO) i djelatnika Kemijskog odsjeka PMF-a. Stoga im od srca zahvaljujem u ime cijelog Organizacijskog odbora Šestog simpozija studenata kemičara. Organizacija događaja poput ovog iziskuje iskrenu predanost, rad i trud. Zato veliko hvala svim članovima Organizacijskog odbora koji su s osmijehom na licima uložili svoje vrijeme i dobru volju u organizaciju ovogodišnjeg Simpozija te marljivo rješavali sve izazove na koje smo nailazili. Također, hvala svima koji spremno podržavaju Simpozij studenata kemičara i time doprinose njegovom uspjehu. Iskreno se nadam da će Simpozij studenata kemičara nastaviti biti tako uspješan kao i dosad te da će nove generacije nastaviti njegovati njegovu plemenitu ideju i prenositi ljubav prema kemiji.

Sara Marijan
Predsjednica Organizacijskog odbora

RIJEČ PROČELNIKA STUDENTSKE SEKCIJE HKD-a

Dragi studenti, profesori i ostali sudionici,

već je prošla godina dana od petog Simpozija studenata kemičara i radosni održavamo SiSK6. S ponosom izjavljujem da je ovogodišnji SiSK obogaćen ogromnim brojem sudionika, a utvrđen je s naša draga četiri *plenarca*. Ovaj je simpozij postigao razinu ostalih „ozbiljnih odraslih” skupova i rangira s njima, a studenti i rezultati njihovih istraživačkih radova su glavne zvijezde. Rezultati se mogu prikazati usmenim ili posterskim priopćenjem, a uz diskusiju s ostalim sudionicima međusobno se proširuju i/ili produbljuju vidici 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 – 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 – bilo preko naših projekata ili organiziranih predavanja – 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.

Čitav Simpozij se ne bi mogao izvesti bez naših (ko)lega iz Organizacijskog odbora na uloženom radu i vremenu, Hrvatskom kemijskom društvu, Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu za poticaj, pripomoć i osiguran prostor te sponzorima i donatorima na financijskoj potpori. Stoga se svima OD SRCA ZAHVALJUJEM. 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

9:30 – 10:00

REGISTRACIJA

OTVARANJE SIMPOZIJA

predavaonica A1

riječ predsjednice Organizacijskog odbora: **Sara Marijan**

riječ pročelnika Kemijskog odsjeka PMF-a: prof. dr. sc. **Davor Kovačević**

riječ dekanice PMF-a: prof. dr. sc. **Aleksandra Čižmešija**

riječ pročelnika Studentske sekcije Hrvatskog kemijskog društva: **Marin Liović**

10:00 – 10:20

PLENARNA PREDAVANJA

predavaonica A1

moderator: Sara Marijan

10:20 – 10:50

dr. sc. **Marko Košiček** (MZO, Zagreb)

Ovo (ni)je još jedno motivacijsko popularno-znanstveno predavanje za mlade

10:50 – 11:20

dr. sc. **Vjekoslav Štrukil** (IRB, Zagreb)

Od sumpora do mehanokemije

11:20 – 11:30

KRATKA PAUZA

11:30 – 12:00

izv. prof. dr. sc. **Dominik Cinčić** (PMF, Zagreb)

Halogenska veza – alternativa vodikovoj vezi u kristalnom inženjerstvu

12:00 – 12:30

izv. prof. dr. sc. **Tatjana Gazivoda Kraljević** (FKIT, Zagreb)

Suvremeni pristup razvoju i sintezi novih purinomimetika kao povlaštenih struktura u medicinskoj kemiji s ciljem ispitivanja njihovih antitumorskih i antipatogenih djelovanja

12:30 – 12:55

PAUZA ZA KAVU

USMENA IZLAGANJA

predavaonica A1

moderator: Lujo Matasović

predavaonica A2

moderator: Matija Modrušan

12:55 – 13:10

Martina Manenica (PMF, Zagreb)

Formiranje svežnjeva mikrotubula u diobenom vretenu: uloga augmina i PRC1

Erik Uran (PMF, Zagreb)

Vodikove veze u solima piridinskih baza i heksacijanoželjezove(III) kiseline

13:10 – 13:25

Davor Virag (Medicinski fakultet, Zagreb)

Repurposing UV LED nail lamp to reduce fixative-induced and cellular-derived artifactual autofluorescence in paraffin embedded rat intestinal tissue sections

Nikola Jakupec (PMF, Zagreb)

Utjecaj halogenske veze na mreže heksacijanoferata(III) u halogenpiridinijevim solima

13:25 – 13:40

Barbara Rubinić, Luca Udovičić

(FBF, Zagreb)

Sinteza i karakterizacija novih derivata cimetne kiseline i harmina

Marin Liović (PMF, Zagreb)

Kokristalizacija monohidrojodida diprotičnih organodušičnih baza s 1,4-dijodtetrafluorbenzenom

13:40 – 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: Lujo Matasović

predavaonica A2

moderator: Matija Modrušan

15:15 – 15:30	Tomislav Gojšić (IRB, Zagreb) Neočekivana reaktivnost triazola i propionske kiseline	Lidija Posavec (PMF, Zagreb) Kokrisalizacija bromidne i kloridne soli 3-halogenpiridina s perhalogeniranim donorima halogenske veze
15:30 – 15:45	Jerko Meštrović (PMF, Zagreb) Sinteza glukoznog konjugata kaliks[4]arena	Matija Čulig (PMF, Zagreb) Halogenska veza u solima sulfonskih kiselina i halogenpiridina
15:45 – 16:00	Viktorija Medvarić (PMF, Zagreb) Optimizacija reakcijskih uvjeta mehanokemijske sinteze 1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)diazena	Leon Poljanić (PMF, Zagreb) Sinteza i strukturna karakterizacija miješanih kompleksa bakra(II) s L- i D-prolinom, L-histidinom i L-hidroksiprolinom
16:00 – 16:15	Filip Bolić (Odjel za kemiju, Osijek) Razvoj sinteze bez otapala uz pomoć planetarnog kugličnog mlina za Ca-Fe sustave složenih metalnih oksida	Lea Čolakić (PMF, Zagreb) Utjecaj strukture na fleksibilnost kristala kadmija(II) s halogenidnim i piridinkarboksirnim ligandima

16:15 – 16:35

PAUZA ZA KAVU

16:35 – 16:40

Predstavljanje partnera: Simpozij studenata bioloških usmjerenja (SiSB)

POZVANA IZLAGANJA (na engleskom jeziku)

predavaonica A1

moderator: Sara Marijan

16:40 – 17:00	Matea Sršen (Department of Chemistry, Columbia University, USA) From α -olefins to lactams: light-driven one-pot approach
----------------------	--

17:00 – 17:05

KRATKA PAUZA

predavaonica A1

moderator: Božena Lovrić

predavaonica A2

moderator: Lucia Ema Sekula

17:05 – 17:20	Jose Ricardo Cammarata Paredes (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, Germany) Synthesis of electrophiles for reductive Liebeskind-Srogl alkylation of heterocycles	Simon Dietzmann (University of Regensburg, Germany) About the solubility of Zintl-phases in liquid ammonia
17:20 – 17:35	Nutan Savale (Friedrich–Alexander University Erlangen–Nürnberg, Germany) Synthesis of building blocks for suvorexant analogs selective orexin receptor antagonists	Salil Bal (University of Regensburg, Germany) Synthesis of Manganese Containing Perovskites
17:35 – 17:50	Sascha Grotjahn (University of Regensburg, Germany) Synthesis of fluorinated cannabinoids via photocatalytic Birch-type arylation	Martin Gawron (University of Regensburg, Germany) Synthesis of low-valent α -diimine iron complexes

ZATVARANJE SIMPOZIJA

predavaonica A2

17:50 – 18:10

Zabavni program: **Edi Topić**, mag. chem.

SADRŽAJ

PLENARNA PREDAVANJA

PL1	Ovo (ni)je još jedno motivacijsko popularno-znanstveno predavanje za mlade dr. sc. Marko Košiček	18
PL2	Od sumpora do mehanokemije dr. sc. Vjekoslav Štrukil	19
PL3	Halogenska veza – alternativa vodikovoj vezi u kristalnom inženjerstvu izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić	20
PL4	Suvremeni pristup razvoju i sintezi novih purinomimetika kao povlaštenih struktura u medicinskoj kemiji s ciljem ispitivanja njihovih antitumorskih i antipatogenih djelovanja izv. prof. dr. sc. Tatjana Gazivoda Kraljević	21

POZVANA IZLAGANJA (na engleskom jeziku)

PP1	From α-olefins to lactams: light-driven one-pot approach Matea Sršen	24
PP2	Synthesis of electrophiles for reductive Liebeskind–Srogl alkylation of heterocycles Jose Ricardo Cammarata Paredes	25
PP3	Synthesis of building blocks for suvorexant analogs selective orexin receptor antagonists Nutan Savale, Peter Gmeiner	26
PP4	Synthesis of fluorinated cannabinoids via photocatalytic Birch-type arylation Sascha Grotjahn	27
PP5	About the solubility of Zintl-phases in liquid ammonia Simon Dietzmann	28
PP6	Synthesis of Manganese Containing Perovskites Salil Bal	29
PP7	Synthesis of low-valent α-diimine iron complexes Martin Gawron	30

USMENA IZLAGANJA

U1	Formiranje svežnjeva mikrotubula u diobenom vretenu: uloga augmina i PRC1	32
	Martina Manenica	
U2	Repurposing UV LED nail lamp to reduce fixative-induced and cellular-derived artifactual autofluorescence in paraffin embedded rat intestinal tissue sections	33
	D. Virag	
U3	Sinteza i karakterizacija novih derivata cimetine kiseline i harmina	34
	Barbara Rubinić, Luca Udovičić	
U4	Vodikove veze u solima piridinskih baza i heksacijanoželjezove(III) kiseline	35
	Erik Uran	
U5	Utjecaj halogenske veze na mreže heksacijanoferata(III) u halogenpiridinijevim solima	36
	Nikola Jakupec	
U6	Kokristalizacija monohidrojodida diprotičnih organodušičnih baza s 1,4-dijodtetrafluorbenzenom	37
	Marin Liović	
U7	Neočekivana reaktivnost triazola i propinske kiseline	38
	Tomislav Gojšić	
U8	Sinteza glukoznog konjugata kaliks[4]arena	39
	Jerko Meštrović	
U9	Optimizacija reakcijskih uvjeta mehanokemijske sinteze 1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)diazena	40
	Viktorija Medvarić	
U10	Razvoj sinteze bez otapala uz pomoć planetarnog kugličnog mlina za Ca-Fe sustave složenih metalnih oksida	41
	Filip Bolić	
U11	Kokristalizacija bromidne i kloridne soli 3-halogenpiridina s perhalogeniranim donorima halogenske veze	42
	Lidija Posavec	
U12	Halogenska veza u solima sulfonskih kiselina i halogenpiridina	43
	Matija Čulig	
U13	Sinteza i strukturna karakterizacija miješanih kompleksa bakra(II) s L- i D-prolinom, L-histidinom i L-hidroksiprolinom	44
	Leon Poljanić	
U14	Utjecaj strukture na fleksibilnost kristala kadmija(II) s halogenidnim i piridinkarboksimskim ligandima	45
	Lea Čolakić	

POSTERSKA PRIOPĆENJA

P1	Razvoj optičkog senzora na bazi fluorescentnog derivata benzimidazola za detekciju Hg^{2+} iona	48
	M. Matić	
P2	Izdvajanje mikroplastike iz okoliša	49
	Kristina Bule, Martina Miloloža	
P3	Sorpcija trimetoprima na prirodne uzorke tla i sedimente	50
	Vendi Barbir	
P4	Analiza sadržaja dušikovih spojeva u površinskoj vodi rijeke Drave i Mure	51
	Ana Rack, Iva Jurčević	
P5	Sinteza nanočestica CoFe_2O_4 o modifikacija površine redukcijom $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ u prisutnosti L-askorbinske kiseline	52
	Mirna Bjelić	
P6	Ispitivanje antioksidacijskih mehanizama 4-hidroksifenilpropionske kiseline s peroksilnim i metilperoksilnim radikalom	53
	Klara Štingl	
P7	Modifikacija vodene sol-gel metode za sintezu trostrukih perovskita tipa $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{MO}_9$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Te}, \text{Mo}$)	54
	Marina Sekulić	
P8	Samoorganizirajući monoslojevi alkantiola kao inhibitori korozije bakra u kiseloj kiši	55
	Lucija Šušić, Franjo Falak	
P9	Utjecaj mutacija dipeptidil peptidaze III na interakcije s proteinom KEAP1	56
	Maja Hanić	
P10	Synthesis of acetylsalicylic acid in choline chloride based eutectic solvents	57
	Martina Rajić	
P11	Optimizacija hidrotermalne metode pri sintezi složenih metalnih oksida na bazi molibdena	58
	Dominik Goman	
P12	Sinteza i karakterizacija koordinacijskih polimera dioksomolibdena(VI) s hidrazonskim ligandima	59
	Nikol Bebić	
P13	Sinteza i strukturna analiza dinuklearnog kompleksa bakra s piperidin-N-acetatom i 2,2'-bipiridinom	60
	Aleksandar Mandić	

P14	Sinteza i strukturna karakterizacija bakrovih(II) kompleksa s L-treoninom i heterocikličkim bazama	61
	Katarina Ležaić	
P15	Sinteza i strukturna karakterizacija <i>trans</i>-(D-leucinato)(L-leucinato)bakra(II)	62
	Mia Jurković	
P16	Fleksibilnost kristala bakrovih(II) halogenida s 3-nitropiridinom	63
	Valentina Badurina	
P17	Mehanički odziv kristala kadmijevih(II) halogenida s 3-nitropiridinom	64
	Ana Husinec	
P18	Izračun redoks-potencijala ferocenskih derivata. Zašto hibridne DFT metode griješe?	65
	Tea Kuvek	



PLENARNA PREDAVANJA

Ovo (ni)je još jedno motivacijsko popularno-znanstveno predavanje za mlade

dr. sc. Marko Košiček

Marko.Kosicek@mzo.hr

U ovom netipičnom predavanju netipičnog naslova pokušat ću ispričati priču o komunikaciji i popularizaciji znanosti kroz različite uloge u kojima sam se našao, kao i priču o prekretnicama i odabirima koji su me do tih uloga doveli. O važnosti stjecanja različitih znanja i vještina i mimo formalnog obrzovanja. Zašto je važno komunicirati znanstvene rezultate sa širom javnosti, diskutirati utjecaj novih spoznaja i tehnologija na pojedinca i društvo u cjelini te kako se oduprijeti pseudoznanstvenim konceptima koji se šire modernim medijima pitanja su na koja ću probati dati odgovor.



Od sumpora do mehanokemije

Vjekoslav Štrukil

Laboratorij za fizikalno organsku kemiju, Zavod za organsku kemiju i biokemiju

Institut Ruđer Bošković

Vjekoslav.Strukil@irb.hr

Kako je slučajni susret s mineralom sumpora utjecao na životni put školarca i uveo ga u čarobni svijet znanosti? Tko su ljudi koji ostavljaju trag u našim životima i čemu nas njihova iskustva uče? Zašto je Hrvatska dobro i/ili izazovno mjesto za znanstveni rad i kakve uopće veze sa svime time ima mehanokemija? Odgovore na ova pitanja, kroz priču o postanku, odrastanju i razvoju jednog kemičara, potražite na predavanju u okviru 6. SiSK-a.

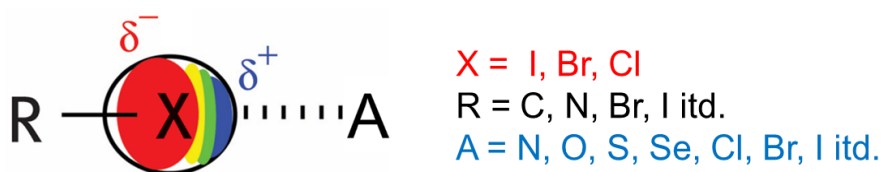
Halogenska veza – alternativa vodikovoj vezi u kristalnom inženjerstvu

Dominik Cinčić

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

dominik@chem.pmf.hr

Halogenska veza je privlačna interakcija koja se ostvaruje između elektrofilnog dijela atoma halogena i nukleofilnog područja druge (ili iste) molekule. Usprkos ranim začecima, kao i pionirskom radu Hassela i suradnika sredinom 20. stoljeća, halogenska veza nije primjenjivana u supramolekularnoj kemiji kao alternativa vodikovoj vezi sve do 1990-ih godina [1]. Intenzivno se proučava posljednjih nekoliko desetljeća u svim područjima kemije a ponajviše u kristalnom inženjerstvu. U posljednjih dvadesetak godina za istraživanje halogenskih veza u binarnim krutinama najčešće su primjenjivani organski sustavi s perhalogeniranim spojevima kao donorima halogenske veze, dok su najčešće korišteni akseptori halogenskih veza brojni organski spojevi koji sadrže različite funkcijske skupine s dušikom ili kisikom. Ovo predavanje dat će pregled nedavno objavljenih rezultata istraživanja kokristala s dosad slabo korištenim donorima halogenske veze, *N*-halogenimidima te nova saznanja o usporedbi halogenskih veza s vodikovim vezama [2,3]. Također, prikazat će se rezultati istraživanja kokristala s novim motivima halogenske veze koji se sastoje od neuobičajenih akceptora halogenske veze te različitih perhalogeniranih spojeva [4,5]. Prikazat će se potencijal kelatnih i anionskih liganada kao akceptora halogena u koordinacijskim spojevima te iznalaženje načinâ sastavljanja metaloorganskih supramolekulskih arhitektura halogenskom vezom [6,7].



