



Univerzitet u Novom Sadu  
Prirodno-matematički fakultet  
Departman za hemiju, biohemiju i  
zaštitu životne sredine



**Karakterizacija, toksičnost i primena novosintetisanih  
jonskih tečnosti za čišćenje i konzervaciju papirne  
arhivske građe**

—Doktorska disertacija—

*Kandidat:*  
Nataša Dimitrić

*Mentor:*  
prof. dr Slobodan Gadžurić

Novi Sad, 2020.



# *Zahvalnica*

Doktorska disertacija je urađena na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine i na Departmanu za biologiju i ekologiju, Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu, na Katedri za analitičku hemiju i Katedri za mikrobiologiju. Izolacija plesni vršena je iz knjižnog fonda „Češkog magacina”, Biblioteke Matice srpske u Novom Sadu, kao i vizualizacija postignutih rezultata pomoću neophodne aparature iz laboratorije Odeljenja zaštite publikacija, Biblioteke Matice srpske u Novom Sadu.

Najveća zahvalnost tokom izrade ove disertacije, kao i tokom studija, pripada mom mentoru **prof. dr Slobodanu Gadžuriću**. Dugujem mu ogromnu zahvalnost na izdvojenom vremenu, dragocnim savetima, razumevanju, a pre svega što je verovao od samog početka da će ovaj jedinstven naučni poduhvat vezan za kulturno nasleđe iznedriti, te podsticati generacije mlađih naučnika u daljem istraživanju. Neizmerna sreća je kada u određenom segmentu života upoznate čoveka toliko svestranog, uvek vedrog, nasmejanog, istinskog intelektualca, a toliko jednostavnog, što samim tim i reflektuje njegovu veličinu. Hvala na svemu!

Veliko hvala **prof. dr Milanu Vranešu** na dragocnim sugestijama, strpljenju, korisnim savetima tokom analize rezultata i pre svega što mi je bio velika podrška, ali i glas razuma tokom nedoumica koje sa sobom nose nova saznanja i naučni izazovi.

Neizmerno se zahvaljujem dragoj **prof. Maji Karaman**, na ukazanom poverenju prilikom dolaska u njenu istraživačku grupu, gde sam se osećala kao kod svoje kuće. Hvala na ukazanoj prilici da steknem nova saznanja, ali i da se usavršim na polju mikrobiologije.

Duboko se zahvaljujem **prof. dr Danieli Koroliji Crkvenjakov** na prilici da sarađujemo tokom izrade ove doktorske disertacije, ali i poslovno na našim svakodnevnim radnim zadacima. Hvala na vrhunski pruženoj stručnoj pomoći, interesovanjima i pre svega uvek dobrom raspoloženju tokom naše saradnje.

Veliku zahvalnost dugujem **doc. dr Sanji Belić** na ukazanom poverenju, ličnom zalaganju, bezbrojnim telefonskim razgovorima, sugestijama i prijateljskim savetima koji su unapredili ovu doktorsku tezu.

Želim da se zahvalim mojim divnim kolegama iz Odeljenja zaštite publikacija, Biblioteke Matice srpske na podršci, bodrenju, pozitivizmu, na svim lepim trenucima i pre svega što su

uvek imali veru u mene. Posebnu zahvalnost mojoj dragoj kolegini Vesni, mom tutoru, a pre svega prijateljici, za sve reči ohrabrenja, koje su uvek našle put da premoste teške stvari.

Posebno veliku zahvalnost dugujem mom kolegi Nemanji Spremi na nesebičnoj podršci, pomoći tokom rada u laboratoriji, a pre svega divnom prijateljstvu. Hvala Aleksandru, Snežani i Jovani na kolegijalnosti, zajedničkoj saradnji i uvek pozitivnoj atmosferi.

Hvala mladim, talentovanim studentima, punim entuzijazma, na pomoći i ličnom doprinosu tokom rada na doktorskoj disertaciji.

Najveću zahvalnost dugujem mojoj mami i sestri, na bezgraničnoj podršci, strpljenju, što su verovale u mene i bile uz mene u svakoj životnoj situaciji. Moja dva oslonca u ovom vetru života! Hvala mojoj maloj porodici, koja je iznedrila i učinila me još jačom i ponosnijom, mom suprugu i kćerkici.

Ovaj rad posvećujem svom dedi Radi, koji je na sebi svojstven, a meni ponekad nedokučiv način, proživljavao, ali i pratio na putu mog ličnog usavršavanja i obrazovanja, a svojom verom i bezgraničnim ponosom, zadužio me za ceo život.

*Nataša*

# Sadržaj

1. Uvod	1
1.1 Cilj rada i predmet istraživanja	1
2. Teorijski deo	4
2.1 Jonske tečnosti	4
2.1.1 Struktura jonskih tečnosti	4
2.1.2 Razvoj jonskih tečnosti	5
2.1.3 Protične jonske tečnosti	6
2.1.3.1 Formiranje protičnih jonskih tečnosti kroz protonski transfer	8
2.1.3.2 Jonizabilnost protičnih jonskih tečnosti	9
2.1.3.3 Fizičko-hemijska svojstva protičnih jonskih tečnosti	10
2.1.4 Primena jonskih tečnosti	11
2.1.5 Jonske tečnosti na bazi amina	13
2.1.6 Uticaj jonskih tečnosti na strukturu vode	13
2.1.7 Idealni rastvori	16
2.1.7.1 Parcijalne molarne veličine	17
2.1.7.2 Parcijalne molarne zapremine	19
2.1.7.3 Prividna molarna zapremina	20
2.2 Papirna građa	21
2.2.1 Kulturno nasleđe i problematika konzervacije papirne građe	21
2.2.1.1 Proizvodnja papira	22
2.2.1.2 Degradacija celuloze	22
2.2.1.3 Biološka oštećenja papira	25
2.2.1.4 Metode u konzervaciji papirne građe	30
2.2.1.4.1 Hemijske metode dezinfekcije papirne građe	31
3. Eksperimentalni deo	35
3.1 Hemikalije	35
3.1.1 Reagensi neophodni za sintezu jonskih tečnosti	35
3.1.2 Reagensi neophodni za ispitivanje toksičnosti novosintetisanih jonskih tečnosti	36
3.2 Aparatura	37
3.2.1 Aparatura neophodna za sintezu jonskih tečnosti	37
3.2.2 Aparatura neophodna za karakterizaciju jonskih tečnosti	37
3.2.3 Aparatura neophodna za ispitivanje toksičnosti	38
3.3 Merenje gustine	39
3.4 Merenje viskoznosti	42
3.5 Merenje električne provodljivosti	44
3.6 Snimanje IC spektra	45
3.7 Snimanje NMR spektra	46
3.8 Termogravimetrijska analiza	46
3.9 Praćenje promena tokom tretmana dezinfekcije papirne građe	47
4. Rezultati	48
4.1 Sinteza jonskih tečnosti i fizičko-hemijska karakterizacija čistih jonskih tečnosti	48
4.1.1 Sinteza jonskih tečnosti	48
4.1.2 Merenje gustina čistih jonskih tečnosti	51
4.2 Fizičko-hemijska karakterizacija vodenih rastvora odabranih protičnih jonskih tečnosti	57
4.2.1 Volumetrijski paramteri vodenih rastvora jonskih tečnosti	57

4.2.2 Viskoznost vodenih rastvora jonskih tečnosti	61
4.2.3 Električna provodljivost vodenih rastvora jonskih tečnosti	65
4.3 Ispitivanje antimikrobne aktivnosti mikrodilucionom metodom	67
4.3.1 Izolacija plesni, bakterija i kandidate	67
4.3.2 Priprema suspenzije filamentoznih plesni	68
4.3.3 Priprema suspenzije mikroorganizama (bakterije i gljive) i standardizacija inokuluma	69
4.3.4 Ispitivanje antimikrobne aktivnosti novosintetisanih jonskih tečnosti mikrodilucionom metodom	70
4.3.5 Rezultati antimikrobne aktivnosti ispitivnih protičnih jonskih tečnosti	72
4.4 Optimizacija metode za konzervaciju papirne građe upotrebom sintetisanih jonskih tečnosti	79
5. Izvod	81
6. Summary	82
7. Literatura	83
8. Prilog	93
Biografija	137
Ključna dokumentacijska informacija	138

# 1. Uvod

Od vremena pronalaska papir je postao jedan od glavnih nosioca naše kulturne, naučne, političke, ekonomske i istorijske informacije. S obzirom na značaj ovog materijala, njegovo očuvanje je pitanje od velikog značaja za kulturu i nasleđe jednog naroda, države i civilizacije uopšte. Međutim, spoljašnji uticaji poput vlage, ekstremnih temperatura i lošeg skladištenja uzrokuju svojevrsnu degradaciju papira i gubitak dragocenih informacija na njemu.

Jedan od najvažnijih iskoraka u savremenoj konzervatorskoj praksi, pa tako i u konzervaciji papira, jeste okretanje ka minimalnoj konzervatorskoj intervenciji i uvođenje metoda koje sve više poštuju originalni istorijski materijal i nisu štetne ni za konzervatora ni za životnu sredinu. Od izuzetne je važnosti poštovanje principa i standarda u ovoj oblasti kao i korišćenje stabilnih i netoksičnih hemijskih supstanci koje neće ugrožavati rad konzervatora, kao ni daljeg korisnika, a da pri tome ne oštećuju ni samu strukturu podloge na kojoj je pisano.

Stoga su principi zelene hemije i održivog razvoja od velikog značaja u daljem razvoju konzervatorskih metoda i samoj zaštiti pisanog kulturnog nasleđa, pošto je glavni cilj ovog novog pristupa u hemiji korišćenje i primena proizvoda i procesa koji smanjuju ili eliminišu upotrebu štetnih supstanci, a da se pri tome upotrebljavaju isključivo hemikalije i hemijski procesi koji nemaju negativne posledice na životnu i radnu sredinu, ali i samog konzervatora.

Iz ovog razloga postoji veliko interesovanje za istraživanja koja se baziraju na primeni jonskih tečnosti kao rastvarača XXI veka koji mogu da, pravilnim izborom katjona i anjona, budu tako dizajnirani da pokazuju svojstva koja podležu principima i pravilima zelene hemije.

## 1.1 Cilj rada i predmet istraživanja

Cilj istraživanja ove doktorske disertacije biće usmeren pre svega na pravilan odabir, selekciju i optimizaciju novih rastvarača na bazi jonskih tečnosti poboljšane bezbednosti pogodnih za primenu u konzervatorskim metodama čišćenja papirne građe i njene dezinfekcije od strane celilolitičkih mikroorganizama (gljive-plesni i bakterije).

Prvi deo rada biće stoga posvećen sintezi i fizičko-hemijskoj karakterizaciji odabranih jonskih tečnosti u cilju pronalazjenja idealne kombinacije anjona i katjona kako bi bile sintetisane

jonske tečnosti ciljanih fizičko-hemijskih svojstava. U tu svrhu sintetisane su jonske tečnosti koje spadaju u klasu protičnih jonskih tečnosti i koje se odlično mešaju sa vodom:

- (2-hidroksipropil)amonijum-formijat  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{For}^-$ ;
- (2-hidroksipropil)amonijum-acetat  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Ac}^-$ ;
- (2-hidroksipropil)amonijum-laktat  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Lac}^-$ ;
- (2-hidroksipropil)amonijum-trifluoroacetat  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{F}_3\text{Ac}^-$ ;
- (2-hidroksipropil)amonijum-hloroacetat  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClAc}^-$ ;
- (2-hidroksipropil)amonijum-trihloroacetat  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Cl}_3\text{Ac}^-$ ;
- (2-hidroksipropil)amonijum-3-hloropropanat  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClPro}^-$ ;
- (2-hidroksipropil)amonijum-4-hlorobutanat  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClBut}^-$ ;
- (2-hidroksipropil)amonijum-mandelat  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Man}^-$ ;
- (2-hidroksipropil)amonijum-salicilat  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Sal}^-$ ;
- 1-hidroksi-2-metilpropan-2-amonijum laktat  $[\text{H}_3\text{N}_{3(1'\text{OH} 2'\text{CH}_3)}]^+ \text{Lac}^-$ ;
- trietanolamonijum-acetat  $[\text{HN}_{3(2(1'\text{OH}))}]^+ \text{Ac}^-$ ;
- trietanolamonijum-laktat  $[\text{HN}_{3(2(1'\text{OH}))}]^+ \text{Lac}^-$ ;
- trietanolamonijum-trifluoroacetat  $[\text{HN}_{3(2(1'\text{OH}))}]^+ \text{F}_3\text{Ac}^-$ .

Biće izmerene gustine svih novosintetisanih protičnih jonskih tečnosti u opsegu temperatura od (293,15 do 353,15) K, kao i gustine, viskoznost i električna provodljivost odabranih binarnih smeša novosintetisanih protičnih jonskih tečnosti sa vodom u opsegu koncentracija od (0,025 do 0,5) mol/kg na temperaturama od (293,15 do 313,15) K.

Na osnovu dobijenih rezultata razmatraće se uticaj katjona i anjona na fizičko-hemijska svojstva ispitivanih jonskih tečnosti. Različiti volumetrijski parametri biće izračunati na osnovu izmerenih vrednosti gustina, a zatim razmotreni tipovi interakcija koje se javljaju između komponenata ispitivanih smeša. Merenje viskoznosti će doprineti boljem razumevanju uticaja katjona i anjona jonske tečnosti na transportna svojstva ispitivanih sistema. Iz podataka eksperimentalno dobijene električne provodljivosti biće izračunat *Walden*-ov proizvod koji je dobar pokazatelj povećanja ili smanjenja uređenosti molekula vode u prisustvu ispitivanih ILs, što je od izuzetnog značaja kod njihove primene novosintetisanih jonskih tečnosti u biološkim sistemima.



U okviru drugog dela rada biće izvršena izolacija živih mikroorganizama, prevashodno celulolitičkih plesni, njihovo presejavanje sa oštećenih papirnih površina, te determinacija na osnovu morfoloških karakteristika kolonija (boja, struktura, uljane kapi itd) i mikroskopskih karakteristika izolovanih kultura, potom njihovo storniranje u kolekciju kultura plesni *FungiCult* u okviru Laboratorije za mikrobiologiju ProFungi, kao i presejavanje drugih odabranih vrsta iz postojeće kolekcije kultura gljiva - plesni, bakterija i kvasnice roda *Candida* radi poređenja. Antifungalna aktivnost jonskih tečnosti biće određena *in vitro* mikrodilucionom metodom i iskazano preko minimalne inhibitorne i minimalne fungicidne/baktericidne koncentracije (MIC i MFC/MBC).

Treći deo teze obuhvata primenu odabranih jonskih tečnosti na osnovu njihove ispitane mikrobiološke aktivnosti i direktnu aplikaciju na površinu papirnog artefakta. Postupci i procedure primene su po prvi put detaljno opisane i dokumentovane. Takođe, rezultati i optimizovana metoda za čišćenje i konzervaciju papirne arhivske građe biće upoređeni sa postupcima i procedurama primene sa dosadašnjim konvencionalnim rastvaračima i metodama čišćenja u konzervatorskoj praksi.

## 2. Teorijski deo

### 2.1 Jonske tečnosti

Jonske tečnosti (eng. *Ionic Liquids*, ILs) možemo definisati kao organske soli koje imaju tačku topljenja manju od 373,15 K. Pojam jonskih tečnosti često se odnosi samo na one soli koje su na sobnoj temperaturi u tečnom agregatnom stanju (eng. *Room Temperature Ionic Liquids*, RTILs) [1].

#### 2.1.1 Struktura jonskih tečnosti

Veliki, asimetrični organski katjoni i manji organski ili neorganski anjoni čine osnovu strukture jonskih tečnosti. Pri umerenim temperaturama nalaze se u tečnom stanju, što je posledica dimenzija i asimetrije samih jona, jer je onemogućeno njihovo gustopakovanje i obrazovanje jonske kristalne rešetke, te shodno tome imaju i nisku temperaturu topljenja. Takva svojstva jonskih tečnosti omogućavaju njihovu primenu u širokom temperaturnom opsegu [2].

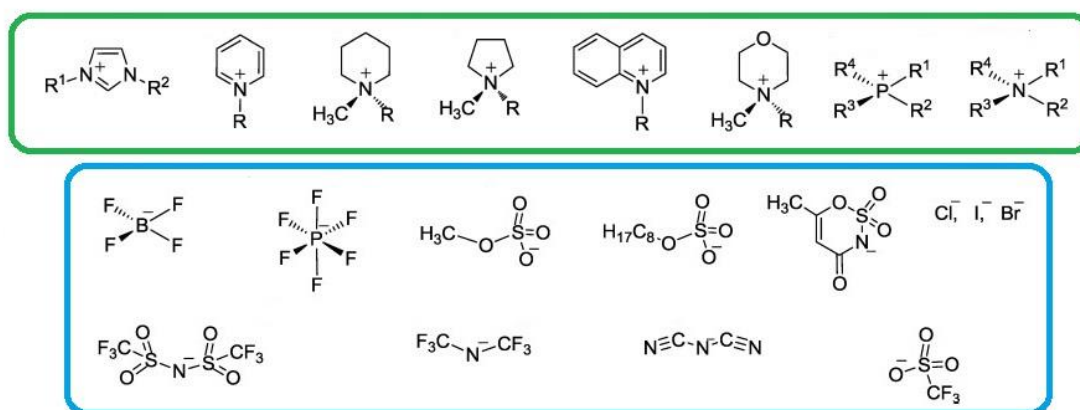
Katjoni koji ulaze u sastav jonskih tečnosti su najčešće na bazi organskih molekula niskog stepena simetrije sa pozitivno naelektrisanim heteroatomima poput azota ili sumpora. Jonske tečnosti kao organski katjon mogu sadržati i one sa:

- heterocikličnim aromatičnim prstenom (imidazolijum, piridinijum, pirolidinijum),
- heterocikličnim alifatičnim prstenom (morfolinijum i piperidinijum) i
- acikličnim nizom (amonijum, fosfonijum, holinijum, sulfonijum).

Anjoni koji ulaze u sastav jonskih tečnosti najčešće su jednostavni joni poput  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}^-/\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ , ali i neki drugi koji su predstavljeni na Slici 2.1.

