

A diagram showing a hexagonal lattice structure. It consists of a central hexagon with lines extending from each of its six vertices to form a larger hexagonal shape. At each of the six vertices of this larger hexagon, there is a red circle. The background is a grayscale image of a textured surface.

# SUPRAMOLEKULSKA KEMIJE

# KNJIGA SAŽETAKA

# Book of Abstracts

## 12. prosinca 2018.



# IMPRESSUM

---

## **ORGANIZATORI**

Razred za matematičke, fizičke i kemijske znanosti, Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti  
Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu  
Zavod za organsku kemiju i biokemiju, Institut Ruđer Bošković, Zagreb

## **IZDAVAČ**

Institut Ruđer Bošković, Zagreb

## **UREDNICI**

Leo Frkanec, Danijel Namjesnik, Vladislav Tomišić

## **GRAFIČKA PRIPREMA**

Danijel Namjesnik

ISBN: 978-953-7941-26-0

Zagreb, 2018.

## II. simpozij supramolekulske kemije – *Supramolecular Chemistry 2018*

Minisimpozij Supramolekulska kemija u Hrvatskoj - dosezi i pogled u budućnost održan je povodom 70. godišnjice rođenja akademika Mladena Žinića, 50. godišnjice otkrića krunastih etera, četiri desetljeća supramolekulske kemije u Hrvatskoj i 30. godišnjice dodjele Nobelove nagrade za supramolekulsku kemiju. Bio je jako dobro posjećen te je pobudio velik interes u znanstvenoj javnosti.

Ove godine održava se II. simpozij supramolekulske kemije, koji će sadržajem pratiti prethodni Simpozij, ali će biti ponešto drugačije strukturiran. Pored pozvanih i kratkih usmenih priopćenja, koja se usredotočuju na jedno aktualno područje, ovogodišnji Simpozij obilježit će posterska sekcija, u okviru koje se također mogu predvidjeti inspirativne prezentacije i diskusije o supramolekulskoj kemiji.

### Područje i znanstveni program konferencije

Tijekom Simpozija prezentirat će se različiti aspekti tekućih istraživanja u područjima makrocikličke kemije, molekuskog samoudruživanja, kemije funkcionalnih materijala, samoorganizacije i sinteze kompleksnih supramolekulskih sustava te istraživanja u drugim značajnim područjima supramolekulske kemije.

**Organizatori:** Razred za matematičke, fizičke i kemijske znanosti, Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti; Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu; Zavod za organsku kemiju i biokemiju, Institut Ruđer Bošković, Zagreb.

### ZNANSTVENO-ORGANIZACIJSKI ODBOR

---

dr. sc. Leo Frkanec (IRB), predsjednik

dr. sc. Dražen Vikić-Topić (IRB, Sveučilište Jurja Dobrile u Puli)

dr. sc. Davor Margetić (IRB)

prof. dr. sc. Vladislav Tomišić (PMF)

akademik Mladen Žinić (HAZU)

Pod pokroviteljstvom Hrvatskog kemijskog društva

II. simpozij supramolekulske kemije (*Supramolecular Chemistry 2018*) organiziran je u okviru projekta Hrvatske zaklade za znanost IP-2018-01-6910, Sinteza supramolekulskih samo-udruženih nanostrukture za izgradnju naprednih funkcionalnih materijala.

# PROGRAM

**09,00 Uvodne riječi**

predsjednik HAZU Zvonko Kusić, tajnik Razreda HAZU Andrej Dujella, dekanica PMF Aleksandra Čižmešija, ravnatelj IRB David Matthew Smith

**09,15 Predstavljanje posebnog broja *Croat. Chem. Acta***

Olga Kronja, FBF, Leo Frkanec, IRB, Mladen Žinić, HAZU

Predsjedavajući sekcije: **Dražen Vikić Topić**

**09,30 Davor Margetić (IRB), *Host-guest complexation in hemicarcerands*****10,00 Ivana Biljan (PMF), *Dimerization and Self-Assembly of Aromatic C-Nitroso Compounds***

..... **PAUZA ZA KAVU** .....

Predsjedavajući sekcije: **Vladislav Tomišić**

**11,00 Josip Požar (PMF), *Termodinamika kompleksiranja alkalijskih kationa s derivatima kaliks[4]arena*****11,30 Dean Marković (UniRi), *Selektivnost u organskoj kemiji - značaj i primjeri iz vlastitog iskustva*****12,00 Adela Štimac (SuZ), *Supramolekulski sustavi za gensku dostavu temeljeni na kompleksima adamantanskih gvanidina s liposomima i  $\beta$ -ciklodekstrinima***

..... **PAUZA ZA RUČAK** .....

Predsjedavajući sekcije: **Leo Frkanec**

**14,00 Marina Cindrić (PMF), *Supramolekulski sustavi funkcionaliziranih polioksomolibdata - od sinteze do svojstava*****14,30 Mario Vazdar (IRB), *Like-charge ion pairing - from aqueous solutions to biological systems*****15,00 Katarina Leko (PMF), *Sinteza i kompleksacijska svojstva kaliks[4]arena s fenantridinskim podjedinicama***

..... **PAUZA ZA KAVU** .....

Predsjedavajući sekcije: **Dominik Cinčić**

**15,45 Srećko Kirin (IRB), *Razvoj novih supramolekulskih katalizatora inspiriranih 1,n'-supstituiranim ferocenskim amidima*****16,15 Robin S. Stein (McGill), *Supramolecular Chemistry and NMR*****16,45 Katarina Lisac (PMF), *Halogen-bonding deeper into the periodic table: molecular cocrystals with phosphorus, arsenic and antimony acceptors*****17,00 Posterska sekcija**

## POZVANA PREDAVANJA

- P1** **Davor Margetić** (IRB), *Host-guest complexation in hemicarcerands*
- P2** **Ivana Biljan** (PMF), *Dimerization and Self-Assembly of Aromatic C-Nitroso Compounds*
- P3** **Josip Požar** (PMF), *Termodinamika kompleksiranja alkalijskih kationa s derivatima kaliks[4]arena*
- P4** **Dean Marković** (UniRi), *Selektivnost u organskoj kemiji - značaj i primjeri iz vlastitog iskustva*
- P5** **Marina Cindrić** (PMF), *Supramolekulski sustavi funkcionaliziranih polioksomolibdata -od sinteze do svojstava*
- P6** **Mario Vazdar** (IRB), *Like-charge ion pairing - from aqueous solutions to biological systems*
- P7** **Srećko Kirin** (IRB), *Razvoj novih supramolekulskih katalizatora inspiriranih 1,n'-supstituiranim ferocenskim amidima*
- P8** **Robin S. Stein** (McGill), *Supramolecular Chemistry and NMR*

## Host-guest complexation in hemicarcerands

Davor Margetić

Division of Organic Chemistry and Biochemistry, Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, HR-10000 Zagreb, Croatia

E-mail: margetid@irb.hr

Carcerands and hemicarcerands are spherically-shaped molecules with a closed surface possessing an unfilled interior which could permanently (or temporary) imprison small molecules (Figure 1) and were firstly prepared by Donald Cram.<sup>1</sup> The openings in the molecular walls of hemicarcerands do allow ingress and exit of guests in such way that they do not prevent the isolation and characterization of complexes which are stable in solution (hemicarceplexes). The work on carceplexes and hemicarceplexes highlighting their unique properties was the subject of several reviews.<sup>2,3</sup> Our experimental and computational results of complexations of small molecules within these organic hosts will be presented.<sup>4,5</sup>

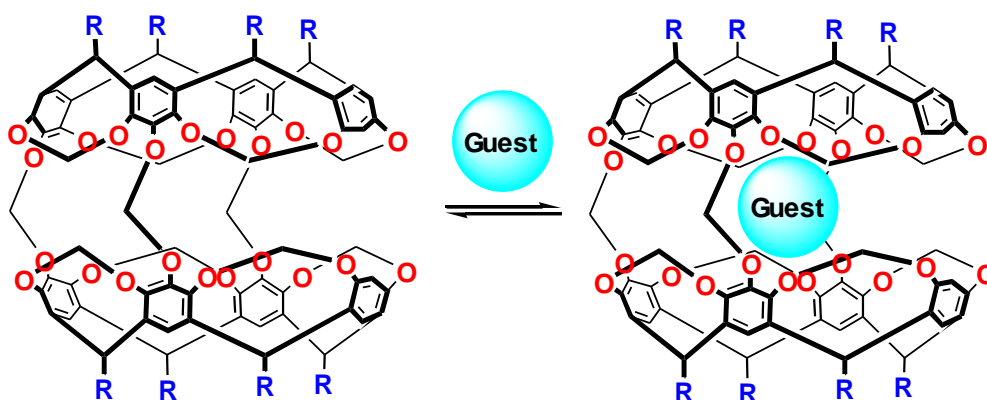


Figure 1. Guest encapsulation in hemicarcerands

### REFERENCES

- <sup>1</sup> Cram, D. J.; Karbach, S.; Kim, Y. H.; Baczynskyj, L.; Kallemeyn, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2575-2576.
- <sup>2</sup> Cram, D. J.; Cram, J. M. *Container Molecules and their Guests*. Great Britain: Royal Society of Chemistry, London, **1997**.
- <sup>3</sup> Margetić, D. Carcerands and hemicarcerands, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry II*, Elsevier Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, Atwood, J.; Gokel, G. W., Barbour, L.; Dalgarno, S. J. (eds.), Elsevier, Oxford, **2017**, Volume 6, Supramolecular Engineering: Discrete Molecular Assemblies, pp. 115-137.
- <sup>4</sup> Liddell, M. J.; Margetić, D.; Mitchell, A. S.; Warrenner, R. N. *J. Comput. Chem.* **2003**, *25*, 542-557.
- <sup>5</sup> Vazdar, M.; Mitchell, A. S.; Warrenner, R. N.; Margetić, D. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 550-553.



## Dimerization and Self-Assembly of Aromatic C-Nitroso Compounds

I. Biljan,<sup>a</sup> P. Bibulić,<sup>a</sup> I. Rončević,<sup>a</sup> T. Klačić,<sup>a</sup> K. Varga,<sup>a</sup> M. Kralj,<sup>b</sup> I. Delač Marion,<sup>b</sup> and H. Vančik<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, HR-10000 Zagreb, Croatia

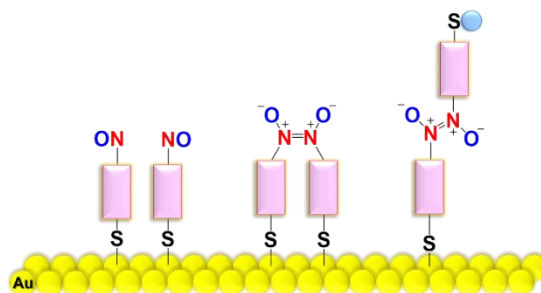
<sup>b</sup> Center of Excellence for Advanced Materials and Sensing Devices, Institute of Physics, Bijenička cesta 46, HR-10000 Zagreb, Croatia

E-mail: ibiljan@chem.pmf.hr

Aromatic C-nitroso compounds can appear as nitroso monomers, and *Z*- and *E*-azodioxo dimers. In solution, there is an equilibrium between monomers and dimers which is usually shifted towards the monomers at ambient conditions. However, lowering of solution temperature or crystallization favor dimerization.

We studied possible dimerization and/or oligomerization of several new aromatic dinitroso derivatives differing in the spacer group between the aromatic rings. Compounds with multiple aromatic nitroso groups are interesting because they can form oligomeric and polymeric azodioxides. Solution-state structures and nitroso monomer-azodioxide equilibria of aromatic dinitroso compounds were investigated by one- and two-dimensional variable temperature <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and quantum chemical calculations.<sup>1</sup> Inspection of NMR spectra revealed that aromatic dinitroso compounds dimerize at low temperatures yielding the mixture of monomers and *Z*- and/or *E*-azodioxides. The proton chemical shifts of nitroso monomer-azodioxide mixtures were assigned and validated by DFT calculations. In most cases, a preference towards the formation of *Z*-dimer was observed.

The ability of aromatic C-nitroso compounds to dimerize could be used for design of self-assembled bilayers on metal surfaces (Figure 1). Our studies suggested that adsorption of nitrosobenzene derivatives, functionalized with sulfur headgroups, on an Au(111) surface results with the formation of ordered self-assembled monolayers and bilayers with molecules arranged into hexagonal structures.<sup>2</sup> More recently, we investigated the possibility of self-assembly and dimerization of sulfur-containing aromatic dinitroso compounds, with nitroso groups in mutual *meta*-position, on gold surface.<sup>3</sup> The results demonstrated that aromatic dinitroso compounds dimerize on an Au(111) surface by forming bilayers through *E*-azodioxide bonds. However, adlayers of dinitroso compounds are less ordered when compared to those of mononitroso compounds probably due to the steric hindrance of *meta*-situated nitroso groups.