- [1] G. Cavallo i ostali, *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478–2601.
- [2] M. Eraković i ostali, *Cryst. Growth. Des.* **18** (2018) 1182–1190.
- [3] V. Stilinović i ostali, *Chem. Eur. J.*, **23** (2017) 5244–5257.
- [4] M. Zbačnik i ostali, *Cryst. Growth. Des.*, **16** (2016) 6381–6389.
- [5] K. Lisac i ostali, *Nature Communications*, **10** (2019) rad broj 61.
- [6] K. Lisac i D. Cinčić, *CrystEngComm*, **20** (2018) 5955–5963.
- [7] V. Nemec i ostali, *Cryst. Growth. Des.*, **17** (2017) 6169–6173.

Suvremeni pristup razvoju i sintezi novih purinomimetika kao povlaštenih struktura u medicinskoj kemiji s ciljem ispitivanja njihovih antitumorskih i antipatogenih djelovanja

Tatjana Gazivoda Kraljević

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

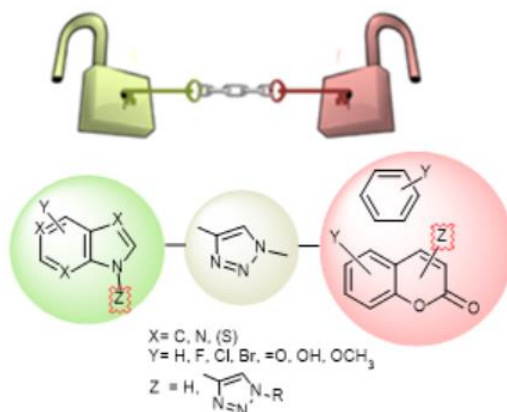
tatjana.gazivoda@fkit.hr

Jedan od glavnih trendova suvremene medicinske kemije uz dizajn, razvoj i pronalaženje novih i učinkovitijih lijekova je razvijanje strategija za sintezu novih biološki aktivnih molekula.

Heterociklički spojevi koji u svojoj strukturi sadrže atom dušika su općenito značajan izvor farmakološki aktivnih spojeva. Stoga je u posljednjih 15 godina uveden u medicinsku kemiju pojam povlaštene strukture (eng. privileged scaffolds) [1], a odnosi se na strukture koje su dio molekula i posjeduju aktivnost protiv velikog broja različitih bioloških meta. Takve strukture obično pokazuju svojstva slična lijekovima i odabiru se kao poželjni kemijski entiteti u pripravi biblioteka spojeva s potencijalnim biološkim djelovanjem. U povlaštene strukture spadaju purin i purinomimetici poput benzotiazola, benzimidazola, benzoksazola i indola [2], prisutni u brojnim prirodnim produktima i bioaktivnim molekulama. Derivati purina pokazuju antitumorsko, antivirusno i antibakterijsko djelovanje [3]. Nadalje, široku primjenu u racionalnom razvoju novih biološki aktivnih molekula pronašao je kao farmakofor 1,2,3-triazol koji pokazuje svojstva idealne prenosnice, ali i značajna antitumorska, antibakterijska, antifungalna i antiinflamatorna djelovanja [4], često se upotrebljava kao bioizoster amidne veze, imidazola i dvostruke veze, a može se prirediti brzom i jednostavnom klik reakcijom [5].

U predavanju će biti prikazan razvoj novih kemijskih entiteta strukturno srodnih purinu primjenom koncepta povlaštenih struktura i strategije dizajniranja lijekova, poput bioizosterije te supstitucije i/ili izmjene skeleta kod kojih se atomi dušika u aromatskom prstenu zamjenjuju atomom ugljika ili drugim heteroatomom te njihova sinteza suvremenim sintetskim metodama poput klik kemije i paladijem kataliziranim reakcijama unakrsnog spajanja te one-pot sinteze.

Primjenom molekulske hibridizacije, koncepta koji se temelji na povezivanju dvaju ili više biološki aktivnih heterocikličkih sustava u novu strukturu s poboljšanim djelovanjem u odnosu na početne molekule [6] pripremljeni su hibridi purina i 1,2,3-triazola te hibridi purinomimetika i kumarina premošteni 1,2,3-triazolom (slika). Hibrid benzotiazola i kumarina premošten triazolom pokazao je snažnu aktivnost protiv gram-negativne bakterije *Moraxella catarrhalis* ($MIC \leq 0.25 \mu\text{g/mL}$) usporedivo s antibiotikom azitromicinom [7] dok je hibrid 7-metil-kumarin-1,2,3-triazol-2-metilbenzimidazol pokazao najizraženije antiproliferativno djelovanje protiv staničnih linija karcinoma jetre (HepG2, $IC_{50}=0.9 \mu\text{M}$ i dobru selektivnost ($SI=50$) te je izabran kao predvodni spoj za daljnje optimiranje strukture.[8] Bakrom kataliziranom klik reakcijom potpomognutom mikrovalnim zračenjem propargiliranih benzotiazola, benzimidazola i indola s odgovarajućim azidima priređeni su 1,4-disupstituirani 1,2,3-triazolni purinomimetici. Derivati furo i pirolo[2,3-*d*]pirimidina sintetizirani su paladijem kataliziranom Sonogashirinom reakcijom 5-joduracila s terminalnim alkinima [9,10] od kojih je najizraženije antitumorsko djelovanje protiv tumorskih staničnih linija Burkittova limfoma (Raji, $IC_{50} = 7.9 \mu\text{M}$) pokazao furo[2,3-*d*]pirimidin s 3,5-difluorfenilnim i *p*-(trifluormetil)fenilnim supstituentom [11] te hibrid 7-deazapurina i 1,2,3-triazola s 3,5-difluorfenilnim supstituentom protiv tumorskih stanica kronične mijeloidne leukemije (K562, $IC_{50}=0.6 \text{ mM}$). Kako bi se utvrdio mehanizam djelovanja, za spojeve s najizraženijim antiproliferativnim djelovanjem provedena su dodatna biološka ispitivanja.



- [1] K, J.; Kim, H.; Park, S. B., *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014) 14629.
- [2] Wan, Y., Li, Y., Yan, C., Yan, M., Tang, Z., *Eur. J. Med. Chem.* **183** (2019) 111691.
- [3] Kuo, T. C., Li, L., Pan, S. H., Fang, J. M., Liu, J. H., Cheng, T. J., Wang, C. J., Hung, P. F., Chen, H. Y., Hong, T. M., Hsu, Y. L., *J. Med. Chem.* **59** (2016) 8521.
- [4] Raić-Malić, S., Mešić, A., *Curr. Med. Chem.* **22** (2015) 1462.
- [5] Meghani, N. M., Amin, H. H., Lee, B. J., *Drug. Discov. Today* **22** (2017) 1604.
- [6] Kerru, N., Singh, P., Koorbanally, N.; Raj, R.; Kumar, V., *Eur. J. Med. Chem.* **142** (2017) 179.
- [7] Maračić, S., Gazivoda Kraljević, T., Čipčić Paljetak, M., Perić, M., Matijašić, M., Verbanac, D., Cetina, M., Raić-Malić, S., *Bioorg. Med. Chem.* **23** (2015) 7448.
- [8] Gazivoda Kraljević, T., Harej, A., Sedić, M., Kraljević Pavelić, S., Stepanić, V., Drenjančević, D., Talapko, J., Raić-Malić, S., *Eur. J. Med. Chem.* **124** (2016) 794.
- [9] Gazivoda Kraljević, T., Bistović, A., Dedić, M., Kraljević Pavelić, S., Sedić, M., Raić-Malić, S., *Tetrahedron Lett.* **53** (2012) 5144.
- [10] Gazivoda Kraljević, T., Ilić, N., Stepanić, V., Sappe, L., Petranović, J., Kraljević Pavelić, S., Raić-Malić, S., *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **24** (2014) 2913.
- [11] Stipković Babić, M., Ratković, A., Jukić, M., Glavaš-Obrovac, Lj., Drenjančević, D., Raić-Malić, S., Gazivoda Kraljević, T., *Croatia Chem. Acta* **90** (2017) 197.

POZVANA IZLAGANJA

From α -olefins to lactams: light-driven one-pot approach

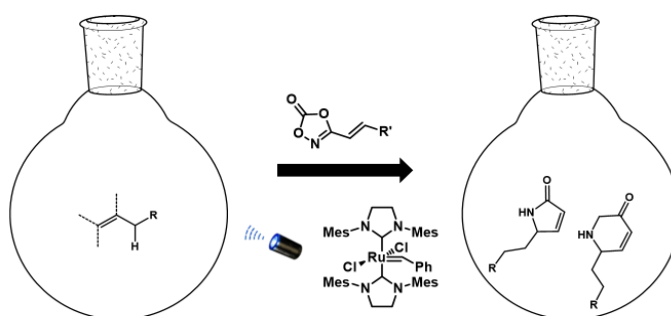
Matea Sršen, Honghui Lei, Tomislav Rovis

Department of Chemistry, Columbia University, USA

matearsen@gmail.com

Amide bond formation is a class of reactions essential to medicinal chemistry due to a heavily represented nitrogen-containing molecules among FDA-approved drugs [1]. Classic strategies for preparation of δ - and γ -lactams usually involve multistep synthesis that often result in disappointing yields. Inspired by the group's previous results on C–H branch selective amidation of unactivated α -olefins [2] and visible-light-controlled olefin metathesis [3], we wanted to develop a method combining those two approaches which could dramatically simplify synthetic routes of cyclic amides. To test the proposed hypothesis, dioxazolone was used as a nitrene precursor, while the combination of a ruthenium metathesis catalyst bearing two *N*-heterocyclic carbenes with an oxidizing pyrylium photocatalyst using only visible light as stimulus was used to carry out the ring closing metathesis reaction.

The research was conducted at the Department of Chemistry, Columbia University in the group of prof. Tomislav Rovis under the supervision of Honghui Lei.



[1] Vitaku, E., Smith, D., Njardarson, J., *J. Med. Chem.* **57** (2014) 10257–10274

[2] Lei, H., Rovis, T., *J. Am. Chem. Soc.* **141** (2019) 2268–2273

[3] Theunissen, C., Ahley, M., Rovis, T., *J. Am. Chem. Soc.* **141** (2019) 6791–6796

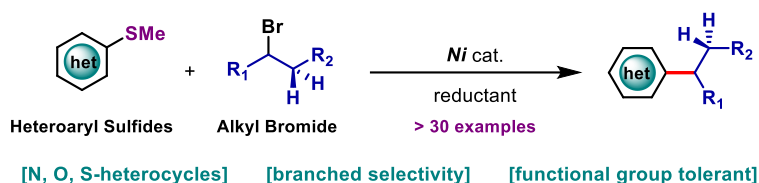
Synthesis of electrophiles for reductive Liebeskind–Srogl alkylation of heterocycles

Jose Ricardo Cammarata Paredes

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, Germany

josecammarata@gmail.com

The functionalization of heterocycles via cross-coupling has become a powerful tool toward the diversification of biologically active compounds. Cornella's group have developed a Ni-catalyzed protocol reminiscent of the Liebeskind–Srogl coupling, based on the activation of C(sp²)–SMe bonds to be engaged in a reductive coupling with secondary alkyl bromides [1].



In this sense, a variety of heteroaryl thiomethyl ethers (pyridine, quinoline, purine, imidazole and quinazoline derivatives) and functionalized alkyl bromides were synthesized in order to be tested as electrophiles for Ni-catalyzed reductive Liebeskind–Srogl coupling reactions. This protocol can be extended to many coupling partners and displays a high functional group tolerance. The successful coupling of strong C(sp²)–SMe bonds in cross-electrophile couplings opens the door to the use of other challenging partners with strong bonds to be included in the palette of electrophiles.

The research was conducted under the supervision of Dr. Josep Cornella at the Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr, Germany.

[1] Ma, Y.; Cammarata, J.; Cornella, J. *J. Am. Chem. Soc.* **141** (2019) 1918.

Synthesis of building blocks for suvorexant analogs selective orexin receptor antagonists

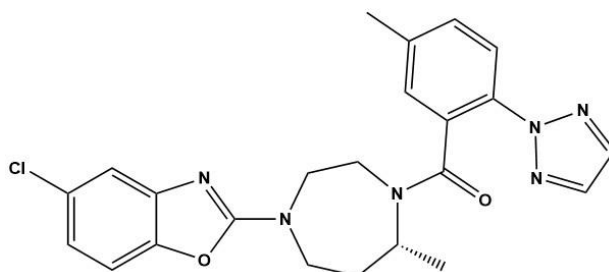
Nutan Savale, Peter Gmeiner

Friedrich–Alexander University Erlangen–Nürnberg

Nutan-Bharat.Savale@stud.uni-regensburg.de

G protein-coupled receptors (GPCRs) are large protein family of receptors which detect molecules outside the cell and activate internal signal transduction pathways and cell responses [1]. There are hundreds of different GPCR proteins, and nearly a third of all drug target this type of receptor. GPCRs are involved in many diseases and also very important drug targets of approximately 34% of all modern FDA drugs. The orexin receptors, a type of GPCRs are made up of two subtypes of rhodopsin-like G protein-couple receptors, and their corresponding ligands. The OX1R receptor subtype is responsible for the regulation of emotional changes and feeding. While OX2R receptor subtype are responsible for sleep-wake cycle and psychological arousal related changes [2]. Many research groups and pharmaceutical industries have been working on the development of small molecules for the modulation of the orexin receptor. The major focus is based on the synthesis of a wide range of compounds which can either act as dual orexin receptor antagonists (DORAs) or selective orexin 1 or 2 receptor antagonists (1-SORAs or 2-SORAs). To the date, Suvorexant is the only FDA approved drug available on the market for treating the symptoms related to the deficiencies in the orexin system. In our project, we have synthesized different building blocks of suvorexant drug by changing substitutes on tolyl group [3].

The work is carried out at Friedrich–Alexander University Erlangen–Nürnberg under the supervision of Prof. Peter Gmeiner.



Suvorexant molecule

[1] Gmeiner, P. et al, J. Med. Chem. **62** (2019) 5111–5131.

[2] Sakurai, T. et al, J. Neuro. Sci. **31** (2001) 6518–6526

[3] Yin J., et al. Nature, **519** (2015) 247–250

Synthesis of fluorinated cannabinoids via photocatalytic Birch-type arylation

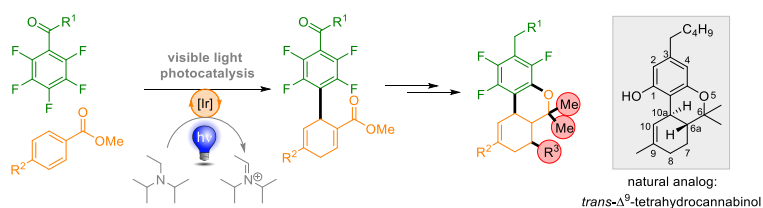
Sascha Grotjahn

University of Regensburg, Germany

sascha.grotjahn@chemie.uni-regensburg.de

The 3-(Perfluoroaryl)cyclohexa-1,4-diene motif is a promising starting point to build polyfluorinated derivatives of some natural products. Fluorinated derivatives of the tricyclic dibenzopyran core contained in many phytocannabinoids found in the cannabis plant are accessible from these skipped cyclohexadienes. The cyclohexadiene moiety can be obtained by a photocatalytic Birch-type arylation discovered by Weaver and coworkers [1]. In this reaction C–F functionalization via reductive photocatalysis is combined with the dearomatization of electron deficient aromatic systems.

The fluorine sculpting approach used in this work circumvents the difficulties of selective introduction of multiple fluorine atoms by starting from readily accessible perfluoroarenes and selective C–F functionalization. The strong C–F bond makes the fluorine sculpting approach challenging. Using the energy of blue light photons some C–F functionalizations can be rendered catalytically and give an easy access to complex polyfluorinated scaffolds within few steps. The fluorinated cannabinoids are synthesized using the photocatalytic Birch-type arylation as the key step, deoxygenation, conjugate reduction, Grignard reaction and S_NAr cyclization gives the desired products.



In this work, *cis*- and *trans*-isomer of Δ^9 -1,2,4-trifluoro-1-deoxytetrahydrocannabinol and Δ^9 -1,2,4-trifluoro-1-deoxycannabinol have been synthesized. The synthesis of the corresponding cannabidiol analog and 3-, 9- and 7-substituted derivatives of the obtained cannabinoids is a matter of current research.

The practical work on the photocatalytic Birch-type arylation was conducted in the group of Prof. Dr. Jimmie Weaver at Oklahoma State University. The synthesis of fluorinated cannabinoids originated from this project as a master's thesis in the group of Prof. Dr. Burkhard König at University of Regensburg where the project is currently conducted.

[1] Weaver, J. D., Day, J. I., Khaled, M. B., Grotjahn, S., manuscript in preparation.

About the solubility of Zintl-phases in liquid ammonia

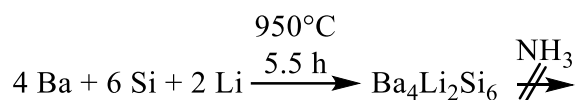
Simon Dietzmann, Susanne Tiefenthaler, Prof. Dr. Nikolaus Korber

University of Regensburg

Simon-Wilhelm-Julius.Dietzmann@stud.uni-regensburg.de

Zintl-phases are intermetallic phases formed by elements of the first and second main group (alkali and earth alkaline metals) with elements of the 14th (carbon group) and 15th (nitrogen group) [1]. This salt like phases contain discrete polyanions, which are precasted in solid state and can generate discrete polyanions in liquid ammonia. The unpredictability solubility of Zintl-phases and the possibility to get new interesting crystal structures with incorporated ammonia makes them to an interesting research project. To test this, firstly, the solid-state approach synthesis of a previously known Zintl-phase Ba₄Li₂Si₆ [2] was carried out in a tantalum ampule closed by welding. The obtained product was characterized by powder diffractometry and did not show solubility in liquid ammonia.