Proučavanja svojstava supstanci i odvijanja hemijskih reakcija su dugi niz godina bila ograničena na ispitivanja, pre svega, u vodi. Međutim, zbog ograničene rastvorljivosti većine supstanci u vodi i odvijanja hemijskih procesa u veoma uskom temperaturnom opsegu, sve veće interesovanje naučnika zaokupili su rastopi soli, koji ne sadrže vodu, a sastavljeni su isključivo iz jona. Za razliku od jonskih tečnosti, rastopi soli su imali veoma visoke temperature topljenja, pa je njihova primena kao rastvarača bila ograničena. S druge strane, jonske tečnosti koje su tečne na sobnoj temperaturi imaju izrazito velike vrednosti viskoznosti čime je njihova primena takođe bila upitna [3]. Iz tog razloga se jonskim tečnostima dodaju

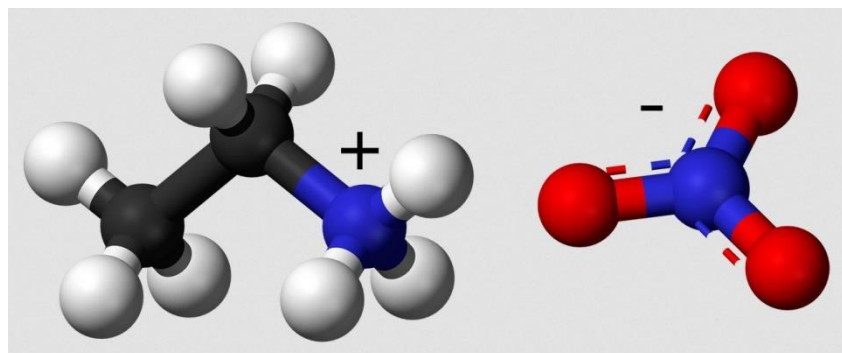
drugi rastvarači, najčešće organski, koji smanjuju viskoznost i omogućavaju širu primenu u tehnološkim procesima [4]. Osim toga, dodatak jonske tečnosti u organski rastvarač dovodi do njegove termičke stabilizacije, povećanja tačke ključanja, provodljivosti i solvacionih sposobnosti, što znatno poboljšava svojstva smeše i samim tim omogućava sve veću primenu jonskih tečnosti. Obzirom da osobine jonske tečnosti zavise pre svega od vrste katjona i anjona koji je grade (Slika 2.1), pogodnim izborom je moguće sintetisati ili dizajnirati jonsku tečnost željenih fizičko-hemijskih svojstava, kao i jonske tečnosti za određenu namenu ili primenu (eng. *task specific ionic liquids*) [5].



Slika 2.1 Struktura najčešćih katjona i anjona koji ulaze u sastav jonskih tečnosti

### 2.1.2 Razvoj jonskih tečnosti

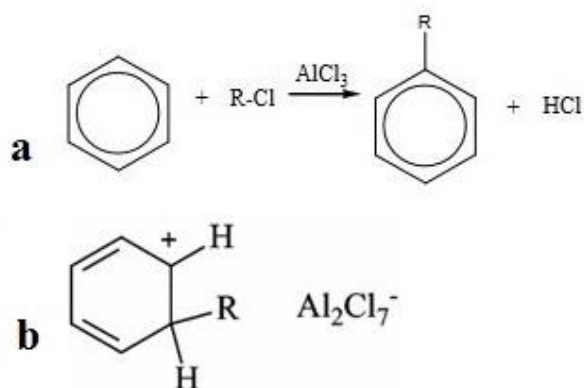
Paul Walden je jedan deo svog istraživačkog rada posvetio tečnim solima koje bi se mogle koristiti pri sobnim uslovima i koje nisu zahtevale specijalno prilagođavanje opreme za njihovo proučavanje ili primenu. Godine 1914. radeći na sintezama novih eksploziva, otkrio je da etilamonijum-nitrat (Slika 2.2) tečan već pri temperaturi od 285,15 K. Ovo je takođe i prvi primer jonske tečnosti, koja će kasnije postati podklasa protičnih jonskih tečnosti [6].



Slika 2.2 Hemijska struktura etilamonijum-nitrata

Na *Rice* institutu u Teksasu, 1951. godine, naučnici su otkrili određen broj jonskih tečnosti i u narednih trideset godina taj broj je značajno porastao [7].

Prvi dokumentovan slučaj jonske tečnosti je takozvano *crveno ulje* (eng. *Red Oil*), koje nastaje pri *Friedel-Crafts*-ovoj reakciji alkilovanja aromatičnog prstena, uz pomoć *Lewis*-ove kiseline kao katalizatora, tj. pri reakciji elektrofilne aromatične supstitucije (Slika 2.3). Sredinom devetnaestog veka, otkrivena je struktura crveno obojene faze (ulja) koja nastaje pri ovoj reakciji, a čiji sastav prvobitno nije bio poznat. Identifikovana je heptahloridodialuminatna so, poznata i kao sigma kompleks [8].



**Slika 2.3** *Friedel-Crafts*-ova reakcija alkilovanja aromatičnog prstena (a) i hemijska struktura crvenog ulja (b)

Postoji više klasa, kao i podela jonskih tečnosti. Podela jonskih tečnosti se može izvršiti na osnovu njihovih svojstava na različite generacije. Isto tako jonske tečnosti se mogu klasifikovati u zavisnosti od svoje strukture i fizičko-hemijskih osobina [9].

### 2.1.3 Protične jonske tečnosti

Jedan od načina podele jonskih tečnosti je na:

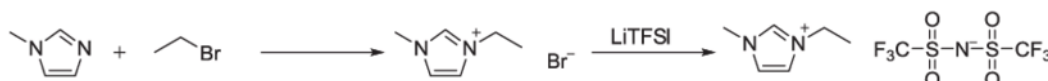
- a) aprotične jonske tečnosti (eng. *Aprotic Ionic Liquids*, AILs),
- b) protične jonske tečnosti (eng. *Protic Ionic Liquids*, PILs) i
- c) cviterjonske jonske tečnosti (eng. *Zwitterionic Ionic Liquids*, ZILs).

Sinteza aprotičnih jonskih tečnosti počinje reakcijom alkilacije odgovarajućeg amina ili heterocikličnog jedinjenja sa azotom, nakon čega sledi izmena anjona. U aprotičnim sistemima, matični molekul je jonizovan (na taj način postaje katjon) prihvatanjem bilo koje grupe, osim protona, na svoje osnovno mesto.

Protične jonske tečnosti se mogu dobiti jednostavnom reakcijom neutralizacije *Brønsted*-ove kiseline (proton donor) i baze (proton acceptor) [10-12]. Ključne osobine koje razlikuju PILs od drugih jonskih tečnosti su transfer protona sa kiseline na bazu, što dovodi do prisustva proton donorskih i akceptorskih mesta koja mogu da se koriste za izgradnju vodoničnih veza. PILs imaju niz jedinstvenih svojstava u poređenju sa drugim ILs.

Na Slici 2.4 su prikazane tipične sinteze aprotičnih i protičnih jonskih tečnosti.

#### aprotične jonske tečnosti



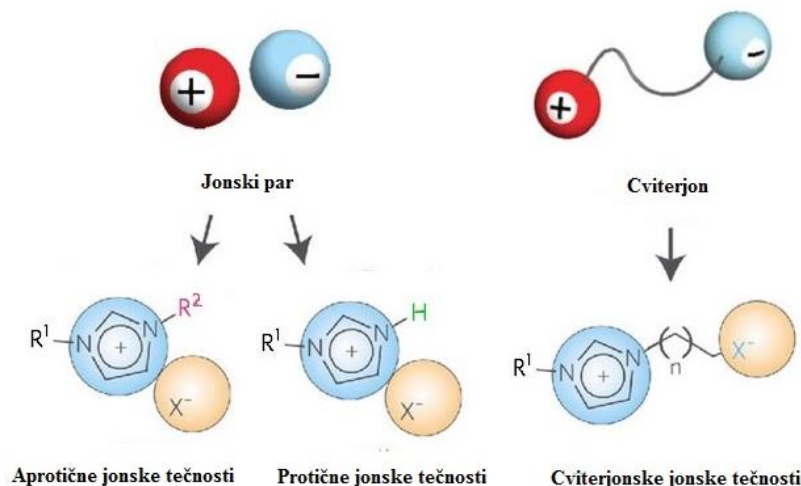
#### protične jonske tečnosti



**Slika 2.4** Sinteza aprotičnih i protičnih jonskih tečnosti

*Angell*-ova i druge istraživačke grupe su se bavili zaštitom proteina u protičnim jonskim tečnostima koje vezivanjem vodonika sprečavaju denaturaciju proteina i održavaju strukturu. Protične jonske tečnosti sa jednostavnijom i linearnom strukturom se mogu smatrati ekološki prihvatljivijim od aprotičnih jonskih tečnosti [13].

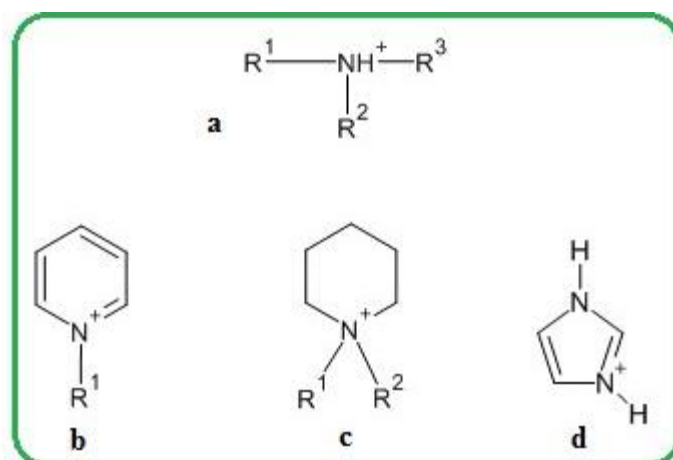
Cviterjonske jonske tečnosti su one kod kojih su jonski par, anjon i katjon, kovalentno vezani (Slika 2.5). Kod aprotičnih i protičnih jonskih tečnosti, katjon i anjon su nezavisno pokretni pod uticajem elektrostatičkih sila, vodoničnih veza, ali i disperzionih sila koje potiču od drugih jona, te na taj način postoji mnogo šansi za izmenu jona u samim jonskim tečnostima. Za razliku od njih, cviterjonske jonske tečnosti zadržavaju svoje jonske parove uprkos mnogim interakcijama od ostalih jona, pošto je jonski par kovalentno vezan [14]. Istraživanja vezana za ZILs vezana su najviše za njihovu primenu u oblasti elektro materijala, ali su veoma korisni i kao modeli za ćelijske membrane, pogotovo za analizu dinamičkog i statičkog ponašanja membranskih proteina [15].



Slika 2.5 Aprotične, protične i cviterjonske jonske tečnosti

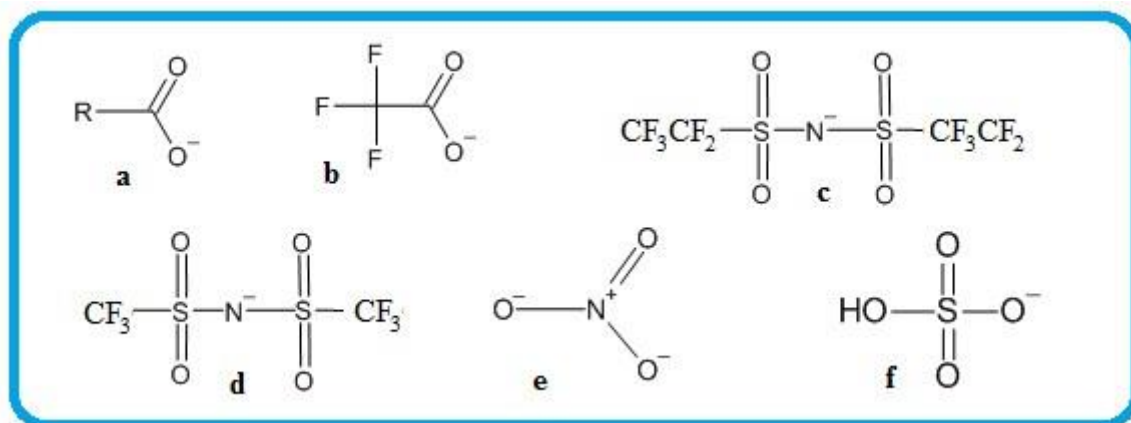
### 2.1.3.1 Formiranje protičnih jonskih tečnosti kroz protonski transfer

PILs se formiraju prenosom protona sa neorganske kiseline na *Brønsted*-ovu bazu [16]. Katjoni koji se najčešće koriste za sintezu PILs su prikazani na Slici 2.6, uključujući primarne, sekundarne ili tercijarne amonijum jone, kao i piridinium, piperidinium i imidazolijum jone.



Slika 2.6 Struktura potencijalnih katjona PILs: a) primarni, sekundarni ili tercijarni amonijum jon ( $R^1$ ,  $R^2$  i/ili  $R^3$  mogu biti atomi vodonika, ugljenika i drugi atomi), b) piridinium jon c) piperidinium jon i d) imidazolijum jon

Veliki broj anjona se koristi u svrhu sinteze PILs. Najčešće korišćeni su prikazani na Slici 2.7, uključujući organske (karboksilati), neorganske (nitrat ili hidrogensulfat) i fluorovane (bis(trifluorometansulfonil)imid (TFSI), trifluoroacetat (TFA), bis(perfluoroetilsulfonil)imid (BETI), tetrafluoroborat ili heksafluorofosfat) i drugi.



**Slika 2.7** Struktura potencijalnih anjona PILs: a) karboksilat, b) TFA, c) BETI, d) TFSI, e) nitrat i f) hidrogensulfat

### 2.1.3.2 Jonizabilnost protičnih jonskih tečnosti

Idealno bi bilo da je u toku sinteze PILs transfer protona kompletan, tako da su jedine individualne vrste koje su prisutne rezultujući katjon i anjon. U literaturi se nalaze podaci da transfer protona treba da bude 99% kako bi se protična jonska tečnost nazivala čistom soli. Vršena su ispitivanja  $pK_a$  vrednosti kako bi se utvrdio stepen transfera protona u protičnim jonskim tečnostima [17]. Posmatrajući vezu između tačke ključanja jonske tečnosti i  $pK_a$  vrednosti kiseline i baze u njenom sastavu, uočeno je da je neophodno da razlika u  $pK_a$  vrednostima između kiseline i baze bude veća od 10, kako bi transfer protona bio potpun, a sam proizvod reakcije neisparljiv i hemijski stabilan [18]. U stvarnosti je to malo verovatno, jer prenos protona može biti manji ili veći od očekivanog. Kao rezultat toga u reakcionoj smeši se mogu javiti joni, jonski parovi, agregati, klasteri i neutralni molekuli koji smanjuju provodljivost jonske tečnosti [19]. Naime, komponente reakcione smeše se neprekidno nalaze u stanju dinamičke ravnoteže i zbog toga je teško precizno definisati sastav smeše. Zato je izuzetno značajno imati tehnike koje omogućavaju merenje jonizabilnosti i hemijskih struktura nastalih jonskih tečnosti [20-22]. Trenutno ne postoji standardna metoda za određivanje jonizabilnosti PILs, niti standardna metoda za klasifikaciju jonskih tečnosti po čistoći [19, 23-28]. Nekoliko različitih tehnika je korišteno za pružanje informacija o jonizabilnosti PILs, kao što su *NMR* [23, 24, 27], promene termičkih osobina u funkciji sastava [24, 26, 27], *IR* spektroskopija [24] i merenje jonske provodljivosti [18]. Ove tehnike daju generalno kvalitativnu meru jonske prirode PILs.

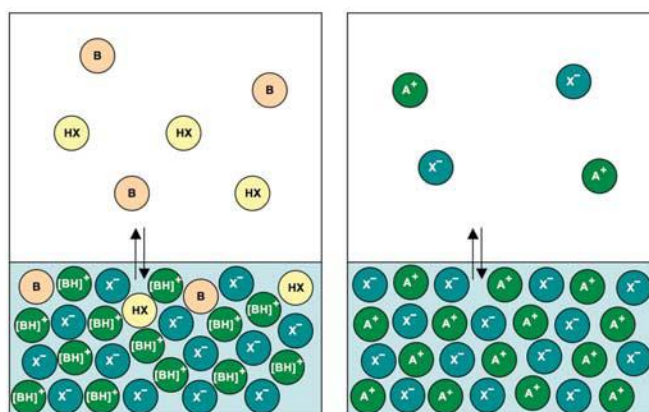
### 2.1.3.3 Fizičko-hemijska svojstva protičnih jonskih tečnosti

Svojstva jonske tečnosti koja nastaje transferom protona sa kiseline na bazu, zavise od jačine kiseline i baze između kojih je proton transferovan [29].

Na provodljivost protičnih jonskih tečnosti utiče simetričnost i molarna masa katjona. Što je katjon simetričniji i ima veću molekulsku masu, provodljivost same protične jonske tečnosti opada, dok raste njena viskoznost. Produžavanjem alkil lanca koji je vezan za imidazolijum ili amonijum jon u sastavu protične jonske tečnosti smanjuje se mobilnost, a samim tim i provodljivost jonske tečnosti [30].

U odnosu na aprotične jonske tečnosti, protične poseduju niz specifičnih osobina, poput mogućnosti da se destiluju [17]. Mogućnost destilacije je vrlo korisna osobina mnogih PILs, ali postoje i one koje se razlažu ispod temperature ključanja. PILs sa složenijim katjonima i anjonima duže se destiluju i veća je mogućnost raspadanja u toku procesa destilacije u odnosu na PILs sa jednostavnijim katjonima i anjonima.

Mehanizam podrazumeva povratni protonski prenos sa katjona na anjon kako bi se dobili oblici molekulskih kiselina i baza koji zapravo čine gasovitu fazu [31]. Destilacija je uspešnija kod PILs sa anjonima koji su slabiji nukleofili i te ILs su temperaturno stabilnije [23]. Mehanizam protonskog prenosa se ne javlja kod aprotičnih ILs pa je destilacija onemogućena (Slika 2.8). Otkrićem da se pojedine ILs mogu destilovati uspešno su opovrgnute veoma snažne tvrdnje o tome da ILs ne isparavaju. Time su se otvorila nova vrata za njihovo korišćenje, kao što su postupci izolacije rastvorljivih proizvoda visokotemperaturnom kristalizacijom [31]. Ovim postupkom olakšani su procesi prečišćavanja nekih PILs.