**Figure 1.** Illustration of self-assembled monolayers and bilayers that could be formed by adsorption of sulfur-containing aromatic C-nitroso compounds on gold surface.

### REFERENCES

1. I. Rončević, P. Bibulić, H. Vančik, I. Biljan, *Struct. Chem.* **2018**, 29, 1489-1497.
2. I. Biljan, M. Kralj, T. Mišić Radić, V. Svetličić, H. Vančik, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 20267-20273.
3. T. Klačić, K. Varga, M. Kralj, I. Delač Marion, H. Vančik, I. Biljan, *Colloids Surf. A* **2018**, 552, 110-117.

### ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by the Croatian Science Foundation, grant. no. 7444, ORGMOL.

## Termodinamika kompleksiranja alkalijskih kationa s derivatima kaliks[4]arena

Josip Požar,<sup>a</sup> Nikola Cindro,<sup>a</sup> Marija Cvetnić,<sup>a</sup> Katarina Leko,<sup>a</sup> Ivana Nikšić-Franjić,<sup>a</sup>  
Leo Frkanec,<sup>b</sup> Vladislav Tomišić<sup>a</sup>

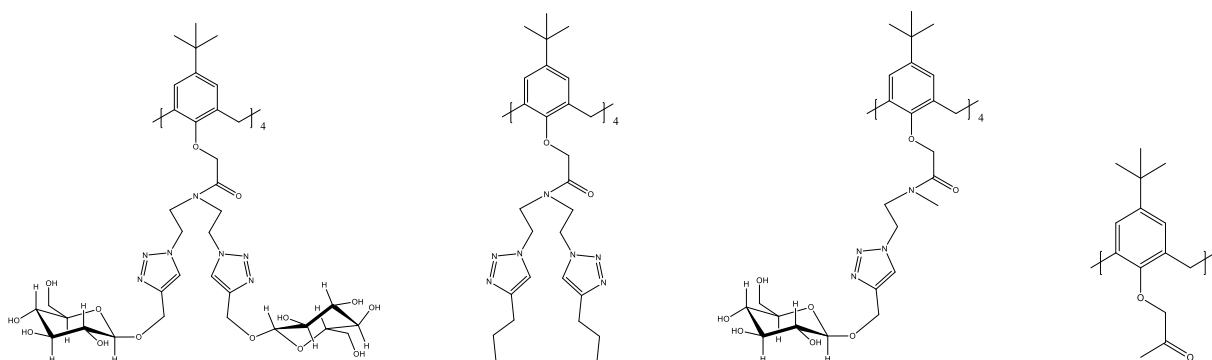
<sup>a</sup> Zavod za fizikalnu kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

<sup>b</sup> Zavod za organsku kemiju i biokemiju, Institut Ruđer Bošković

E-mail: pozar@chem.pmf.hr

U predavanju će biti opisano sveobuhvatno istraživanje koordinacijskih reakcija nekoliko karbonilnih derivata kaliks[4]arena s alkalijskim kationima u većem broju otapala. Termodinamičke veličine kompleksiranja (konstante stabilnosti kompleksa, standardne reakcijske Gibbsove energije, entalpije i entropije), dobivene primjenom različitih eksperimentalnih metoda, bit će diskutirane s obzirom na strukturu reaktanata i produkata reakcija, a poseban će naglasak biti stavljen na utjecaj otapala reaktanata i produkata, te intra- i intermolekulskih vodikovih veza na ravnoteže proučavanih reakcija. U tu će svrhu biti prezentirani i pojašnjeni termodinamički ciklusi transfera gosta, domaćina i kompleksa između otapala.

Rezultati spomenutih istraživanja jasno ukazuju na izniman utjecaj solvatacije na kompleksacijska svojstva kaliksarena, odnosno koordinacijski reakcija općenito. Pored navedenog, pružaju detaljniji uvid u povezanost strukture makrocikličkih spojeva i njihove kemijske reaktivnosti. Kako će biti pokazano, takve informacije mogu poslužiti kao osnova za ciljani dizajn novih, učinkovitih receptora za ione i neutralne kemijske vrste.



Slika 1. Strukture istraživanih spojeva

### IZVORI

- <sup>1</sup> J. Požar, I. Nikšić-Franjić, M. Cvetnić, K. Leko, N. Cindro, K. Pičuljan, I. Borilović, L. Frkanec, V. Tomišić., *J. Phys. Chem. B* **2017**, 121 (36), 8539.
- <sup>2</sup> N. Cindro, J. Požar, D. Barišić, N. Bregović, K. Pičuljan, R. Tomaš, L. Frkanec, V. Tomišić, *Org. Biomol. Chem.* **2018**, 16, 904.



## Selektivnost u organskoj kemiji – značaj i primjeri iz vlastitog iskustva

Dean Marković

Odjel za biotehnologiju, Sveučilište u Rijeci, Radmile Matejčić 2, HR-51000 Rijeka

**E-mail:** dean.markovic@uniri.hr

Tijekom posljednjih desetljeća molekularno prepoznavanje je postalo vrlo važno područje istraživanja u organskoj kemiji. Ova kemijska pojava je ključna za ishod velikog broja bioloških procesa. Nadalje, asimetrična sinteza i stereoselektivna kataliza se temelje na interakcijama supstrata s drugim reaktantima i/ili katalizatorima. Interakcije koje dovode do selektivnosti se najčešće ostvaruju kroz sterička međudjelovanja kao i kroz stereoelektronske efekte različitih funkcijskih grupa. Uz navedene interakcije iscrpna objašnjenja selektivnosti uzimaju u obzir i kinetička i energetska razmatranja kao što su kemijska reaktivnost i stabilnost. Iako su razvijene različite kemijske metode funkcionalizacije, još uvijek nedostaju načini predviđanja selektivnosti te je posljedično, značajno manji broj reakcijskih sustava koji pružaju siguran i jednoznačan ishod po tom pitanju. Unutar predavanja biti će diskutirani primjeri regio-, kemo- i stereoselektivnih transformacija iz autorovog iskustva s objašnjenjima baziranim na fizikalno-organskoj kemiji.

## Supramolekulski sustavi funkcionaliziranih polioksomolibdata – od sinteze do svojstava

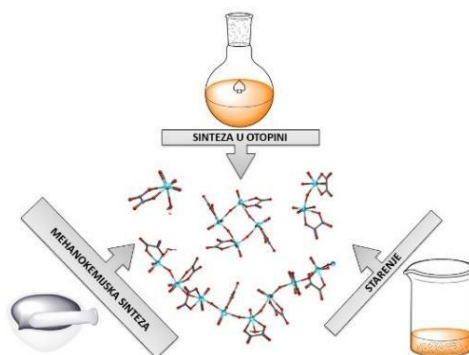
**Marina Cindrić, Vladimir Stilinović i Višnja Vrdoljak**

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

**E-mail:** marina@chem.pmf.hr

Istraživanja u području kemije polioksomolibdata započela su još u 19. stoljeću radom Berzeliusa<sup>1a</sup> koji je reakcijom amonijeva molibdata i fosforne kiseline dobio žuti talog amonijeva fosfomolibdata,  $(\text{NH}_4)_6\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , a koji od 1848. godine<sup>1a</sup> nalazi svoju primjenu u analitičkoj kemiji. Polioksomolibdati zbog svojih jedinstvenih struktura i interesantnih optičkih, elektronskih i magnetskih svojstava nalaze svoju primjenu u različitim područjima,<sup>1b</sup> primjerice kao modelni sustavi u homogenoj i heterogenoj katalizi, u medicini kao antitumorski i antivirusni reagensi, te kao magnetski materijali. Posljednjih dvadesetak godina intenzivno se provode istraživanja u području sinteze organsko-anorganskih supramolekulskih sustava u kojima polioksomolibdatni anioni služe kao građevne jedinice. U literaturi su opisane brojne kristaline supstancije građene od polioksomolibdatnih aniona i kompleksnih kationa prijelaznih metala,<sup>1c</sup> u čijim strukturama dominiraju  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  i  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$  vezne interakcije, a koje su osnova supramolekulskog povezivanja.

Od nedavno naša istraživanja<sup>2</sup> usmjerena su na ispitivanje uvjeta nastajanja kompleksnih soli građениh od (poli)oksomolibdatnog aniona i aminske kompleksne kationa kobalta(III), kao što su  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ ,  $[\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_4]^+$  ili  $[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_4]^+$ . Sustavno su ispitivani reakcijski uvjeti njihovog nastajanja i u tu svrhu su korišteni različiti molibdenovi i kobaltovi prekursori, varirane su njihove koncentracije kao i pH otopina. Primijenjeno je i nekoliko različitih sintetskih postupaka, kao što je hidrotermalna sinteza, klasična sinteza pri sobnoj i povišenoj temperaturi, mehanokemijska sinteza uz i bez dodataka otapala te starenje u atmosferi zasićenoj vodenom parom. Izoliran je veći broj kompleksnih soli građениh od (poli)oksomolibdatnih aniona, od  $\{\text{MoO}_4\}$ - do  $\{\text{Mo}_{22}\text{O}_{72}\}$  a u nekim od njih došlo je do povezivanja anionskih i kationskih jedinica vodikovim vezama i stvaranja supramolekulskih motiva. Svim produktima je određena molekulska i kristalna struktura difrakcijom rentgenskih zraka na monokristalnom uzorku i ispitana su im termička, spektroskopska, a u slučaju  $\{\text{Mo}_{22}\text{O}_{72}\}$  i katalitička svojstva.



**Slika 1.** Sinteza (poli)oksomolibdata

### IZVORI

- <sup>1</sup> a) M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates* 1983, Springer-Verlag, Heidelberg; b) M. T. Pope, A. Müller, *Polyoxometalate Chemistry from Topology via Self-Assembly to Applications*, 2001, Kluwer Acad. Pub., Dordrecht; c) S. K. Das, *Macromolecules Containing Metal and Metal-like Elements*, Vol 9. John Wiley&Sons., NY., 2009, pp. 62-120.
- <sup>2</sup> a) M. Cindrić, V. Stilinović i sur., *CrystEngComm*, 2018, 20, 1889; b) Istraživanje je provedeno u okviru HRZZ projekta IP-2016-06-4221 (voditelj. prof. dr. sc. Višnja Vrdoljak)

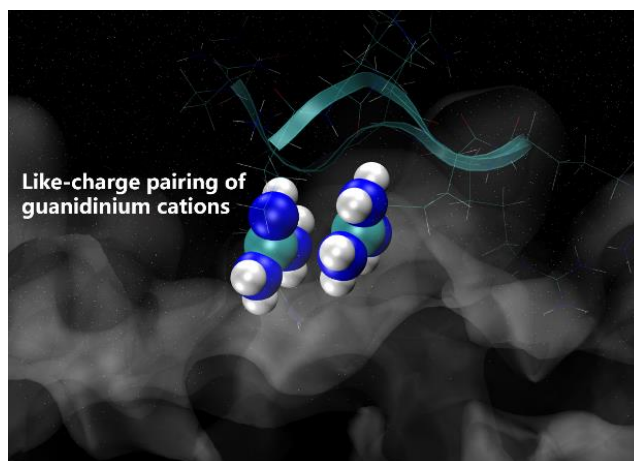
## Like-charge ion pairing – from aqueous solutions to biological systems

Mario Vazdar

Division of Organic Chemistry and Biochemistry, Rudjer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, HR-10000 Zagreb, Croatia

E-mail: mario.vazdar@irb.hr

It is a textbook knowledge that charges of the same polarity repel each other. For two monovalent ions in the gas phase at a close contact this repulsive interaction amounts to hundreds of kilojoules per mole. In aqueous solutions, however, this Coulomb repulsion is strongly attenuated by a factor equal to the dielectric constant of the medium. The residual repulsion, which now amounts only to units of kJ/mol, may be in principle offset by attractive interactions. Probably the smallest like-charge pair, where a combination of dispersion and cavitation forces overwhelms the Coulomb repulsion, consists of two guanidinium cations in water. Indeed, by a combination of molecular dynamics and electronic structure calculations and electrophoretic as well as spectroscopic experiments we have demonstrated that aqueous guanidinium cations form thermodynamically stable like-charge ion pairs. For example, arginine-arginine pairing has been frequently found in structural protein databases. In particular, when strengthened by a presence of negatively charged glutamate, aspartate, or C terminal carboxylic groups, this binding motif helps to stabilize peptide or protein dimers and is also found in or near active sites of several enzymes, as suggested by molecular dynamics simulations, SAXS and NMR experiments.<sup>1</sup>



**Figure 1.** Like-charge pairing of guanidinium cations

In addition to like charge pairing of guanidinium cations, we have also found by a number computational methods that a new class of compounds, based on doubly positively charged substituted pyridopyrazine cores, exhibits unusually strong like-charge dimerization in solutions. Moreover, various simulation methods also predict that this particular class of compounds also gives rise to different supramolecular structures in water. The role of charge and substituents on the dimerization and aggregation properties will be discussed.