The work was done at the University of Regensburg under the supervision of Susanne Tiefenthaler and Prof. Dr. Korber.



[1] S. Gärtner, N. Korber in *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, Elsevier, 2013, 251–267.

[2] H. G. von Schnering, U. Bolle, J. Curda, K. Peters, W. Carrillo-Cabrera, M. Somer, M. Schultheiss, U. Wedig, *Angew. Chem.* **108** (1996) 1062.

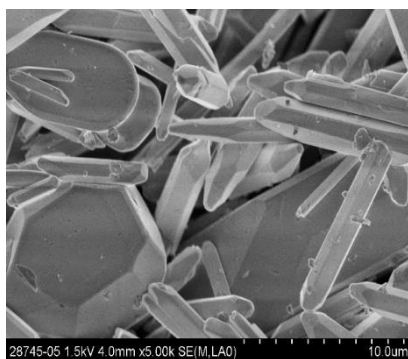
Synthesis of Manganese Containing Perovskites

Salil Bal

University of Regensburg, Germany

Salil.Bal@chemie.uni-regensburg.

Series on manganese containing perovskites (RMnO_3 , $\text{R} = \text{La, Bi, Sr}$) were prepared by ignition synthesis and hydrothermal synthesis, bypassing the conventional high temperature route [1,2]. $\text{La}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ ($0 < x < 0.1$) and BiMnO_3 were prepared by ignition synthesis route while SrMnO_3 was prepared by hydrothermal synthesis. In both the cases phase pure compounds were obtained. Characterization was done by Powder X-Ray diffraction, Scanning electron microscopy, thermal analysis (TGA/DSC) and XRF spectroscopy.



XRD of a series of SrMnO_3 (left); SEM image of SrMnO_3 (right)

[1] Sébastien Royer, Daniel Duprez, Fabien Can, Xavier Courtois, Catherine Batiot-Dupeyrat, Said Laassiri, and Houshang Alamdari, *Chem.Rev.* **114** (2014) 10292–10368.

[2] Caroline Bernard, Chryste Laberty, Florence Ansart, Bernard Durand, *Ann. Chim. Sci. Mat.* **28** (2003), 85-96

Synthesis of low-valent α -diimine iron complexes

Martin Gawron, Robert Wolf

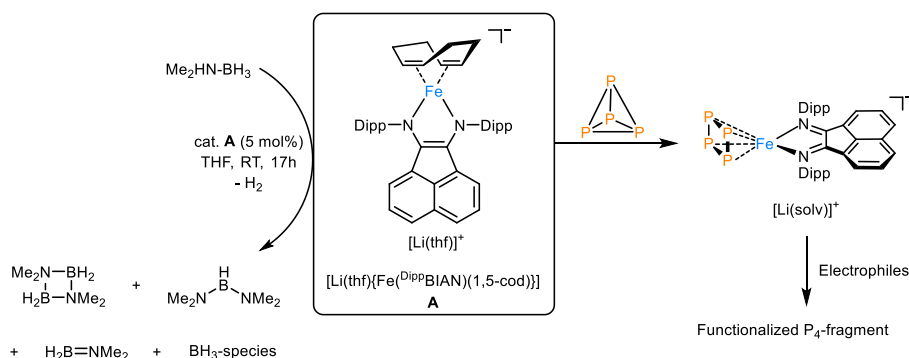
University of Regensburg, Faculty of Chemistry and Pharmacy, Institute for Inorganic Chemistry

martin.gawron@stud.uni-regensburg.de

Anionic α -Diimine Cobalt complexes catalyzing the dehydrogenation of amine-boranes and enabling transfer hydrogenation for olefins, imines and *N*-heteroarenes were developed by Wolf and coworkers [1].

In this work, similar low-valent α -Diimine Iron complexes bearing redox-active ligands have been synthesized and fully characterized by single crystal X-ray analysis, elemental analysis, UV/Vis and NMR spectroscopy. In particular, the heteroleptic complex $[\text{Li}(\text{thf})\{\text{Fe}^{\text{DippBIAN}}(1,5\text{-cod})\}]$ (Scheme 1, **A**) was obtained from either readily accessible Iron(II) halogenides *via* a two-step reductive substitution procedure or by ligand exchange starting with an already highly reduced ferrate. Promoted by the coordination of a labile 1,5-cod unit, complex **A** was successfully utilized in the catalytic dehydrogenation of hydrogen storage units such as dimethylamine borane. Further on, **A** proved to be a potential activator for elemental phosphorus, by enabling one-sided coordination of P_4 .

All practical work was performed under the supervision of Thomas Maier from the research group of Prof. Dr. Robert Wolf at the University of Regensburg. Manipulations were performed under an atmosphere of dry nitrogen or argon using standard Schlenk techniques or in a glovebox environment.



Scheme 1. Initial studies of complex $[\text{Li}(\text{thf})\{\text{Fe}^{\text{DippBIAN}}(1,5\text{-cod})\}]$ (**A**) as catalyst or activator.

[1] T. M. Maier, S. Sandl, I. G. Shenderovich, A. Jacobi von Wangelin, J. J. Weigand, R. Wolf, *Chem. Eur. J.* **25** (2019) 238.

USMENA IZLAGANJA

Formiranje svežnjeva mikrotubula u diobenom vretenu: uloga augmina i PRC1

Martina Manenica¹, Juraj Simunić², Morana Dulić¹, Iva Marija Tolić²

¹Zavod za biokemiju, Kemijski odsjek, PMF, Zagreb

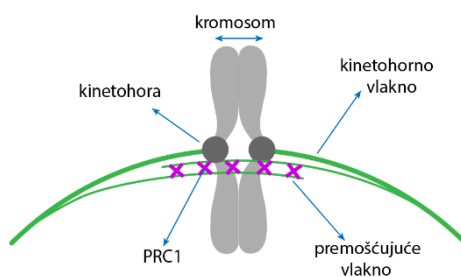
²Laboratorij za biofiziku stanice, IRB, Zagreb

mmanenica@chem.pmf.hr

Na početku stanične diobe, eukariotska stanica formira diobeno vreteno, molekularnu strukturu čija je uloga jednaka raspodjela kromosoma među stanicama kćerima. Diobeno vreteno građeno je od mikrotubula i pripadnih proteina. Mikrotubuli su međusobno vezani drugim proteinima u svežnjeve [1]. Na koji način nastaje vreteno u ranoj mitozu nije do kraja istraženo, no jedan od poznatih mehanizama u kasnijoj mitozu je mehanizam nastanka novih mikrotubula na već postojećima u ovisnosti o proteinskom kompleksu augminu [2].

U ovom radu ciljano je utišana ekspresija proteina HAUS6, bitne podjedinice proteinskog kompleksa augmina u svrhu ispitivanja njegove uloge u nastanku svežnjeva mikrotubula u ranim fazama mitoze u humanim stanicama. Korištene su humane tumorske stanice HeLa. Vizualizirani protein od interesa bio je protein regulator citokineze 1, PRC1 koji povezuje mikrotubule u svežnjeve. Također, korištenjem fluorescentnih kemikalija i antitijela vizualizirani su DNA i tubulin. Žive i fiksirane stanice su snimljene konfokalnim fluorescentnim pretražnim mikroskopom, a radi dobivanja više informacija o arhitekturi vretena, vretena snimljena u horizontalnom prikazu računalno su transformirana u vertikalni prikaz i analizirana.

Usljed utišavanja ekspresije augmina došlo je do značajnih promjena u fenotipu vretena. Diobeno vreteno je bilo veće, a broj svežnjeva mikrotubula manji. Također, značajno se promijenio raspored mikrotubula na način da su tvorili prsten u poprečnom presjeku vretena. Broj mikrotubula u stanicama koje su imale augmin narastao je dvostruko od prometafaze do metafaze, u odnosu na stanice u kojima je ekspresija augmina utišana. Time je pokazano da je proteinski kompleks augmin ključan faktor za amplifikaciju mikrotubula u ranoj mitozu koji potom doprinose pravilnom obliku i funkciji diobenog vretena.



Slika 1. Shematski prikaz formiranog svežnjeva mikrotubula. [1]

[1] J. Simunić, I. M. Tolić, *Trends Biochem. Sci.* (2016)

[2] R. Uehara, R. S. Nozawa, A. Tomioka, S. Petry, R. D. Vale, C. Obuse, G. Goshima, *PNAS*, **106** (2009) 6998–7003.

Repurposing UV LED nail lamp to reduce fixative-induced and cellular-derived artifactual autofluorescence in paraffin embedded rat intestinal tissue sections

D. Virag,¹ I. Kodvanj,^{2,3} J. Homolak,^{1,3} M. Salković-Petrisić^{1,3,4}

¹ Laboratory for Molecular Neuropharmacology, Department of Pharmacology, University of Zagreb School of Medicine, Zagreb, Croatia

² Department of Physiology, University of Zagreb School of Medicine, Zagreb, Croatia

³ Croatian Institute for Brain Research, University of Zagreb School of Medicine, Zagreb, Croatia

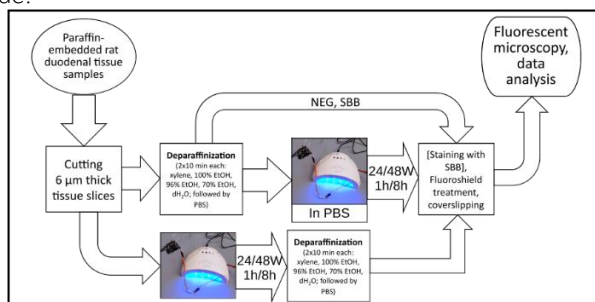
⁴ Scientific Centre of Excellence for Basic, Clinical and Translational Neuroscience, University of Zagreb School of Medicine, Zagreb, Croatia
davor.virag@gmail.com

Immunofluorescent histological analysis of intestinal tissue samples is complicated by intense fixative-induced and endogenous artifactual autofluorescence (AAF). Artifactual autofluorescence decreases signal-to-noise ratio and introduces a significant confounding factor to fluorescence quantification with consequent results of questionable validity. The aim of our research was to construct a low-cost, widely available method for AAF quenching that could be used in tissue preparation before immunofluorescent staining protocols.

Low-cost SUNone UV LED nail lamp (eBay) was deconstructed and connected to a microcontroller (Arduino UNO) for external control and automatic logging. Formalin-fixed (4% paraformaldehyde, pH 7.4) paraffin-embedded (FFPE) rat duodenal tissue samples were cut using a microtome into 6 µm thick sections. The effect of 1 and 8 hour UV LED illumination (UVLI) was examined when applied before or after standard deparaffinization procedure. Samples were either left untreated (negative control; NEG), treated with 0.3% Sudan Black B solution (SBB), illuminated at 24 or 48 watt lamp power consumption (24W/48W), or illuminated with 48W and treated with SBB (48+SBB). Deparaffinized samples were treated while immersed in PBS. All samples were treated with Fluoroshield and coverslipped. All slides were analyzed with Olympus BX51 using standard FITC/TRITC filter set (fFITC/fTRITC). Data was analyzed with ImageJ and CellProfiler.

UVLI of paraffinized samples treated at 48W slightly reduced fFITC-AAF after 1 and 8 hours, while 24W UVLI slightly increased fFITC-AAF. fTRITC remained unchanged. After 1h UVLI of deparaffinized samples, a slight increase of AAF was observed in both fFITC and fTRITC only after 24W treatment. 8h 48W UVLI significantly reduced both fFITC and fTRITC-AAF. Interestingly, all samples in the deparaffinized UVLI group including negative control samples were characterized by reduction in AAF implicating 1h PBS immersion as a new, simple AAF-reducing strategy.

Simple and cheap UV LED cosmetic lamp hacking could be an effective way to reduce AAF in FFPE intestinal samples and increase validity of results obtained by immunofluorescent staining. Moreover, UVLI intensity and time-driven differences indicate potentially biochemically relevant effects that could yield useful biological information and should be further studied in detail. Finally, prolonged PBS treatment should be further studied as an additional way to reduce autofluorescence in tissue.



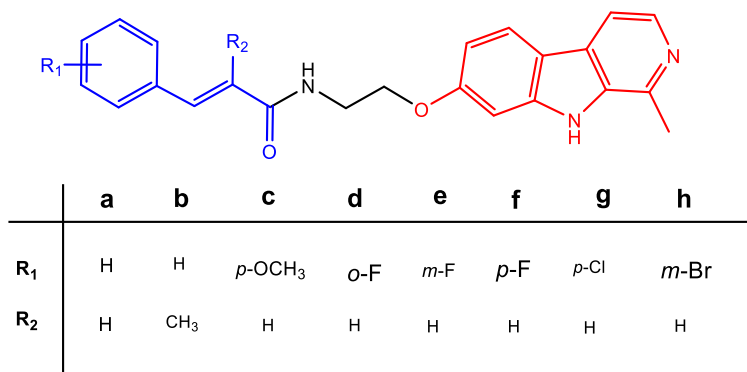
This work was funded by the Croatian Science Foundation (IP-2018-01-8938). Research was co-financed by the Scientific Centre of Excellence for Basic, Clinical and Translational Neuroscience (project "Experimental and clinical research of hypoxic-ischemic damage in perinatal and adult brain"; GA KK01.1.1.01.0007 funded by the European Union through the European Regional Development Fund).

Sinteza i karakterizacija novih derivata cimetne kiseline i harmina

Barbara Rubinić, Luca Udovičić

Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Sveučilište u Zagrebu
barbara.rubinic@gmail.com, luca.udovicic1@gmail.com

Malaria je zarazna bolest koja se javlja u tropskim i subtropskim krajevima svijeta. Uzročnik malarije je parazit roda *Plasmodium*, a prijenosnici parazita ženke su komarca roda *Anopheles* [1]. Prema podacima Svjetske zdravstvene organizacije, broj oboljelih od malarije u 2017. godini procjenjuje se na 219 milijuna ljudi [2]. Jedan od novijih pristupa u istraživanju novih potencijalnih antimalarika temelji se na dizajniraju hibridnih spojeva, odnosno na kovalentnom povezivanju dva farmakofora u jednu molekulu, s ciljem sinergističkog djelovanja te smanjenja rezistencije. Harmin je β -karbolinski alkaloid dokazanog *in vitro* i *in vivo* antimalarijskog djelovanja [3], dok su cimetna kiselina i njeni derivati prirodni spojevi širokog spektra aktivnosti, uključujući antimalarijsko djelovanje [4]. U ovom radu dizajnirani su i sintetizirani hibridni derivati cimetne kiseline i harmina amidnog tipa **4a-h** (Shema).



Produkti **a-h**: crveno – dio iz harmina, plavo – dio iz derivata cimetne kiseline.

Strukture svih sintetiziranih spojeva potvrđene su uobičajenim metodama (¹H i ¹³C NMR, IR, MS). U daljnjim istraživanjima, koja prelaze okvire ovog rada, ispitat će se njihovo antimalarijsko djelovanje na eritrocitnu i hepatocitnu fazu plazmodija.

[1] S. Kalenić i sur., Medicinska mikrobiologija, Medicinska naklada, Zagreb, 2013, str. 604–607

[2] <https://www.who.int/malaria/en/> (datum pristupa 6. travnja 2019.)

[3] R. Cao, W. Fan, L. Guo, Q. Mac, G. Zhang, J. Li, X. Chen, Z. Ren, L. Qiu, J Med Chem. **60** (2013) 135–143.

[4] K. Pavić, B. Zorc, Farmaceutski glasnik, **74** (2018) 415–428.

Vodikove veze u solima piridinskih baza i heksacijanoželjove(III) kiseline

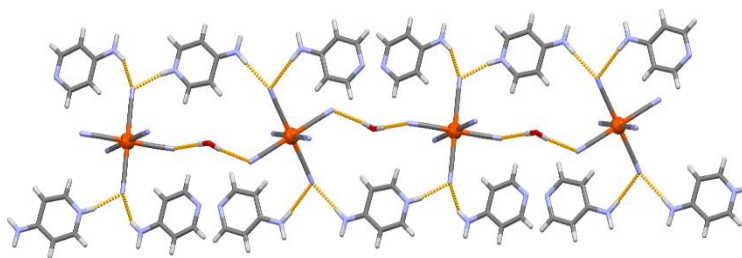
Erik Uran, Nikola Jakupec, Vladimir Stilinović

Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Horvatovac 102a, Zagreb, Hrvatska
euran@chem.pmf.hr

Heksacijanoferatni(II) anion, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, je Lewisova baza, s time i dobar akceptor vodikove veze. Zbog svoje sposobnosti da tvori strukture različite dimenzionalnosti pod utjecajem vodikove veze, može se koristiti za proučavanje utjecaja vodikove veze na dimenzionalnost nastalih policijanometalatih mreža. [1,2]

S obzirom da je $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ pokazao slično ponašanje [3], [4], izučavana je mogućnost stvaranja soli piridinskih baza, 2,4,6-kolidina (**col**) i 4-aminopiridina (**4amp**), s protoniranim heksacijanoferatnim(III) anionom, odnosno heksacijanoželjezovom(III) kiselinom. U obje strukture voda međusobno povezuje heksacijanoferatne(III) ione, čime se ostvaruju dvodimenzionalne mreže. Nadalje, u slučaju **4amp** amino skupina povezuje dva heksacijanoferatna(III) aniona. Pritom je primjećeno kako se, unatoč različitosti piridinskih baza, ne mijenja dimenzionalnost nastale mreže, iako nastaju vodikove veze između dodatnih funkcionalnih skupina na piridinskom prstenu.