**Slika 2.8** Šematski prikaz razlika između protičnih i aprotičnih jonskih tečnosti u tečnim i gasovitim fazama [31]



Proučavanje termičke stabilnosti PILs, kao i kod drugih ILs, daje veoma dobru indicaciju o fizičko-hemijskim svojstvima soli. Uopšteno gledano niske tačke topljenja su veoma poželjne i u direktnoj su vezi sa stabilnošću kristalne rešetke, koja zavisi od simetrije katjona i anjona, njihovih interakcija i njihove konformacione slobode, što automatski dovodi u pitanje i njihovu termičku stabilnost. Visoka termička stabilnost je veoma važna, ali usled posledice oslabljenih katjon-anjon elektrostatičkih interakcija može doći do njenog smanjenja [18, 23]. Termogravimetrijske analize pokazuju da termička stabilnost varira u zavisnosti od strukture katjona i anjona, a najveća je kada je katjon aromatičan (na primer metilimidazolijum), a anjon slaba baza. Gubitak mase počinje na tački ključanja za tečnosti niske energije transfera protona. Za one sa velikom energijom transfera protona, isparavanje počinje na veoma visokim temperaturama, ali dolazi i do dekompozicije [32].

PILs su visoko polarni rastvarači. Na osnovu skale polarnosti i poređenjem sa organskim rastvaračima, PILs koje kao katjon imaju primarne i sekundarne amonijum jone su najpolarnija klasa od svih ILs, sa polarnošću uporedivom sa vodom [33]. Zato PILs mogu da služe kao elektroliti u gorivnim ćelijama zbog prisustva mobilnog protona, a koriste se i kao kiseli katalizatori u *Friedel-Crafts*-ovoj reakciji, nekim procesima esterifikacije, *Mannich*-ovoj reakciji i reakcijama kondenzacije [17]. Baš ova svojstva navele su nas da neke predstavnike ove grupe PILs ispitamo u svrhu čišćenja predmeta kulturnog nasleđa.

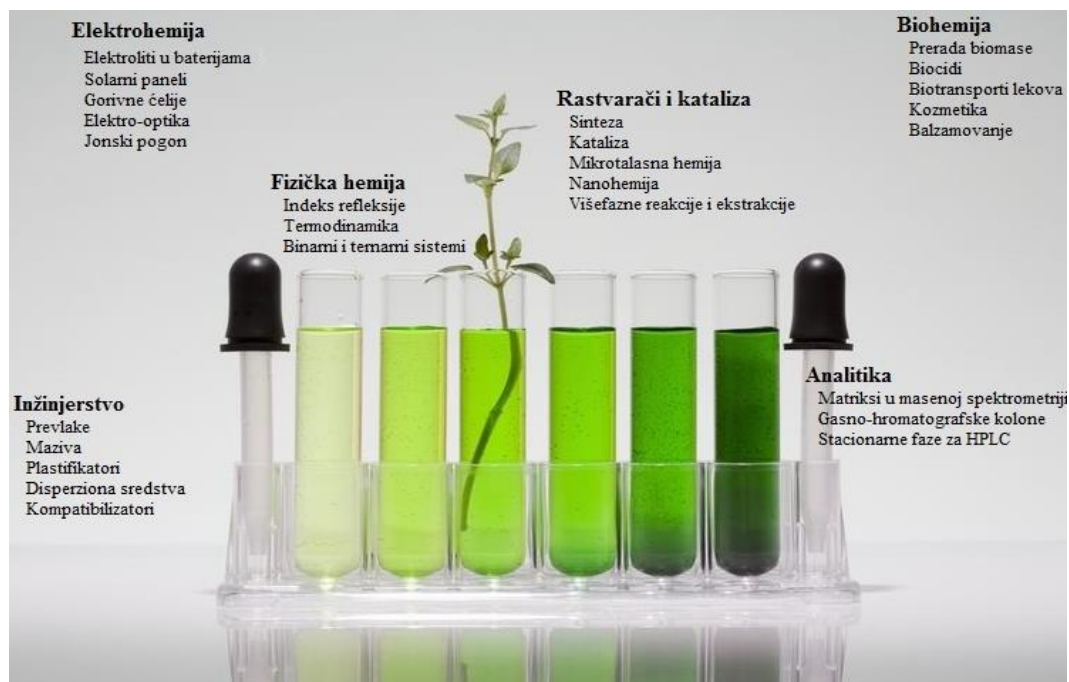
#### 2.1.4 Primena jonskih tečnosti

Zbog jedinstvenih svojstava jonskih tečnosti njihova primena je multidisciplinarna i prožima se kroz nauku i brojne grane industrije [34]. Multidisciplinarna primena jonskih tečnosti predstavljena je na Slici 2.10.

Tokom godina koje su usledile nakon otkrića prve jonske tečnosti, naučna zajednica se ozbiljno bavila mogućnostima njihove primene kao i iskorišćenjem njihovih pozitivnih osobina. One su predstavljale odličnu zamenu za do tada proučavane rastope soli [3].

Osnovna prednost upotrebe jonskih tečnosti kao univerzalni rastvarači u procesima hemijske sinteze različitih organskih jedinjenja [35], kao i u katalitičkim [36, 37] i fotokatalitičkim reakcijama [38], jeste njihov nizak napon pare. Ukoliko se ne mešaju s vodom ili organskim rastvaračima, mogu se koristiti u tečno-tečnim ekstrakcijama za razdvajanje proizvoda iz reakcione smeše [39]. Pogodne su za korišćenje u navedenim laboratorijskim procesima, zbog toga što reakcije koje se izvode u jonskim tečnostima ne zahtevaju ekstremne uslove, kao ni

specijalnu aparaturu i metode. Takođe, često mogu da se recikliraju što dovodi do smanjenja troškova ovih procesa. Kako postoji veliki broj mogućih katjon-anjon kombinacija, uključujući i biološki aktivne jone, jonske tečnosti sve više značaja dobijaju u oblastima medicine i farmacije [40-42].



Slika 2.9 Primena jonskih tečnosti

Zbog visoke termičke i elektrohemijske stabilnosti, mogu se koristiti kao elektroliti u baterijama, kondenzatorima i gorivnim ćelijama [43, 44]. Primenuju se u oblasti nanotehnologije, jer omogućavaju dizajniranje nanomaterijala [45], nanokompozita ili nanočestica [46]. Koriste se i kao imobilizirajuće komponente polimera, membrana i elektroda [47].

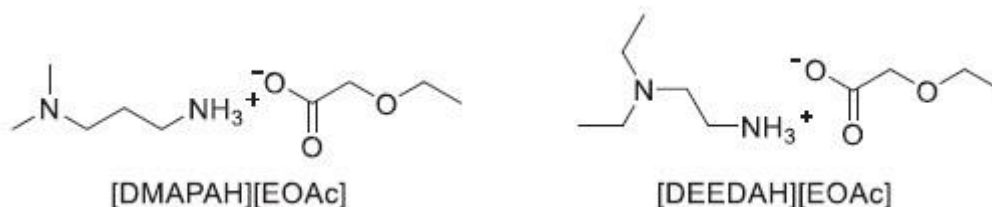
Njihovu široku primenu u industrijskim procesima i sintezi novih proizvoda moguće je planirati, ukoliko su fizičko-hemijska svojstva odabrane jonske tečnosti precizno selektovana. Izborom pravilne tečnosti, mogu se dobiti visoki prinosi i smanjiti količina otpada. Često se mogu reciklirati, što dovodi do smanjenja troškova procesa [48].

Zbog svog niskog napona pare koriste se u zelenoj sintezi, jer ne emituju štetne isparljive organske komponente u životnu i radnu sredinu [49]. U inertnoj atmosferi, različite jonske tečnosti ostaju stabilne do 473,15 K, a većina njih i na dosta višim temperaturama, te poseduju veliki raspon temperatura na kojima su tečne i pogodne za rad [50].

### 2.1.5 Jonske tečnosti na bazi amina

Poslednjih godina mnoge studije su fokusirane na uklanjanje sumpora iz dizel goriva pomoću jonskih tečnosti i na taj način se krenulo sa zamenom tradicionalnih organskih rastvarača velike toksičnosti i isparljivosti koji ozbiljno zagađuju životnu okolinu. Efikasnost uklanjanja sadržaja sumpora iz uzoraka ulja pomoću jonskih tečnosti na bazi amina je veća od 60% pri jednostrukoj ekstrakciji, a mogla bi se dostići i efikasnost od 98% nakon četvrte ekstrakcije, što je mnogo više nego upotrebom odgovarajućih tradicionalnih organskih rastvarača. Visoku efikasnost pri desulfurizaciji uslovljava formiranje vodoničnih veza između atoma sumpora i kiselog H-atoma protičnih jonskih tečnosti. Jonske tečnosti na bazi amina se mogu uspešno reciklirati jednostavnom vakuum destilacijom, što je od velikog značaja za korišćenih PIL u industrijskom procesu [51].

Visok apsorpcioni kapacitet, izrazito brza apsorpcija, niske cene i jednostavna regeneracija, izdvajaju protične jonske tečnosti na bazi amina kao alternativnu zamenu za isparljive organske amine koji se koriste za apsorpciju ugljen-dioksida iz zagađenog vazduha. Protične jonske tečnosti na bazi amina [DMAPAH][EOAc] i [DEEDAH][EOAc] (Slika 2.9) pokazale su se kao superiorni apsorbeni ugljen-dioksida. Pored toga, 90% [DMAPAH][EOAc] se može lako reciklirati čak četiri puta, a da pri tome zadržava stabilnu konzistenciju kao apsorbens, dok se čisti amini teško regenerišu iz čvrstog stanja posle vezivanja ugljen-dioksida [52].



**Slika 2.10** Hemijska struktura [DMAPAH][EOAc] i [DEEDAH][EOAc]

### 2.1.6 Uticaj jonskih tečnosti na strukturu vode

U čistim jonskim tečnostima između jona se ostvaruju brojne interakcije, zavisno od prirode anjona i katjona. Ove interakcije su zaslužne za agregaciju molekula jonske tečnosti u klasterne. Klasteri mogu biti različitih oblika (najčešće sfernog ili štapićastog oblika). Baš ovo formiranje klastera obezbeđuje pogodne uslove za hemijske procese, u kojima jonske tečnosti mogu da posluže kao medijum. Posledica formiranja klastera u čistoj jonskoj tečnosti je svakako njena velika viskoznost, koja ograničava industrijsku primenu jonskih tečnosti, jer

operativni troškovi u vezi sa njihovim pumpanjem i mešanjem mogu biti previsoki. Međutim, dodatkom vode u čistu jonsku tečnost, njena viskoznost se smanjuje, te se automatski povećavaju njena transportna svojstva. Istraživanja pokazuju da se dodatkom vode pojavljuju lanci naizmenično povezanih jona jonske tečnosti i molekula vode. Dodatkom vode ovi lanci bivaju sve duži [53]. Umetanjem molekula vode između jona jonske tečnosti, narušava se struktura klastera, čime se menjaju i fizičko-hemijska svojstva jonske tečnosti. Termodinamička proučavanja binarnih smeša jonskih tečnosti na bazi imidazolijumovog katjona i vode pokazuju da kada je molarni udeo jonske tečnosti u smeši veliki, jonska tečnost formira klaster, a skoro svi molekuli vode su imobilisani jakim interakcijama i solvatacijom. Umetanje molekula vode u klaster, odnosno njeno kompleksiranje sa komponentama jonske tečnosti zavisi od temperature i prirode jona. Pri niskim koncentracijama jonske tečnosti, joni su hidratirani odnosno okruženi molekulima vode ( $IL(H_2O)_x$ ), a sa porastom koncentracije jedan molekul vode može da hidrira i više jona ( $IL(H_2O)IL$ ). Ova količina vode, kolokvijalno nazvana slobodna voda, ima vrlo važnu ulogu kada se pravi rastvor jonske tečnosti koji treba da ima tačno određena svojstva [54].

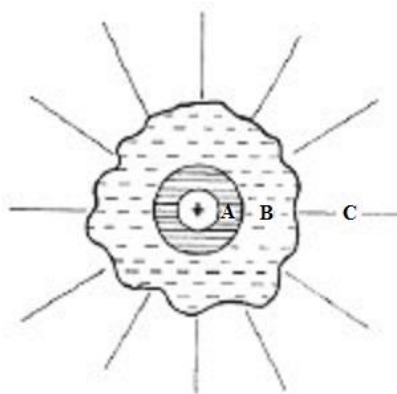
Joni manjeg radijusa i većeg naelektrisanja, odnosno joni koji imaju veću gustinu naelektrisanja, jače privlače molekule vode, odnosno, ti joni su jače vezani u njihovom hidratacionom omotaču [55]. To dovodi do promene u strukturi i načinu povezivanja molekula vode u okruženju jona u odnosu na čistu vodu. U slučaju da dodati jon jače privlači molekule vode nego što bi to činio drugi molekul vode u čistoj vodenoj sredini, onda za te katjone kažemo da uređuju strukturu vode ili da su kosmotropi (eng. *structure maker* ili *cosmotropes*).

Sa druge strane, ukoliko je rastojanje centara naelektrisanja katjona i kiseonika iz vode veće od rastojanja između samih kiseonika dve susedne vode, ti joni čine molekule vode manje uređenim i nazivaju se haotropi (eng. *structure breaker* ili *chaotropes*). Da li će neki jon biti kosmotrop ili haotrop zavisi isključivo od njegovog naelektrisanja i radijusa [56, 57].

Jako hidratirani joni, odnosno joni sa manjim radijusom i većim pozitivnim naelektrisanjem ( $Ca^{2+} > Mg^{2+} > Li^+ > Na^+ > K^+ > NH_4^+$ ), najviše će ispoljiti *structure making* osobine. Svi ovi zaključci isto važe i za anjone koji isto imaju svoju hidratacionu sferu, jedino što su dipoli vode obrnuto orjentisani u odnosu na katjone ( $F^- \approx SO_4^{2-} > HPO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^- > Br^- > ClO_3^- > I^- > ClO_4^-$ ) [55, 58].

Izvedeni zaključci za male neorganske jone sa lokalizovanim centrima naelektrisanja ne mogu biti primenjeni na asimetrične katjone sa delokalizovanim naelektrisanjem, kao što je obično slučaj kod jonskih tečnosti [59].

U cilju boljeg razumevanja uticaja jona na strukturu vode, *Frank* i *Wen* su predložili model solvatisanog neorganskog jona u vodenim rastvorima [60]. Po tom modelu, jon je okružen molekulima vode koji su grupisani u tri koncentrične sfere (Slika 2.11).



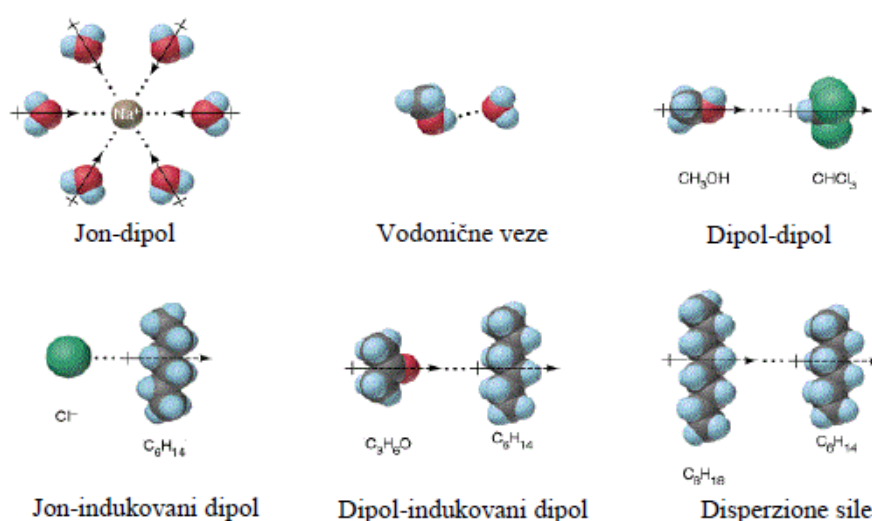
**Slika 2.11** Šematski prikaz uticaja jona na strukturu vode: A oblast imobilisanih molekula vode koji okružuju jon, B oblast *structure making/breaking* efekta jona na orijentaciju dipola vode i C oblast u kojima su molekuli vode orijentisani kao u običnoj vodi

U prvoj sferi (A), molekuli vode su pod dejstvom snažnog elektrostatičkog polja jona pravilno raspoređeni oko njega i praktično su nepokretni. Ovaj region predstavlja oblast sa većom uređenošću molekula vode u odnosu na običnu vodu. Sfera C je oblast u kojoj se ne oseća dejstvo naelektrisanja jona i tu su molekuli raspoređeni kao u čistoj vodi. Na kraju, sfera B predstavlja oblast u kojoj elektrostatičko polje nije dovoljno snažno da izvrši potpuno orijentaciju dipola vode (kao u sferi A), već samo delimično. Međutim, to delovanje je dovoljno da molekuli vode imaju orijentaciju koja je drugačija nego što je u čistoj vodi, odnosno da se poremeti način povezivanja molekula vode preko H-veza u čistoj vodi. Zbog toga molekuli vode u toj sferi imaju manje uređenu strukturu nego u čistoj vodi. Joni sa *structure making* tendencijom će zadržati više molekula vode u sferi A, pa će njihovo dejstvo na molekule vode u sferi B biti manje izraženo. Sa druge strane, *structure breaking* joni će teže imobilisati molekule vode u sferi A pa će njihovo dejstvo na molekule vode u sferi B biti izraženije. Iz ovog modela proizilazi, da je za *structure making/breaking* osobine jona najvažnije ponašanje molekula izvan hidratacione sfere jona, odnosno iza one oblasti u kojoj su molekuli vode snažno imobilisani. Upravo taj zaključak je doveo do toga da brojne

savremene instrumentalne tehnike, poput difrakcije X-zraka, ne mogu puno da pomognu pri određivanju da li neki jon ima *making* ili *breaking* osobine, jer zahtevaju prisustvo jona u velikim koncentracijama pri kojima su rastojanja između njih jako mala [55]. Bolje rezultate, i u većoj saglasnosti su imala volumetrijska, viskozimetrijska i konduktometrijska merenja, kao i izračunavanja raznih termodinamičkih parametara koji opisuju hidrataciju jona, u kojim su postavljeni modeli sa malim koncentracijama jona u rastvoru.