### REFERENCES

- <sup>1</sup> M. Vazdar, J. Heyda, P. E. Mason, G. Tesei, C. Allolio, M. Lund, P. Jungwirth, *Acc. Chem. Res.* **2018**, 51, 1455.

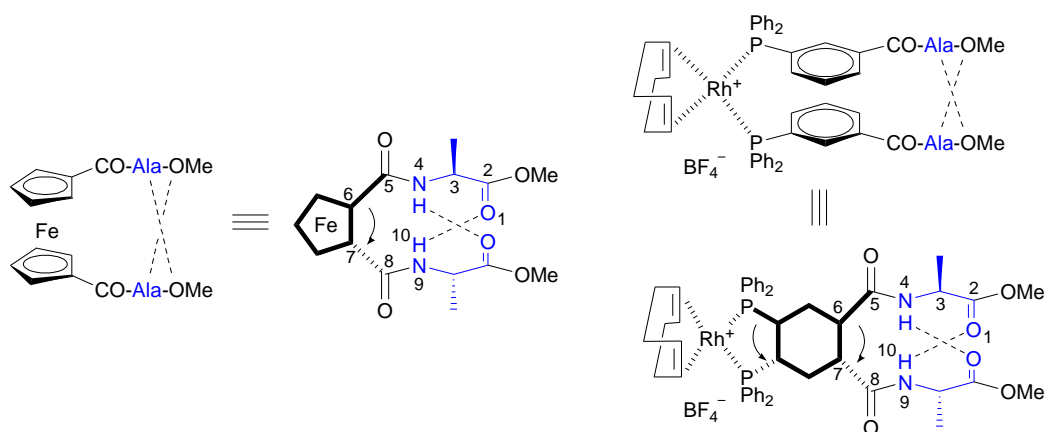
## Razvoj novih supramolekulskih katalizatora inspiriranih 1,n' supstituiranim ferocenskim amidima

Srećko I. Kirin

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, HR-10000 Zagreb

E-mail: Srecko.Kirin@irb.hr

Posljednjih godina, 1,n-disupstituirani ferocenski amidi su u središtu intenzivnog istraživačkog interesa. Od velikog broja mogućih sekundarnih struktura u takvim sustavima, samo vrlo mali broj eksperimentalno potvrđen i opisan u literaturi.<sup>1</sup> Prije svega su poznate sekundarne strukture s jednom ili dvije vodikove veze između lanaca, koje odgovaraju β- ili γ-okretu, gdje L-amino kiseline induciraju *P*-kiralnost disupstituiranog metalocena. Ove sekundarne strukture su korištene za razvoj novih supramolekulskih enantioselektivnih katalizatora.<sup>2</sup> U ovom predavanju bit će predstavljeni novi selektivni katalizatori i drugi sustavi temeljeni na ovim umjetnim supramolekulskim sekundarnim strukturama.<sup>3</sup>



### IZVORI

- <sup>1</sup> S. I. Kirin, H.-B. Kraatz, N. Metzler-Nolte, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 348.
- <sup>2</sup> (a) Z. Kokan, Z. Glasovac, M. Majerić Elenkov, M. Gredičak, I. Jerić, S. I. Kirin, *Organometallics* **2014**, 33, 4005; (b) A. C. Laungani, B. Breit, *Chem. Commun.* **2008**, 844.
- <sup>3</sup> (a) Z. Kokan, B. Kovačević, Z. Štefanić, P. Tzvetkova, S. I. Kirin, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 2094; (b) S. Opačak, Z. Kokan, Z. Glasovac, B. Perić, S. I. Kirin, *rukopis poslan na ocjenu* (2018); (c) M. Pernar, Z. Kokan, Z. Glasovac, L.-M. Tumir, I. Piantanida, D. Eljuga, I. Turel, A. Brozovic, S. I. Kirin, *rukopis poslan na ocjenu* (2018).

### ACKNOWLEDGMENT

Ovaj rad je sufinancirala Hrvatska zaklada za znanost (HRZZ) projektom IP-2014-09-1461.

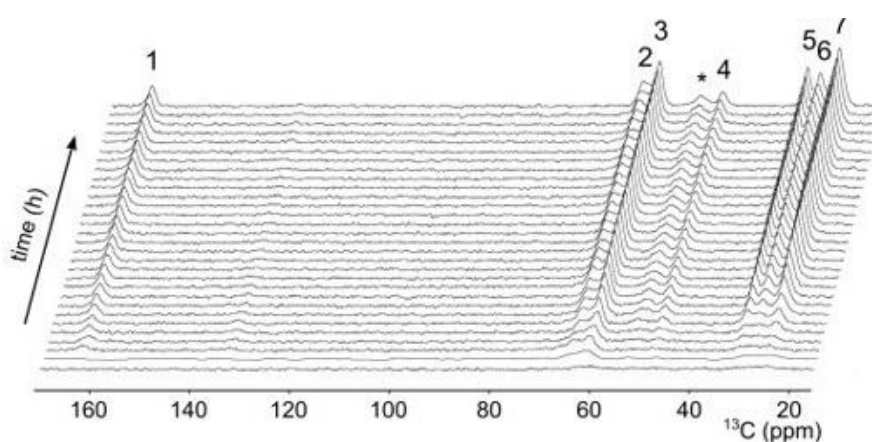
## Supramolecular Chemistry and NMR

Robin S. Stein

Department of Chemistry, McGill University, 801 Sherbrooke St. W, Montreal, QC Canada H3A 0B8

E-mail: robin.stein@mcgill.ca

The nuclear magnetic resonance (NMR) parameters of chemical shift, scalar coupling, dipolar coupling, and quadrupolar coupling are sensitive to changes in chemical environment, including intramolecular interactions. Thus, NMR in both the solution state and the solid state is an ideal characterization technique for supramolecular chemistry. Examples will be shown where NMR is applied to the study of C-H...F hydrogen bonds, cocrystal formation, and hemicucurbituril formation.



**Figure 1.** Using  $^{13}\text{C}$  solid-state NMR to track the formation of a hemicucurbituril from oligomeric intermediates.

## KRATKA USMENA PRIOPĆENJA

- KP1 Adela Štimac** (SuZ), *Supramolekulski sustavi za gensku dostavu temeljeni na kompleksima adamantanskih gvanidina s liposomima i  $\beta$ -ciklodekstrinima*
- KP2 Katarina Leko** (PMF), *Sinteza i kompleksacijska svojstva kaliks[4]arena s fenantridinskim podjedinicama*
- KP3 Katarina Lisac** (PMF), *Halogen-bonding deeper into the periodic table: molecular cocrystals with phosphorus, arsenic and antimony acceptors*



## Supramolekulski sustavi za gensku dostavu temeljeni na kompleksima adamantanskih gvanidina s liposomima i $\beta$ -ciklodekstrinima

**Adela Štimac,<sup>a</sup> Marina Šekutor,<sup>b</sup> Tomislav Vuletić,<sup>c</sup> Leo Frkanec,<sup>b</sup> Ruža Frkanec<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Centar za istraživanje i prijenos znanja u biotehnologiji, Sveučilište u Zagrebu

<sup>b</sup> Zavod za organsku kemiju i biokemiju, Institut Ruđer Bošković

<sup>c</sup> Institut za Fiziku, Zagreb

**E-mail:** astimac@unizg.hr

Dosadašnji razvoj novih sustava za dostavu lijeka usmjeren je na supramolekulske strukture zasnovane na *host-guest* kompleksima.<sup>1</sup> Supramolekulski samo-organizirajući sustavi koriste ne-kovalentne interakcije koje im pružaju brojne prednosti. Ne-kovalentne veze su reverzibilne i osjetljive na vanjske utjecaje, tako da omogućuju jednostavnu pripremu različitih višenamjenskih supramolekulskih sustava čija se nano-strukturirana morfologija i funkcija može lako reorganizirati i mijenjati kao odgovor na određene vanjske utjecaje.<sup>2</sup> Među ostalim, supramolekulski *host-guest* kompleksi ciklodekstrina detaljno su istraženi.<sup>3</sup> Biokompatibilnost, laka dostupnost i izvrsna sposobnost inkluzije za različite molekule gosta kao i mogućnosti funkcionaliziranja ciklodekstrina čine ih atraktivnim za izradu novih funkcionalnih nanomaterijala.<sup>4</sup> Liposomi su biorazgradivi i netoksični farmaceutski dokazani sustavi za dostavu u koje se mogu enkapsulirati i hidrofилne i hidrofobne molekule te se vrlo široko koriste kao sustavi za dostavu lijekova.<sup>5</sup> Postoji mnogo jednostavnih načina za manipulaciju molekulskim samoorganiziranjem prilikom pripreme liposoma i na taj način se osigurava svestrani pristup za razvoj novih sustava za isporuku lijeka kao i novih biomaterijala.<sup>6</sup> Derivati gvanidina predstavljaju vrlo važnu grupu spojeva koji se koriste za intrastaničnu dostavu biološki značajnih molekula, naročito za dostavu gena u genskoj terapiji.<sup>7</sup> U osnovi, primjena genske terapije temelji se na nastajanju kompleksa DNA/kationski lipid ili DNA/kationski polimer putem elektrostatskih interakcija između kationskog dijela u lipidu ili polimeru i negativno nabijene DNA. Iako njihov odnos struktura/aktivnost nije potpuno jasan, prihvaćeno je da priroda pozitivne grupe ima veliki utjecaj na transfekcijsku aktivnost kationskog lipida ili polimera. Stoga je naš cilj bio prirediti supramolekulske sustave bazirane na liposomima i  $\beta$ -ciklodekstrinima funkcionalizirane s adamantanskim gvanidinima (**AG1-5**) i testirati njihove interakcije s DNA metodom fluorescencijske korelacijske spektroskopije (FCS). U nastavku naših istraživanja liposoma kao sustava za dostavu biološki aktivnih tvari i upotrebe adamantil gvanidina u dekoriranju površine liposoma<sup>8,9</sup> priređeni funkcionalni supramolekulski sustavi su detaljno okarakterizirani te je efikasnost ugrađivanja derivata **AG1-5** određena spektrofotometrijski, a veličina i površinski naboj određeni su metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti. Promjena površinskog naboja pripremljenih supramolekulskih sustava pokazala je da su gvanidinske skupine prisutne na površini. FCS je korištena za ispitivanje interakcija fluorescentno obilježene DNA s površinsko funkcionaliziranim supramolekulskim sustavima. Dobiveni rezultati su pokazali da supramolekulski sustavi funkcionalizirani s derivatima **AG1-5** uspješno prepoznaju i vežu DNA kroz interakcije gvanidinske i fosfatne skupine DNA. Također, pokazno je da supramolekulski sustavi modificirani s adamantil gvanilhidrazonima **AG1** i **AG2** vežu DNA efikasnije od sustava modificiranih s adamantil aminogvanidinima **AG3** i **AG4**. Dobiveni preliminarni rezultati pokazuju da bi pripremljeni supramolekulski sustavi mogli naći primjenu kao sustavi za gensku dostavu.

### IZVORI

<sup>1</sup> X. Ma, Y. Zhao, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 7794.

<sup>2</sup> K. Liu, Y. Kang, Z. Wang, X. Zhang, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 5530.

<sup>3</sup> Qi-Da Hu, Gu-Ping Tang, P. K. Chu, *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 2017.

<sup>4</sup> J. Li, X. J. Loh, *Adv. Drug. Deliv. Rev.* **2008**, 60, 1000.

<sup>5</sup> T. M. Allen, P. R. Cullis, *Adv. Drug. Deliv. Rev.* **2013**, 65, 36.

<sup>6</sup> M. Antonietti, S. Forster, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1323.