Rad je napravljen na Kemijskom odsjeku, na Zavodu opće i anorganske kemije pod vodstvom doc. dr. sc. Vladimira Stilinovića.



Povezivanje heksacijanoferatnog(III) aniona s 4-aminopiridinijevim kationom. Vodikove veze prikazane su isprekidanom crtom.

[1] I. Cvrtić, V. Stilinović, *Cryst. Growth Des.* **17** (2017), 6793.

[2] S. Ferlay, V. Bulach, O. Felix, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, N. Kyritsakas, *CrystEngComm* **4** (2002) 447.

[3] B. Yan, H. D. Wang, Z. D. Chen, *J. Mol. Struct.* **569** (2001) 65.

[4] F. Krichen, S. Walha, J. Lhoste, A. Bulou, A. Hemon-Ribaud, F. Goutenoire, A. Kabadou, *Inorg. Chim. Acta* **486** (2019) 36.

Utjecaj halogenske veze na mreže heksacijanoferata(III) u halogenpiridinijevim solima

Nikola Jakupec, Vladimir Stilinović

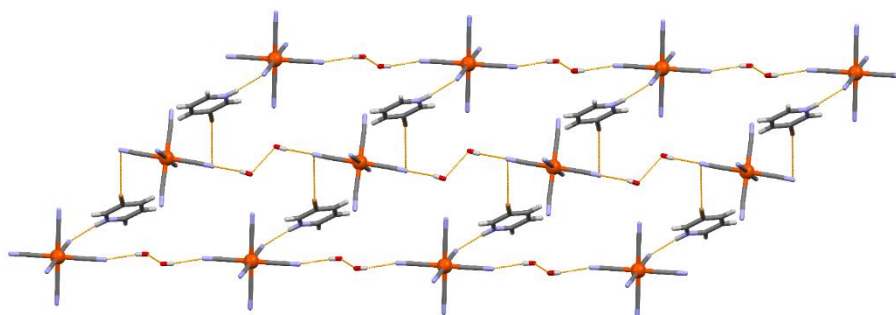
Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Zagreb

nikola.jakupec@chem.pmf.hr

Heksacijanoferati se dugi niz godina koriste kao građevne jedinice u kristalnom inženjerstvu zato što su jake Lewisove baze, što znači da su dobri akceptori vodikove veze. Kao takvi stvaraju strukture oblika lanca, dvodimenzionalnih i trodimenzionalnih metaloorganskih mreža, što je pokazano u slučaju kalijevih soli [1] i protoniranih heksacijanoferata(III). [2] Osim akceptora vodikove veze, heksacijanoferati(II) mogu biti akceptori halogenske veze [3], a prošle smo godine to pokazali i za protonirane heksacijanoferate(II). Protonirani heksacijanoferati(III) do sada još nisu korišteni kao akceptori halogenske veze.

U ovom radu ispitan je utjecaj halogenske veze na mreže protoniranih heksacijanoferata(III). Heksacijanoželjezova(III) kiselina (H_3hcf) pomiješana je sa donorima halogenske veze: 2-klorpiridinom (**2-Clpy**) i 3-brompiridinom (**3-Brpy**). Kristali su analizirani tehnikom difrakcije rendgenskog zračenja na monokristalu. Pronađeno je kako u oba slučaja nastaju dvodimenzionalne mreže hcf^{3-} iona koji su međusobno premošteni Zundlovim ionima (H_5O_2^+). Nastale halogenske veze između protoniranih halogenpiridina i hcf^{3-} iona su duge ($\text{Cl}\cdots\text{N}$ udaljenost u $(\text{2-ClpyH})_2(\text{H}_5\text{O}_2^+)(\text{hcf})$ je 3,137 Å, dok je $\text{Br}\cdots\text{N}$ udaljenost u $(\text{3-BrpyH})_2(\text{H}_5\text{O}_2^+)(\text{hcf})$ 3,402 Å), ali dovoljno jake da zajedno s vodikovim vezama premoste različite slojeve hcf^{3-} mreža.

Rad je napravljen na Kemijskom odsjeku, na Zavodu opće i anorganske kemije pod vodstvom doc. dr. sc. Vladimira Stilinovića.



Kristalno pakiranje u $(\text{3-BrpyH})_2(\text{H}_5\text{O}_2^+)(\text{hcf})$

[1] B. Yan, H. D. Wang, Z. D. Chen, *J. Mol. Struct.* **569** (2001), 65.

[2] I. Cvrtila, V. Stilinović, *Cryst. Growth Des.* **17** (2017) 6793–6800.

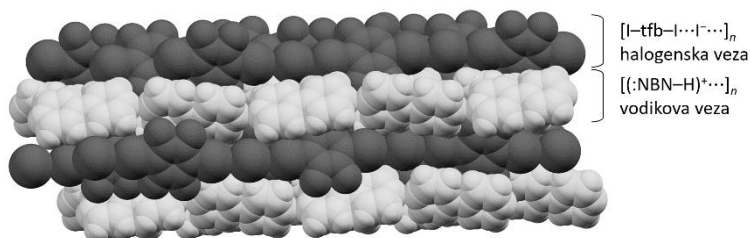
[3] J. E. Ormond-Prout, P. Smart, L. Brammer, *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 205.

Kokristalizacija monohidrojodida diprotičnih organodušičnih baza s 1,4-dijodtetrafluorbenzenom

Marin Liović, Nikola Bedeković, Vladimir Stilinović, Dominik Cinčić
Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb
mliovic@chem.pmf.hr

Halogenska i vodikova veza su nekovalentne interakcije između Lewisove baze (akceptora) i atoma halogena odnosno vodika kovalentno povezanog sa skupinom koja dobro izvlači elektronsku gustoću (donora). Među mnogim akceptorima tih interakcija – atomi kisika, dušika, halogeni atomi, π -sustavi i dr. – posebno se mogu istaknuti halogenidni anioni. Negativnog su naboja što ih čini boljim Lewisovim bazama od kovalentno vezanih atoma halogena i sferični su što otvara mogućnost istovremenog ostvarivanja većeg broja interakcija tako stvarajući različite geometrije što je od interesa u kristalnom inženjerstvu. Postoji mnogo radova u kojima su istraživani sustavi s halogenidnim anionima kao akceptorima vodikove veze, no rjeđe su izučavani sustavi u kojima su halogenidni anioni akseptori halogenske veze [1,2] ili istovremeno vodikove i halogenske veze [3].

S ciljem izučavanja halogenidnog aniona kao akceptora istovremeno halogenske i vodikove veze, u ovom radu pripremljeni su kokristali 1,4-dijodtetrafluorobenzena (**14tfib**) s monohidrojodidima (HI) triju diprotičnih organodušičnih baza – 2,2'-bipiridina (**22bipy**), 4,4'-bipiridina (**44bipy**) i 1,4-diazabiciklo[2.2.2]oktana (**dabco**). Dobiveni produkti su okarakterizirani difrakcijom rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku i jediničnom kristalu. Strukturna analiza je pokazala da u svim pripremljenim kokristalima donor **14tfib** s jodidom ostvaruje halogensku vezu $I \cdots I^-$. Jodidni anion istovremeno je akceptor i vodikove veze $N-H \cdots I^-$ jedino u kokristalu s **22bipy**HI. Kokristal s **44bipy**HI sastoji se od dva različito nabijena beskonačna lanca: u jednome su **14tfib** i jodidi povezani halogenskim vezama $I \cdots I^-$, dok je drugi sastavljen od kationa povezanih vodikovim vezama $N-H \cdots N$. Kokristal s **dabco**HI je dimetilsulfoksidni solvat molekulske formule $[(dmsol)H^+(dabco)(14tfib)I^-]$, u kojemu su molekule povezane u tetramer vodikovom vezom $O \cdots H \cdots N$, te halogenskim vezama $I \cdots N$ i $I \cdots I^-$.



Slika 1. Prikaz kristalne strukture kokristala **14tfib** s **44bipy**HI.

- [1] J. Grebe, J., Geiseler, G., Harms, K., Dehnicke, K., *Z.Naturforsch.,B:Chem.Sci.* **54** (1999) 77.
[2] Viger-Gravel, J., Leclerc, S., Korobkov, I., Bryce, D. L., *CrystEngComm* **15** (2013) 3168.
[3] Lisac, K., Cinčić, D., *Crystals* **7** (2017) 363.

Neočekivana reaktivnost triazola i propinske kiseline

Tomislav Gojšić

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb

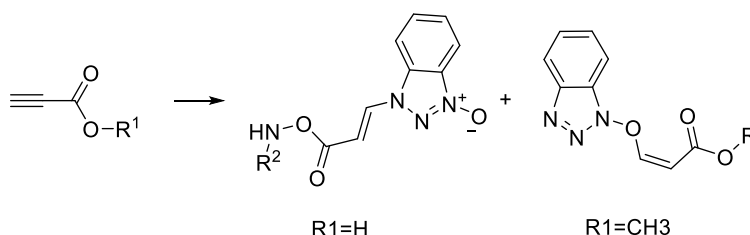
tomig8888@gmail.com

Reakcije sinteze peptida su opće poznate i sveprisutne u kemijskoj literaturi [1]. Među najčešćim reagensima koji se koriste za formiranje peptidne veze su triazolni reagensi poput TBTU/HOBT, HATU i drugih [1]. Propinska kiselina, najjednostavnija je alkinska kiselina i predstavlja logičan izbor alkina za modifikaciju NH skupina pseudopeptida za pericikličke *click* reakcije s azidima [2].

Ponukani željom da priredimo *click* analoge pseudopeptidnih spojeva ranije priređenih u našoj grupi [1] opazili smo vrlo neočekivanu reaktivnost propinske kiseline u umjerenim uvjetima formiranja peptidne veze (DKM, DIPEA, sobna temperatura). U provedenim reakcijama su uz očekivane produkformiranja amidne veze, ali je također izolirano nekoliko neuobičajenih produkata koji su okarakterizirani spektroskopski i kristalografski.

Reakcije su provedene pri različitim omjerima HOBT, TBTU, odnosno HATU, te je uočena kako *N*- tako i *O*- adicija reagenasa na trostruku vezu propinske kiseline. *N*-adicija je uočena prilikom reakcije s propinskom kiselinom, dok je *O*-adicija uočena u reakciji s metilnim esterom propinske kiseline. U svim slučajevima su izolirani *Z*- i *E*-izomeri. Također su izolirani strukturno različiti produkti, nastali dvostrukom adicijom derivata propinske kiseline. Cilj ovog rada je utvrditi raspon mogućih produkata u reakciji propinske kiseline s triazolima, te optimirati uvjete reakcije.

Rad je napravljen na znanstvenom Institutu Ruđer Bošković pod vodstvom dr. sc. Srečka Kirina i neposrednim vodstvom Saše Opačka. Kristalne strukture odredio je dr. sc. Berislav Perić.



Slika 1. Adicija triazolnih reagensa na trostruku vezu derivata propinske kiseline. Reakcijski uvjeti: diklorometan, sobna temperatura, 3 dana, H₂N-R², DIPEA, HOBT, TBTU

[1] Amide bond formation and peptide coupling, C., A., G., N., Montalbetti Benzen, V., Falque, *Tetrahedron* **61** (2005) 45.

[2] Click Chemistry in Peptide-Based Drug Design, H., Li, R., Aneja, and I., Chaiken, *Molecules* **18** (2013) 8.

[3] Backdoor Induction of Chirality: Trans-1,2-cyclohexanediamine as Key Building Block for Asymmetric Hydrogenation Catalysts, S., Opačak, Z., Kokan, Z., Glasovac, B., Perić, S., I., Kirin, *EurJOC* **2019** (2019) 11.

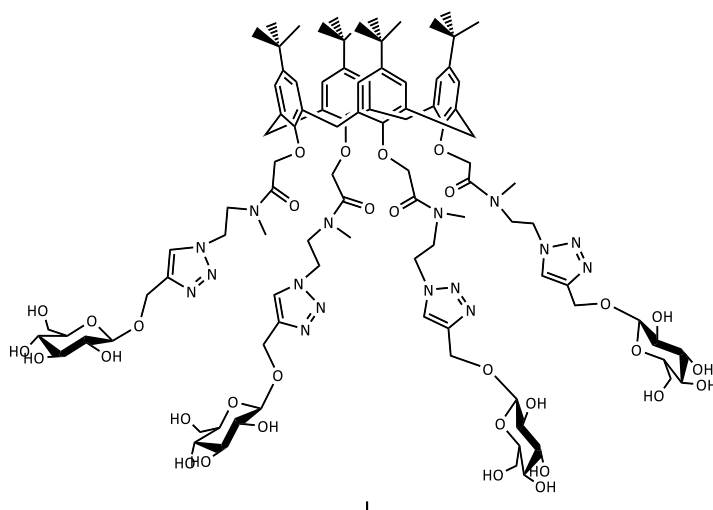
Sinteza glukoznog konjugata kaliks[4]arena

Jerko Meštrović, Nikola Cindro, Vladislav Tomišić

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

jerko.mestrovic@chem.pmf.hr

Kaliksareni se već dugi niz godina istražuju kao potencijalni receptori za ione kao i za neutralne kemijske spojeve. Naime može se dobiti vrlo selektivan receptor ovisno o derivatizaciji koja se provede. Kao vezno mjesto za metal često se koriste amidni fragmenti, a u interakciji odnosno koordinaciji metalnog iona sudjeluju karbonilne i eterske skupine molekule. Jedan od problema s kojim su se kemičari susreli je da derivatizirani kaliksareni nisu bili topivi u vodi. Tu se kao zadovoljavajuće rješenje nameće neutralni fragment. Glikozilacijom kaliksarena dobiva se vodotopiv receptor. Šećerne podjedinice uvedene su bakrom kataliziranom cikloadicijom alkina i azida, a amidne skupine korištenjem standardnih sintetskih tehnika u kaliksarenskoj kemiji. Uvođenjem šećernih podjedinica na donji obod kaliks[4]arena s efikasnim veznim mjestom za alkalijske katione pripravljen je kaliksarenski derivat **L** topljiv u vodi [1].



[1] M. Cvetnić, J. Meštrović, *Sinteza glukoznog derivate kaliks[4]arena i njegovo kompleksiranje alkalijskih kationa*, Rektorov rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2018

Optimizacija reakcijskih uvjeta mehanokemijske sinteze 1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)diazena

Viktorija Medvarić, Katarina Lisac, Nikola Cindro i Dominik Cinčić

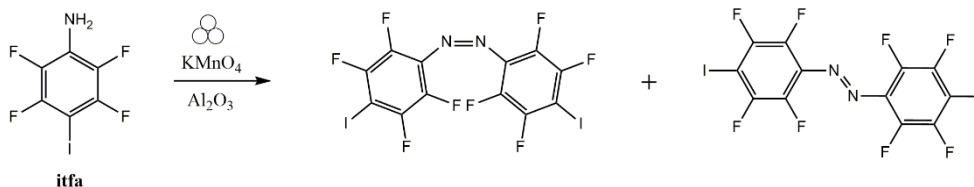
Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu,

Horvatovac 102a, Zagreb

viktorija.medvaric@chem.pmf.hr

Azobenzeni su spojevi koji prilikom izlaganja svjetlu mogu reverzibilno izomerizirati (*trans* → *cis*) te ih ta karakteristika čini vrlo zanimljivim spojevima za dizajn obojenih i fotoosjetljivih materijala poput organskih poluvodiča i senzora [1,2]. Fotomehaničko ponašanje azo spojeva rezultat je promjene svjetlosne energije u mehaničku energiju, izomerizacija je brza i rezultira značajnim promjenama u optičkim i fizičkim karakteristikama [2]. Prema literaturnim podacima sinteza azobenzenâ najčešće se provodi tradicionalnom metodom u otopini [3], a u posljednje vrijeme koristi se i mehanokemijski pristup [4,5].

U ovom radu proučavana je mehanokemijska sinteza *cis*- i *trans*-1,2-bis(2,3,5,6-tetrafluor-4-jodfenil)diazena iz 1,2,4,5-tetrafluorjodanilina (**itfa**). Promjenom reakcijskih uvjeta (trajanje mljevenja, vrsta i količina oksidansa, količina pomoćne krutine za mljevenje te vrsta dodane kapljevine) pokušalo se doći do spoznaja o reaktivnosti prekursora te utjecaju različitih reakcijskih uvjeta na ishod sinteze. Reakcije mljevenja provedene su u kugličnom mlinu Retsch MM 200 pri frekvenciji 25 Hz. U svim pokusima korištene su posudice načinjene od smjese pleksiglasa i teflona te dvije čelične kuglice promjera 7 mm. Ishodi reakcija praćeni su tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti. Kao oksidansi u reakcijama mljevenja korišteni su piridinijev klorokromat, kromov(vi) oksid ili kalijev permangant. Utvrđeno je da je najbolji prinos željenog produkta dobiven pokusom mljevenja 1,2,4,5-tetrafluorjodanilina i kalijeva permanganata u množinskom omjeru 1:6, uz dodatak 200 mg aloksa kao pomoćne krutine za mljevenje te uz trajanje pokusa od 2 sata. Kao tekućina koja potpomaže mljevenje krutih reaktanata isprobani su acetonitril, benzen, aceton ili voda. Pokazalo se da je najbolji prinos reakcije, s najčišćim produktom, dobiven uz dodatak male količine acetona.