### 2.1.7 Idealni rastvori

Sile koje deluju između molekula u velikoj meri utiču na ponašanje molekula bez obzira o kojem agregatnom stanju se radi. One postoje i kada nema preklapanja orbitala ili razmene elektrona su međumolekulske interakcije. Po intezitetu, međumolekulske interakcije su slabije od sila koje učestvuju u hemijskoj vezi, ali imaju veliki značaj zato što utiču na fizička svojstva jedinjenja. Poznate su sledeće vrste interakcija: jon-jon, jon-dipol, *van der Waals*-ove sile (dipol-dipol, dipol-indukovani dipol, *London*-ove disperzione sile, vodonične veze) i hidrofobne interakcije (Slika 2.12).



**Slika 2.12** Međumolekulske interakcije: jon-dipol, vodonične veze, dipol-dipol, jon-indukovani dipol, dipol-indukovani dipol, disperzione sile

Idealan rastvor predstavlja rastvor kod koga su međumolekulske interakcije približno iste između molekula u čistom stanju (rastvorene supstance i rastvarača), kao i u smeši. Komponente koje imaju slična fizičko-hemijska svojstva (molekuli slične veličine, strukture, molarne mase, polarnosti) čine idealne rastvore tako da se svaka komponenta ponaša kao da je

okružena molekulima sopstvene vrste. Pri određenoj temperaturi i pritisku prilikom mešanja ovakvih rastvora, krajnja zapremina jednaka je zbiru polaznih zapremina, a dodatna molarna zapremina je:

$$V^E=0 \quad (2.1)$$

Pri istim uslovima, idealni rastvor se gradi bez toplotnog efekta mešanja, pa je vrednost dodatne entalpije mešanja:

$$H^E=0 \quad (2.2)$$

Obrazovanje idealnih rastvora nije praćeno ni promenom zapremine ni nekim toplotnim efektom. Sve termodinamičke relacije koje važe za idealne smeše mogu se primeniti na idealan rastvor. Primeri komponenata koje mogu da čine ovakve rastvore su izomerna jedinjenja, optički antipodi,  $n$ -heksan i  $n$ -heptan, etil-bromid i etil-jodid,  $n$ -butil-hlorid i  $n$ -butil-jodid.

Neidealni rastvori su rastvori kod kojih se međumolekulske sile između konstituenata u rastvoru znatno razlikuju od onih kada su u čistom stanju. Njih čine komponente koje se znatno razlikuju po svojim fizičko-hemijskim svojstvima kao što su polarnost, dužina ugljovodoničnog niza, unutrašnji pritisak i sl. Merilo neidealnosti rastvora se potvrđuje odstupanjem ovih vrednosti od nule. U realnim rastvorima osnovne čestice su homogeno raspoređene, ali energetski nisu ravnopravne. Ako se u ovakvom sistemu nalaze dve komponente, zbog različitog sadržaja energije, sila kojom se privlače dve čestice čiste komponente može znatno da se razlikuje od sile između raznorodnih čestica. Svaka komponenta koja je u sistemu vezana ovakvim uticajima, menja svoj energetski nivo i svoju sposobnost za neki termodinamički proces. U realnim rastvorima, interakcije među prisutnim česticama nisu jednake, i ispunjavaju se uslovi da su:

$$V^E \neq 0 \text{ i } H^E \neq 0 \quad (2.3)$$

Sastav i svojstva realnih rastvora su funkcije parcijalnih molarnih veličina.

### 2.1.7.1 Parcijalne molarne veličine

Ukoliko je količina supstance u sistemu promenljiva, zbog razmene materije između sistema i okoline, zbog ireverzibilne hemijske reakcije ili ireverzibilne razmene između faza sistema, potrebno je, za definisanje stanja sistema ili promena u njemu, uzeti u obzir i broj molova, što se čini uvođenjem nove promenljive parcijalne molarne veličine. Ekstenzivne veličine stanja sistema kao što su entalpija, entropija, *Gibbs*-ova energija i druge zavise od sastava sistema,

kao i od intezivnih parametara sistema (pritiska, temperature i zapremine). Generalno, povećanje zapremine višekomponentnog sistema pri dodatku 1 mola jedne od komponenata će se razlikovati od njene molarne zapremine i zavisice isključivo od sastava sistema.

Mala promena neke ekstenzivne veličine  $X$  sa količinom komponenata sistema, pri konstantnom pritisku i temperaturi (što su najčešći uslovi odigravanja nekog procesa), može se prikazati sledećom jednačinom:

$$(dX) = \left(\frac{\partial X}{\partial n_1}\right)_{p,T,n_2,n_3} dn_1 + \left(\frac{\partial X}{\partial n_2}\right)_{p,T,n_1,n_3} dn_2 + \left(\frac{\partial X}{\partial n_3}\right)_{p,T,n_1,n_2} dn_3 \quad (2.4)$$

gde su:

$\left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j \neq i}$  – parcijalna molarna veličina komponente 1 (2, 3),

$p$  – pritisak,

$T$  – apsolutna temperatura,

$n_1, n_2, i n_3$  – količine komponenti 1, 2 i 3.

Promena ekstenzivne veličine  $X$  pri konstantnom pritisku i temperaturi, dodatkom 1 mola komponente  $i$ , u tako velikoj količini sistema da ne dolazi do promene sastava sistema, naziva se parcijalna molarna veličina. Jednačina za sistem od tri komponente može se napisati u sledećem obliku:

$$dX = X_1 dn_1 + X_2 dn_2 + X_3 dn_3 \quad (2.5)$$

Parcijalna molarna veličina komponente 1 (2, 3),  $X_{1(2,3)}$ , predstavlja priraštaj ekstenzivne veličine  $X$ , kada se sistemu pri  $p = \text{const}$  i  $T = \text{const}$  doda infinitezimalna količina komponente 1 (2, 3), preračunata na dodatak jednog mola ove komponente. Stoga se može napisati jednačina:

$$X = X_1 n_1 + X_2 n_2 + X_3 n_3 \quad (2.6)$$

Totalnim diferenciranjem poslednje jednačine infinitezimalna promena  $X$  dobija se i u obliku:

$$dX = n_1 dX_1 + X_1 dn_1 + n_2 dX_2 + X_2 dn_2 + n_3 dX_3 + X_3 dn_3 \quad (2.7)$$

Oduzimanjem jednačine (2.5) od (2.7), dobija se *Gibbs-Duhem*-ova jednačina:

$$n_1 dX_1 + n_2 dX_2 + n_3 dX_3 = 0 \quad (2.8)$$

Na osnovu ovih jednačina se uviđa važno svojstvo parcijalnih molarnih veličina, a to je da u sistemu na određenim  $p$  i  $T$ , u kome dolazi do promene sastava sistema, promene parcijalnih molarnih veličina nisu nezavisne.

U idealnim sistemima parcijalne molarne veličine su jednake odgovarajućim molarnim veličinama komponente sistema u čistom stanju, dok su kod realnih sistema parcijalne



molarne veličine svih ekstenzivnih funkcija zavisne od sastava sistema i razlikuju se od vrednosti za čiste komponente [61].

### 2.1.7.2 Parcijalne molarne zapremine

Parcijalne molarne zapremine komponenata binarne smeše zavise od sastava smeše i menjaju se od vrednosti za jednu čistu komponentu do vrednosti za drugu čistu komponentu. Parcijalna molarna zapremina komponente je promena zapremine rastvora kada se određeni broj molova te komponente doda beskonačno velikoj količini smeše određene koncentracije. Parcijalna molarna zapremina nije obavezno jednaka zapremini jednog mola čiste komponente. Ona je beskonačno mala promena zapremine koja nastaje kada se beskonačno mala količina određene supstance doda konačnoj količini rastvora određene koncentracije. Interakcije komponenata smeše mogu da se razlikuju od interakcija u čistim komponentama. Kako okruženje svakog molekula u smeši zavisi od sastava smeše, parcijalne molarne zapremine komponenata takođe zavise od sastava smeše. Kao posledica promene međumolekulskih interakcija, termodinamička svojstva smeša menjaju se sa promenom sastava.

Zapremina binarne smeše koja se ponaša idealno, jednaka je sumi zapremine čistih komponenti smeše i može se izraziti jednačinom:

$$V = n_1 V_1^\circ + n_2 V_2^\circ \quad (2.9)$$

gde je  $V_1^\circ$  molarna zapremina čiste komponente 1 i  $V_2^\circ$  molarna zapremina čiste komponente 2.

Za promenu zapremine realne binarne smeše pri konstantnim  $p$  i  $T$  važe sledeće jednačine:

$$dV = V_1 dn_1 + V_2 dn_2 \quad (2.10)$$

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2 \quad (2.11)$$

gde su  $V_1$  i  $V_2$  parcijalne molarne zapremine komponenata 1 i 2. Ove zapremine odgovaraju povećanju zapremine sistema (uz uslov da su  $p$  i  $T$  konstantni) pri dodatku jednog mola jedne komponente količini sistema dovoljno velikoj da se promene koncentracija ostalih komponenti mogu zanemariti. U realnim sistemima parcijalne molarne zapremine su funkcija koncentracije – svakom sastavu binarnog sistema odgovaraju određene vrednosti  $V_1$  i  $V_2$ .

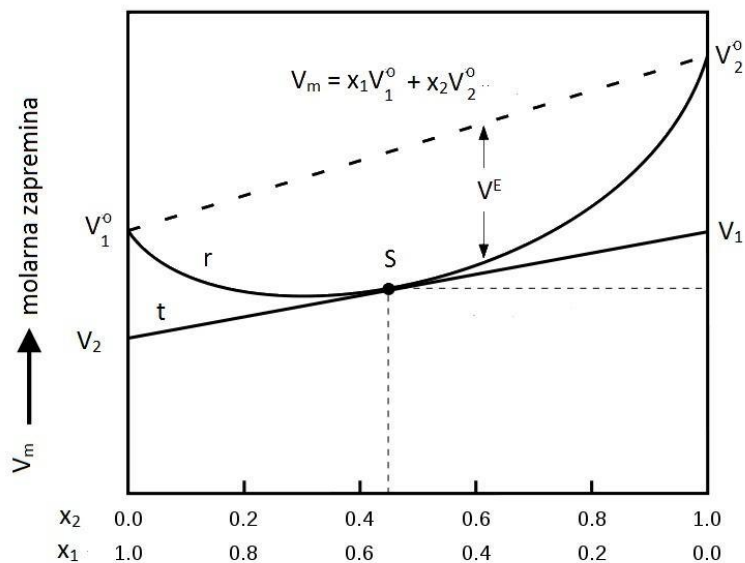
Deljenjem poslednje jednačine sa  $(n_1 + n_2)$  dolazi se do jednačine 2.12:

$$V_m = x_1 V_1 + x_2 V_2 \quad (2.12)$$

gde su  $V_m$  – zapremina jednog mola smeše,  $x_1$  i  $x_2$  molni udeli komponenata.

Zavisnost molarne zapremine od sastava sistema prikazana je na Slici 2.13. Isprekidanom linijom je prikazano ponašanje idealnog sistema. Molarne zapremine čistih komponenata,  $V_1^\circ$  i

$V_2^\circ$  su povezane linijom. Zavisnost molarne zapremine od sastava smeše za realan sistem je predstavljena linijom  $r$ . Kao što se vidi na Slici 2.11, geometrijskim odnosima se mogu odrediti parcijalne molarne zapremine komponenata 1 i 2. Parcijalne molarne zapremine komponenata odgovaraju vrednostima odsečaka tangente  $t$  na ordinatnim osama, konstruisane u tački  $S$  koja predstavlja sastav sistema. Na osnovu merenja gustina smeša poznatih koncentracija ili poznatih molskih udela se mogu eksperimentalno odrediti parcijalne molarne zapremine.



**Slika 2.13** Grafički prikaz zavisnosti molarne zapremine binarne smeše od sastava sistema

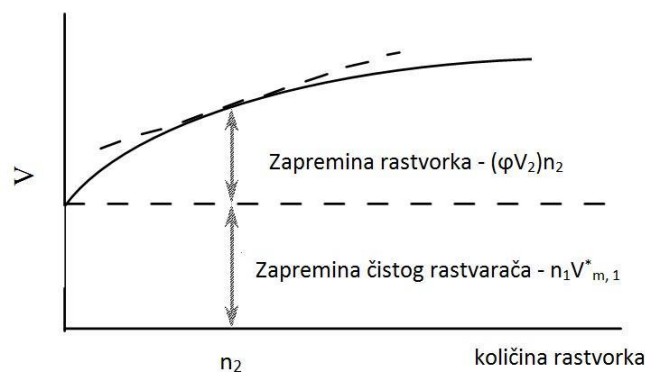
### 2.1.7.3 Prividna molarna zapremina

Prividna molarna zapremina neke komponente sistema povezana je sa njenom parcijalnom molarnom zapreminom u tom sistemu. Parcijalne molarne zapremine rastvarača i rastvorene supstance mogu se različito izraziti kada su u pitanju razblaženi rastvori. Za ukupnu zapreminu sistema,  $V$ , važi jednačina:

$$V = V_1^\circ n_1 + (V_{\phi 2}) n_2 \quad (2.13)$$

gde je  $n_1$  – količina čistog rastvarača,  $V_1^\circ$  – molarna zapremina čistog rastvarača,  $n_2$  – količina rastvorene supstance i  $V_{\phi 2}$  – prividna molarna zapremina komponente 2.  $V_{\phi 2}$  komponente 2 se odnosi na njenu parcijalnu molarnu zapreminu pri beskonačnom razblaženju. Kada je u pitanju beskonačno razblaženi rastvor, čestice rastvorene supstance sasvojim solvacionim sferama su u potpunosti okružene molekulima rastvarača. Prilikom dodatka male količine rastvarača u ovakav sistem, molekuli rastvarača će samo povećavati masu rastvarača između

agregata formiranih od molekula rastvorene supstance sa svojim solvatacionim sferama. U rastvorima koji su koncentrovani, parcijalna molarna zapremina rastvarača više nije jednaka molarnoj zapremini čistog rastvarača. Zavisnost promene ukupne zapremine rastvora  $V$  od zapremine čistog rastvarača i prividne molarne zapremine rastvorene supstance je predstavljena na Slici 2.14.



**Slika 2.14** Grafički prikaz zavisnosti ukupne zapremine smeše od zapremine čistog rastvarača i prividne zapremine rastvorka

## 2.2 Papirna građa

Pisani dokumenti predstavljaju osnovu kulturne baštine jednog naroda. Kao podloge za pisanje, tokom prošlih milenijuma čoveku su služili vrlo različiti materijali, počev od kamena, kostiju, lišća, metala, kože, tekstila, preko papirusa i pergamenta, dok ih sve nije gotovo potpuno zamenio papir. Tokom vremena, u papiru se odvija nepovratni proces prirodnog starenja, a koji obuhvata hemijske promene koje vode ka pogoršanju njegovih fizičkih svojstava. To su složeni procesi, jer na njih istovremeno utiče veći broj faktora kao što su relativna vlaga i temperatura okoline, svetlo, gasovi iz vazduha, promene ovih faktora, biološka aktivnost i drugo.

### 2.2.1 Kulturno nasleđe i problematika konzervacije papirne građe

Kulturno nasleđe je proizvod i svedočanstvo različitih tradicija, duhovnih dostignuća prošlih vremena, te predstavlja osnovni element identiteta naroda sveta. Tu spadaju predmeti i tradicije koje izražavaju način života i razmišljanja određenog društva, kao svedočanstvo njegovih intelektualnih i duhovnih dostignuća [62]. Kultura i krajolik koje zajednica neguje i prenosi, služe potrebi ljudi kao osećaj identiteta i pripadanja [63]. Kulturnom nasleđu se

pripisuje određena vrednost ili značaj, u njegovim materijalnim i nematerijalnim manifestacijama.

Zaštita kulturnih dobara, u najširem smislu, podrazumeva očuvanje istorijskog, kulturnog, estetskog i fizičkog integriteta kulturnih dobara, i sastoji se od pravne, stručne i tehničke (fizičke) zaštite.

Sama fizička zaštita kulturnih dobara je složeni proces koga sačinjavaju dve grupe aktivnosti čiji je međusobni odnos obrnuto proporcionalan: preventivne mere zaštite i konzervacija i restauracija oštećenog materijala [64].

### **2.2.1.1 Proizvodnja papira**

Prvi papir napravili su Kinezi još u Starom veku, a tehnologija za njegovu proizvodnju je bila nepoznata ostatku sveta skoro hiljadu godina. Oni su ga u početku izrađivali od otpadaka svile, ali kako je svila bila preskupa i nije je bilo u dovoljnim količinama, morali su tražiti sirovinu koja bi te uslove zadovoljila. Osmislili su proizvodnju papira od bambusove trske, pirinčane slame i tekstilnih vlakana. Kuvanjem sirovina odvajala su se celulozna vlakna koja su se zatim kao papirna kaša prosejavala na situ od bambusovih i svilenih niti. Tajnu proizvodnje papira od celuloznih vlakana su preuzeli Arapi u 8. veku, da bi je kasnije preneli u Evropu.

Od IX veka, kada je konačno započela proizvodnja papira u Evropi, kao sirovine su upotrebljavani: pamuk, lan i stare tkanine od pamuka i lana. Usled povećanja potrošnje papira, vremenom je rasla i potreba za sirovinama. Pamuka i lana nije bilo dovoljno pa se tragalo za sirovinama koje bi ih mogle zameniti.

Prelomni trenutak u proizvodnji papira bilo je uvođenje postupaka dobijanja papirne kaše usitnjavanjem drveta, odnosno uvođenjem takozvane drvenjače [64]. Taj papir je lošijeg kvaliteta i skloniji je propadanju od papira proizvedenih pre prve polovine XIX veka. Zato su često stare zbirke umetnina na papiru očuvanije, dok su novije ugroženije.