<sup>7</sup> C.V. Bonduelle, E. R. Gillies, *Pharmaceuticals*, **2010**, 3, 636.

<sup>8</sup> A. Štimac, M. Šekutor, K. Mlinarić-Majerski, L. Frkanec, R. Frkanec, *Molecules* **2017**, 22, 297.

<sup>9</sup> M. Šekutor, A. Štimac, K. Mlinarić-Majerski, R. Frkanec, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 12, 6005.

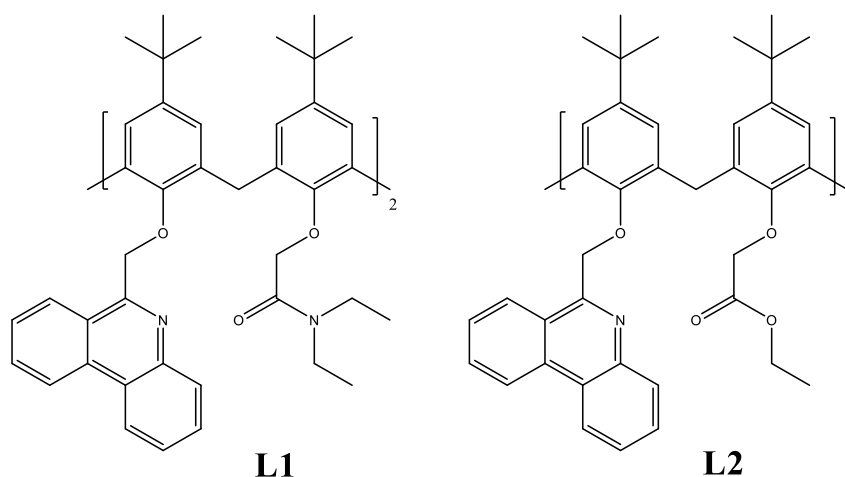
## Sinteza i kompleksacijska svojstva kaliks[4]arena s fenantridinskim podjedinicama

**Katarina Leko, Andrea Usenik, Nikola Cindro, Vladislav Tomišić**

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

**E-mail:** kleko@chem.pmf.hr

Kaliksareni su makrociklički oligomeri koji se sastoje od fenolnih podjedinica povezanih metilenskim skupinama u *ortho*-položaju fenola. Specifičan oblik i mogućnost njihove funkcionalizacije čine ovu klasu spojeva vrlo zanimljivim molekulama domaćinima za razne neutralne i nabijene goste. Derivati kaliksarena koji posjeduju ketonske, esterske ili amidne funkcionalne skupine na donjem i/ili gornjem obodu pokazuju velik afinitet za vezanje kationa. Uvođenjem fluorescentnih supstituenata u strukturu kaliksarena moguće je prirediti visokoosjetljive senzore za niz kemijskih vrsta.<sup>1–4</sup> U ovom radu sintetizirani su derivati kaliks[4]arena **L1** i **L2** (slika 1) koji uz "klasična" amidna i esterska vezna mjesta imaju fluoroforme fenantridinske podjedinice na donjem kaliksarenskom obodu. Kalorimetrijskim, spektrofotometrijskim i fluorimetrijskim titracijama istražene su njihove reakcije kompleksiranja s kationima metala u više otapala. Određene su konstante stabilnosti kompleksa te odgovarajuće standardne reakcijske entalpije i entropije. Fluorimetrijskim mjerenjima istražen je utjecaj otapala i vezanja kationa na relativni intenzitet fluorescencije kaliksarenskih receptora, a time i njihova potencijalna primjena kao fluorescentnih senzora za katione metala.



**Slika 1.** Strukture fenantridinskih derivata kaliks[4]arena.

### IZVORI

- <sup>1</sup> J. S Kim, D. T. Quang, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 3780–3799.
- <sup>2</sup> M. Tranfić Bakić, D. Jadreško, T. Hrenar, G. Horvat, J. Požar, N. Galić, V. Sokol, R. Tomaš, S. Alihodžić, M. Žinić, L. Frkanec, V. Tomišić, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 23900–23914.
- <sup>3</sup> N. Galić, N. Burić, R. Tomaš, L. Frkanec, V. Tomišić, *Supramol. Chem.*, **2011**, 23, 389–397.
- <sup>4</sup> N. Bregović, N. Cindro, L. Frkanec, V. Tomišić, *Supramol. Chem.* **2016**, 28, 608–615.

## Halogen-bonding deeper into the periodic table: molecular cocrystals with phosphorus, arsenic and antimony acceptors

Katarina Lisac,<sup>a</sup> Filip Topić,<sup>b</sup> Mihails Arhangeliskis,<sup>b</sup> Sara Cepić,<sup>a</sup> Patrick A. Julien,<sup>b</sup> Christopher W. Nickels,<sup>b</sup> Andrew J. Morris,<sup>c</sup> Tomislav Friščić<sup>b</sup> and Dominik Cinčić<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, HR-10000 Zagreb, Croatia

<sup>b</sup> Department of Chemistry, McGill University 801 Sherbrooke St. W., H3A 0B8 Montreal, Canada

<sup>c</sup> School of Metallurgy and Materials, Birmingham University Edgbaston, Birmingham B15 2TT, UK

E-mail: katarina.lisac@chem.pmf.hr

Halogen bonding has emerged as a viable alternative to hydrogen bonding in crystal engineering and is currently the only class of  $\sigma$ -hole interactions, commonly used in the rational assembly of cocrystals, liquid crystals and other types of functional materials.<sup>1</sup> The formation of halogen bonds is a central concept of materials design, which hinges on using small compact atoms of the 2nd period, notably nitrogen and oxygen, as acceptors. Heavier atoms are much less prominent in that context, and mostly limited to sulphur.<sup>1–3</sup>

In this work, we report the first experimental observation and theoretical study of halogen bonds to phosphorus, arsenic and antimony in the solid state. Combining 1,3,5-triiodotrifluorobenzene (**tftib**) with triphenylphosphine (**PPh<sub>3</sub>**), -arsine (**AsPh<sub>3</sub>**), and -stibine (**SbPh<sub>3</sub>**) provided the first examples of cocrystals based on  $I\cdots P$ ,  $I\cdots As$  and  $I\cdots Sb$  halogen bonds. Products were obtained by mechanochemical and solution-based synthesis and characterized by means of powder X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, FTIR-ATR spectroscopy and single crystal X-ray diffraction. Mechanochemical experiments for all cocrystals were followed *in situ* by Raman spectroscopy. Obtained cocrystal structures, combined with gas-phase and solid-state theoretical calculations, show that P, As and Sb can act as respectable XB acceptors in the solid state, forming contacts that are 11–12 % shorter than the sums of van der Waals radii, with calculated dissociation energies between 12–17 kJ mol<sup>-1</sup>. To evaluate the  $I\cdots P$ ,  $I\cdots As$  and  $I\cdots Sb$  halogen bonds, as well as to explain the inability to synthesize cocrystals of **BiPh<sub>3</sub>** and **NPh<sub>3</sub>**, we conducted a theoretical study of putative gas-phase complexes (**tftib**)(**EPh<sub>3</sub>**) [E = N, P, As, Sb, Bi] and of crystal structures of all three obtained cocrystals using periodic density functional theory. The presented work is a novel contribution not only to the field of halogen bonding, but also to supramolecular chemistry overall, as it introduces three new elements as components of halogen-bonded cocrystals and expands the supramolecular chemistry of arsenic and antimony.

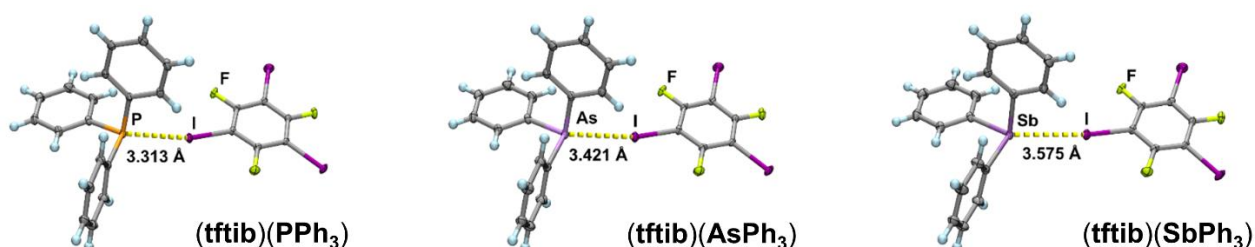


Figure 1. Halogen-bonded cocrystals in this work.

### REFERENCES

- 1 G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati and G. Terraneo, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 2478.
- 2 F. Topić, K. Rissanen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 6610
- 3 D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *CrystEngComm* **2011**, 13, 3224.

## POPIS POSTERSKIH PREZENTACIJA

- PP1** **Mateja Pisačić** (PMF), *Strukturne karakteristike kristalnih koordinacijskih polimera s elastičnim odzivom na primjenu vanjskog mehaničkog podražaja*
- PP2** **Marina Tranfić Bakić** (PBF), *UV-Vis and ESI MS/MS Study of Ester and Amide Derivatives of Calix[4]arene and Their Lanthanide Complexes*
- PP3** **Luka Fotović** (PMF), *Sklonost aldehidne skupine sudjelovanju u halogenskoj vezi u kokristalima-hidroksi-1-naftaldehida i perfluoriranih halogenbenzena*
- PP4** **Tomislav Frišić** (McGill), *Energetska svojstva metal-organskih mreža: od termodinamičke stabilnosti do zelenih goriva*
- PP5** **Anamarija Briš** (IRB), *Photoinduced processes in the self-assembled bis-porphyrins and fullerene complexes*
- PP6** **Matea Vitković** (PMF), *Halogen-bonded Cocrystals of N-salicylidene Schiff Bases and Iodoperfluorinated Benzenes*
- PP7** **Nikola Bedeković** (PMF), *Usporedba donora halogenske veze 1,3- i 1,4-dijodtetrafluorbenzena u kristalnom inženjerstvu*
- PP8** **Vinko Nemec** (PMF), *Kooperativnost halogenskih veza  $I \cdots X$  ( $X = N, O, S$ ) i kontakata  $C-H \cdots F$  u kokristalima strukturno ekvivalentnih akceptora i 1,3,5-trijodtrifluorbenzena*
- PP9** **Tomislav Gregorić** (IRB), *Development of new fumaramide gelators and transcription gels in polymers*
- PP10** **Mateja Đud** (IRB), *Using supramolecular guanidine-carboxylate binding motif in self-assembly of aromatic donor-acceptor systems*
- PP11** **Viktor Škorjanc** (IRB), *Kinetika otpuštanja 4-aminosalicilne kiseline iz biološki prihvatljivih pH-ovisnih 4-pikolilamidnih hidrogelatora*
- PP12** **Tin Klačić** (PMF), *Površinski potencijal na međupovršini  $CeO_2$ /poli(natrijev 4-stirensulfonat)*

## Strukturne karakteristike kristalnih koordinacijskih polimera s elastičnim odzivom na primjenu vanjskog mehaničkog podražaja

**Mateja Pisačić, Marijana Đaković**

Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

**E-mail:** mateja.pisacic@chem.pmf.hr

Kristalno inženjerstvo bavi se razumijevanjem međumolekulskih interakcija u kontekstu kristalnog pakiranja te primjenom tih znanja kod dizajna molekulskih krutina definiranih supramolekulskih topologija u svrhu sinteze kristalnih tvari željenih svojstava.<sup>1,2</sup> Dugi niz godina se smatralo da su tvari kristalne građe krte i neelastične, te da pod utjecajem bilo kakve, čak i neznatne mehaničke sile, dolazi do narušavanja njihovog integriteta. Međutim, posljednjih godina sve je veći broj primjera organskih molekulskih kristala, a odnedavno i metalo-organskih, koji pokazuju elastičan ili plastičan odziv na primjenu vanjskog mehaničkog podražaja.<sup>3,4</sup> Opaženi makroskopski odziv kristalne tvari posljedica je određenih specifičnosti unutarnje građe, te je u većini slučajeva zabilježena anizotropija međumolekulskih interakcija.