- [1] J. M. Abendroth, O. S. Bushuyev, P. S. Weiss i C. J. Barrett, *ACS Nano* **9** (2015) 7746–7768.
- [2] O. S. Bushuyev, T. Friščić i C. J. Barrett, *CrystEngComm*, **18** (2016) 7204–7211.
- [3] E. Merino, *Chem. Soc. Rev.*, **40** (2011) 3835–3853.
- [4] R. Thorwirth, F. Bernhardt, A. Stolle, B. Ondruschka i J. Asghari, *Chem. Eur. J.*, **16** (2010) 13236–13242.
- [5] G.-W. Wang, *Chem. Soc. Rev.*, **42** (2013) 7668–7700.

Razvoj sinteze bez otapala uz pomoć planetarnog kugličnog mlina za Ca-Fe sustave složenih metalnih oksida

Filip Bolić¹, Jelena Bijelić¹, Anamarija Stanković¹, Pascal Cop², Bernd Smarsly², Igor Đerd^{1,*}

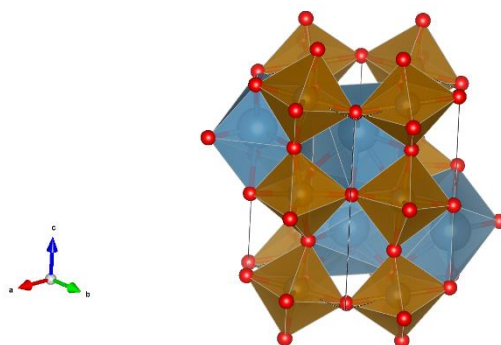
¹Odjel za kemiju, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Ulica cara Hadrijana 8/A, 31000 Osijek, Hrvatska

² Institut za fizikalnu kemiju, Justus Liebig Sveučilište u Giessenu, Heinrich-Buff-Ring 17, 35392 Giessen, Njemačka
fbolic123@gmail.com

Razvojem sinteze bez otapala trostrukog perovskita ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{MO}_9$ gdje je $M = \text{W}, \text{Te}, \text{Mo}$) podrazumijeva pronalazak optimalnih uvjeta u kojima bi se dobio fazno čisti produkt. Parametri koji su mijenjani tijekom eksperimenata bili su brzina i vrijeme: 3 različite brzine vrtnje (250, 500 i 750 ok/min) i vrijeme sinteze svakih 10 min u razmaku od 10 do 120 minuta. Budući da se pokazalo da je pri najmanjoj brzini okretanja (250 ok/min) i najkraćem vremenu sinteze (10 min) najveća fazna čistoća produkta, dodatno su ispitivani utjecaji promjene brzine okretaja (100, 150, 200 i 250 ok/min) pri vremenu 10 minuta. Sintetizirani uzorci su analizirani termogravimetrijski (TGA), infracrvenom spektroskopijom (FT-IR) i rentgenskom difrakcijom na prahu (PXRD).

Perovskiti su spojevi koji zbog svoje specifične strukture mogu pokazivati feroelektrična i feromagnetična svojstva te zbog toga mogu imati primjenu u različitim tehnološkim uređajima (memorijski uređaji, solarne ćelije itd.). U ovom slučaju zbog toga je važno razviti ekološki prihvatljivu i ekonomičnu metodu sinteze ovakvih spojeva, kao što je sinteza bez otapala (eng. *Solvent-free synthesis*) korištena tijekom ovih istraživanja.

Ovo je istraživanje financirano u potpunosti od strane Hrvatske zaklade za znanost "Istraživanje složenih multiferoičnih materijala pripremljenih metodama otopinske kemije" i djelomično od strane projekta HAZU "Istraživanje složenih metalnih oksida na osnovi molibdena".



Kokristalizacija bromidne i kloridne soli 3-halogenpiridina s perhalogeniranim donorima halogenske veze

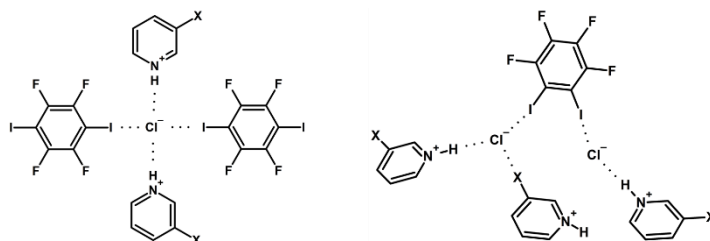
Lidija Posavec, Vinko Nemec, Vladimir Stilinović, Dominik Cinčić

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

lposavec@chem.pmf.hr

Kokristali soli su višekomponentni supramolekulski sustavi sastavljeni od iona i neutralnih molekula. U kristalnom inženjerstvu ponajviše su izučavani sustavi u kojima su molekule povezane vodikovom vezom [1,2]. Rjeđe su izučavani sustavi u kojima su prisutne halogenske veze. Kloridne i bromidne soli različito supstituiranih organskih baza zanimljive su u kristalnom inženjerstvu višekomponentnih kristala iz razloga što su halogenidni anioni dobri akceptori vodikove i halogenske veze [3].

U ovom je radu sintetizirane su 3-halogenpiridinijeve soli: 3-klorpiridinijev klorid (**ClpyHCl**), 3-klorpiridinijev bromid (**ClpyHBr**), 3-brompiridinijev klorid (**BrpyHCl**) i 3-brompiridinijev bromid (**BrpyHBr**), s ciljem da se pri kokristalizaciji s jakim donorima halogenske veze izuči donorski potencijal halogenih atoma supstituiranih na kationu. Kao koformeri pri kokristalizaciji odabrani su perhalogenirani spojevi, linearni ditopični donor, 1,4-dijodtetrafluorbenzen (**14tfib**), i nelinearni ditopični donor, 1,2-dijodtetrafluorbenzen (**12tfib**). Pretraživanje mogućnosti kokristalizacije provedeno je mehanokemijskom sintezom i kristalizacijom iz otopine, uz karakterizaciju nastalih produkata difrakcijom rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku i u jediničnom kristalu. Strukturna analiza četiri kokristala soli: (**ClpyHCl**)(**14tfib**), (**ClpyHCl**)₂(**12tfib**), (**BrpyHCl**)(**14tfib**) i (**BrpyHCl**)₂(**12tfib**) pokazala je da su kokristali s istim koformerom izostrukturalni. U skladu s dosadašnjim istraživanjima, kloridni ion se pokazao dobrim akceptorom halogenske veze $\text{Cl}^- \cdots \text{I}$ u sva četiri spoja kao i vodikove veze $\text{Cl}^- \cdots \text{H}-\text{N}^+$. Halogeni atom piridinijeva kationa donor je halogenske veze samo u kokristalima soli s **12tfib**.



Slika 1. Supramolekulsko povezivanje u kokristalima soli (X = Cl, Br)

[1] D. Braga, F. Grepioni, L. Maini, S. Prosperi, R. Gobetto, M. R. Chierotti, *Chem. Commun.* **46** (2010) 7715–7717.

[2] N. K. Duggirala, M. L. Perry, O. Almarsson, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **52** (2016) 640–655.

[3] G. Cavallo i ostali, *Chem. Rev.* **116** (2016) 2478–2601.

Halogenska veza u solima sulfonskih kiselina i halogenpiridina

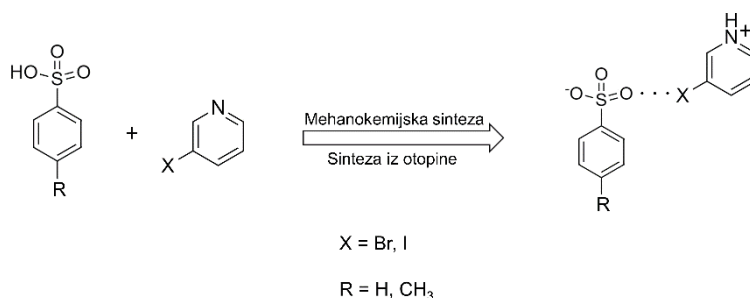
Matija Čulig, Vinko Nemec, Dominik Cinčić

Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

culigmatija@gmail.com

Sulfonske kiseline su organski spojevi koji se primjenjuju kao katalizatori u organskoj sintezi [1], no u zadnjih dvadesetak godina sulfonske kiseline i njihovi derivati kao građevni blokovi zanimljivi su za izučavanje u kristalnom inženjerstvu [2]. Pretragom baze strukturnih podataka Cambridge Structural Database [3] za motiv sulfonske funkcijske skupine u ulozi akceptora ili donora vodikove veze (preko kisikovog atoma) nađeno je 20 590 skupova podataka. S druge strane, u bazi je pohranjeno samo 368 skupova podataka za spojeve koji sadrže sulfonski kisikov atom u ulozi akceptora halogenske veze, od kojih se 37 odnose na *p*-toluensulfonsku kiselinu (**ptsah**) i samo 6 na benzensulfonsku kiselinu (**bsah**).

U ovom radu cilj je bio ispitati potencijal deprotoniranih sulfonskih kiselina kao akceptora halogenske veze s protuionima, protoniranim halogenpiridinima, kao donorima halogenske veze. U tu svrhu pripravljene su soli sulfonskih kiselina, **bsah** i **ptsah**, s odabranim halogenpiridinima: 3-klorpiridinom (**3Clpy**), 3-brompiridinom (**3Brpy**) i 3-jodpiridinom (**3Ipy**). Mehanokemijskom sintezom te sintezom iz otopine priređeno je pet soli (**3ClpyH**)(**bsa**), (**3BrpyH**)(**bsa**), (**3IpyH**)(**bsa**), (**3BrpyH**)(**ptsah**) i (**3ClpyH**)(**ptsah**). Soli su okarakterizirane difrakcijom rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku i jediničnom kristalu, te razlikovnom pretražnom kalorimetrijom. Strukturna analiza pokazala je da su ioni u solima **3BrpyH** i **3IpyH** međusobno povezani halogenskim vezama Br $\cdots$ O odnosno I $\cdots$ O. Uz halogenske veze ioni su još, očekivano, povezani vodikovim vezama N $^+$ -H $\cdots$ O i C-H $\cdots$ O. U solima koje sadrže kation **3ClpyH** ioni su povezani samo vodikovim vezama, što je u skladu sa slabijom donorskom moći atoma klora [4].



[1] G. Busca, *Chem. Rev.* **107** (2007) 5366–5410.

[2] V. Videnova-Adrabińska, I. Turowska-Tyrk, T. Borowiak, G. Dutkiewicz, *New J. Chem.* **25** (2001) 1403–1409.

[3] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst.* **B72** (2016) 171–179.

[4] V. Stilinović, G. Horvat, T. Hrenar, V. Nemec, D. Cinčić, *Chem. Eur. J.* **23** (2017) 5244–5257.

Sinteza i strukturna karakterizacija miješanih kompleksa bakra(II) s L- i D-prolinom, L-histidinom i L-hidroksiprolinom

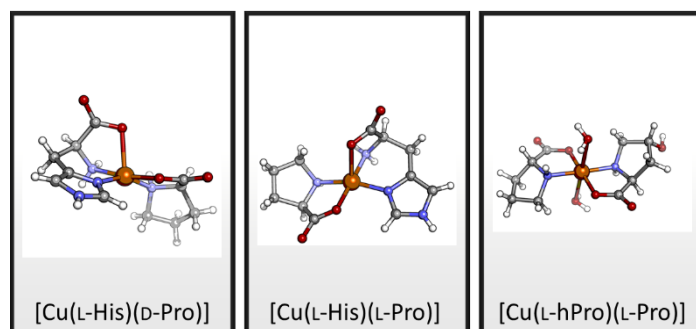
Leon Poljanić, Kristina Smokrović, Ivica Đilović, Dubravka Matković-Čalogović

Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvátovac 102a, 10000 Zagreb

lpoljanic@chem.pmf.hr

Kompleksi bakra s aminokiselinama (AK) poznati su već dugo vremena i poznate su strukture kompleksa bakra tipa $\text{Cu}(\text{AK})_2$ za sve prirodne aminokiseline osim cisteina. Međutim, miješani kompleksi nisu ni približno toliko dobro istraženi. Iako postoji 1520 mogućih kombinacija parova L- i D- aminokiselina (gdje $\text{AK}_1 \neq \text{AK}_2$), u kristalografskoj bazi podataka CSD (*Cambridge Structural Database*) zabilježeno ih je samo 9 [1–2].

Pripravljeni su miješani kompleksi bakra(II) reakcijom ekvimolarnih količina bakrova(II) hidroksida i odabranih aminokiselina (L- i D-prolin, L-histidin, L-hidroksiprolin) u smjesi vode, metanola i dimetilformamida (1 : 1 : 0,1). Dobiveni su jedinični kristali tri nova miješana kompleksa: $\text{Cu}(\text{L-His})(\text{L-Pro})$, $\text{Cu}(\text{L-His})(\text{D-Pro})$ i $\text{Cu}(\text{L-hPro})(\text{L-Pro})$. Kristalne strukture pripravljenih kompleksa određene su difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu pri sobnoj temperaturi. Sva tri kompleksa kristaliziraju u obliku hidrata te s molekulama vode tvore komplicirane trodimenzionalne mreže vodikovih veza.



Slika 1: Grafički prikaz struktura dobivenih miješanih kompleksa bakra(II).

Zahvala: Hrvatska zaklada za znanost (IP-2014-09-4274)

[1] Taizo, O., Hirotaka, S., Yoshio, S., Takeshi, S., Osamu, Y., Akitsugu, N., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52** (1979) 2229.

[2] Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P., Ward, S. C. *Acta Cryst.* **B72** (2016) 171.

Utjecaj strukture na fleksibilnost kristala kadmija(II) s halogenidnim i piridinkarboksimskim ligandima

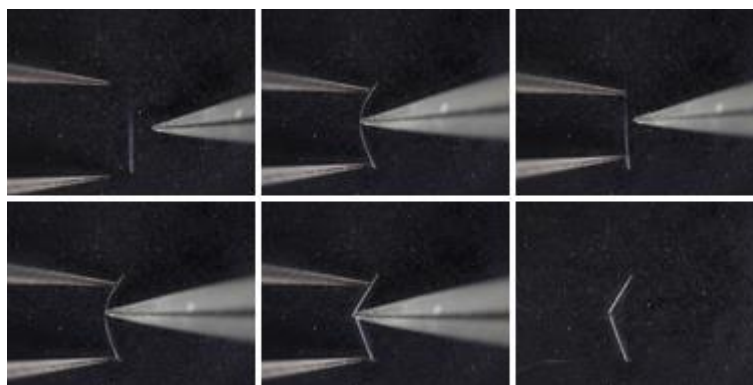
Lea Čolakić, Mateja Pisačić, Marijana Đaković

Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Zavod za opću i anorgansku kemiju, Horvatovac 102a, Zagreb
lcolakic@chem.pmf.hr

Upotreba kristalnih krutina u dizajnu novih materijala od velike je važnosti budući da pravilno uređenje atoma i molekula u kristalima osigurava kontroliran, brz i efikasan prijenos energije. Stoga kristalno inženjerstvo doživljava svoj veliki procvat jer omogućava razumijevanje i kontrolu faktora koji utječu na usmjeravanje supramolekulskog povezivanja molekula prema željenom supramolekulskom ishodu, a time i ostvarivanje ciljanih svojstava materijala. [1] Krutost i krhkost kristala često se postavlja kao ograničavajući faktor kod njihove upotrebe u praksi. No, u posljednjih nekoliko godina opažen je rastući broj literaturnih navoda koji opisuju molekulske kristale s fleksibilnim odzivom na primjenu vanjskog svjetlosnog, toplinskog ili mehaničkog podražaja. [2, 3] Do danas je poznat znatan broj savitljivih organskih kristala te je već prepoznata potencijalna primjena takvih materijala kao optičkih vlakana.[4] S druge strane, postoje samo dva literaturna navoda elastičnih kristala metalo-organskih sustava, te je upravo na primjeru serije spojeva koordinacijskih polimera kadmija(II) s halopirazinskim ligandima pokazano da se stupanj elastičnog odziva može kontrolirati uvođenjem malih strukturnih promjena. [5,6]

U ovom radu sintetizirana je serija koordinacijskih spojeva kadmijevih(II) halogenida s 4-piridinkarboksimskim ligandom. Kristalima priređenih spojeva ispitana je priroda mehaničkog odziva na primjenu vanjske mehaničke sile te je stupanj opaženog elastičnog odziva i kvantificiran. Uočeno je da se stupanj elastičnosti kristala može kontrolirati promjenom halogenidnog liganda, ali da također ovisi i o tome na koji par ploha igličastog kristala se mehanička sila primjenjuje. Opaženi fleksibilni odzivi korelirani su s jakošću i usmjerenošću međumolekulskih interakcija ostvarenih u kristalnim strukturama priređenih spojeva.

Rad je izrađen na Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Marijane Đaković i neposrednim vodstvom Mateje Pisačić, mag.chem.



- [1] G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 8342.
- [2] P. Naumov, S. Chizhik, M.K. Panda, N.K. Nath, E. Boldyreva, *Chem. Rev.* **115** (2015) 12400.
- [3] Saha, S., Mishra, M. K., Reddy, C. M. & Desiraju, G. R. *Acc. Chem. Res.* **51** (2017) 2957.
- [4] L. Catalano, D. P. Karothu, S. Schramm, E. Ahmed, R. Rezgui, T. J. Barber, A. Famulari, P. Naumov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 17254.
- [5] A.Worthy, A.Grosjean, M.C. Pfrunder, Y.Xu, C. Yan, G. Edwards, J.K. Clegg, J.C. McMurtrie, *Nat. Chem.* **10** (2018) 65.
- [6] M. Đaković, M. Borovina, M. Pisačić, C.B. Aakeröy, Ž.Soldin, B.-M. Kukovec, I. Kodrin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 14801.