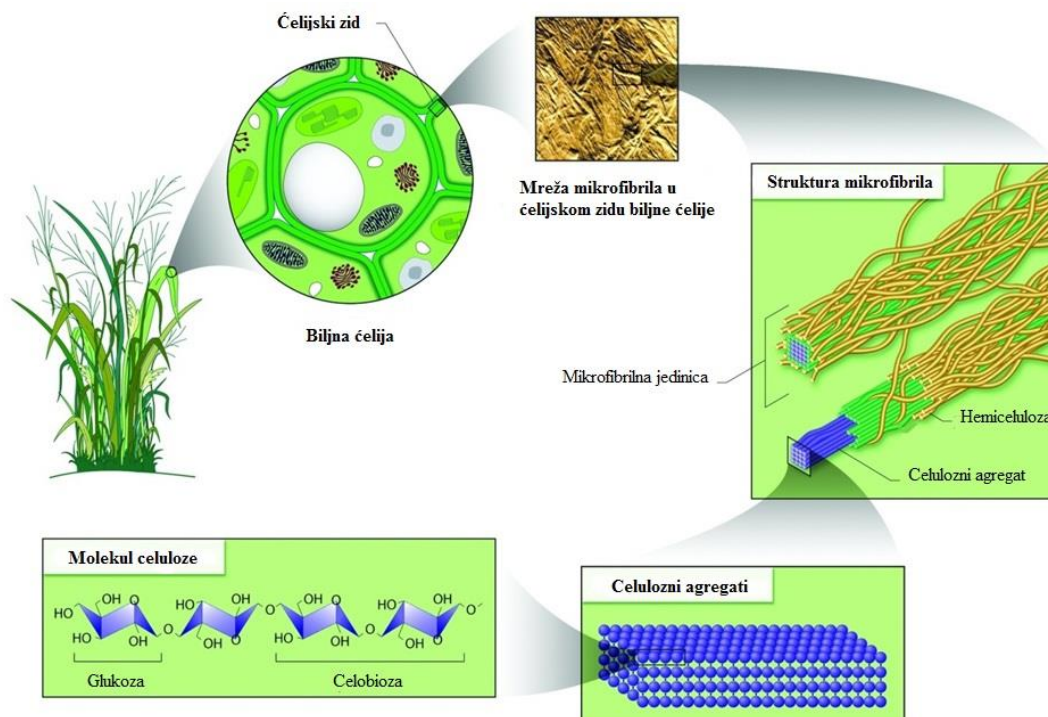
### **2.2.1.2 Degradacija celuloze**

Otkako je pronađen način izdvajanja celuloze iz drveta, drvo je postalo osnovna sirovina za proizvodnju papira. Hemijski sastav drveta sastoji se od: celuloze, hemiceluloze, lignina, smole, voska i mineralnih soli.



Slika 2.15 Izvori celuloznih vlakana

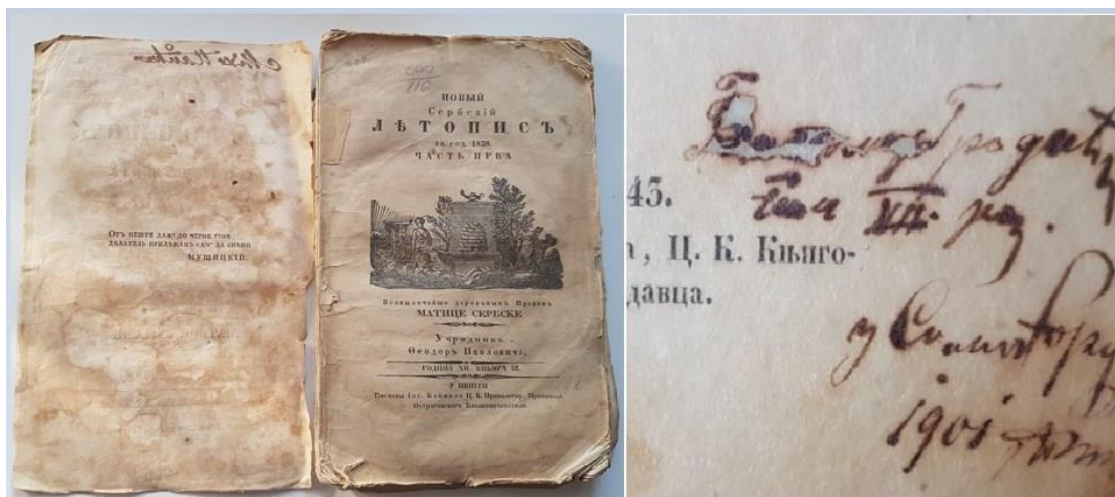
Celuloza je materijal koji biljke postepeno grade iz vode i sastojaka vazduha, preko raznih intermedijarnih proizvoda, od kojih svaki, dok se ne stvori celuloza, ima svoj značaj u životu i sastavu biljke. Elementarnom analizom je utvrđeno da celuloza sadrži 44,44% ugljenika, 6,17% vodonika i 49,39% kiseonika [64]. Razlaganjem celuloze kiselinama dobija se kao krajnji proizvod groždani šećer – glukoza (Slika 2.16). U različitim biljkama broj glukozidnih ostataka u celulozi je različit, tj. dužina lanaca je različita. Broj ostataka se kreće između 600 i 3000, a najčešće je od 400 do 1000 [65].



Slika 2.16 Struktura mikrofibrila ćelijskog zida i celuloznih vlakana

Prilikom cepanja molekula celuloze u celuloznim vlaknima ista se razgrađuju i postaju krta, pa papir propada. Ukoliko se papir proizvede od vlaknaste mase sa većim sadržajem hemiceluloze, biće prozirniji, više krt i šuškvav, dok papir koji sadrži lignin je osetljiviji na svetlost, te lako požuti, postaje krt i raspada se [64].

Pored skraćivanja celuloznih vlakana koja dovode do krtosti papira, oštećenja mogu nastati i kao posledica postojanja drugih komponenti u njegovom sastavu, upotrebljenih pri proizvodnji papira. Takođe, kod rukopisa pisanih taninskim mastilom dolazi do oštećenja koja liče na progorelost [66]. Degradacija papira najviše predstavlja rezultat procesa razlaganja celuloze koji uzrokuju brojni faktori, kao što je hidroliza kiselinama, atmosferske zagađujuće materije, ali i prisustvo mikroorganizama kao što su bakterije i gljive (Slika 2.17) [67, 68].



**Slika 2.17** Pojava “kiselosti papira” usled prirodnog starenja papira, te gubitak rukopisa zbog progorelog taninskog mastila

Od mikroklike uveliko zavisi proces degradacije i čuvanja umetnina na papiru. Izrazito je bitan sklad ambijentalnih uslova sa što manje oscilacija tokom dana, kvartala i godina, kao i da se date promene mogu brzo detektovati, te na najefikasniji način ponovo uspostaviti ravnotežu. Stabilnost mikroklimatskih faktora u prostorijama gde se čuva papirna građa je osnovni uslov za usporavanje i zaustavljanje destruktivnih procesa na samom papiru [69], tzv. deterioracije papira.

Za papirnu građu možemo reći da podleže procesu biodeterioracije kada dolazi do promene njenih fizičkih, hemijskih, mehaničkih ili estetskih svojstava kao posledica delovanja životnih aktivnosti organizama. Najznačajniji biodeteriogeni organizmi koji uzrokuju destrukciju

papirnih artefakta su mikroorganizmi (gljive, bakterije i lišajevi), koji mogu delovati na materijal direktno ili putem produkata metabolizma.

Postoje četiri osnovna tipa mehanizma biodeterioracije:

- Mehanička (fizička) destrukcija;
- Prašina i prljanje;
- Hemijski asimilatori (koriste se kao hrana);
- Hemijski disimilatori (fekalni i ostali opasni materijali) [70].



**Slika 2.18** Biodeterioracija na papirnoj građi

### 2.2.1.3 Biološka oštećenja papira

Biološka oštećenja papira neodvojivo su povezana sa vlažnošću i temperaturom ambijenta u kojem se papirna građa čuva.

Organski materijali predstavljaju plodnu podlogu za razvoj mikroorganizama (plesni – gljivica – npr. *Penicillium* spp., *Aspergillus* spp., *Cheatomium* i dr, i bakterija). Široko je prihvaćeno da opasnost od razvoja plesni (buđi) počinje pri oko 70% relativne vlažnosti vazduha, dok neki konzervatori oprezno gornju granicu pomeraju na 65%. Temperaturni opseg za čuvanje papirne građe bi trebaloda bude od 18 do 25°C. Poznato je da neki mikroorganizmi mogu dugo opstati u letalnom stanju (u prašini koja pada na površine predmeta, nečistoćama na neočišćenom materijalu) tako da je dovoljna samo promena uslova (povećanje relativne vlažnosti vazduha ili temperature) u izvesnom periodu da bi došlo do

razvoja različitih bioloških kultura (Slika 2.19). Ukoliko ne postoji povećana vlažnost, i stalno se održava odgovarajuća temperatura ambijenta, do razvoja plesni i bakterija najverovatnije neće ni doći ili će se značajno usporiti proces infekcije papira. Samo se insekti i glodari mogu razvijati i pod normalnim uslovima čuvanja [71].



**Slika 2.19** *Biološki oštećena papirna građa sa vidnom pigmentacijom papirne površine i kontaktnim površinama prekrivenih gljivama, kao posledica velike relativne vlažnosti vazduha; ugroženi depoi Istorijaskog arhiva grada Novog Sada*

Napadima mikroorganizma podložne su i glavne sirovine u procesu proizvodnje listova papira. Pod uticajem temperature i vlage, zajedno sa odgovarajućom dostupnošću kiseonika, gljive tipa *Basidiomycota* su odgovorne za pojavu “bele truleži” i “smeđe truleži” na kori celuloznog drveta koji se koristi u proizvodnji papira. Ako se na površini kore drveta nađu bele trule mrlje, one karakterišu razgradnju smeđeg lignina, ostavljajući belu spužvastu celuloznu masu, dok suprotno tome, braon trule mrlje su rezultat preferencijalnog mikrobnog propadanja celuloze, ostavljajući iza sebe smeđe ružičastu masu, pretežno sačinjenu od lignina.

Kvalitetnija celulozna vlakna dobijaju se prosejavanjem papirne kaše prilikom proizvodnje papira. Papirna kaša koje se priprema hemijskim tretmanom poseduje manje hranljivih materija za mikroorganizme i samim tim manje je podložna napadima mikroba nego fizički (mehanički) pripremljena kaša. Uvek postoji mogućnost mikrobne degradacije papirne kaše, koja se javlja u obliku sluzi nastale taloženjem mikroorganizama [72].

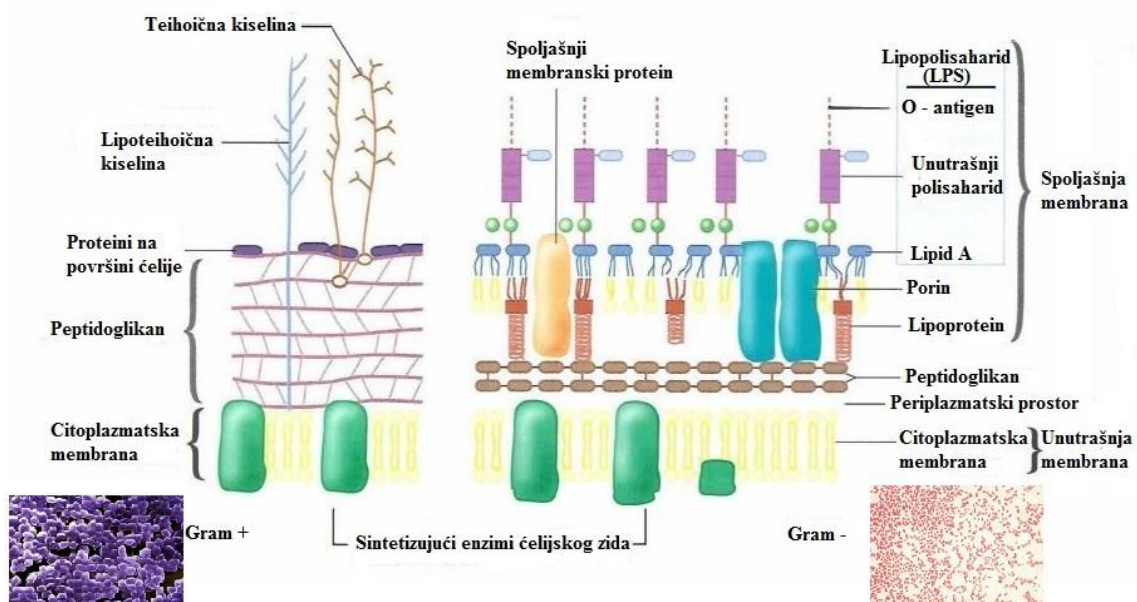
List papira, kao krajnji proizvod, podložan je napadu mikroorganizama pogotovo gljiva i bakterija koje koriste celulozu kao glavni izvor hranljivih materija. Na papiru napadnutom mikroorganizmima boja se javlja kao posledica obojenosti samih mikroorganizama ili usled pigmenta koji oni luče. Boja i intezitet pigmentacije variraju u zavisnosti od individualne



vrste ili grupe mikroorganizama, sastava papira, od upotrebljenog lepka, dodatih sredstava za otežavanje, boja i drugih sporednih sastojaka papira [64].

*Bakterije* su najbrojnija grupa organizama koja ima prokariotsku građu. Kada su spoljašnji uslovi nepogodni za rast i razmnožavanje bakterija, dolazi do promena u samoj bakteriji, te ona počinje da obrazuje spore. Pomoću spora bakterije preživljavaju loše spoljne uticaje i raznose se na nova, udaljena mesta. Najvažniju ulogu u mikrobiološkom i enzimskom razlaganju papira bakterijama imaju aerobne bakterije.

Kod prokariota (osim mikoplazmi i arhea) ćelijski zid je čvrst. Izgrađen je od peptidoglikana koji se zove murein. Murein je heteropolimer sastavljen iz polisaharidnog i peptidnog dela. U zavisnosti od građe ćelijskog zida i na osnovu bojenja po *Gramu*, bakterije su podeljene u dve velike grupe: Gram pozitivne i Gram negativne. Gram pozitivne bakterije se boje ljubičasto, a Gram negativne crveno ili roze. Ove razlike su uslovljene fizičko-hemijskim osobinama bakterija, a i hemijskim sastavom ćelijskih zidova. Gram negativne bakterije u svom ćelijskom zidu imaju lipopolisaharid, dok Gram pozitivne bakterije imaju peptidoglikane, koje etanol ne rastvara pa i nakon obezbojavanja ostaju ljubičaste. Lipopolisaharide etanol rastvara pa se u sledećem bojenju boje crveno. Bojenje po Gramu je metoda koja nosi ime po danskom naučniku Hansu Gramu (*Hans Christian Gram*, 1853-1938) koji ju je i otkrio, a razlike između strukture ćelijskih membrana Gram pozitivnih i Gram negativnih bakterija prikazane su na Slici 2.20 [73].



**Slika 2.20** Razlike između strukture ćelijskih membrana Gram pozitivnih i Gram negativnih bakterija

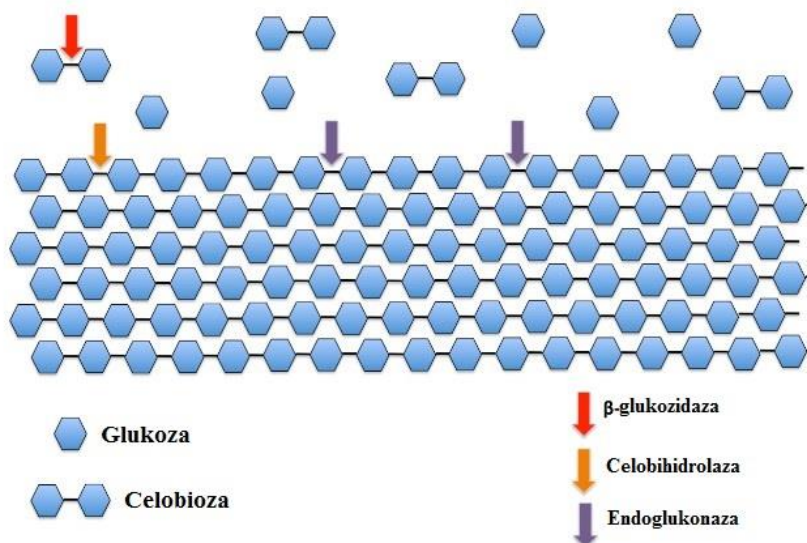
Postoji više vrsta celulotičkih bakterija, a intezitet njihove celulotičke moći varira prema vrsti. Obavezno, celulotičke bakterije koriste isključivo celulozu kao izvor ugljenika, dok su fakultativno, celulotičkim bakterijama neophodni i drugi izvori ugljenika, pored ovih iz celuloze.

Nijedna od celulotičkih bakterija, od mnogih vrsta koje su ispitivane, nisu patogene za čoveka. Međutim, iz knjiga se mogu izolovati i patogene bakterije, ako se čuvaju u ambijentu u kome ovih bakterija ima mnogo. Bakterijske kolonije proizvode razne vrste pigmenata na celulozi (*Cytophaga hutchinsonii* i *Cytophaga lutea* – žuti pigment, *Cytophaga aurantiaca* – narandžasti pigment, *Cytophaga rubra* – roze pigment, *Cytophaga tenuissima* – maslinastozeleni pigment), stvarajući mrlje na papirnim dokumentima [74, 75].

*Fungi* kao termin upotrebljava se da označi veliki broj heterogenih grupa organizama biljnog carstva, mikroskopske veličine i nešto složenije strukture od bakterija. One nemaju hlorofil, te ne mogu direktno da koriste sunčevu energiju, već žive kao paraziti, koji apsorbuju hranu iz drugih živih organizama ili kao saprotrofi koji žive na mrtvim ili organskim materijama koje se raspadaju.