Nedavno smo opisali i kvantificirali fleksibilni odziv kristala na primjenjenu mehaničke sile na seriji igličastih kristala koordinacijskih polimera kadmija(II).<sup>5</sup> Pritom je pokazano da se kontroliranim uvođenjem malih strukturnih razlika stupanj elastičnog mehaničkog odziva kristalne tvari može i kontrolirati. U svrhu razjašnjavanja utjecaja različitih strukturnih parametara na fleksibilan odziv kristalnih koordinacijskih polimera u ovom radu prikazujemo sličnu seriju koordinacijskih polimera kadmija(II) s pirazinamidnim ligandom čija amidna funkcijska skupina može tvoriti poznate supramolekulske motive. Budući da ti spojevi pokazuju fleksibilan odziv na primjenu vanjske mehaničke sile, promatran je utjecaj malih strukturnih promjena na stupanj mehaničkog odziva.

### IZVORI

- <sup>1</sup> C. B. Aakeröy, N. R. Champness, C. Janiak, *CrystEngComm* **2010**, 12, 22.
- <sup>2</sup> G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 231.
- <sup>3</sup> C. M. Reddy, G. R. Krishna, S. Ghosh, *CrystEngComm* **2010**, 12, 2296.
- <sup>4</sup> A. Worthy, A. Grosjean, M. C. Pfrunder, Y. Xu, C. Yan, G. Edwards, J. K. Clegg, J. C. McMurtrie, *Nat. Chem.* **2018**, 10, 65.
- <sup>5</sup> M. Đaković, M. Borovina, M. Pisačić, C. B. Aakeröy, Ž. Soldin, B.-M. Kukovec, I. Kodrin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2018**, 57, 14801.

## UV-Vis and ESI MS/MS Study of Ester and Amide Derivatives of Calix[4]arene and Their Lanthanide Complexes

Marina Tranfić Bakić,<sup>a</sup> Mariela Soledad Espinosa,<sup>b</sup> David Klarić,<sup>c</sup> Leo Frkanec,<sup>d</sup>  
Paola Alejandra Babay,<sup>b</sup> Nives Galić,<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry and Biochemistry, Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Croatia

<sup>b</sup> Department of Analytical Chemistry, National Commission of Atomic Energy, Av. Gral. Paz 1499, Buenos Aires, Argentina

<sup>c</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, HR-10000 Zagreb, Croatia

<sup>d</sup> Department of Organic Chemistry and Biochemistry, Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, HR-10000 Zagreb, Croatia.

E-mail: mtranfic@pbf.hr

In the management of nuclear waste, the intra- and inter group separation of lanthanide and actinide families of elements plays an important role.<sup>1</sup> Actinides, long-lived radionuclides, are among the most hazardous components of high level liquid waste (HLLW). Their recovery should significantly enhance the environmental safety and the efficiency of the nuclear fuel cycle.<sup>2</sup> Some decades ago, in the idea of using calixarenes for the selective extraction of radio-nuclides like <sup>99</sup>Tc and <sup>135</sup>Cs from HLLW was introduced,<sup>1,3</sup> and some phosphorylated calixarene derivatives were proven to be good extractants for such separation in the frame of nuclear reprocessing research.<sup>4,5</sup> On the other hand, to be incinerated to a gaseous product after utilization and not giving rise to the increase of secondary solid waste, the ideal extractant should only consist of C, H, O, and N atoms.<sup>6</sup> Therefore, in this work, we present UV-Vis spectroscopic and mass spectrometric investigations of interesting alternatives in the search of an ideal extractant to be used in nuclear waste partitioning, namely ester (**1**, 5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetrakis-[(eth-oxycarbonyl)methoxy]-calix[4]arene) and secondary amide (**2**, 5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetrakis(N-ethyl-carbamoylmethoxy)-calix[4]arene) and tertiary amide (**3**, 5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetrakis(N-ethyl-N-methyl-carbamoylmethoxy)calix[4]arene) derivatives of calix[4]arenes, as well as their coordination properties towards selected lanthanide cations (La<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>).

No complexation was observed with ester derivative, while amide derivatives formed 1:1 complexes and bound lanthanide cations very efficiently ( $\lg K_{La2} = 5.1$ ;  $\lg K_{Eu2} \geq 6$ ;  $\lg K_{Yb2} \geq 6$ ;  $\lg K_{La3} \geq 6$ ;  $\lg K_{Eu3} \geq 6$ ;  $\lg K_{Yb3} \geq 6$ ). The ligands and complexes were also analyzed by ESI MS and MS/MS spectrometry. Both inductive cleavage and proton rearrangement fragmentation reactions were observed. Corresponding fragmentation pathways were proposed. The results obtained by MS analysis were in accordance with those obtained by spectrophotometric titrations.

### REFERENCES

- <sup>1</sup> M. Atanassova, V. Kurteva, *RSC Adv.* **2016**, 6, 11303.
- <sup>2</sup> B. Mokhtari, K. Pourabdollah, N. Dallali, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2011**, 287, 921.
- <sup>3</sup> M. Grunder, J. Dozol, Z. Asfari, J. Vicens, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1999**, 241, 59.
- <sup>4</sup> I. Matulkova, J. Rohovec, *Polyhedron* **2005**, 24, 311.
- <sup>5</sup> C. Lamouroux, S. Rateau, C. Moulin, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2006**, 20, 2041.
- <sup>6</sup> H. Huang, S. Ding, N. Liu, Y. Wu, D. Su, S. Huang, *Sep. Purif. Technol.* **2014**, 123, 235.

### ACKNOWLEDGMENT

This work has been supported by the Croatian Science Foundation (projects: IP-2014-09-4841, IP-2014-09-7309, and IP-11-2013-7387) and by Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT), Argentina, (project: PICT-2014-1997).



## Skлонost aldehydne skupine sudjelovanju u halogenskoj vezi u kokristalima 2-hidroksi-1-naftaldehida i perfluoriranih halogenbenzena

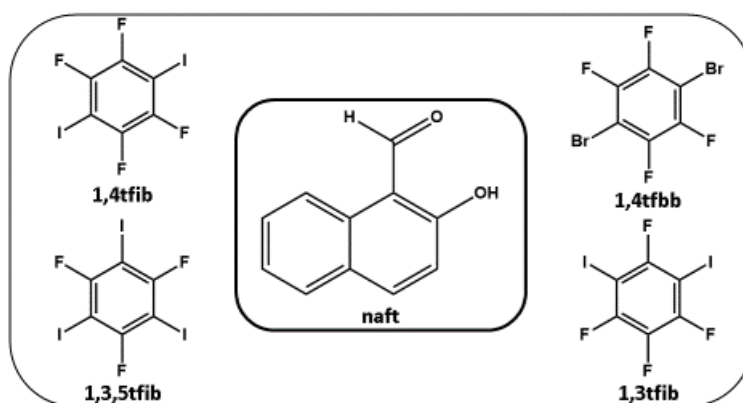
**Luka Fotović, Vinko Nemec, Vladimir Stilinović, Dominik Cinčić**

Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Horvatovac 102a, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

**E-mail:** lfotovic@chem.pmf.hr

Tijekom dosadašnjeg istraživanja halogenske veze, velik interes pridali smo izučavanju kisikovog atoma karbonilne, hidroksilne i metoksi skupine kao akceptora halogenske veze.<sup>1-3</sup> U ovom radu cilj je bio ispitati sklonost aldehydnog atoma kisika sudjelovanju u halogenskoj vezi u kompeticiji s hidroksilnim. Kako bi se to ispitalo kokristaliziran je 2-hidroksi-1-naftaldehid (**naft**) s komercijalno dostupnim perfluoriranim halogenbenzenima: 1,4-dijodtetrafluorbenzenom (**1,4tfib**), 1,3-dijodtetrafluorbenzenom (**1,3tfib**), 1,3,5-trijodtrifluorbenzenom (**1,3,5tfib**) i 1,4-dibromtetrafluorbenzenom (**1,4tfbb**) kao donorima halogenske veze.<sup>4</sup>

Mehanokemijskom sintezom dobiveni su kokristali sa sva četiri korištena donora halogenske veze: (**naft**)<sub>2</sub>(**1,4tfib**), (**naft**)<sub>2</sub>(**1,4tfbb**), (**naft**)(**1,3tfib**) i (**naft**)(**1,3,5tfib**). Stehiometrijski odnos molekula donora i akceptora u priređenim kokristalima potvrđen je difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastim uzorcima te diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom. Kristalizacijom iz otopine priređeni su jedinični kristali (**naft**)<sub>2</sub>(**1,4tfib**), (**naft**)<sub>2</sub>(**1,4tfbb**), (**naft**)(**1,3tfib**). Difrakcijom rentgenskog zračenja na jediničnim kristalima određene su im kristalne i molekulske strukture te je utvrđeno da se u kokristalima s **1,4tfib** i **1,4tfbb** molekule povezuju halogenskim vezama I...O<sub>ald</sub> čime je potvrđen akceptorski potencijal atoma kisika aldehydne skupine. Nasuprot tome, u kokristalu s **1,3tfib** molekule povezuju se halogenskim vezama I...O<sub>OH</sub> i I...I dok atom kisika aldehydne skupine sudjeluje u vodikovoj vezi vrste C—H...O<sub>ald</sub>. Svi su kokristali stabilni pri sobnoj temperaturi, a tališta su im u rasponu od 52 do 90 °C.



**Slika 1.** Akceptor i donori halogenske veze korišteni u ovom radu.

### IZVORI

- <sup>1</sup> V. Nemec, L. Fotović, T. Friščić, D. Cinčić, *Cryst. Growth. Des.* **2017**, 17, 6169.
- <sup>2</sup> A. Carletta, M. Zbačnik, M. Van Gysel, M. Vitković, N. Tumanov, V. Stilinović, J. Wouters, D. Cinčić, *Cryst. Growth. Des.* **2018**, 18, 6833.
- <sup>3</sup> A. Carletta, M. Zbačnik, M. Vitković, N. Tumanov, V. Stilinović, J. Wouters, D. Cinčić, *CrystEngComm* **2018**, 20, 5332.
- <sup>4</sup> C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst. Sect. B. Struct. Sci.* **2016**, B72, 171.

## Energetska svojstva metal-organskih mreža: od termodinamičke stabilnosti do zelenih goriva

Tomislav Friščić,<sup>a</sup> Hatem M. Titi,<sup>a</sup> Joseph M. Marrett,<sup>a</sup> Mihails Arhangeliskis,<sup>a</sup> Dayaker Gandrath,<sup>a</sup> Novendra Novendra,<sup>b</sup> Alexandra Navrotsky,<sup>b</sup> Robin D. Rogers<sup>c</sup>

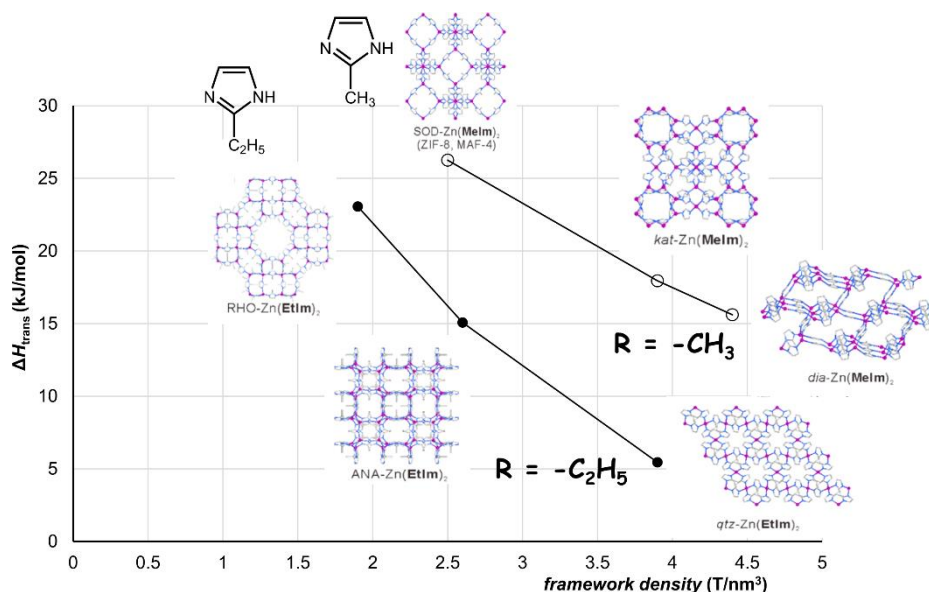
<sup>a</sup> Department of Chemistry, McGill University, 801 Sherbrooke St. W., H3A 0B8 Montreal, Canada.

<sup>b</sup> Peter A. Rock Thermochemistry Laboratory and NEAT ORU, University of California Davis, One Shields Av., Davis, CA U.S.A.

<sup>c</sup> 525 Solutions, Inc., P.O. Box 2206, Tuscaloosa, AL 35403, U.S.A.