POSTERSKA PRIOPĆENJA

Razvoj optičkog senzora na bazi fluorescentnog derivata benzimidazola za detekciju Hg^{2+} iona

M. Matic¹, E. Horak², I. Murković Steinberg¹

¹Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska

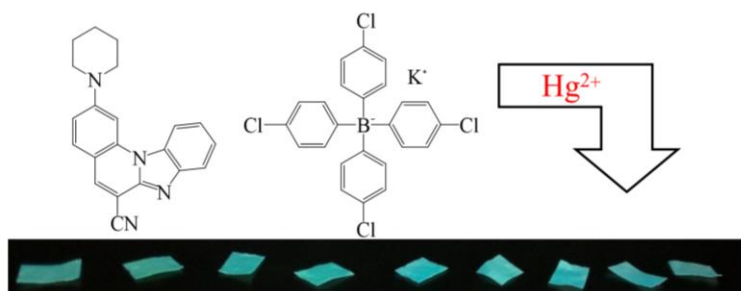
²Zavod za organsku kemiju i biokemiju, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

mmatic@fkit.hr

Fluorescencijski kemijski senzori najraširenija su skupina kemijskih optičkih senzora. Prednosti fluorescencijskih senzora mogu se opisati visokom osjetljivošću pri detekciji analita, mogućnosti više načina detekcije analita te neosjetljivost na elektromagnetske interferencije [1]. Derivati benzimidazola nalaze svoju primjenu, između ostalog, i u kemijskim optičkim sensorima kao kromofori i fluorofori s vrlo dobrim spektroskopskim svojstvima. Ono što karakterizira takve molekulske sustave su maksimumi apsorpcije u vidljivom dijelu spektra te visoki intenzitet fluorescencije. U ovome radu pripremljen je ireverzibilni kemijski optički senzor (optoda) – kemodozimetar za detekciju i određivanje Hg^{2+} iona, temeljen na fluorescentnom odgovoru derivata benzimidazola imobiliziranog u polimernu (PVC) matricu. Smjesa za tanke polimerne filmove pripremljena je otapanjem 2-*N*-piperidinilbenzimidazol[1,2- α]kinolin-6-karbonitrila (fluorofor) i kalij tetrakis(4-klorfenil)borata (receptor) u omjeru 1:3 u otopini PVC-a u tetrahidrofuranu. Smjesa je zatim *dip coating* metodom nanosena na papirni nosač te je time pripremljena optoda za detekciju i određivanje Hg^{2+} iona u rasponu koncentracija od $5 \cdot 10^{-4}$ do $5 \cdot 10^{-8}$ mol L^{-1} u acetatnom puferu pri pH=3. Senzorski mehanizam, odziv i stabilnost optode te ponovljivost praćeni su UV-vidljivom fluorescencijskom spektroskopijom.

U ispitivanom području koncentracija, maksimumi intenziteta fluorescencije pomiču se prema kraćim valnim duljinama povećanjem koncentracije Hg^{2+} iona. Fluorescencijski spektri optode nakon kondicioniranja u otopinama za ispitivanje ponovljivosti su podudarni što ukazuje na dobru ponovljivost senzora. Nadalje, fluorescencijski spektri optode protoniranih u acetatnom puferu (slijepe probe) su podudarni što je indikativno da je senzor stabilan.

Rad je izrađen na Zavodu za opću i anorgansku kemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije pod vodstvom izv. prof. dr. sc. I. Murković Steinberg i dr. sc. E. Horak.



[1] Wolfbeis, O. S., *J. Mater. Chem.* **15** (2005) 2657–2669.

Izdvajanje mikroplastike iz okoliša

Kristina Bule¹, Martina Miloloža¹, Vesna Očelić Bulatović², Dajana Kučić Grgić¹

¹Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska

²Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Aleja narodnih heroja 3, Sisak, Hrvatska

kbule@fkit.hr, miloloza@fkit.hr

Povećanjem standarda i kvalitete života te industrijalizacijom mijenjaju se navike te se povećavaju zahtjevi za proizvodnju i potrošnju plastičnih proizvoda. Mikroplastikom se smatraju čestice veličine manje od 5 mm, a u okolišne sastavnice dopijevaju iz raznih izvora poput industrije, kućanstava, sustava za obradu otpadnih voda, obrađenih izlaznih struja te turizma. S obzirom na navedeno, mikroplastika je pronađena u površinskim, otpadnim vodama, morima, sedimentu, tlu pa čak i u zraku, pitkoj te kupovnoj vodi. Mikroplastika predstavlja problem zbog dugotrajnog zadržavanja u okolišu i razgradnje, mogućnosti bioakumulacije, niske topljivosti u vodi, složenoga sastava, mogućnosti prijenosa hidrofnobnih onečišćujućih tvari, mogućnosti ulaska u hranjivi lanac te utjecaja na vodene organizme i ljudsko zdravlje. Najčešće pronađene u okolišu su čestice mikroplastike u obliku fragmenata, peleta i vlakana. Mikroplastika se, nakon uzorkovanja, može izdvojiti iz određenog okolišnog medija odvajanjem prema gustoći otopinom soli, pročititi kemijskom, enzimatskom ili magnetskom metodom, uz ispiranje, fluidizaciju, flotaciju. Nakon izdvajanja, odnosno pripreme uzorka, mikroplastiku je moguće identificirati vizualnom metodom, skenirajućim elektronskim mikroskopom, FTIR i Raman spektroskopijom te plinskom i tekućinskom kromatografijom.



Sorpcija trimetoprima na prirodne uzorke tla i sedimente

Vendi Barbir, Kristina Tolić, Dragana Mutavdžić Pavlović

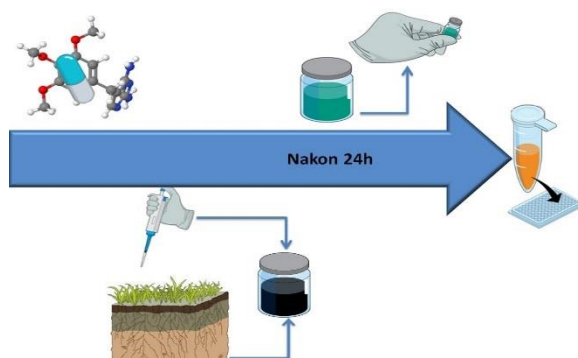
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu

vbarbir@fkit.hr

Farmaceutici su aktivne tvari bez kojih se suvremena medicina ne može zamisliti. Dokazi o njihovim terapijskim učincima stječu se pred kliničkim ispitivanjima, međutim još uvijek postoji značajan nedostatak znanja o njihovoj sudbini u okolišu. Stoga u posljednjih nekoliko desetljeća svakodnevno raste svijest upravo o ovoj problematici [1]. Trimetoprim (2,4-diamino-5-(3,4,5-trimetoksibenzil)pirimidin) je antibiotik koji se primjenjuje u svrhu liječenja upala mokraćnog sustava, upala srednjega uha te dijareje. Ovaj bakteriostatik djeluje po principu vezanja na bakterijski enzim te inhibira metabolizam folne kiseline, međutim o njegovoj sudbini u okolišu se ne zna mnogo [2]. Stoga je ovim radom ispitana sorpcija trimetoprima (TMP) na 5 realnih uzoraka tla te 5 realnih uzoraka sedimenata s područja Republike Hrvatske kako bi se pobliže moglo predvidjeti u kojoj mjeri će se ovaj farmaceutik vezati za tlo/sediment. Vezanjem za tlo/sediment onemogućeno je njegovo ispiranje, a samim time i potencijalno onečišćenje vodenog ekosustava. U radu su se nakon pripreme uzoraka, njihova mučkanja te provedbe sorpcije iz bistrog ekstrakta uzimali uzorci za analizu na LC-MS/MS-u. Rezultati su opisani linearnom, Freundlichovom te Dubinin-Radushkevichevom sorpcijskom izotermom. Dobivene vrijednosti koeficijenta sorpcije, K_d za uzorke tla su se kretale od 18,10 mL g⁻¹ do 153,08 mL g⁻¹, a za uzorke sedimenata od 35,19 mL g⁻¹ do 93,20 mL g⁻¹. U radu se ispitala kinetika sorpcije te utjecaj pH-vrijednosti i ionske jakosti na sorpciju otopine trimetoprima. Rezultati su pokazali da porastom ionske jakosti dolazi do smanjenja koeficijenta sorpcije, dok s povećanjem pH-vrijednosti koeficijent sorpcije.

Rad je izrađen na Zavodu za analitičku kemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom prof. dr. sc. Dragane Mutavdžić Pavlović, a mjerenja su provedena na LCMS-8050 uređaju u tvrtki Shimadzu.d.o.o.

Zahvala: Ovaj rad je financirala Hrvatska zaklada za znanost projektom IP-2014-09-2353.



[1] M. Periša, S. Babić, Farmaceutici u okolišu, *Kemija u industriji* **65** (2016) 471–482.

[2] J. M. Ritter, L. D. Lewis, T. G. K. Mant, A. Ferro, A Textbook of Clinical Pharmacology and Therapeutics, Hodder Education, Fifth edition, London 2008., 323–330.

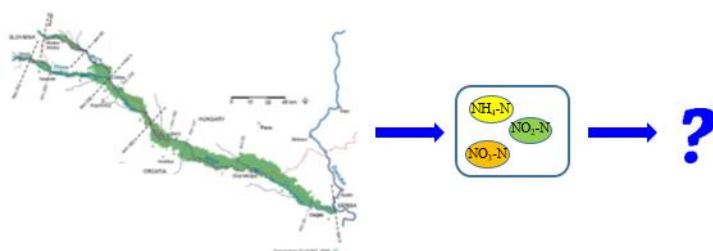
Analiza sadržaja dušikovih spojeva u površinskoj vodi rijeke Drave i Mure

Ana Rack, Iva Jurčević, Vlatka Gvozdić, Ana Amić

Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Cara Hadrijana 8A, 31000 Osijek

arack1996@gmail.com, iva.jucevic13@gmail.com

U listopadu 2019. svjetska populacija premašila je brojku od 7,7 milijardi stanovnika [1], što dovodi do sve intenzivnije urbanizacije i smanjenja obradivih poljoprivrednih površina. Za bolji prinos poljoprivrednih kultura koriste se dušična gnojiva koja su i značajan izvor onečišćenja prirode i okoliša. Najveće koncentracije nitrata (krajnji produkt oksidacije dušikovih spojeva) u vodi utvrđene su na područjima intenzivne poljoprivredne proizvodnje [2]. Iako su nitrati povoljni za rast vodenih biljaka, u visokim koncentracijama djeluju toksično na vodene organizme i mogu uzrokovati razne bolesti (methemoglobinemija i rak) [3,4]. Stoga su u ovom radu prikazani i analizirani podaci koji se odnose na sadržaj dušikovih spojeva u površinskoj vodi rijeke Drave i Mure (najveća pritoka Drave). U radu su analizirane koncentracije dušika, nitrata i nitrita. Proučavanje se odnosi na period od zadnjih pet godina, a uzorci za analizu su prikupljeni s tri lokacije: Drava u Donjem Miholjcu i Drava uzvodno od Osijeka, te Mura u Goričanima. Uzorci vode su prikupljeni u prosjeku dva puta mjesečno, a za analize korištene su standardizirane metode (Hrvatske vode). Dobiveni rezultati pokazuju da stanje površinske vode rijeke Drave i Mure za sada nije alarmantno, ali ih je potrebno zaštititi od daljnjeg zagađenja primjerice smanjenjem potrošnje dušičnih gnojiva i poboljšavanjem sustava za preradu otpadnih voda. Ovaj rad je izrađen na Odjelu za kemiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku pod mentorstvom doc. dr.sc. Ane Amić i doc. dr.sc. Vlatke Gvozdić.



[1] <https://www.worldometers.info/world-population/>, 12. 10. 2019.

[2] Filipović, V., Petošić, D., Nakić, Z., *Hrvatske vode* **84** (2013) 119.

[3] Weiner, E.R., *Applications of Environmental Chemistry, A Practical Guide for Environmental Professionals*. CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2007, 51–57.

[4] Wolfe, A.H., Patz, J.A., *Ambio* **31** (2002) 120.

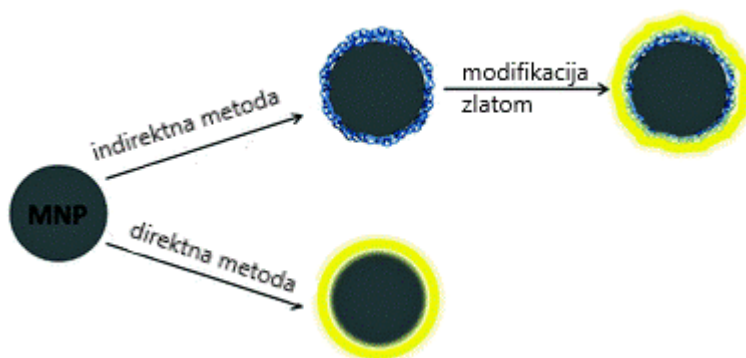
Sinteza nanočestica CoFe_2O_4 i modifikacija površine redukcijom $\text{HAuCl}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ u prisutnosti L-askorbinske kiseline

Mirna Bjelić, Tatjana Šafarik, Ivan Marić, Aleksandar Széchenyi

Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju

mirna.bjelic1510@gmail.com

Optimalizacija sinteze i modifikacije magnetskih nanočestica slojem zlata je i dalje veliki izazov čak i nakon gotovo dva desetljeća istraživanja. Tome ponajviše doprinosi problem monodisperznosti metalnih oksida, stabilnost takve disperzije, kao i efikasno presvlačenje površine nanočestica zlatom. Upravo je cilj ovog rada sintetizirati kubične nanočestice kobalt ferita (promjera manjih od 30 nm) koprecipitacijskom metodom, čija je površina prekrivena tankim slojem zlata. Prilikom sinteze proučen je utjecaj temperature na veličinu nanočestica te vremena reakcije na njihovu morfologiju. Korištenjem tetrakloroaurične kiseline u prisutnosti L-askorbinske kiseline formiran je zlatni omotač oko metalne jezgre. Pomoću TEM-a određen je promjer te morfologija sintetiziranih nanočestica, dok je pomoću PXRD-a okarakteriziran dobiveni produkt kao i njegov stupanj kristaličnosti te je njime dokazan nastanak kubičnih nanokristala CoFe_2O_4 . DLS-om i UV/VIS spektroskopijom potvrđen je nastanak zlatnog sloja oko površine nanočestica kobalt ferita. Povećavanjem temperature sinteze dolazi do porasta promjera nanočestica. Do odstupanja dolazi sintezom na temperaturi od 60 °C koja se pokazala optimalnom, a pri kojoj su nastale nanočestice promjera 20 nm. Dodatkom askorbinske kiseline osim što dolazi do redukcije tetrakloroaurične kiseline i nastanka tankog sloja zlata, dolazi do povećavanja stabilnosti dobivene suspenzije. Rad je izrađen pod vodstvom asistentice Tatjane Šafarik te docenta Aleksandra Széchenyija na Odjelu za kemiju, Farmaceutskom fakultetu u Pečuhu i Zavodu za kemiju materijala Instituta Ruđera Boškovića u Zagrebu.



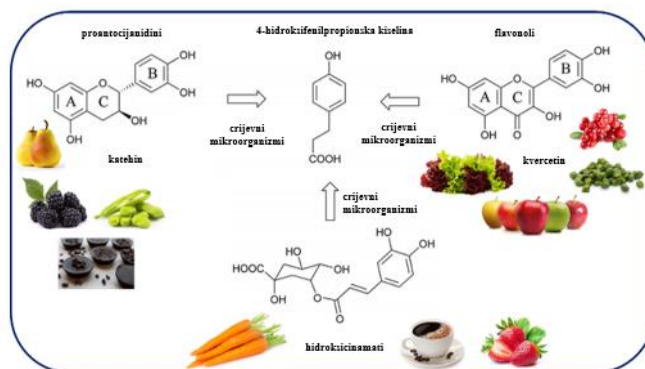
Ispitivanje antioksidacijskih mehanizama 4-hidroksifenilpropionske kiseline s peroksilnim i metilperoksilnim radikalom

Klara Štingl, Ana Amić

Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Cara Hadrijana 8A, 31000 Osijek

klara.stingl@hotmail.com

Budući da sudjeluju u metaboličkim procesima, staničnoj signalizaciji i zaštiti od patogenih mikroorganizama, slobodni radikali imaju velik utjecaj na ljudsko zdravlje. Međutim, prevelika proizvodnja i/ili unos slobodnih radikala dovode do stanja oksidativnog stresa, koji je prvi korak u nastanku brojnih kroničnih bolesti. Kako bi se ovo stanje izbjeglo, važni ulogu imaju prirodni antioksidansi, poput 4-hidroksipropionske kiseline, koji učinkovito inaktiviraju slobodne radikale. Cilj rada bio je istražiti antioksidacijske mehanizme 4-hidroksipropionske kiseline u reakciji s peroksilnim i metilperoksilnim radikalom. Optimizacija geometrija i izračuni frekvencija svih istraživanih vrsta urađeni su u programskom paketu Gaussian 09 [1], M06-2X/6-311++G(d,p)/CPCM. Istražena su tri mehanizma antioksidacijske aktivnosti: prijenos atoma vodika (HAT), prijenos elektrona praćen prijenosom protona (ET-PT), i uzastopni prijenos protona i elektrona (SPLET). Utvrđeno je da su HAT i SPLET termodinamički preferirani i kompetitivni procesi, te da 4-hidroksipropionska kiselina može učinkovito inaktivirati ispitivane radikale. Ovaj rad je izrađen pod mentorstvom doc. dr.sc. Ane Amić.