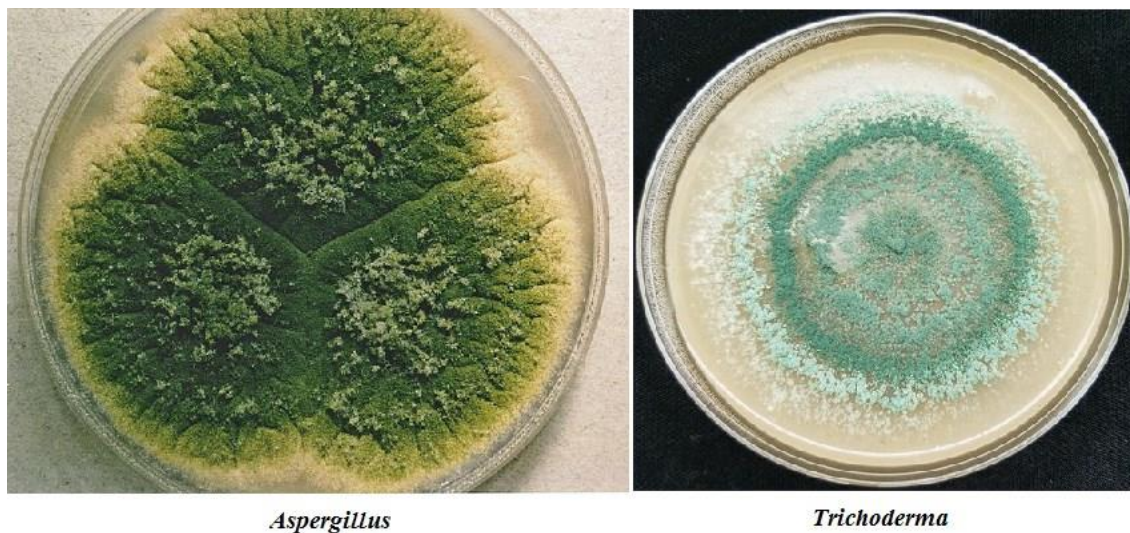
Pomoću različitih enzima, oksidativnih, fosforolitičkih i hidrolitičkih, koji se stvaraju prilikom njihovog metabolizma, gljive razlažu polisaharid celulozu koja se sastoji od linearnih  $\beta$ -1,4-vezanih lanac D-glukopiranoze. Pod uticajem celulaze, enzima koje sadrže, dolazi do degradacije celuloze, na celobiozu ili glukozu. Celulaze poseduju katalitički modul i modul za vezivanje ugljenih hidrata. Prema načinu delovanja dele se u tri klase: endoglukonaze (endo-(1,4)- $\beta$ -glukanaze), celobihidrolaze i  $\beta$ -glukozidaze, koje predstavljaju vodeće enzime pod čijim uticajem dolazi do razgradnje celuloznih vlakana. Endoglukonaze cepaju unutrašnje lance celuloze, uglavnom iz amorfne regije, na kreće oligosaharide, dok celobihidrolaze nastavljaju dalju razgradnju sa kraja lanca oligosaharida na manje strukturne jedinice celobioze. Konačna razgradnja celobioze do D-glukoze omogućena je delovanjem enzima  $\beta$ -glukozidaze kao što je prikazano na Slici 2.21 [76]. Ove tri klase enzima moraju delovati sinergistički i sekvencijalno kako bi se potpuno razgradila celulozna matrica [77]. Međutim, neke gljivice proizvode i druge enzime koji pospešuju razgradnju celuloze, kao što je celodekstrinaza, koja može ukloniti disaharid (celobiozu) iz celo-oligosaharida. Takođe je utvrđeno da se celodekstrin fosforilaza, celobioza fosforilaza, celobiozna epimeraza [78] i litička polisaharidna monooksigenaza [79, 80], smatraju efikasnim pomoćnim sredstvima za

razgradnju celuloze. Sama reakcija degradacije celuloze se ubrzava u prisustvu enzima hidrolaze, koja podrazumeva prisustvo vlage.



**Slika 2.21** Šematski prikaz razgradnje celuloznih vlakana [81]

Najaktivnije celulozu razlažu filamentozne gljive roda *Trichoderma* (100%) i *Aspergillus* (30%) (Slika 2.22).



**Slika 2.22** Izgled kolonije plesni roda *Aspergillus* i *Trichoderma* na čvrstoj podlozi

Treba imati u vidu, kada je reč o razvoju mikroorganizama na knjigama, rukopisima i dokumentima, da sve gljive koje se na njima nalaze ne moraju biti celulolitičke, da neke gljive

žive na hartiji zahvaljujući sastojcima hartije, najčešće zbog lepka. Neke gljive se znaju naći na hartiji, ako je ista zaprljana masnoćom, prašinom, česticama hrane i sličnim materijama. Bilo iz kog razloga da su prisutne, gljive mogu da oboje hartiju, oštete je svojim produktima i oslabe je [72]. Neke vrste gljiva luče aflatoksine, tj. najkancerogenije poznate produkte, koji ugrožavaju konzervatore utičući na njihov imunološki sistem. Stoga je kod mikrobioloških ispitivanja i konzervatorskih zahvata, ukoliko su identifikovane toksične gljive na papirnoj građi, neophodno poštovati specijalne zaštitne mere [82].

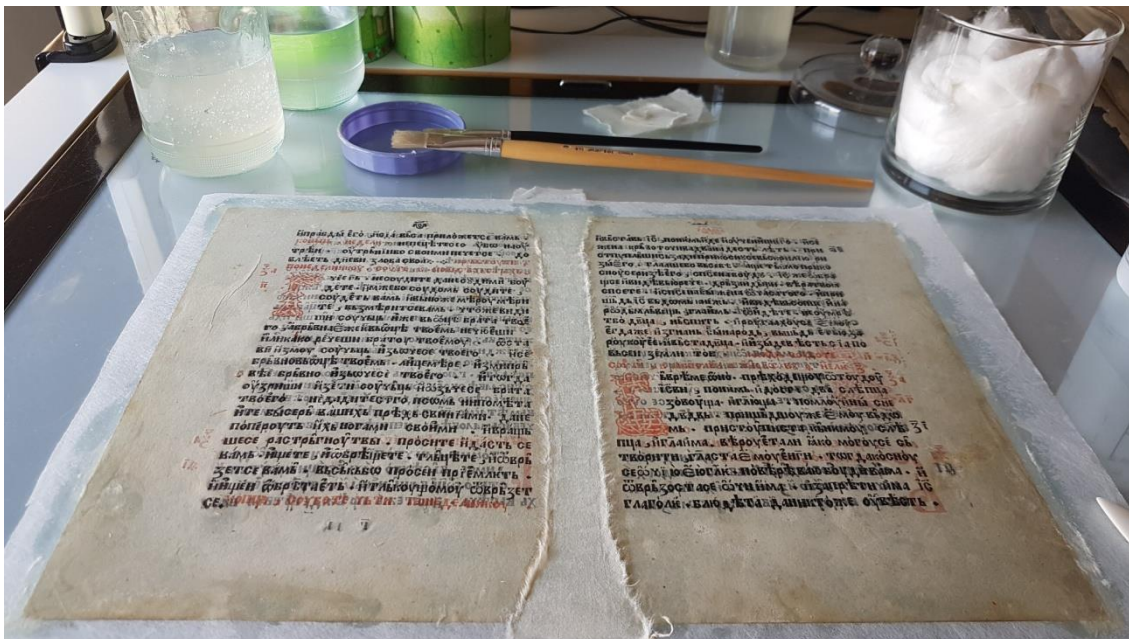
#### **2.2.1.4 Metode u konzervaciji papirne građe**

Uvidom u vrstu papira i zatečenog stanja umetnine, konzervator i restaurator bira metode koje će biti korištene pri konzervatorsko restauratorskom zahvatu na umetničkom predmetu. Cilj svakog postupka je očuvanje vizuelnih i estetskih kvaliteta predmeta, te je vrlo bitno da je odabrana metoda prikladna kvalitetu papira. Takođe, mora se voditi računa o sredstvima kojima se raspolaže, kao i o veličini zbirke.

Tri osnovna principa konzervacije su:

- (1) ne sme se primeniti nijedan postupak koji bi oštetiо građu;
- (2) ne sme se narušavati integritet originala;
- (3) restauraciju treba vršiti materijalima kompatibilnim s materijalom originala.

Niz fizičkih i hemijskih postupaka u konzervaciji papirne građe ima svoj manje ili više ustaljen redosled: sterilizacija, mehaničko čišćenje, pranje, neutralizacija, beljenje, fiksiranje, restauracija (ručna ili mehanička), povez i prepovez [83].



**Slika 2.23** Proces ručne restauracije u Odeljenju zaštite publikacija Biblioteke Matice srpske

Utvrđivanje bioloških oštećenja na papirnoj površini se prvo vrši vizuelnim pregledom uz obavezno korišćenje zaštitne opreme. Posle izvršenog vizuelnog pregleda, mogu se uraditi *spot testovi*, koji na najjednostavniji i najbrži način pokazuju neku biološku aktivnost na papiru.

Biološki oštećena papirna građa podleže procesu sterilizacije pod kojom se podrazumeva uništavanje svih živih organizama koji napadaju i oštećuju dokumenta, knjige i rukopise. Uništavanje se može izvesti na više načina: hemijskim putem, zračenjem (sunčeva svetlost, ultravioletni i rendgenski zraci), u elektromagnetnom polju visokofrekventnih struja, dubokim zamrzavanjem ili povećavanjem temperature.

Danas se još uvek najviše izvodi dezinfekcija hemijskim putem, pomoću supstanci sa fungicidnim dejstvom, odnosno baktericidnim dejstvom, ili i baktericidnim i fungicidnim istovremeno [84].

#### 2.2.1.4.1 Hemijske metode dezinfekcije papirne građe

Jedinjenja koja se i dalje masivno koriste prilikom sterilizacije papirne građe su: etanol, timol, formaldehid i etilen-oksud. Sva ova jedinjenja su u manjoj ili većoj meri toksična i štetna kako po zdravlje ljudi tako i za životnu sredinu, što predstavlja veliki problem u konzervaciji papirne građe, jer je proces sterilizacije zaražene građe deo redovnog, masovnog tretmana u

konzervatorskom postupku, te se u svim većim laboratorijama koje se bave zaštitom bibliotečke i arhivske građe, prelazi na unapređenje i promovisanje tehnologije koja redukuje i eliminiše toksične supstance. Stalnim insistiranjem i angažovanjem na stvaranju boljih uslova za čuvanje i korišćenje papirne građe, može se sprečiti pojava bioloških oštećenja, a samim tim i izbeći obimniji tretman dezinfekcije [85].

*Alkoholi* su mikrobicidi čija aktivnost se odražava na nivou ćelijske membrane, a njegova efikasnost se povećava porastom dužine ugljovodoničnog niza [86]. U samoj mikrobnj ćeliji oni dovode do koagulacije i denaturacije proteina. Vodeni rastvori alkohola su efikasniji protiv mikroorganizama nego čist alkohol [85]. Dok sam alkohol čini ćelijsku membranu više propusnom, sama voda u rastvoru nosi alkohol u citoplazmu [87]. Alkoholi mogu biti efikasni protiv vegetativnih oblika bakterija, gljivica i virusa, ali njihov efekat protiv sporulacionih mikroorganizama još uvek nije dokazan. Aplikacijom alkoholnih rastvora na papirnu površinu, može doći do promena u samoj papirnoj strukturi, a posebno ako se papir direktno uranja u rastvor alkohola. Pored deformacija, pojave žutila papira, mora se voditi računa i o kontaktu alkoholnog rastvora sa mastilima, jer ponekad čak i alkoholne pare mogu raslojiti mastilo, te prouzrokovati njegovo uklanjanje sa papirne površine [85]. Do sad je zabeležen najveći efekat masenog udela etanola između 50% i 80%, a maksimalnu efikasnost je pokazao 70% rastvor etanola [88]. Etanol kao dezinfekciono sredstvo se najčešće aplicira direktnim prskanjem na papirnu površinu, nanošenjem pomoću četkice ili tufera (vate, sunđera), direktnim uranjanjem ili izlaganjem kontaminiranog materijala parama ovog jedinjenja [85].

*Timol* je slabo rastvoran u vodi i njegova pKa iznosi 10,6 [89]. Koristi se uglavnom u kristalnom obliku ili se pravi 10% rastvor u etanolu. U kristalnoj formi se postavlja u specijalne komore za sterilizaciju zajedno sa papirnom građom, i pomoću određenog izvora toplote generiše toplota potrebna za njegovo sublimovanje. U parama timola, papirna građa stoji 24 sata, a sam postupak se izvodi nekoliko puta da timol prodre u sve teško pristupačne delove izloženog materijala. Smatra se da je 70g timola na 1m<sup>3</sup> dovoljno za dezinfekciju. Takođe, može se napraviti zasićen rastvor timola u alkoholu, gde se prskaju komadi upijajuće hartije i postavljaju između dokumenta ili među listove knjige gde se ostavljaju petnaest dana [90]. Kao treći način za korišćenje timola u postupku sterilizacije papirne građe jeste ta da koristimo kristale timola koji se posipaju između listova upijajuće hartije i polagano preko njih prevlači toplom peglom, pri čemu se timol topi i impregnira u hartiju [64].

*Formaldehid* je elektrofilni aktivni mikrocid koji ima sposobnost reakcije sa nekoliko različitih aminokiselina koje su prisutne u mikrobnj ćeliji, kao i sa purinskim i pirimidinskim

bazama u sklopu dezoksiribonukleinske i ribonukleinske kiseline mikroorganizama. Izrazito je reaktivno jedinjenje, tako da uništava kako mikroorganizme tako i njihove spore [86]. Formaldehid se može aplicirati na papirne površine samo u hermetički zatvorenoj komori pri temperaturi od 30 °C. Potrebno je oko 250g/m<sup>3</sup>, ali i ista tolika količina vode koja bi takođe isparavala da bi se sprečila dehidratacija osetljivih kontaminiranih materijala koji ostaju u komori 24-48 sati [91].

Mikrobiološka aktivnost *etilen-oksida* je usko povezana sa njegovom snažnom alkilujućom reakcijom prema osnovnim gradivnim delovima ćelija kao što su nukleinske kiseline, ali i izazivanjem denaturacije funkcionalnih proteina [92]. Sterilizacija etilen-oksidom bi se trebala odvijati u vakuum komorama, komorama sa normalnim pritiskom ili komorama gde se pritisak može varirati između 20 i 400 mm Hg. Temperatura bi trebalo da se podesi na 20–37 °C, a vreme kojima će papirna građa biti izložena od 3 do 24 časa u zavisnosti od udela gasne smeše, kao i prirode same dezinfekcije koja se vrši [93].

U poslednjih nekoliko decenija, primećena je rezistencija mikroorganizama na raspoloživa antifungalna jedinjenja što dovodi do iznalaženja alternativnih prirodnih proizvoda proizvedenih od biljaka za koje se zna da imaju antifungalna svojstva u tradicionalnoj medicini. Prirodni proizvodi se mogu koristiti ili kao čista jedinjenja ili kao standardizovani biljni ekstrakti, poput esencijalnih ulja [94]. Pored dobrih osobina, pokazano je i da neke komponente ovih jedinjenja, kao što su pare linalola, korišćene na papirnim površinama utiču na smanjenje pH tretiranog materijala, a samim tim negativno utiču na samu strukturu papira i ubrzavaju njegovo prirodno starenje [95].

Dosadašnja primena jonskih tečnosti u svrhu konzervacije umetnina na papiru je bio samo jedan mali segment naučnih istraživanja i to prezentovanih uglavnom u naučnim časopisima novijeg doba.

Velika pažnja posvećena je uticaju jonskih tečnosti na same strukturne činioce papira (pre svega celulozu). Još 1934. godine bilo je predloženo da se *N*-etilpiridinium-hlorid u prisustvu baza može koristiti za rastvaranje celuloznih vlakana. Ovaj sistem je međutim bio pomalo ezoteričan i imao relativno visoku tačku topljenja (118 °C) [96]. Ovo su među prvim istraživanjima koja se osvrću na dotadašnji pojam o jonskim tečnostima i njihov uticaj na celulozna vlakna. Kako se nauka sve više bavi istraživanjem i upoznavanjem svojstava jonskih tečnosti kakve ih danas poznajemo, tako postoji i sve veće interesovanje za njihovu primenu u ovoj oblasti. Utvrđeno je da jonske tečnosti koje su kao katjon sadržale 1-butil-3-

metilimidazolijum jon, i nekoordinirajući anjon ( $\text{Br}^-$  ili  $\text{SCN}^-$ ), kao i  $[\text{BF}_4]^-$  i  $[\text{PF}_6]^-$ , nisu rastvarali celulozna vlakna, čak ni pri povećanim temperaturama [97].

Jonske tečnosti postaju dominantni rastvarači u procesu dezinfekcije, [42], ali se retko povezuje njihova izuzetna sposobnost rastvaranja sa uklanjanjem bioloških namesnika sa umetnina na papiru. Do sada su proučavanja vršena sa jonskim tečnostima derivatima triazola, benzalkonijum-laktata, i dodecildimetilamonijum-laktata. Najveću antimikrobnu aktivnost pokazale su jonske tečnosti dodecildimetilamonijum-laktat i 1-dodecil-3-metilimidazolijum benzotriazol, a to su jedinjenja koja u svojoj strukturi sadrže dugačke alkil lance odgovorne za antimikrobnu aktivnost jedinjenja [98].

U svim većim laboratorijama koje se bave zaštitom bibliotečke građe, prelazi se na unapređenje i promovisanje tehnologije koja redukuje ili eliminiše opasne supstance. Po ugledu na strane biblioteke i Odeljenje zaštite publikacije Biblioteke Matice srpske, u saradnji sa Katedrom za analitičku hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, teži za iznalaženjem alternativama i rastvaračima koji nisu štetni za životnu i radnu sredinu, zdravlje radnog osoblja i korisnika bibliotečke građe i koji ne utiču na promenu strukture papira.