E-mail: tomislav.frisic@mcgill.ca

Metal-organske mreže (metal-organic frameworks, MOFs) su vrlo popularna vrsta modernih funkcionalnih materijala, a temelje se na modularnom dizajnu koji omogućuje kontrolu i modificiranje raznoraznih svojstava, od mikroporoznosti do električnih te katalitičkih svojstava.<sup>1,2</sup> Međutim, unatoč izvanrednom interesu kemičara te kemijskih inženjera za metal-organske mreže, stabilnost takvih materijala je još uvijek uglavnom neistražena. Ova će prezentacija predstaviti najnovija dostignuća suradnje naših grupa u eksperimentalnom te teorijskom razumijevanju stabilnosti i nestabilnosti<sup>3</sup> metal-organskih mreža, uključujući istraživanje odnosa između kemijskog sastava, mrežne topologije i termodinamičke stabilnosti (slika 1),<sup>4,5</sup> te razvoj nove vrste metal-organskih mreža čija energetska svojstva otvaraju nove smjernice za razvoj čistih raketnih goriva.<sup>6</sup>



**Slika 1.** Ovisnost mrežne topologije, gustoće te termodinamičke stabilnosti metal-organskih mreža o kemijskom sastavu.<sup>3,4</sup>

### IZVORI

- P. Silva, S. M. F. Vilela, J. P. C. Tomé, F. A. Almeida Paz, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 6774-6803.
- H. Wang, Q.-L. Zhu, R. Zou, Q. Xu, *Chem*, **2017**, 2, 52.
- Z. Akimbekov, A. D. Katsenis, G. P. Nagabushana, G. Ayoub, M. Arhangeliskis, A. J. Morris, T. Friščić, A. Navrotsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 7952.
- M. Arhangeliskis, A. D. Katsenis, A. J. Morris, T. Friščić, *Chem. Sci.*, **2018**, 139, 7952.
- J. J. Calvin, M. Asplund, Z. Akimbekov, G. Ayoub, A. D. Katsenis, A. Navrotsky, T. Friščić, B. F. Woodfield, *J. Chem. Thermodyn.* **2018**, 116, 341.
- <https://doi.org/10.26434/chemrxiv.7235555.v1>

## Photoinduced processes in the self-assembled bis-porphyrins and fullerene complexes

Anamarija Briš,<sup>a</sup> Pavle Trošelj,<sup>b</sup> Davor Margetić,<sup>a</sup> Lucia Flamigni,<sup>c</sup> and Barbara Ventura<sup>c</sup>

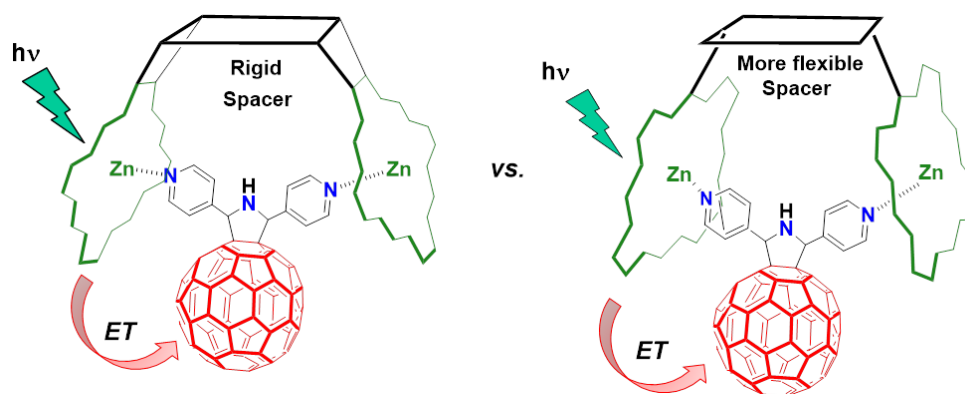
<sup>a</sup> Division of Organic Chemistry and Biochemistry, Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, HR-10000 Zagreb

<sup>b</sup> Department of Chemistry, University of Cambridge, CB2 1EW, England

<sup>c</sup> Istituto ISOF-CNR, Via P. Gobetti, 101, 40129 Bologna, Italy

E-mail: abris@irb.hr

In the past decade, many self-assembled bis-porphyrins and fullerene complexes have been built because of their potential application in artificial photosynthesis.<sup>1</sup> In this study we explored how different geometry and flexibility of bis-porphyrin hosts (molecular tweezers) affects both the complexation process with fullerene derivatives and the photo-reactivity of the complex (Figure 1).<sup>2</sup> Both molecular tweezers are composed of a norbornane bridge that connects two zinc metalated porphyrin rings. The difference is in the arms bearing porphyrin rings having rigid [5]polynorbornane linkers or flexible propyl chains. Their complexation with bispyridinofullerene has been characterized with spectrophotometric and spectrofluorimetric analysis and the derived association constants are of the order of  $10^4 \text{ M}^{-1}$  for rigid and  $10^6 \text{ M}^{-1}$  for flexible tweezers. A photophysical investigation of the complexes, performed by steady-state and time resolved optical spectroscopy, showed that an electron transfer process from the bis-porphyrin host to the fullerene guest occurs in both cases, with a slightly longer lifetime of the charge-separated state for the complex with the more flexible host.



**Figure 1.** Schematic representation of self-assembled bis-porphyrins and fullerene complexes

### REFERENCES

- <sup>1</sup> A. M. Lifschitz, R. M. Young, J. Mendez-Arroyo, C. L. Stern, M. C. McGuirk, M. R. Wasielewski, C. A. Mirkin, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 6541.
- <sup>2</sup> A. Briš, P. Trošelj, D. Margetić, L. Flamigni, B. Ventura, *ChemPlusChem* **2016**, 81, 985.

### ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by the Ministry of Science, Education and Sport of Croatia (grant No. 098-0982933-3218), the Croatian Science Foundation (grant No. 9310), the Italian CNR (Project "PHEEL"), MIUR project PRIN 2010CX2TLM, MIUR-CNR project Nanomax N-CHEM, the Consortium MIST E-R, through "Programma Operativo FESR 2007–2013 della Regione Emilia-Romagna.

## Halogen-bonded Cocrystals of *N*-salicylidene Schiff Bases and Iodoperfluorinated Benzenes

Matea Vitković,<sup>a</sup> Andrea Carletta,<sup>b</sup> Marija Zbačnik,<sup>a</sup> Nikolay Tumanov,<sup>b</sup> Vladimir Stilinović,<sup>a</sup> Johan Wouters,<sup>b</sup> and Dominik Cinčić<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, HR-10000 Zagreb, Croatia

<sup>b</sup> Department of Chemistry, NISM, University of Namur, 61 rue de Bruxelles, B-5000 Namur, Belgium

E-mail: mvitkovic@chem.pmf.hr

Halogen bonds are non-covalent interactions formed between polarizable and electron-deficient halogen atoms and electron-rich Lewis bases.<sup>1</sup> Compared to hydrogen bonding, halogen bonds tend to be much more directional and their strength can be easily tuned by the choice of the halogen atom.<sup>2</sup> The study of halogen-bonded multicomponent solids plays significant role in crystal engineering due to ability to obtain new materials with tuneable physical and chemical properties. Recently, Schiff bases have drawn attention as building blocks in such materials due to easy preparation of the molecules with different supramolecular bonding capabilities. In our earlier studies we have reported halogen-bonded cocrystals of Schiff bases derived from *o*-vanillin where we have demonstrated the halogen bond acceptor potential of methoxy and hydroxy groups via bifurcated I( $\cdots$ O)<sub>2</sub> halogen bond motif.<sup>3,4</sup>

In this work we prepared two Schiff bases derived from salicylaldehyde and two amines: aniline (**I**) and 3-aminopyridine (**II**) in order to provide insight into the halogen bond acceptor potential of an isolated hydroxyl oxygen of salicylaldehyde moiety in the absence or presence of a potentially competing halogen bond acceptor, pyridine nitrogen (**II**).<sup>5</sup> For cocrystal screening, as halogen bond donors, we used perfluorinated iodobenzenes: 1,2-, 1,3-, 1,4-diiodotetrafluoro-benzene (**12tfib**, **13tfib**, and **14tfib**) and 1,3,5-triiodotrifluorobenzene (**135tfib**). Six cocrystals were obtained by mechanochemical synthesis, while the solution-based method resulted in five single crystals suitable for structure determination. The hydroxyl group has been found to act as a halogen bond acceptor, together with pyridine nitrogen atom in three out of five crystal structures: (**II**)(**13tfib**), (**II**)(**135tfib**) and (**II**)<sub>2</sub>(**135tfib**), whereas the only cocrystal of **I** which has been obtained, (**I**)(**14tfib**), does not exhibit a halogen bond involving a hydroxyl oxygen.

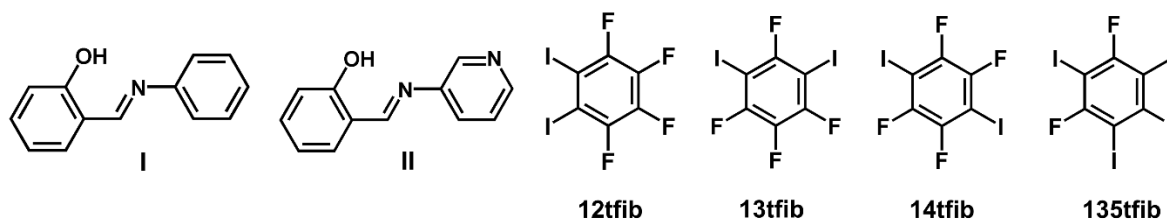


Figure 1. Halogen bond acceptors and donors used in this study

### REFERENCES

- G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati and G. Terraneo, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 2478.
- V. Stilinović, G. Horvat, T. Hrenar, V. Nemec and D. Cinčić, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 5244.
- M. Zbačnik, M. Vitković, V. Vulić, I. Nogalo, D. Cinčić, *Cryst. Growth Des.* **2016**, 16, 6381.
- M. Zbačnik, M. Pajski, V. Stilinović, M. Vitković, D. Cinčić, *CrystEngComm* **2017**, 19, 5576-5582.
- A. Carletta, M. Zbačnik, M. Vitković, N. Tumanov, V. Stilinović, J. Wouters, D. Cinčić, *CrystEngComm* **2018**, 20, 5332-5339.

## Usporedba donora halogenske veze 1,3- i 1,4-dijodtetrafluorbenzena u kristalnom inženjerstvu

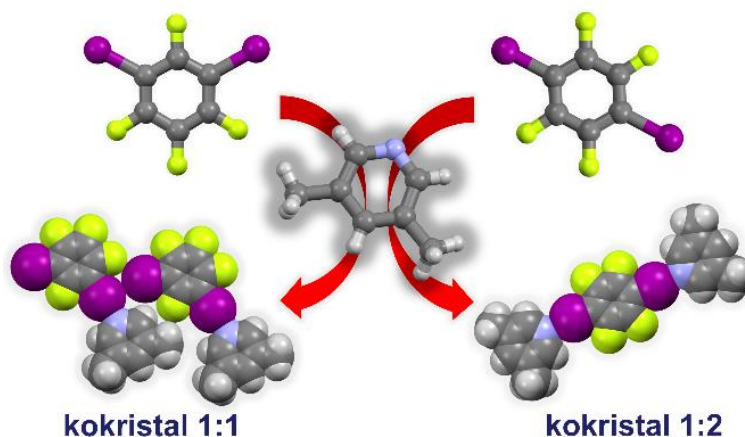
**Nikola Bedeković,<sup>a</sup> Vladimir Stilinović,<sup>a\*</sup> Tomislav Friščić,<sup>b</sup> Dominik Cinčić,<sup>a\*</sup>**

<sup>a</sup> Kemijski odsjek, Zavod za opću i anorgansku kemiju, Prirodoslovno-matematički fakultet, 10000 Zagreb, Hrvatska

<sup>b</sup> Department of Chemistry, McGill University, 801 Sherbrooke St. W., H3A 0B8 Montreal, Canada

**E-mail:** nbedekovic@chem.pmf.hr

Unazad dva desetljeća, halogenska veza<sup>1</sup> privukla je velik interes u području kemije čvrstog stanja i kristalnog inženjerstva kao razmjerno jaka i usmjerena nekovalentna interakcija, primijenjiva za sintezu novih organskih i metaloorganskih materijala. Najčešće korišteni donori halogenske veze u kokristalima pripremljenim do danas su perhalogenirani aromatski ugljikovodici, od kojih je najveći broj višekomponentnih krutina pripremljen s 1,4-dijodtetrafluorbenzenom (1,4-tfib, 337 struktura).<sup>2</sup> Njegov meta-izomer diiodtetrafluorbenzena (1,3-tfib), iako je komercijalno dostupan, slabo je proučen kao donor halogenske veze. Stoga je u ovome radu predstavljeno sustavno i usporedno istraživanje kokristala 1,3-tfib i 1,4-tfib sa serijom monotopičnih i ditopičnih Lewisovih baza.<sup>3</sup> Pripremljeno je ukupno 14 kokristala s 1,3-tfib te 9 kokristala s 1,4-tfib kojima su riješene molekulske i kristalne strukture. Iako kokristali oba donora imaju slična tališta te su duljine halogenskih veza I...N podjednake, kristalne su im strukture i stehiometrija različite. U kombinaciji s ditopičnim akceptorima oba donora tvore lance, dok s monotopičnim akceptorima 1,4-tfib većinom tvori diskretne molekulske komplekse stehiometrije 2:1, a 1,3-tfib stehiometrije 1:1. S obzirom da su vrijednosti elektrostatskih potencijala na atomima joda u molekulama donora vrlo slične, opažena razlika u strukturi i sastavu pripremljenih kokristala nastaje zbog promjene pakiranja molekula u kristalu kada se linearni donor halogenske veze 1,4-tfib zamijeni s nelinearnim 1,3-tfib. To ukazuje da, uz halogensku vezu, velik utjecaj na stehiometriju konačnog spoja, te motive povezivanja molekula u supramolekulske strukture, ima i učinkovitost pakiranja molekula u kristalu.