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

Modifikacija vodene sol-gel metode za sintezu trostrukih perovskita tipa $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{MO}_9$ ($M = \text{W}, \text{Te}, \text{Mo}$)

Marina Sekulić¹, Jelena Bijelić¹, Anamarija Stanković¹, Milenko Korica¹, Mia Samardžija¹, Martina Medvidović-Kosanović¹, Pascal Cop^{2,3}, Yu Sun^{2,3}, Bernd Smarsly², Igor Đerđ¹

¹Department of Chemistry, J. J. Strossmayer University of Osijek, Ulica cara Hadrijana 8/A, HR-31000 Osijek, Croatia

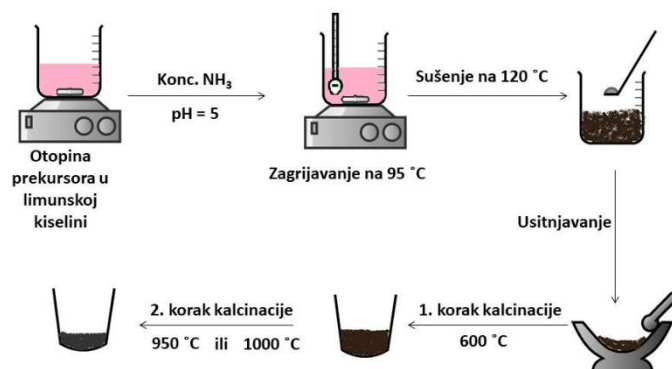
²Institute for Physical Chemistry, Justus Liebig University of Giessen, Heinrich-Buff-Ring 17, D-35392 Giessen, Germany

³Key Laboratory for Advanced Materials, Research Institute of Industrial Catalysis, School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, PR China

sekulicm96@gmail.com

Perovskiti su spojevi kristalne strukture opće formule ABO_3 (A = kation većeg ionskog promjera, B = kation manjeg ionskog promjera, O = kisik) [1]. Njihova upotreba u modernom životu je široko rasprostranjena, najviše u digitalnom svijetu gdje se teži ka umanjenu elektroničkih uređaja i povećanju gustoće zapisa podataka. Sol-gel kemija opisuje preobrazbu tekućih prekursora u sol, te na kraju u gel. Metode su vrlo osjetljive jer se mogu dobiti različite strukture iz istih prekursora s malim promjenama reakcijskih uvjeta [2]. U radu je prikazana citratna sol-gel sinteza složenih metalnih oksida perovskitne strukture pri čemu je za kation na A položaju korišten stroncijev kation, a za kation na jednom B položaju kobaltov kation. Osušeni uzorci su kalcinirani u peći u dva koraka, pri 600 °C i 950 ili 1000 °C. Za istraživanje sintetskog mehanizma i dobivenih produkata korištene su sljedeće metode: FTIR spektroskopija, termogravimetrijska analiza (TGA), elektrokemijska mjerenja (ciklička voltametrija), rentgenska difrakcija na prahu pri sobnoj temperaturi (PXRD), *in situ* rentgenska difrakcija na prahu do 900 °C, UV/VIS spektroskopija. Ovim su rezultatima prikazane mogućnosti sinteze trostrukih perovskita teorijski sličnih struktura u kojima se jedino izmjenjuju magnetski neaktivni kationi sličnih ionskih radijusa W^{6+} (0.60 Å), Te^{6+} (0.56 Å) i Mo^{6+} (0.59 Å) [1].

Ovaj rad je izrađen na Odjelu za kemiju Sveučilišta J.J. Strossmayera u Osijeku pod mentorstvom izv. prof. Igora Đerđa, a kao dio projekta Hrvatske zaklade za znanost – HRZZ (IP-2016-06-3115) i parcijalno kao dio projekta HAZU „Istraživanje složenih metalnih oksida na osnovi molibdena“.



[1] West A. R., Solid State Chemistry, Wiley & Sons, New York, 2014.

[2] Danks A. E., Hall S. R., Schnepf Z., The evolution of sol-gel chemistry as technique for materials synthesis, *Materials Horizon* **3** (2016) 91–112.

Samoorganizirajući monoslojevi alkantiola kao inhibitori korozije bakra u kiseloj kiši

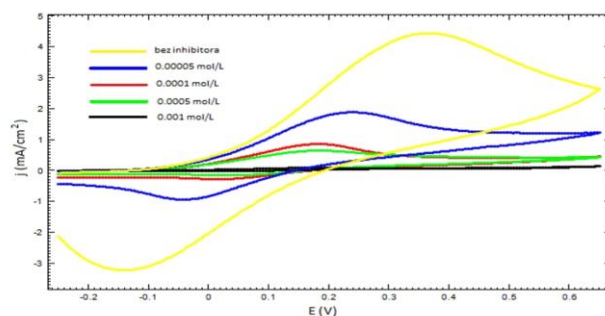
Lucija Šušić, Franjo Falak

Fakultet prirodoslovno-matematičkih i odgojnih znanosti, Mostar

lucijasusic3@gmail.com, franjoFalak@yahoo.com

U ovom radu istraživano je formiranje i karakterizacija samoorganizirajućeg monosloja 1-dodekantiola i 1-oktantiola na elektrodi od bakra.

Istraživanja su provedena elektrokemijskim tehnikama: potenciometrička polarizacija i ciklička voltametrija. Provedena eksperimentalna istraživanja pokazala su kako adsorpcije 1-dodekantiola i 1-oktantiola na površinu bakra slijede Langmuirovu izotermu, a izračunata vrijednost Gibbsove energije ukazuje na kemisorpciju između bakra i tiola, prema tome možemo se zaključiti kako inhibitori 1-dodekantiol i 1-oktantiol prisutni u višim koncentracijama imaju bolju djelotvornost zaštite bakra od korozije od uobičajenih sredstava za zaštitu.



Ciklički voltamogrami bakra uz dodatak 1-oktantiola i 1-dodekantiola različitih koncentracija u heksacijanoferatima, snimljeni brzinom 40 mV/s.

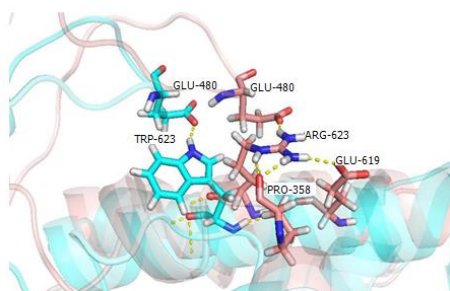
Utjecaj mutacija dipeptidil peptidaze III na interakcije s proteinom KEAP1

Maja Hanić, Sara Matić, Marko Tomin, Mihaela Matovina, Sanja Tomić

Division of Organic Chemistry and Biochemistry, Rudjer Boskovic Institute, Zagreb, Croatia

mhanic@chem.pmf.hr

Dipeptidil-peptidaza III (DPP III) je citosolni enzim koji pripada obitelji M49 metalopeptidaznih enzima. Uz katalitičku aktivnost cijepanja dipeptida s N-kraja oligopeptida otkriveno je da može utjecati na antioksidativni odgovor stanice kroz interakciju s proteinom KEAP1. Dimer proteina KEAP1 veže, preko dviju domena Kelch, monomer transkripcijskog faktora Nrf2 koji aktivira niz proteina uključenih u antioksidativni odgovor. Vezanje DPP III na Kelch domenu proteina KEAP 1 odvija se preko fleksibilne petlje ETGE koja se nalazi na gornjoj, katalitičkoj podjedinici DPP III. U svrhu utvrđivanja afiniteta i boljeg razumijevanja mehanizma vezanja korišten je kombinirani eksperimentalni i računalni pristup. Kako bi se procijenila uloga arginina 620 i 623, za koje se pretpostavlja da drže ETGE motiv priljubljen za tijelo proteina DPP III, priređeni su njihovi mutanti R620C, R623L i R623W. Genomske sekvence navedenih mutanata humane DPP III pronađene su u stanicama raka (cBio portal) pa njihovo proučavanje može pridonjeti razumijevanju utjecaja mutacija DPP III na procese koji su vezani uz razvoj i progresiju tumora.¹ Za određivanje kinetičkih parametara enzimske aktivnosti mutanata provedeni su testovi aktivnosti, a MST (engl. *microscale thermophoresis*) mjerenjima određen je intenzitet interakcija DPP III (divljeg tipa i mutanata) s Kelch domenom. Računalnim metodama molekulske dinamike ispitivan je pomak fleksibilne petlje u odnosu na tijelo proteina te je uočeno da mutacije mogu utjecati na položaj petlje i motiva ETGE DPP III. Rad je napravljen pod vodstvom mag. mol. biol. Sare Matić, doc. dr. sc. Sanje Tomić i dr. sc. Mihaele Matovina na Institutu Ruđer Bošković u sklopu HrZZ projekta IP-2018-01-2936 (Biological relevance of dipeptidyl peptidase III and its impact on human health).



Slika 1. Prikaz položaja petlje u proteinu divljeg tipa (roza) i mutanta R623W (plava).

[1] M. Matovina, D. Agić, M. Abramić, S. Matić, Z. Karačić i S. Tomić, *RSC Adv.* **7** (2017) 36326–36334

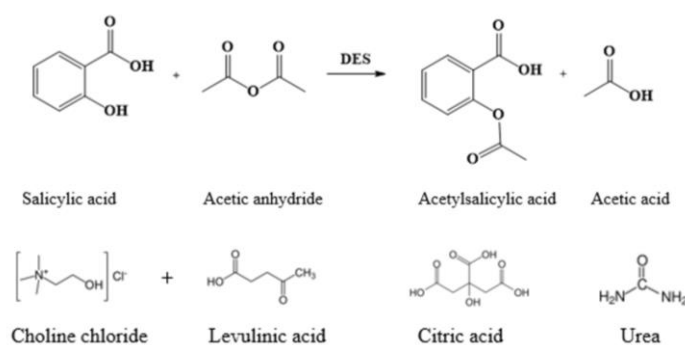
Synthesis of acetylsalicylic acid in choline chloride based eutectic solvents

Martina Rajić¹, Dajana Gašo-Sokač²

¹Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, Osijek

²Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Osijek
rajic.martina1@gmail.com

Acetylsalicylic acid or aspirin is a medicine that has antipyretic and anticoagulant properties and acts by inhibiting activity of the enzyme cyclooxygenase which is responsible for the production of prostaglandins, substances responsible for inflammation and pain. The most known method of aspirin synthesis is acetylation of salicylic acid with acetic anhydride in acidic medium, phosphoric or sulfuric acid. The aim of this research was to investigate the possibility of aspirin synthesis with the use of choline chloride based (ChCl) eutectic solvents for which a catalytic role in the acetylation reaction can be assumed. The results of the experimental work showed that the eutectic solvents ChCl: levulinic acid and ChCl: citric acid can't be used as solvent/catalyst for the acetylsalicylic acid synthesis. However, with the use of eutectic solvent ChCl: urea, acetylsalicylic acid was obtained in relatively high yield (55 %) and for the first time the possibility of using eutectic solvent in the acetylsalicylic acid synthesis was confirmed.



[1] J. Long, S. Ling, *Yunnan Chemical Technology*, **5** (2008) 8

[2] Zhang Q., Vigier K.O., Royer S., Jerome F, *Chemical Society Reviews* **41** (2012)

Optimizacija hidrotermalne metode pri sintezi složenih metalnih oksida na bazi molibdena

Dominik Goman¹, Jelena Bijelić¹, Anamarija Stanković¹, Martina Medvidović-Kosanović¹, Roberto Basara¹, Pascal Cop², Bernd Smarsly², Igor Đerđ¹

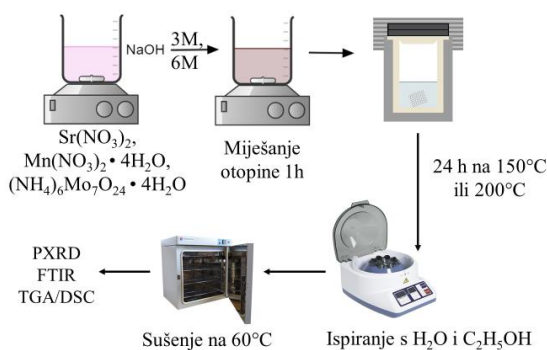
¹ Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of chemistry, Ulica cara Hadrijana 8/A, HR-3100 Osijek, Hrvatska

²Institute for Physical Chemistry, Justus Liebig University of Giessen, Heinrich-Buff-Ring 17, D-35392 Giessen, Germany

gomandominik@gmail.com

U ovom radu ispitivani su optimalni parametri pri hidrotermalnoj sintezi s ciljem dobivanja trostrukog perovskita, $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{MoO}_9$, iz prekursora metalnih soli ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) otopljenih u vodi. Ovakav trostruki perovskit bi teorijski bio izostrukturn s $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{MoO}_9$ zbog identičnog kationskog radijusa visokospinskih Fe^{3+} i Mn^{3+} (0.645 Å) [1], ukoliko bi u ovom spoju ovi kationi bili visokospinski. Klasičan način dobivanja perovskita zahtijeva kontrolirano, dugotrajno i umjereno žarenje što se upravo ovim radom želi izbjeći, koristeći blaže uvjete (relativno niska temperatura, 150 °C i 200 °C) i kraće vrijeme sinteze (24h), uz manje troškove i ekološku prihvatljivost. Neprestani razvoj donosi novije i naprednije materijale koji sve više postaju nanometarskoga reda veličine. Upravo zbog toga provedena su elektrokemijska mjerenja kako bi se ispitala oksidacijska stanja metalnih kationa u početnoj otopini pri zadanim reakcijskim uvjetima i prisustvu jake lužine (natrijeva hidroksida). Cilj samoga rada je pronaći optimalne parametre za sintezu sustava koji sadrži tri kationske vrste (stroncij, mangan, molibden) ispitati sastav, morfologiju i stabilnost dobivenih produkata rentgenskom difrakcijom na prahu (PXRD), infracrvenom spektroskopijom (FTIR), UV/VIS spektroskopijom te termogravimetrijskom analizom (TGA).

Ovaj rad je izrađen na Odjelu za kemiju Sveučilišta J.J. Strossmayera u Osijeku pod mentorstvom izv. prof. Igora Đerđa, a kao dio projekta Hrvatske zaklade za znanost – HRZZ (IP-2016-06-3115) i parcijalno kao dio projekta HAZU „Istraživanje složenih metalnih oksida na osnovi molibdena“.



[1] West A. R., Solid State Chemistry, Wiley & Sons, New York, 2014.

Sinteza i karakterizacija koordinacijskih polimera dioksomolibdena(VI) s hidrazonskim ligandima

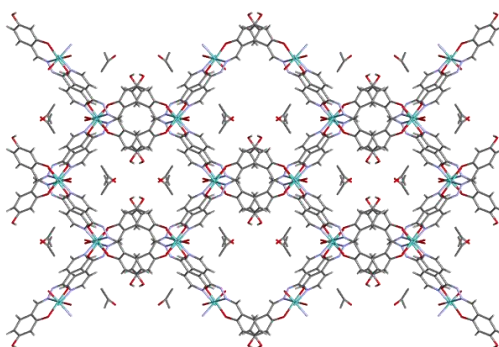
Nikol Bebić, Edi Topić, Višnja Vrdoljak

Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

nikol.bebic@gmail.com

Jednodimenzijски koordinacijski polimeri istražuju se kao novi materijali zbog njihovih sorpcijskih, katalitičkih, luminiscencijskih, magnetskih, senzorskih i bioloških svojstava [1]. Takva svojstva rezultat su njihove molekulske i kristalne strukture. U svrhu izučavanja utjecaja različitih strukturnih parametara na poroznost polimera priređena je serija koordinacijskih polimera molibdena(VI) s hidrazonskim ligandima. Polimeri, $[\text{MoO}_2(\text{L})]_n \cdot \text{OC}(\text{CH}_3)_2$, dobiveni su reakcijom dioksobis(pentan-2,4-dionato)-molibdena(VI), $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$, i odgovarajućeg hidrazona (dobivenog iz izonikotinhidrazida ili nikotinhidrazida i 3- ili 4-hidroksisalicilaldehida, H_2L) u acetonu. Produktima je difrakcijom rentgenskog zračenja na monokristalu određena molekulska i kristalna struktura čime je ustanovljeno kako je dvostruko deprotonirani hidrazon na *cis*- $\{\text{MoO}_2^{2+}\}$ jezgru vezan tridentatno, preko ONO donorskih atoma. Šesto koordinacijsko mjesto zauzima piridinski atom dušika izonikotinhidrazinskog ili nikotinhidrazinskog dijela susjedne podjedinice čime nastaju beskonačni jednodimenzijски zig-zag lanci međusobno povezani vodikovim vezama. Promatran je utjecaj manjih strukturnih parametara i supramolekulskih interakcija na termička svojstva produkata. Strukture su dodatno potvrđene spektroskopskim metodama te difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastim uzorcima.

Rad je izrađen na Zavodu za opću i anorgansku kemiju pod vodstvom prof. dr. sc. Višnje Vrdoljak.