## 3. Eksperimentalni deo

### 3.1 Hemikalije

#### 3.1.1 Reagensi neophodni za sintezu jonskih tečnosti

U toku eksperimentalnog rada sinteze jonskih tečnostikorišćene su sledeće hemikalije:

##### 1-amino-2-propanol

Proizvođač	Merck
Čistoća	95%

##### 2-amino-2-metil-1-propanol

Proizvođač	Tecator
Čistoća	93%

##### Trietanolamin

Proizvođač	Fluka
Čistoća	99%

##### Mravlja kiselina

Proizvođač	Sigma Aldrich
Čistoća	98%

##### Sirćetna kiselina

Proizvođač	Centrohem
Čistoća	99,8%

##### Mlečna kiselina

Proizvođač	Sigma Aldrich
Čistoća	98%

##### Trifluorosirćetna kiselina

Proizvođač	Sigma Aldrich
Čistoća	98%

##### Monohlorsirćetna kiselina

Proizvođač	Sigma Aldrich
Čistoća	99%

**Trihlorsirćetna kiselina**

Proizvođač	Merck
Čistoća	99,5%

**3-hlor-propanska kiselina**

Proizvođač	Sigma Aldrich
Čistoća	98%

**4-hlor-buterna kiselina**

Proizvođač	Sigma Aldrich
Čistoća	99%

**Bademova kiselina**

Proizvođač	Centrohem
Čistoća	98%

**Salicilna kiselina**

Proizvođač	Kemika
Čistoća	99%

**3.1.2 Reagensi neophodni za ispitivanje toksičnosti novosintetisanih jonskih tečnosti**

U toku eksperimentalnog rada sa gljivicama, bakterijama i kandidom, korišćeni su sledeći reagensi:

**Sladni bujon**

Proizvođač	Torlak
Sastav (1 litar gotove podloge sadrži)	Pepton Torlak (3,0g) Sladni ekstrakt (17,0g)

**Sladni agar**

Proizvođač	Torlak
Sastav (1 litar gotove podloge sadrži)	Pepton Torlak (5,0g) Sladni ekstrakt (30,0g) Agar (15,0g)

**Muller Hinton bujon**

Proizvođač	Torlak
Sastav (1 litar gotove podloge sadrži)	Kazein hidrolizat kiseli (17,5g) Mesni ekstrakt (2,0g) Skrob (1,5g)

**Muller Hinton agar**

Proizvođač	Torlak
Sastav (1 litar gotove podloge sadrži)	Kazein hidrolizat (17,5g) Mesni ekstrakt (2,0g) Skrob (1,5g) Agar (17,0g)

**Trifeniltetrazolijum-hlorid (TTC)**

Proizvođač	Merck
Sastav	2,3,5-trifeniltetrazolijum hlorid (0,1g) Destilovana voda (10ml)

**3.2 Aparatura****3.2.1 Aparatura neophodna za sintezu jonskih tečnosti**

U toku eksperimentalnog rada sinteze jonskih tečnosti, korišćeni su sledeći aparati:

- Aparatura za refluks;
- Magnetna mešalica;
- Vakuumpumpa *Vacuubrand CVC-2*;
- Analitička vaga *Sartorius* sa preciznošću merenja od  $\pm 0,00001$ g;
- Rotavapor *Buchi R-210*.

**3.2.2 Aparatura neophodna za karakterizaciju jonskih tečnosti**

U svrhu karakterizacije jonskih tečnosti, korišćeni su sledeći aparati, pribor i softveri za obradu podataka:

- Automatski denzimetar *Rudolph Research Analytical DDM 2911*;
- Termostat *Lauda UB40*;
- Osvaldov viskozimetar;
- Konduktometar *Jenco 3107*, koji je povezan sa računarom *Pentium III*;

- *Millipore Mili-Q* sistem za prečišćavanje vode;
- Medicinski gumirani špricevi zapremine 3 cm<sup>3</sup>;
- Staklene vijale sa gumenim zatvaračem;
- *Microsoft Excel 2013*;
- *OriginPro 9*.

### 3.2.3 Aparatura neophodna za ispitivanje toksičnosti

U toku eksperimentalnog rada sa gljivama, bakterijama i kandidom, korišćen je sledeći pribor, aparati i softverski paketi:

- Analitička vaga *Ohaus* (USA);
- Mikrotitar ploče;
- *Bürker Türk* komora;
- Pokrovno staklo;
- Špiritusna lampa;
- Eza;
- Automatske pipete od 100 µl i 1000 µl;
- Petri ploče;
- Vorteks *IKA Shakers Vortex 2*;
- Laminar *Ehret* (Nemačka);
- Termostat *Sutjeska* (Srbija);
- Fluorescentni mikroskop *Olympus* (Japan);
- *Microsoft Excel 2013*.

### 3.3 Merenje gustine

Za eksperimentalno određivanje gustina uzoraka, korišćen je automatski denzimetar *Rudolph Research Analytical DDM 2911* prikazan na Slici 3.1, medicinski gumirani špricevi zapremine 3 cm<sup>3</sup> i staklene vijale sa gumenim zatvaračem. Fabričke specifikacije instrumenta date su u Tabeli 3.1.

Princip rada instrumenta zasnovan je na zakonu harmonijskog oscilovanja. Merenjem frekvencije i trajanja elektromagnetski indukovanih oscilacija staklene U-cevi poznate zapremine u kojoj se nalazi ispitivani uzorak omogućava se određivanje gustine.

Centralni deo merne ćelije instrumenta čini U-cev od borsilikatnog stakla zapremine oko 1 cm<sup>3</sup>. Cev ima duple zidove, a prostor između njih je ispunjen gasom koji ima visok koeficijent toplotne provodljivosti. Platinski otpornički temperaturni senzori omogućavaju praćenje temperature ispitivanog uzorka u toku samog merenja. Ostatak instrumenta čine sistem za indukciju oscilacija i električne komponente koje obezbeđuju obradu i prenos signala do ekrana instrumenta.



**Slika 3.1** Automatski denzimetar *Rudolph Research Analytical DDM 2911*

**Tabela 3.1** Fabričke specifikacije automatskog denzimetra  
*Rudolph Research Analytical DDM 2911*

Nesigurnost merenja	0,00002 g·cm <sup>-3</sup>
Ponovljivost merenja	0,00001 g·cm <sup>-3</sup>
Minimalna zapremina uzorka	1 cm <sup>3</sup>
Temperaturni interval	(273,15 – 373,15) K
Nesigurnost temperature merenja	0,1 K
Ponovljivost temperature merenja	0,01 K

U-cev denzimetra osciluje svojom osnovnom frekvencijom koja predstavlja funkciju mase sistema. S obzirom na to da je zapremina uzorka unutar cevi konstantna, frekvencija oscilovanja će biti funkcija gustine uzorka.

Period oscilovanja U-cevi data je relacijom:

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{dV_c + m_c}{K}} \quad (3.1)$$

gde je:  $T$ – period oscilovanja,  $d$ – gustina uzorka u mernoj cevi,  $V_c$  – zapremina uzorka (kapacitet U-cevi),  $m_c$  – masa cevi,  $K$  – konstanta cevi.

Kvadriranjem jednačine (3.1) i njenim preuređivanjem dobija se jednačina koja opisuje zavisnost gustine ispitivanog fluida od perioda oscilovanja merne ceni, odnosno njene zapremine i mase:

$$d = \frac{K}{4\pi^2 V_c} T^2 - \frac{m_c}{V_c} \quad (3.2)$$

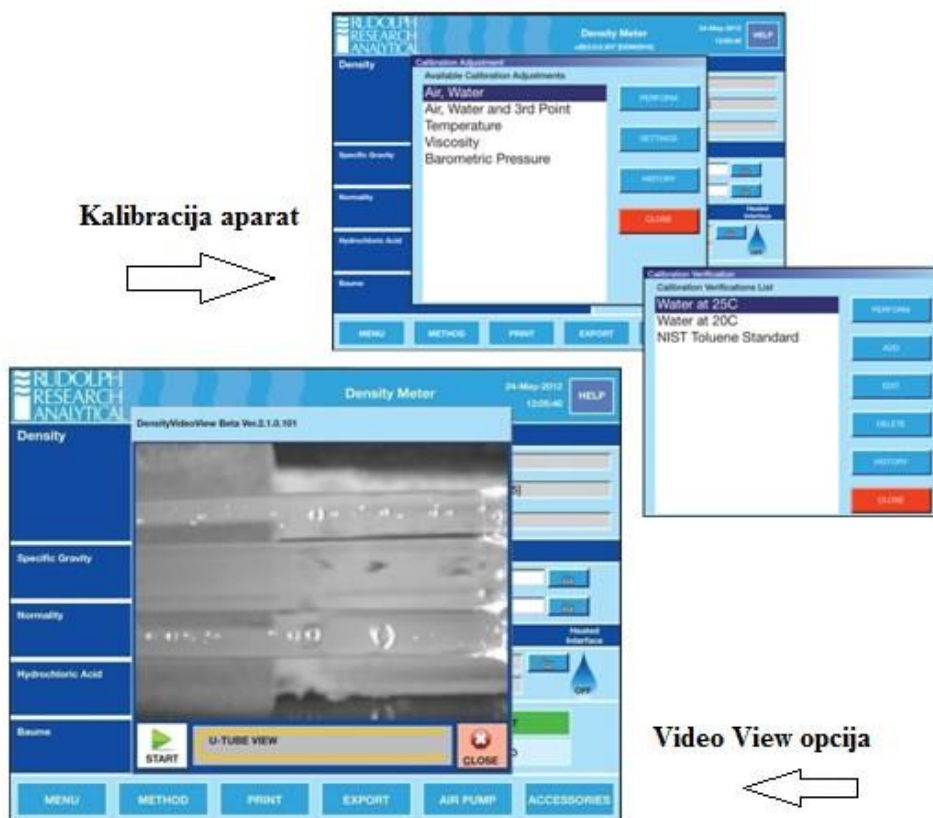
U toku oscilovanja, U-cev ispunjena uzorkom, smanjuje amplitudu oscilacija usled viskoznosti uzorka. Ova pojava značajno utiče na period oscilovanja i prividno povećava zapreminu cevi. Ovaj efekat daje grešku merenja predstavljenu izrazom (3.3):

$$k \approx 0,05\sqrt{\eta} \quad (3.3)$$

gde je  $k$  ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) greška merenja, a  $\eta$  ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ) dinamička viskoznost uzorka.

Da bi se korigovale greške, U-cev osciluje na nekoliko frekvencija i u dva moda. Time je omogućeno da se prigušivanje oscilacija izmeri i zatim automatski koriguje. Na ovaj način gustina postaje funkcija perioda oscilacije i prigušivanja, što omogućava značajno veću preciznost merenja u poređenju sa drugim tipovima denzimetra.

Tokom eksperimentalnog rada, denzimetri su najpre kalibrisani pomoću vazduha i bidestilovane vode na  $T = 293,15$  K (Slika 3.2). Pre početka merenja i nakon svakog izmerenog uzorka, proverena je kalibracija merenjem gustine vazduha (*Millipore Milli-Q* sistem za prečišćavanje vode) na 293,15 K. Uzorci se unose u denzimetar manuelno, injektovanjem, uz pomoć medicinskog šprica zapremine  $3 \text{ cm}^3$ . Pri tome je vođeno računa da u U-cev ne dospeju mehurići vazduha (Slika 3.2). Nakon završenog merenja, U-cevi su temeljno ispirane etanolom, ako su mereni vodeni rastvori, odnosno acetonom, ako su merene čiste jonske tečnosti. Sušenje U–cevi od pomenutih rastvarača obavljeno je prodivavanjem vazduha kroz cev pomoću vazdušnog kompresora koji aparat poseduje.



**Slika 3.2.** Kalibracija automatskog denzimetra Rudolph Research Analytical DDM 2911 i Video View opcija nadgledanja U-cevi denzimetra

Kada se denzimetar pravilno napuni, podesi se temperatura na kojoj se želi izvršiti merenje i otpočinje merenje. Temperatura se kontroliše automatski pomoću *Peltier*-ovog efekta sa preciznošću od  $\pm 0,01$  K. Gustine čistih jonskih tečnosti su merene u temperaturnom intervalu od (293,15 do 353,15) K, dok su vodeni rastvori jonskih tečnosti mereni u temperaturnom intervalu od (293,15 do 313,15) K.

Svaka eksperimentalna vrednost gustina prikazana u ovom radu predstavlja srednju vrednost tri merenja na datoj temperaturi, pri čemu je reproduktivnost merenja iznosila 0,002%, a standardna nesigurnost određivanja gustina je manja od  $3,2 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Dobijeni rezultati merenja su dalje obrađivani u programima *Microsoft Excel 2013* i *OriginPro 9*.

Nakon završenog merenja vrši se temeljno ispiranje U-cevi etanolom. Sušenje U-cevi od pomenutih rastvarača obavljeno je produvanjem vazduha kroz cev pomoću vazdušnog kompresora koji aparat poseduje. Nakon svake serije merenja, kalibracija denzimetra je proveravana merenjem gustine vazduha na  $T = 293,15$  K ( $d_{\text{vazduha}} = 0,00120 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

### 3.4 Merenje viskoznosti

Za eksperimentalno određivanje viskoznosti binarnih smeša koje sadrže jonsku tečnost i vodu korišćeni su sledeći instrumenti i pribor:

Termostat *Lauda E 100*, sa spoljašnjim protokom i regulacijom temperature od  $\pm 0,1$  K i Osvaldov viskozimetar (Slika 3.3).



Slika 3.3 Osvaldov viskozimetar i njegov šematski prikaz

Merenje viskoznosti ovim aparatom zasniva se na Poazijevom zakonu, koji opisuje sporo viskozno, nestišljivo strujanje njutnovskih tečnosti kroz konstantni kružni presek i dat je formulom:

$$\eta = \frac{r^4 \pi P t}{8 \nu l} \quad (3.4)$$

gde je  $\eta$  – viskoznost merene tečnosti,  $r$  – radijus kapilare,  $l$  – dužina cevi,  $P$  – pritisak na kom se vrši merenje,  $t$  – vreme koje je potrebno da tečnost prođe kroz kapilaru,  $V$  – zapremina uzorka i  $\pi$  – matematička konstanta.

Pre upotrebe, viskozimetar je neophodno detaljno oprati destilovanom vodom i metanolom. Ukoliko se koristi prvi put, neophodno je oprati ga hrom-sumpornom kiselinom, a zatim petroleumom kako bi se uklonile eventualno prisutne organske nečistoće. Nakon toga se pere destilovanom vodom i acetonom i suši u struji vazduha. Posle detaljnog pranja, viskozimetar se postavlja u vodeno kupatilo, vodeći pritom računa da ne bude pod nagibom, kako bi se izbegla greška usled nejednakog dejstva sila na brzinu isticanja tečnosti. Viskozimetar se potom puni željenom tečnošću tako da nivo u cevi, u kojoj se ne nalazi kapilara, dostigne



oznaku C, odnosno da bude napunjena do linije D, u delu viskozimetra u kom senalazi kapilara (Slika 3.3). Sve vreme se vodi računa da ne zaostanu mehurići vazduha unutar U-cevi, koji bi produžili vreme protoka. Napunjen viskozimetar se termostatira. Neophodno je da temperatura bude nepromenjena minimum 20 minuta pre početka merenja. Kada se ustali temperatura, tečnost se pumpom uvlači malo iznad linije A i meri se vreme potrebno da tečnost protokne od linije A do linije B (Slika 3.3).



**Slika 3.4** Izgled aparature za merenje viskoznosti

Viskozimetar je najpre kalibrisan tri puta destilovanom vodom i profiltriran vodom na radnim temperaturama 293,15; 298,15; 303,15; 308,15 i 313,15 K, pri čemu su vrednosti dinamičke viskoznosti čiste vode uzete iz literature [99, 100]. Vreme protoka je mereno štopericom, sa tačnošću od 0,01 s. Iz dobijenih vrednosti vremena protoka i poznatih vrednosti dinamičke viskoznosti i gustine čiste vode, izračunate su konstante viskozimetra po formuli:

$$\frac{\eta}{d} = Lt - \frac{K}{t} \quad (3.5)$$

gde je  $d$  – gustina,  $t$  – vreme protoka između tačke B i C,  $L$  i  $K$  – konstanta viskozimetra.

Konstante viskozimetra su dobijene iz grafičke zavisnosti  $\frac{\eta}{d}$  od  $t^2$  upotrebom linearne regresione analize. Merenja su izvođena u vodenom kupatilu, pri čemu se vodilo računa da odnos mešanja vode i njenog zagrevanja i gubljenja toplote budu takvi da se temperatura ne menja za više od  $\pm 0,05$  K.

### 3.5 Merenje električne provodljivosti

Za eksperimentalno određivanje električne provodljivosti binarnih smeša koje sadrže jonsku tečnost i vodu, korišćeni su sledeći instrumenti i pribor:

Termostat *Lauda UB40*;

Konduktometar *Jenco 3107*;

Konduktometrijska ćelija;

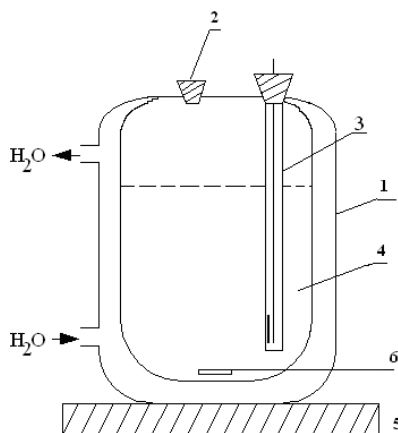
Magnetna mešalica i magnetno jezgro odgovarajuće veličine.

Električna provodljivost uzoraka određena je u posudi za termostatiranje (1) (Slika 3.5) napravljenoj od *Pyrex* stakla. Zapremina posude je  $12 \text{ cm}^3$  i poseduje dva otvora na vrhu.

Kroz jedan otvor (2) se unosi uzorak, dok je kroz drugi otvor provučena elektroda (3) za merenje provodljivosti, koja se sastoji od dve dijametralno postavljene platinske pločice na rastojanju od 10 mm.

Posuda za konduktometrijska merenja u kojoj se nalazi ispitivani rastvor (4) postavljena je na automatsku mešalicu (5) sa magnetim jezgrom odgovarajuće veličine (6), ubačenim u rastvor probe koja se tokom određivanja meša malom konstantnom brzinom. Elektroda je povezana preko konduktometra *Jenco 3107* sa računarom *Pentium III*.

Posuda za konduktometrijska merenja sa ispitivanom probom termostatirana je vodom iz navedenog termostata, čija je temperatura održavana sa tačnošću od  $\pm 0,1 \text{ K}$ . Konstanta konduktometrijske ćelije ( $K_{\text{cel}} = 1,0353 \text{ cm}^{-1}$ ) određena je na  $T = 298,15 \text{ K}$  pomoću standardnog rastvora  $\text{KCl}$  koncentracije  $0,1000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  poznate električne provodljivosti. Sve izmerene vrednosti su korigovane množenjem sa konstantom ćelije.



Slika 3.5 Šema aparature za konduktometrijsko merenje



Slika 3.6 Aparatura za merenje električne provodljivosti

### 3.6 Snimanje IC spektara

U toku eksperimentalnog rada prilikom spektroskopskog merenja, korišćen je aparat *Thermo-Nicolet Nexus 670* spektrofotometar (Slika 3.7) opremljen sa prigušenim totalno refleksijskim dodatkom (eng. *Universal ATR Sampling Accessory*) koji omogućava snimanje spektara u osnovnoj i dalekoj infracrvenoj oblasti od  $(650 \text{ do } 40000) \text{ cm}^{-1}$ .