### IZVORI

- <sup>1</sup> G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **2013**, 85, 1711.
- <sup>2</sup> C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst. Sect. B. Struct. Sci.*, **2016**, B72, 171.
- <sup>3</sup> N. Bedeković, V. Stilinović, T. Friščić, D. Cinčić, *New. J. Chem.*, **2018**, 42, 10584.



# Kooperativnost halogenskih veza $I\cdots X$ ( $X = N, O, S$ ) i kontakata $C-H\cdots F$ u kokristalima strukturno ekvivalentnih akceptora i 1,3,5-trijodtrifluorbenzena

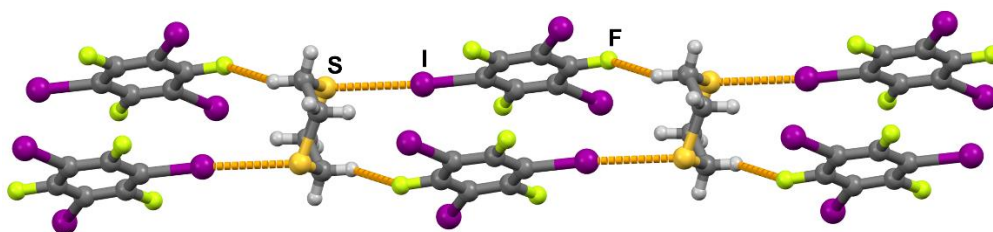
Vinko Nemec<sup>a</sup>, Katarina Lisac<sup>a</sup>, Tomislav Friščić<sup>b</sup>, Dominik Cinčić<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Hrvatska

<sup>b</sup> Kemijski odjel, Sveučilište McGill, 801 Sherbrooke St. W., H3A 0B8 Montreal, Kanada

E-mail: vnemec@chem.pmf.hr

U ovom radu cilj je bio istražiti mogućnost sinteze kokristala 1,3,5-trijodtrifluorbenzena (**tftib**) sa strukturno ekvivalentnim akceptorima: morfolinom, tiomorfolinom, tioksanom, piperazinom, ditianom i dioksanom. Na temelju prijašnjih istraživanja izostrukturalnih kokristala s istim akceptorima i *p*-dihalogenetetrafluorbenzenima, cilj je također bio istražiti strukturnu i supramolekulsku ekvivalentnost nukleofilnih skupina  $-O-$ ,  $-N(H)-$  i  $-S-$ , koje su prisutne u molekulama akceptora halogenske veze.<sup>1</sup> Mehanokemijskom sintezom i kokristalizacijom iz otopine priređeno je šest kokristala. Dobiveni produkti izučavani su metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu i praškastom uzorku. Strukturna analiza pokazala je sličnost povezivanja molekula u svih šest pripremljenih kokristala te potvrdila supramolekulsku ekvivalentnost prisutnih nukleofilnih skupina pri stvaranju halogenskih veza. Analizirani su supramolekulski strukturni motivi koje ostvaruju molekule kokristalâ i uspoređeni su s dosad poznatim sustavima u bazi strukturnih podataka.<sup>1,2</sup> U svih šest pripremljenih kokristala su uz dominantnu međumolekulsku interakciju, halogensku vezu  $I\cdots X$  ( $X = O, N$  ili  $S$ ), uspostavljeni i međumolekulski kontakti  $C-H\cdots F-C$  koji zajedno s halogenskim vezama doprinose povezivanju molekula u lance. Molekule su u kokristalima halogenskom vezom povezane u komplekse koji se sastoje od jedne molekule akceptora i dvije molekule **tftib**. Pri tome molekule donora ostvaruju halogensku vezu samo s jednim atomom joda, dok im preostala dva sudjeluju u povezivanju molekula kokristalâ vodikovim vezama  $C-H\cdots I$ . Diskretni kompleksi povezani su u lance kontaktima  $C-H\cdots F$  tako da je svaka molekula akceptora povezana s dvije molekule **tftib**. U tim kontaktima sudjeluje atom fluora molekule donora koji je u *para* položaju u odnosu na atom joda koji sudjeluje u halogenskoj vezi. Udaljenosti  $I\cdots X$  su u rasponu od 2,809 do 3,225 Å dok su udaljenosti  $C\cdots F$  u rasponu od 3,265 do 3,377 Å. Termička svojstva pripremljenih spojeva izučavana su termogravimetrijskom analizom i razlikovnom pretražnom kalorimetrijom te je potvrđeno, u skladu s prijašnjim istraživanjima,<sup>1,3,4</sup> da su kokristali s halogenskim vezama  $I\cdots N$  stabilniji u odnosu na one u kojima su prisutne slabije halogenske veze  $I\cdots O$  i  $I\cdots S$ .



Slika 1. Povezivanje molekula u kokristalu (**tftib**)<sub>2</sub>(ditian).

## IZVORI

- <sup>1</sup> D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 747.
- <sup>2</sup> C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst. B* **2016**, 72, 171.
- <sup>3</sup> D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7524.
- <sup>4</sup> D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 6623



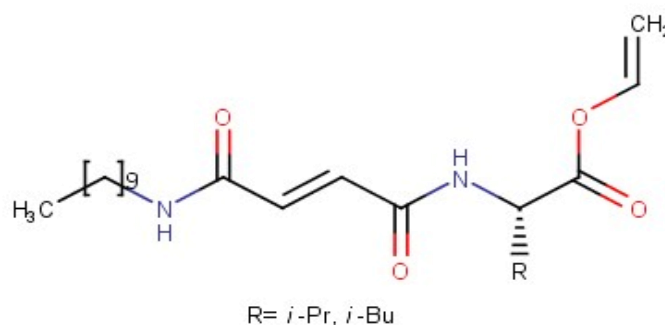
## Development of new new fumaramide gelators and transcription gels in polymers

**Tomislav Gregorić, Leo Frkanec**

Laboratory for Supramolecular Chemistry, Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, HR-10000 Zagreb, Croatia

**E-mail:** Tomislav.Gregoric@irb.hr

A major challenge in supramolecular chemistry is the synthesis of new materials that have improved properties for various uses in medical science, development of new biomaterials, sensors and many others<sup>1</sup>. Supramolecular chemistry has found interest in the synthesis of new materials because it provides a wide range of possibilities for generating new materials as self-organized nanomaterials using non-covalent interactions such as hydrogen bonds,  $\pi$ - $\pi$  stacking or Van der Waals forces. We have investigated the synthesis of new polymers<sup>2</sup>. For this purpose have developed new amino acid vinyl fumaric acid derivatives such as mono(vinyl-amino acid) fumaramide. The novel supramolecular low molecular weight gelator is obtained (Figure 1.). These compounds are capable of forming gels with various organic solvent. We investigated the possibility of polymerization in gels induced by UV rays. The polymerization only occurred in acetonitrile gel, we have shown that small changes in the structure of compound cause specific self-organization through non-covalent interactions which effects on the reactivity of crosslinked molecules. The resulting self-assemblies in different solvents are characterized by  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , temperature dependent NMR and FTIR spectroscopy. Morphology of gel network and polymers are determined by TEM, SEM and AFM microscopy.



**Figure 1.** New fumaramide based low molecular weight gelators.

### REFERENCES

- <sup>1</sup> E. Busseron, Y. Ruff, E. Moulin, N. Giuseppone, *Nanoscale*, **2013**, 5, 7098.
- <sup>2</sup> D. J. Cornwell and D. K. Smith, *Mater. Horiz.*, **2015**, 2, 279.

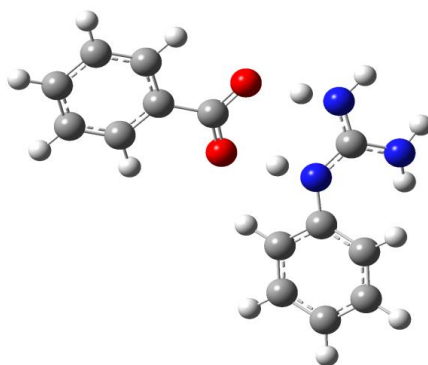
## Using supramolecular guanidine-carboxylate binding motif in self-assembly of aromatic donor-acceptor systems

**Mateja Đud, Zoran Glasovac, and Davor Margetić**

Division of Organic Chemistry and Biochemistry, Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, HR-10000 Zagreb

**E-mail:** Mateja.Djud@irb.hr

Guanidine-carboxylate hydrogen binding motif was exploited in self-assembly of aromatic electron donor-acceptor (D-A) pairs (Figure 1). These artificial systems are models for study of photo-induced electron transfer processes through guanidine-carboxylate bonds in more complex natural photosynthetic systems.<sup>1</sup> As typical electron donor systems, aromatic monosubstituted guanidines such as 1-pyrenylguanidine and 5-(4-phenyl guanidyl)-10,15,20-triphenylporphyrin were synthesized. Synthetic procedure for conversion of amines to guanidines by *N,N'*-di-Boc-1*H*-pyrazole-1-carboxamide guanylation reagent was developed. Synthesis of aromatic guanidinium chromophores was optimized by using environmentally more friendly high-speed vibration milling technique.<sup>2,3</sup> The fundamental physico-chemical properties of supramolecular D-A assemblies obtained via guanidine-carboxylate salt bridges were studied spectroscopically. Molecular modelling (DFT method) was employed in design of D-A systems and study of their molecular and electronic structures.



**Figure 1.** Schematic representation of self-assembled D-A pair

### REFERENCES

- <sup>1</sup> Archer, M. D.; Barber, J. Photosynthesis and photoconversion. In *Molecular to global photosynthesis*, M. D. Archer, J. Barber, eds., Imperial College Press, London, **2004**, 1-41.
- <sup>2</sup> Margetić, D.; Štrukil, V. *Mechanochemical Organic Synthesis*, Elsevier, Amsterdam **2016**.
- <sup>3</sup> Đud, M.; Margetić, D. *Internat. J. Org. Chem.* **2017**, 7, 140-144.

### ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by the Croatian Science Foundation (grant No. 9310, NonCoPhoto).