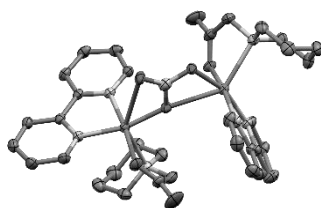
[1] W. L. Leong, J. J. Vittal, *Chem. Rev.* **111** (2011) 688

Sinteza i strukturna analiza dinuklearnog kompleksa bakra s piperidin-*N*-acetatom i 2,2'-bipiridinom

Aleksandar Mandić, Darko Vušak, Biserka Prugovečki, Dubravka Matković-Čalogović
Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu,
Horvatovac 102a, Zagreb
almandic@chem.pmf.hr

Istraživanja kompleksnih struktura prijelaznih metala, posebice bakra(II), s heterocikličkim bazama dio su suvremene bioanorganske kemije. Proučavani spojevi mogu pokazivati potencijalna antifungalna, antiproliferativna i/ili antibakterijska svojstva [1,2]. Osim toga, poznato je da ti spojevi sa svojim nekovalentnim interakcijama kao što su vodikove veze i π -interakcije grade supramolekulske arhitekture koje su predmet istraživanja u kristalnom inženjeringu. U ovome radu opisana je otopinska sinteza i strukturna analiza dinuklearnog kompleksa bakra(II) s piperidin-*N*-acetatom (pipOAc), koji je sintetiziran i strukturno karakteriziran u našoj grupi [3], te 2,2'-bipiridinom (bpy): $[\{\text{Cu}(\text{pipOAc})(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-NO}_3\text{-}\kappa^4\text{O},\text{O}',\text{O}'')]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Kristalna struktura proučena je difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Kompleks kristalizira u triklnskom sustavu u prostornoj grupi $P\bar{1}$ s parametrima jedinične ćelije $a = 12,3291(3) \text{ \AA}$, $b = 17,3632(4) \text{ \AA}$, $c = 19,5236(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 107,631(2)^\circ$, $\beta = 91,328(2)^\circ$, $\gamma = 91,161(2)^\circ$. Bakrovi ioni su oktaedarski koordinirani s nitratnim ionima, piperidin-*N*-acetatom i 2,2'-bipiridinom. Nitratni ion djeluje kao tridentatni ligand koji preko jednog kisikovog atoma premošćuje dva atoma bakra (slika 1). Kristalna struktura je porozna te sadrži beskonačne 1D kanale molekula vode koji čine 10, 6 % volumena jedinične ćelije.

Istraživanje je financirano sredstvima Hrvatske zaklade za znanost, projekt br. IP-2014-09-4274.



Slika 1. Kristalna struktura kompleksa $[\{\text{Cu}(\text{pipOAc})(\text{bpy})\}_2(\mu\text{-NO}_3\text{-}\kappa^4\text{O},\text{O}',\text{O}'')]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Prikazana je dinuklearna jedinka bez vodikovih atoma radi jednostavnosti prikaza.

- [1] D. Vušak, B. Prugovečki, D. Milić, M. Marković, I. Petković, M. Kralj, D. Matković-Čalogović, *Cryst. Growth Des.* **17** (2017) 6049.
[2] Li, X.; Zhang, Z.; Wang, C.; Zhang, T.; He, K.; Deng, F. J. *Inorg. Biochem.* **105** (2011) 23–30.
[3] D. Cindrić, I. Krvarić, N. Smrečki, D. Vušak, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, 5. Simpozij studenata kemičara, Zagreb, 27. listopada 2018

Sinteza i strukturna karakterizacija bakrovih(II) kompleksa s L-treoninom i heterocikličkim bazama

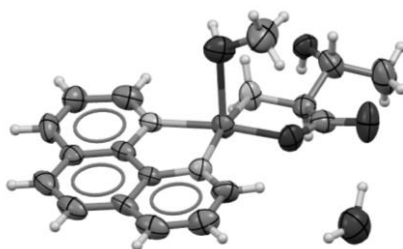
Katarina Ležaić, Darko Vušak, Biserka Prugovečki, Dubravka Matković-Čalogović

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu,
Horvatovac 102a, Zagreb
klezaic@chem.pmf.hr

Bakrovi(II) kompleksi s heterocikličkim bazama u kombinaciji s aminokiselinama imaju potencijalnu primjenu u biomedicini, industriji, zaštiti okoliša i istraživanju materijala [1,2]. Oni se često koriste kao modelni spojevi u istraživanju interakcija bakra s proteinima i enzimima. Heterocikličke baze i aminokiseline imaju sposobnost sudjelovanja u nekovalentnim interakcijama (vodikove veze, π -interakcije) i zbog toga mogu formirati različite strukture samoudružujućih kompleksa [3].

Otopinskom i mehanokemijskom sintezom priređena su četiri nova kompleksna spoja bakra s heterocikličkim bazama (1,10-fenantrolin (phen) ili 2,2'-bipiridin (bpy)) i L-treoninom (L-Thr): bis(akva(2,2'-bipiridin)(L-treoninato)bakrov(II)) sulfat-hidrat (1/1), $[\text{Cu}(\text{L-Thr})(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})]_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**), bis(akva(1,10-fenantrolin)(L-treoninato)bakrov(II)) sulfat-hidrat (1/4,5 i 1/11), $[\text{Cu}(\text{L-Thr})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 4,5, 11$) (**2** i **3**) i bis(akva(1,10-fenantrolin)(metanol)(L-treoninato)bakrov(II)) sulfat-hidrat (1/1), $[\text{Cu}(\text{L-Thr})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})(\text{CH}_3\text{OH})]_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**) (slika 1). Jedinični kristali koji su dobiveni iz otopine analizirani su difrakcijom rendgenskog zračenja na jediničnom kristalu te im je riješena kristalna struktura. Sva četiri spoja sadrže dvostruke lance kompleksnih kationa povezanih π -interakcijama. Ti lanci međusobno su povezani kompleksnom mrežom vodikovih veza. Strukture **2** i **3** su porozne i sadrže beskonačne jednodimenzionalne kanale, dok strukture **1** i **4** sadrže diskretne džepove kristalizacijskih molekula vode.

Istraživanje je financirano sredstvima Hrvatske zaklade za znanost, projekt br. IP-2014-09-4274.



Slika 1. Kompleksni kation i kristalizacijska molekula vode u spoju **4**.

- [1] Correia, I.; Roy, S.; Matos, C. P.; Borovic, S.; Butenko, N.; Cavaco, I.; Marques, F.; Lorenzo, J.; Rodriguez, A.; Moreno, V.; Pessoa, J. C., *J. Inorg. Biochem.* **147** (2015) 124.
[2] Haleel, A.; Mahendiran, D.; Veena, V.; Sakthivel, N.; Rahiman, A. K.; *Mater. Sci. Eng. C* **68** (2016) 366.
[3] Vušak, D.; Prugovečki, B.; Milić, D.; Marković, M.; Petković, I.; Kralj, M.; Matković-Čalogović, D., *Cryst. Growth Des.* **17** (2017) 6049.

Sinteza i strukturna karakterizacija *trans*-(D-leucinato)(L-leucinato)bakra(II)

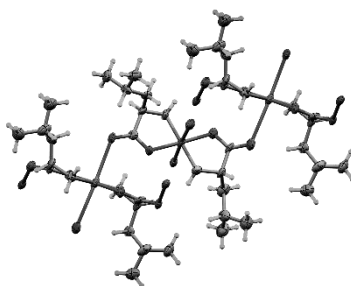
Mia Jurković, Darko Vušak, Biserka Prugovečki, Dubravka Matković-Čalogović, Jasmina Sabolović

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu,
Horvatovac 102a, Zagreb
mjurkovic1@chem.pmf.hr

Kompleksi prijelaznih metala s aminokiselinama od iznimnog su značaja posljednjih godina jer se, između ostalog, upotrebljavaju kao modelni spojevi za proučavanje interakcija u biološkim procesima, točnije interakcija metala s peptidima i proteinima [1,2]. Metali prilikom reakcija s proteinima imaju ključnu ulogu za funkciju tih proteina u organizmu. Također, kompleksi bakra(II) s aminokiselinama stereokemijski su zanimljivi zbog postojanja *cis* i *trans* izomera koje je možebitno inducirano mehanokemijski ili promjenom uvjeta otopinske sinteze [3].

U ovom radu bit će predstavljena sinteza i strukturna karakterizacija *trans*-(D-leucinato)(L-leucinato)bakra(II), {*trans*-[Cu(D-Leu)(L-Leu)]}_n. Analiza kristalne strukture provedena je metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Tijekom istraživanja proveden je niz mehanokemijskih i otopinskih sinteza s DL-leucinom i različitim spojevima bakra u različitim otapalima pri čemu je uvijek dobivan *trans*- izomer kompleksnog spoja. Spoj kristalizira u monoklinskom sustavu, u prostornoj grupi C₂, a parametri jedinične ćelije su: *a* = 28,454(2) Å, *b* = 4,9978(5) Å, *c* = 9,7968(12) Å, β = 90,999(9)°. Strukturno gledano, navedeni kompleks jest 2D koordinacijski polimer građen od slojeva između kojih se nalaze hidrofobni ogranci aminokiselina, a bakrovi ioni premošćeni su preko karboksilnih skupina (slika 1).

Istraživanje je financirano sredstvima Hrvatske zaklade za znanost, projekti br. IP-2014-09-3500 i IP-2014-09-4274.



Slika 1. Kristalna i molekulska struktura kompleksa {*trans*-[Cu(D-Leu)(L-Leu)]}_n.

[1] D. L. Stone, D. K. Smith, *Polyhedron* **23** (2004) 1709.

[2] M. L. Perrone, E. Salvadeo, E. Lo Presti, L. Pasotti, E. Monzani, L. Santagostini, L. Casella, *Dalton Trans.* **46** (2017) 4018.

[3] J. Pejić, D. Vušak, G. Szalontai, B. Prugovečki, D. Mrvoš-Sermek, D. Matković-Čalogović, J. Sabolović. *Cryst. Growth. Des.* **18** (2018) 5138.

Fleksibilnost kristala bakrovih(II) halogenida s 3-nitropiridinom

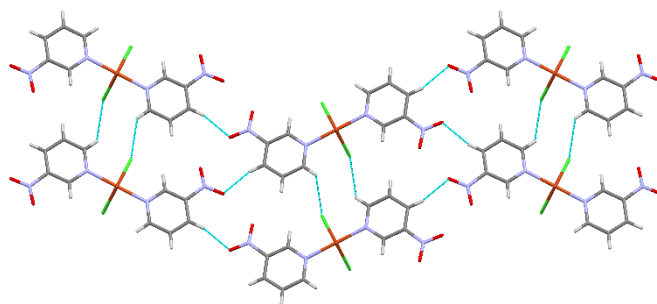
Valentina Badurina, Mladen Borovina, Marijana Đaković

Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb

vbadurina@chem.pmf.hr

Kristali su dugo smatrani nesavjetljivima, no u slučaju nekih molekulskih kristala nedavno je ipak ustanovljeno da mogu pokazivati svojstvo plastičnog ili elastičnog savijanja. Kod organskih¹ kristala do sada je opisano više takvih primjera, dok su koordinacijski spojevi čiji kristali pokazuju fleksibilan odziv na primjenu vanjske mehaničke sile za sada malobrojni. Kod svih koordinacijskih spojeva uočeno je postojanje kratke „4 Å“ kristalografske osi u smjeru izduženosti samog kristala te povezivanje metalo-organskih građevnih jedinica relativno slabijim vodikovim i/ili halogenskim vezama. Pronađeno je da 1D kadmijevi(II) polimeri s premošćujućim halogenidnim ionima,² kao i 0D bakrovi(II) spojevi, čije su 1D domene međusobno povezane slabim interakcijama,³ pokazuju izuzetnu elastičnost. Te dvije strukturne karakteristike, 1D građevne jedinice i njihova povezanost slabim interakcijama, objedinjene su u ovom radu. U svrhu daljnjeg ispitivanja elastičnosti i boljeg razumijevanja interakcija unutar kristalne strukture koje utječu na elastičnost kristala, sintetizirani su kompleksi bakrovih(II) halogenida (klorida i bromida) s 3-nitropiridinskim ligandima, te je praćen odziv njihovih jediničnih kristala na primjenu vanjske mehaničke sile. Za dobivanje jediničnih kristala korištena je metoda tekućinske difuzije.

Rad je napravljen na Zavodu za opću i anorgansku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu, pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Marijane Đaković i neposrednim vodstvom dr. sc. Mladena Borovine.



Slika 1. Međumolekulske interakcije 1D koordinacijskog polimera $[\text{CuCl}_2(3\text{-NO}_2\text{py})_2]_n$.

[1] C. M. Reddy, K. A. Padmanabhan, G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.* **6** (2006) 2720–2731.

[2] M. Đaković, M. Borovina, M. Pisačić, C. B. Aakeröy, Ž. Soldin, B. M. Kukovec, I. Kodrin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 14801.

[3] A. Worthy, A. Grosjean, M.C. Pfrunder, Y. Xu, C. Yan, G. Edwards, J. K. Clegg, J. C. Mc Murtrie, *Nat. Chem.* **10** (2018) 65.

Mehanički odziv kristala kadmijevih(II) halogenida s 3-nitropiridinom

Ana Husinec, Mladen Borovina, Marijana Đaković

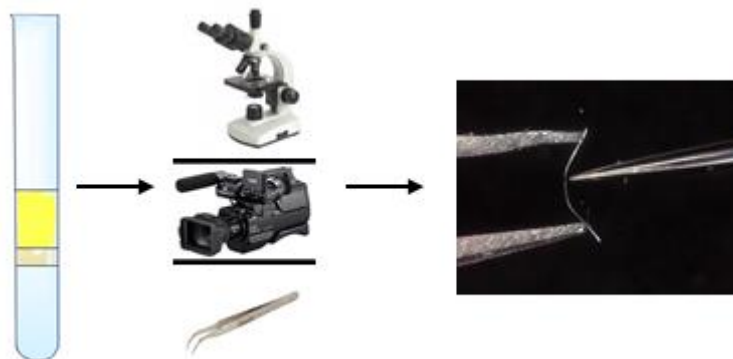
Kemijski odsjek, Prirodoslovno–matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

husinec.ana@gmail.com

U kristalnom inženjerstvu često se koriste koordinacijski kompleksi s ligandima koji, osim što su vezani na sam kation metala, mogu sudjelovati u ostvarivanju željenih nekovalentnih interakcija (najčešće vodikovih veza) i tvore tako željene supramolekulske 1D, 2D ili 3D strukture.[1] Literaturno je poznato da kadmijevi(II) halogenidi tvore jednodimenzijske koordinacijske polimere oktaedarske geometrije.[1,2] Nedavna istraživanja također su pokazala da kadmijevi(II) halogenidi na koje su koordinirani halopirazinski ligandi posjeduju elastična svojstva kao odziv na primjenu vanjske mehaničke sile.[2] Štoviše, pokazano je da male razlike u jakosti i geometriji nekovalentnih interakcija, poglavito vodikovih i halogenskih veza, mogu znatno utjecati na stupanj elastičnog odziva kristalnih koordinacijskih polimera. Kako bi se istražilo i doprinijelo razumijevanju utjecaja različitih nekovalentnih interakcija na prirodu i stupanj mehaničkom silom izazvane elastičnosti kristalnih koordinacijskih polimera, u ovom radu, kao ligand izabran je 3-nitropiridin.

Difuzijom preko tekuće faze, točnije metodom nadslojavanja, pripremljeni su kristali odgovarajuće kvalitete za difrakcijski eksperiment te im je određena molekulska i kristalna struktura difrakcijom rendgenskog zračenja u monokristalnom uzorku (SCXRD). Također, dobivenim kristalima ispitan je mehanički odziv.

Rad je izrađen na zavodu za Opću i anorgansku kemiju, na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno–matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Marijane Đaković i neposrednim vodstvom dr. sc. Mladena Borovina.



[1] M. Đaković, Ž. Soldin, B.-M. Kukovec, I. Kodrin, C. B. Aakeröy, N. Baus, T. Rinkovec, *IUCrJ* **5** (2018) 13–21.

[2] M. Đaković, M. Borovina, M. Pisačić, C. B. Aakeröy, Ž. Soldin, I. Kodrin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** (2018) 14801–14805.

Izračun redoks-potencijala ferocenskih derivata. Zašto hibridne DFT metode griješe?

Tea Kuvek, Mateja Toma, Valerije Vrčec

Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Sveučilište u Zagrebu

tkuvek@student.pharma.hr

Fericinijev ion/ferocen referentni je redoks par za određivanje redoks potencijala u organskom otapalu. Kvantno-kemijske studije mogu dobro predviđati vrijednosti redukcijskog potencijala pri čemu je upotreba računalnih metoda poput teorije funkcionala gustoće (eng. Density functional theory, DFT) jedna od najraširenijih tehnika. Jedna od predloženih standardnih teorijskih razina u DFT izračunima jest popularni hibridni funkcional gustoće B3LYP koji je u ovom radu ispitan na nizu ferocenskih derivata FcR (SMD-B3LYP/6-31G(d)/LanL2TZf ; FcR, R = Me, F, Br, COOH, OCOMe, CN...). Uočeno je izvanredno slaganje izračunatih i eksperimentalnih redoks-potencijala, osim u nekim slučajevima (R = N₃, Cl, NH₂...) kada se javlja značajna razlika između izračunatih i eksperimentalnih vrijednosti: odstupanja sežu i do 1000 mV, odnosno 100 kJ/mol što je neprihvatljiva pogreška. Kako bi se istražili uzroci odstupanja, promatrana su tri parametra: funkcional, bazni skup i model solvatacije. Otkriveno je da je Hartree-Fock izmjena (χ), implementirana u hibridnu DFT metodu, glavni uzrok uočenog neslaganja eksperimenta i teorije. Kako udio Hartree-Fock izmjene raste, raste i pogreška u računu pa hibridne DFT metode precjenjuju stabilnost oksidirane ferocenske specije. Takva pogreška znatno snižava redoks-potencijal ferocenskog derivata te ga krivo opisuje vrlo jakim reducensom.

VIDIMO SE U 2020.!!!

#SiSK7