## Kinetika otpuštanja 4-aminosalicilne kiseline iz biološki prihvatljivih pH-ovisnih 4-pikolilamidnih hidrogelatora

Viktor Škorjanc,<sup>a</sup> Tajana Preočanin,<sup>a</sup> Leo Frkanec,<sup>b</sup> Tomislav Portada<sup>b</sup>

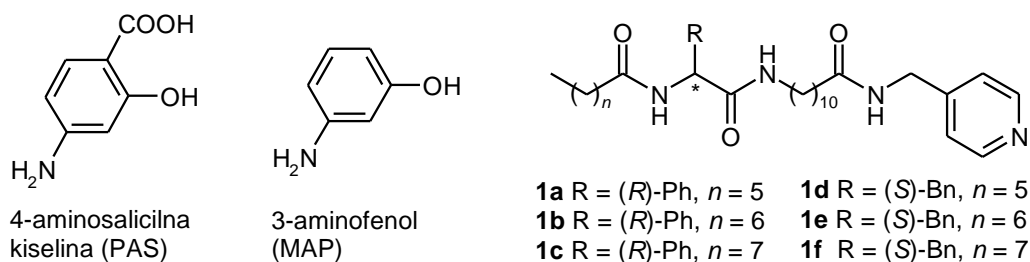
<sup>a</sup> Zavod za fizikalnu kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Horvatovac 102a, HR-10000 Zagreb

<sup>b</sup> Laboratorij za supramolekularnu kemiju, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, HR-10000 Zagreb

E-mail: viktor.skorjanc@chem.pmf.hr

4-aminosalicilna kiselina (*p*-aminosalicilna kiselina, PAS) upotrebljava se još od 1940-ih za liječenje tuberkuloze. S vremenom su je iz uporabe istisnuli učinkovitiji lijekovi, no nastanak sojeva uzročnika tuberkuloze iznimno otpornih na antibiotike ponovno joj je dao na važnosti.<sup>[1]</sup> Pri povišenoj temperaturi i pH u rasponu od 1,3 do 5,3 PAS se raspada na 3-aminofenol (*m*-aminofenol, MAP),<sup>[2]</sup> potencijalno otrovan spoj, zbog čega je bitno spriječiti otpuštanje PAS u želudcu.

U ovom je radu dizajniran, pripremljen i istražen novi sustav za kontrolirano otpuštanje PAS temeljen na 4-pikolilamidnim hidrogelatorima čija su gelirajuća svojstva ovisna o pH medija. Optimizirana je sinteza spojeva **1a**, **1c** i **1f**, te su dizajnirani i sintetizirani novi spojevi **1b**, **1d** i **1e**.<sup>[3,4]</sup>



**Slika 1.** Strukturne formule PAS, MAP i opća formula 4-pikolilamidnih hidrogelatora

Praćena je kinetika otpuštanja PAS iz hidrogela u vodenim otopinama pri pH = 1,1 i pri pH = 7,2. Hidrogel dobiven zagrijavanjem smjese hidrogelatora, PAS i vode uronjen je u otopinu određenog pH te je, uz konstantno miješanje, UV-Vis-sondom praćena apsorbancija pri valnoj duljini maksimalne apsorpcije PAS tijekom 24 h. Snimanjem baždarnog dijagrama PAS potvrđena je valjanost Beer-Lambertovog zakona u istraživanom rasponu koncentracija. Iz spektara hidrogelatora, PAS i MAP određena je pogodna valna duljina za mjerenje kinetike otpuštanja. Gel je nakon snimanja suspendiran u otopini kako bi se provjerilo dolazi li do nastajanja MAP. Na spektru suspendiranog gela vidljivo je kako pri pH = 1,1, MAP nastaje u zanemarivoj količini, dok pri pH 7,2 nastajanje MAP nije zamijećeno. Rezultati mjerenja ukazuju na to da je otpuštanje PAS iz hidrogela spoja **1a** znatno sporije u otopini nižeg pH, što ispunjava cilj istraživanja – pronalaženje hidrogela koji zadržava djelatnu tvar pri prolasku kroz želudac.

### IZVORI

- <sup>1</sup> P. R. Donald, A. H. Diacon, *Lancet Infect. Dis.* **2015**, 15, 1091.
- <sup>2</sup> R. F. Rekker, W. T. Nauta, *J. Med. Pharm. Chem.* **1960**, 2, 281.
- <sup>3</sup> V. Čaplar, L. Frkanec, M. Jokić, J. Makarević, T. Portada, M. Žinić, Ž. Jelčić, patentna prijava WO 2008102127 **2008**.
- <sup>4</sup> V. Škorjanc, T. Portada, L. Frkanec, postersko priopćenje, Knjiga sažetaka XII. susreta mladih kemijskih inženjera, Zagreb 22. i 23. veljače **2018**, 57.

## Površinski potencijal na međupovršini CeO<sub>2</sub>/poli(natrijev 4-stirensulfonat)

**Tin Klačić, Anja Sadžak, Jasmina Jukić, Tajana Preočanin, Davor Kovačević**

Zavod za fizikalnu kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Horvatovac 102a, HR-10000 Zagreb

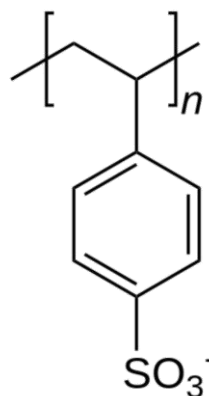
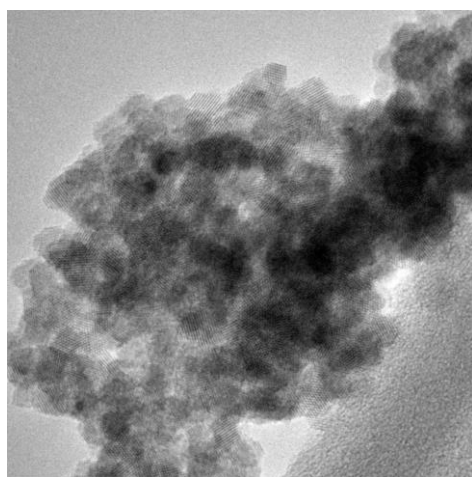
**E-mail:** tklacic@chem.pmf.hr, asadzak@irb.hr

Istražena su svojstva međupovršine cerijev(IV) oksid / poli(natrijev 4-stirensulfonat) (PSS) u širokom pH-području. Površinski potencijal određen je iz elektrodnog potencijala monokristalne elektrode,<sup>1,2</sup> dok su elektrokinetička i adsorpcijska mjerenja<sup>3</sup> izvedena na sintetiziranim nanočesticama CeO<sub>2</sub> (slika 1.). Mjeren je površinski potencijal i elektrokinetički potencijal cerijeva(IV) oksida u prisustvu PSS i bez dodanog polielektrolita.

Iz ovisnosti površinskog potencijala (111) kristalografske plohe cerijeva(IV) oksida o pH otopine ustanovljeno je da je vrijednost površinskog potencijala približno jednaka nuli u širokom pH području (od pH = 4 do pH = 9). Točka površinskog nul-potencijala cerijeva(IV) oksida procijenjena iz infleksije funkcije  $\Psi_0(\text{pH})$  iznosi  $\text{pH}_{\text{pzp}} = 7,4$ . Dodatkom PSS polianiona (slika 1.) površinski potencijal cerijeva(IV) oksida postaje negativniji što ukazuje na adsorpciju molekula polielektrolita na površinu. Nadalje, ispitan je i utjecaj koncentracije PSS na površinski potencijal (111) plohe CeO<sub>2</sub> pri različitim pH vrijednostima.

Iz ovisnosti elektrokinetičkog potencijala nanočestica CeO<sub>2</sub> o pH određena je izoelektrična točka u vrijednosti  $\text{pH}_{\text{iep}} = 5,4$ . Dodatkom PSS elektrokinetički potencijal postaje negativan u cijelom istraživanom pH području što ukazuje na adsorpciju PSS molekula na površinu.<sup>4</sup>

Adsorpcijskim mjerenjima određena je maksimalna površinska koncentracija PSS na površini cerijeva (IV) oksida u iznosu  $\Gamma_{\text{max}} \approx 1 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$ .



**Slika 1.** Sintetizirane nanočestice cerijeva(IV) oksida promjera 5 nm i strukturna formula PSS.

### IZVORI

- <sup>1</sup> T. Preočanin, D. Namjesnik, M. A. Brown, J. Lützenkirchen, *Environ. Chem.* **14** (2017) 295.
- <sup>2</sup> D. Namjesnik, S. Mutka, D. Iveković, A. Gajović, M. Willinger, T. Preočanin, *Adsorption* **22** (2016) 825.
- <sup>3</sup> D. Kovačević, D. Mazur, T. Preočanin, N. Kallay, *Adsorption* **16** (2010) 405.
- <sup>4</sup> J. Požar, D. Kovačević, *Soft Matter* **10** (2014) 6530

---

**POPIS SUDIONIKA**

---

Arhangelskis, Mihails, McGill, Montreal, CA  
Babay, Paola Alejandra, NCASE, Buenos Aires, ARG  
Bedeković, Nikola, PMF, Zagreb, HR  
Bibulić, Petar, PMF, Zagreb, HR  
Biljan, Ivana PMF, Zagreb, HR  
Briš, Anamarija, IRB, Zagreb, HR  
Carletta, Andrea, NISM, Namur, BE  
Cepić, Sara, PMF, Zagreb, HR  
Cinčić, Dominik, PMF, Zagreb, HR  
Cindrić, Marina, PMF, Zagreb, HR  
Cindro, Nikola, PMF, Zagreb, HR  
Cvetnić, Marija, PMF, Zagreb, HR  
Delač, Marion Ida IFS, Zagreb, HR  
Đaković, Marijana, PMF, Zagreb, HR  
Đud, Mateja, IRB, Zagreb, HR  
Espinosa, Mariela Soledad, NCASE, Buenos Aires, ARG  
Flamigni, Lucia, ISOF-CNR, Bologna, IT  
Friščić, Tomislav, McGill, Montreal, CA  
Frkanec, Leo, IRB, Zagreb, HR  
Frkanec, Ruža, SuZ, Zagreb, HR  
Fotović, Luka, PMF, Zagreb, HR  
Galić, Nives, PMF, Zagreb, HR  
Gandrath, Dayaker, McGill, Montreal, CA  
Glasovac, Zoran, IRB, Zagreb, HR  
Gregorić, Tomislav, IRB, Zagreb, HR  
Jukić, Jasmina, PMF, Zagreb, HR  
Julien, Patrick A., McGill, Montreal, CA  
Kirin, Srećko I., IRB, Zagreb, HR  
Klačić, Tin, PMF, Zagreb, HR  
Klarić, David, PMF, Zagreb, HR  
Kovačević, Davor, PMF, Zagreb, HR  
Kralj, Marko, IFS, Zagreb, HR  
Leko, Katarina, PMF, Zagreb, HR  
Lisac, Katarina, PMF, Zagreb, HR

Margetić, Davor, IRB, Zagreb, HR  
Marković, Dean, UniRi, Rijeka, HR  
Marrett, Joseph M., McGill, Montreal, CA  
Morris, Andrew J., UB, Birmingham, UK  
Navrotsky, Alexandra, UC Davis, Davis, USA  
Nemec, Vinko, PMF, Zagreb, HR  
Nickels, Christopher W., McGill, Montreal, CA  
Nikšić-Franjić, Ivana, PMF, Zagreb, HR  
Novendra, Novendra, UC Davis, Davis, USA  
Pisačić, Mateja, PMF, Zagreb, HR  
Portada, Tomislav, IRB, Zagreb, HR  
Požar, Josip, PMF, Zagreb, HR  
Preočanin, Tajana, PMF, Zagreb, HR  
Rogers, Robin D., 525Solutions, Tuscaloosa, USA  
Rončević, Igor, PMF, Zagreb, HR  
Sadžak, Anja, PMF, Zagreb, HR  
Stein, Robin S., McGill, Montreal, CA  
Stilinović, Vladimir, PMF, Zagreb, HR  
Šekutor, Marina, IRB, Zagreb, HR  
Škorjanc, Viktor, IRB, Zagreb, HR  
Štimac, Adela, SuZ, Zagreb, HR  
Titi, Hatem M., McGill, Montreal, CA  
Tomišić, Vladislav, PMF, Zagreb, HR  
Topić, Filip, McGill, Montreal, CA  
Tranfić, Bakić Marina, PBF, Zagreb, HR  
Trošelj, Pavle, Cambridge, UK  
Tumanov, Nikolay, NISM, Namur, BE  
Usenik, Andrea, PMF, Zagreb, HR  
Vančik, Hrvoj, PMF, Zagreb, HR  
Vazdar, Mario, IRB, Zagreb, HR  
Ventura, Barbara, ISOF-CNR, Bologna, IT  
Varga, Katarina, PMF, Zagreb, HR  
Vitković, Matea, PMF, Zagreb, IT  
Vrdoljak, Višnja, PMF, Zagreb, HR  
Vuletić, Tomislav, IFS, Zagreb, HR  
Wouters, Johan, NISM, Namur, BE  
Zbačnik, Marija, PMF, Zagreb, HR



**II. SIMPOZIJ SUPRAMOLEKULSKE KEMIJE**  
**Supramolecular Chemistry 2018**

**Knjiga sažetaka – Book of Abstracts**