Spektroskopska merenja su urađena sa ukupno 60 skeniranja na sobnoj temperaturi i rezoluciji od  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Kap novosintetisanih jonskih tečnosti je postavljen na vrh Ge kristala. Softverski paket *Omnic version 6.2* je korišćen u obradi spektroskopskih podataka i spektralnoj analizi.



Slika 3.7 Aparatura za snimanje spektara u IC oblasti (*Thermo-Nicolet Nexus 670*)

### 3.7 Snimanje NMR spektara

Za snimanje NMR spektara korišćen je spektrometar *Bruker Advance III 400 MHz* (Slika 3.8). Sva merenja su rađena u  $D_2O$  na temperaturi od 298,15 K, a strukture su potvrđene analizom  $^1H$ ,  $^{13}C$  i COSY spektara.



Slika 3.8 Bruker Advance III 400 MHz spektrometar

### 3.8 Termogravimetrijska analiza

U toku eksperimentalnog rada za snimanje TGA krivih korišćen je *TA Instruments SDT Q600* (Slika 3.9) koji omogućava registrovanje promene mase uzorka u temperaturnom intervalu od (298,15 do 1773,15) K.



Slika 3.9 Uređaj za merenje TG

Postupak ispitivanja uzorka termogravimetrijskom analizom (TGA) sastoji se u tome da se uzorak (oko 3 mg) stavi u čunić od korunda koji je platinskom žicom vezan za jedan krak analitičke vage. Čunić se stavi u radni prostor peći i zagreva brzinom od 10 %/min. Svaka promena mase uzorka manifestuje se izbacivanjem vage iz ravnotežnog položaja što se direktno registruje. Kod TGA, metodom upoređivanja dobijenih krivih sa kalibracionim krivama, dobija se slika o vrsti i sadržaju odgovarajućih komponenti u uzorku koji se ispituje.

### 3.9 Praćenje promena tokom tretmana dezinfekcije papirne građe

Prenosni digitalni mikroskop Levenhuk DTX 500 Mobi (Slika 3.10), korišćen je u eksperimentalnom delu rada za praćenje promena tokom tretmana dezinfekcije knjižnog materijala. Levenhuk DTX 500 Mobi omogućava povećanje od 20x do 500x, te ima fini zum do 4x. Sve datoteke stvorene tokom posmatranja, čuvaju se na microSD kartici. Pomoću posebnog softvera omogućeno je precizno merenje linearnih veličina, radijusa i uglova s tačnošću od 1 mikrometar.



*Slika 3.10 Digitalni prenosivi mikroskop (Levenhuk DTX 500 Mobi)*

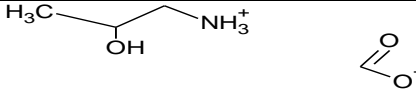
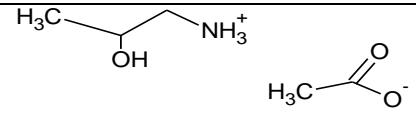
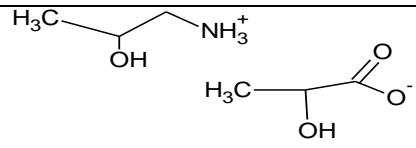
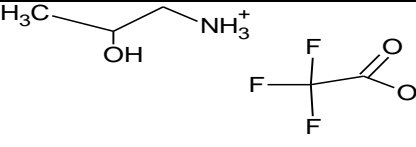
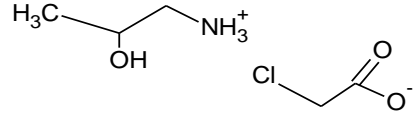
## 4. Rezultati i diskusija

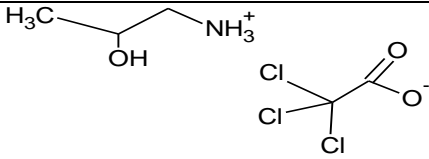
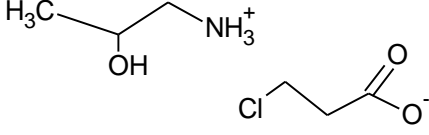
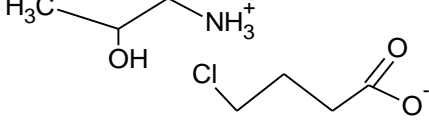
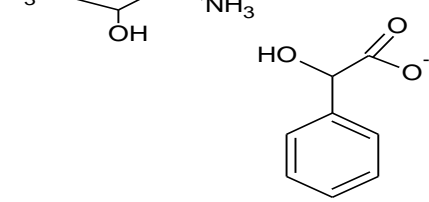
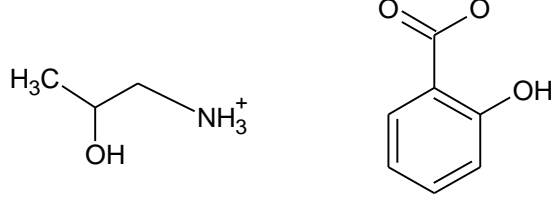
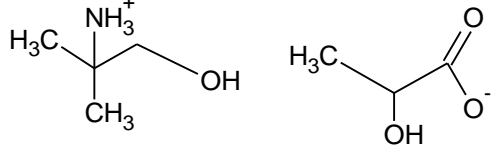
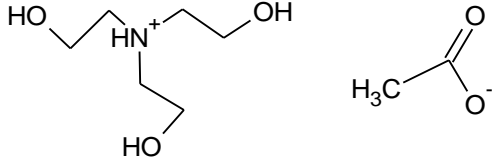
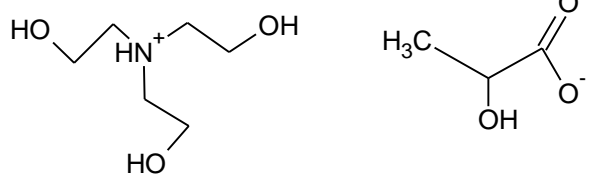
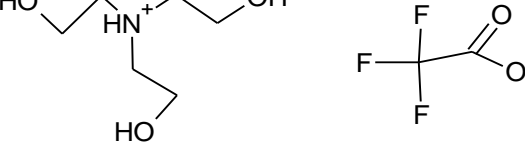
### 4.1 Sinteza jonskih tečnosti i fizičko-hemijska karakterizacija čistih jonskih tečnosti

#### 4.1.1 Sinteza jonskih tečnosti

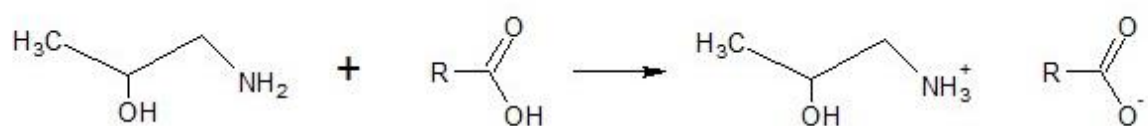
Sinteza jonskih tečnosti započeta je tako što je u erlenmajer zapremine 50 ml odmereno 2 g odgovarajućeg katjona, a zatim na niskoj temperaturi (erlenmajer je postavljen u led) je u kapima dodavana ekvimolarna količina odgovarajuće kiseline (Tabela 4.1). Zatim je na sobnoj temperaturi erlenmajer postavljen na magnetnu mešalicu uz uključeno mešanje u trajanju od 15 minuta. Nakon toga, vršeno je uparavanje pod vakuumom uz konstantno blago zagrevanje reakcione smeše. Uparavanje traje od 30 minuta do 2 sata, u zavisnosti od anjona koji je upotrebljen za sintezu. Jonske tečnosti su posle uparavanja ostavljene jedan dan u vakuum eksikatoru, a kao sredstvo za uklanjanje vlage korišten je fosfor(V)-oksid. Ovako pripremljene jonske tečnosti čuvane su na sobnoj temperaturi u eksikatoru do dalje upotrebe.

**Tabela 4.1** Korišćeni katjoni i anjoni i njihova struktura

Jonske tečnosti		Struktura	Oznaka jonske tečnosti
Katjon	Anjon		
2-hidroksipropil amonijum jon	Formijat		$[\text{H}_3\text{N}_{3(2^\circ\text{OH})}]^+ \text{For}^-$
	Acetat		$[\text{H}_3\text{N}_{3(2^\circ\text{OH})}]^+ \text{Ac}^-$
	Laktat		$[\text{H}_3\text{N}_{3(2^\circ\text{OH})}]^+ \text{Lac}^-$
	Trifluoroacetat		$[\text{H}_3\text{N}_{3(2^\circ\text{OH})}]^+ \text{F}_3\text{Ac}^-$
	Hloroacetat		$[\text{H}_3\text{N}_{3(2^\circ\text{OH})}]^+ \text{ClAc}^-$

Nastavak Tabele 4.1			
2-hidroksipropil amonijum jon	Trihloroacetat		$[H_3N_{3(2'OH)}]^+ Cl_3Ac^-$
	3-hloropropanat		$[H_3N_{3(2'OH)}]^+ ClPro^-$
	4-hlorbutanat		$[H_3N_{3(2'OH)}]^+ ClBut^-$
	Mandelat		$[H_3N_{3(2'OH)}]^+ Man^-$
	Salicilat		$[H_3N_{3(2'OH)}]^+ Sal^-$
1-hidroksi-2-metilpropan-2-amonijum jon	Laktat		$[2'H_3N_{3(1'OH\ 2'CH_3)}]^+ Lac^-$
Trietanolamonijum jon	Acetat		$[HN_{3(2(1'OH))}]^+ Ac^-$
	Laktat		$[HN_{3(2(1'OH))}]^+ Lac^-$
	Trifluoroacetat		$[HN_{3(2(1'OH))}]^+ F_3Ac^-$

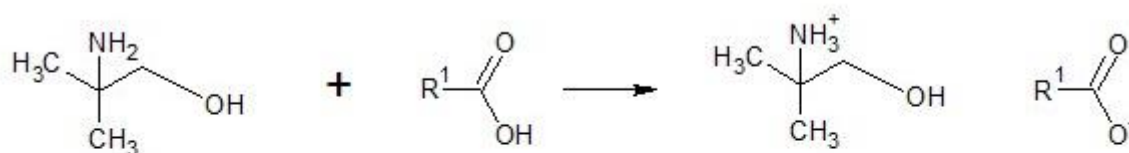
Na Slici 4.1 prikazan je tok sinteze ovih jonskih tečnosti gde su značenje simbola R, R<sup>1</sup> i R<sup>2</sup> predstavljeni u Tabeli 4.2. Struktura dobijenih jedinjenja je potvrđena IC i NMR spektrima, kao i TG analizom (slike date u Prilogu ove teze P1-P37).



2-hidroksipropil amin

kiselina

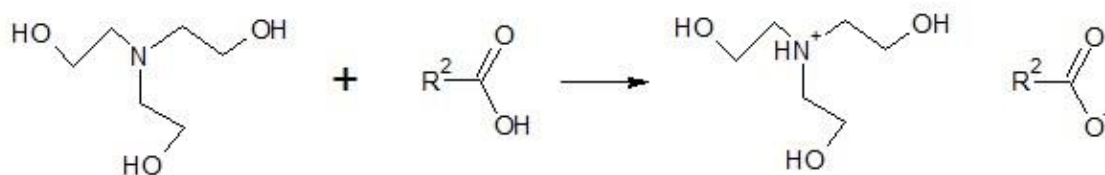
jonska tečnost



1-hidroksi-2-metilpropan-2-amin

kiselina

jonska tečnost



trietanolamin

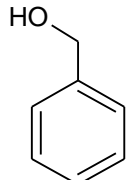
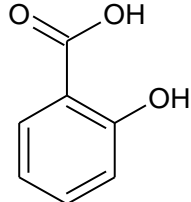
kiselina

jonska tečnost

Slika 4.1 Šematski prikaz sinteze jonskih tečnosti



**Tabela 4.2** Značenje simbola  $R$ ,  $R^1$  i  $R^2$ 

R	$R^1$	$R^2$	Oznaka PILs
-H	/	/	$[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{For}^-$
$-\text{CH}_3$	/	$-\text{CH}_3$	$[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Ac}^- / \text{Ac } 3$
$-\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})$	$-\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})$	$-\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})$	$[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Lac}^- /$ $[2\cdot\text{H}_3\text{N}_{3(1'\text{OH } 2'\text{CH}_3)}]^+ \text{Lac}^- /$ $[\text{HN } 3(2(1'\text{OH}))]^+ \text{Lac}^-$
$-\text{CF}_3$	/	$-\text{CF}_3$	$[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{F}_3\text{Ac}^- /$ $[\text{HN } 3(2(1'\text{OH}))]^+ \text{F}_3\text{Ac}^-$
$-\text{CH}_2\text{Cl}$	/	/	$[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClAc}^-$
$-\text{CCl}_3$	/	/	$[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Cl}_3\text{Ac}^-$
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	/	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClPro}^-$
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	/	/	$[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClBut}^-$
	/	/	$[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Man}^-$
	/	/	$[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Sal}^-$

#### 4.1.2 Merenje gustina čistih jonskih tečnosti

Gustine nosintetisanih protičnih jonskih tečnosti merene su u temperaturnom opsegu  $T = (293,15 \text{ do } 353,15) \text{ K}$  pri atmosferskom pritisku, a izmerene vrednosti su prikazane u Tabeli 4.3. Na osnovu linearne promene gustina jonskih tečnosti sa temperaturom izračunate su i vrednosti termičkog koeficijenta širenja  $\alpha_p$  pomoću jednačine:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{d} \left( \frac{\partial d}{\partial T} \right)_p \quad (4.1)$$

i prikazane u Tabeli 4.3.

**Tabela 4.3** Gustine i termički koeficijent širenja čistih protičnih jonskih tečnosti u temperaturnom opsegu od 293,15 do 353,15 K na atmosferskom pritisku

T / K	$d / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$		$\alpha \cdot 10^4 / \text{K}^{-1}$
	<b><math>[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{For}^-</math></b>		
293,15	/		/
298,15	1,14210		5,16
303,15	1,13936		5,17
308,15	1,13659		5,19
313,15	1,13374		5,20
318,15	1,13089		5,21
323,15	1,12804		5,23
328,15	1,12515		5,24
333,15	1,12217		5,25
343,15	1,11603		5,28
353,15	1,10946		5,31
	<b><math>[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Ac}^-</math></b>		
293,15	1,10206		6,23
298,15	1,09904		6,25
303,15	1,09592		6,26
308,15	1,09263		6,28
313,15	1,08911		6,30
318,15	1,08561		6,32
323,15	1,08235		6,34
328,15	1,07897		6,36
333,15	1,07557		6,38
343,15	1,06841		6,43
353,15	1,06075		6,47
	<b><math>[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Lac}^-</math></b>		
293,15	1,15828		5,89
298,15	1,15505		5,91
303,15	1,15177		5,93
308,15	1,14845		5,94
313,15	1,14509		5,96
318,15	1,14170		5,98
323,15	1,13833		6,00
328,15	1,13497		6,01
333,15	1,13157		6,03
343,15	1,12453		6,07
353,15	1,11714		6,11
	<b><math>[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{F}_3\text{Ac}^-</math></b>		
293,15	1,35880		6,23
298,15	1,35436		6,25
303,15	1,35030		6,26
308,15	1,34623		6,28
313,15	1,34207		6,30
318,15	1,33790		6,32
323,15	1,33374		6,34
328,15	1,32958		6,36
333,15	1,32533		6,38
343,15	1,31659		6,43

<b>Nastavak Tabele 4.3</b>		
<b>T / K</b>	$d / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\alpha \cdot 10^4 / \text{K}^{-1}$
	<b><math>[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{F}_3\text{Ac}^-</math></b>	
353,15	1,30763	6,47
<b><math>[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClAc}^-</math></b>		
293,15	1,27846	6,06
298,15	1,27506	6,08
303,15	1,27146	6,09
308,15	1,26768	6,11
313,15	1,26367	6,13
318,15	1,25949	6,15
323,15	1,25565	6,17
328,15	1,25181	6,19
333,15	1,24795	6,21
343,15	1,24013	6,25
353,15	1,23243	6,29
<b><math>[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Cl}_3\text{Ac}^-</math></b>		
293,15	1,45154	5,81
298,15	1,44753	5,82
303,15	1,44340	5,84
308,15	1,43925	5,86
313,15	1,43506	5,87
318,15	1,43083	5,89
323,15	1,42660	5,91
328,15	1,42227	5,93
333,15	1,41776	5,95
343,15	/	/
353,15	/	/
<b><math>[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClPro}^-</math></b>		
293,15	1,21503	5,81
298,15	1,21165	5,83
303,15	1,20820	5,84
308,15	1,20473	5,86
313,15	1,20120	5,88
318,15	1,19769	5,89
323,15	1,19422	5,91
328,15	1,19074	5,93
333,15	1,18726	5,95
343,15	1,17996	5,98
353,15	1,17256	6,02
<b><math>[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClBut}^-</math></b>		
293,15	1,16273	6,39
298,15	1,15925	6,41
303,15	1,15568	6,43
308,15	1,15205	6,45
313,15	1,14836	6,47
318,15	1,14463	6,49
323,15	1,14092	6,51
328,15	1,13724	6,53
333,15	1,13355	6,55

<b>Nastavak Tabele 4.3</b>		
<b>T / K</b>	$d / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\alpha \cdot 10^4 / \text{K}^{-1}$
	<b><math>[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClBut}^-</math></b>	
343,15	1,12595	6,59
353,15	1,11814	6,64
<b><math>[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Man}^-</math></b>		
293,15	/	/
298,15	1,19893	5,91
303,15	1,19570	5,93
308,15	1,19233	5,94
313,15	1,18886	5,96
318,15	1,18529	5,98
323,15	1,18173	6,00
328,15	1,17823	6,02
333,15	1,17471	6,03
343,15	1,16745	6,07
353,15	1,15998	6,11
<b><math>[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Sal}^-</math></b>		
293,15	/	/
298,15	1,19023	6,61
303,15	1,18700	6,63
308,15	1,18371	6,64
313,15	1,18044	6,66
318,15	1,17673	6,68
323,15	1,17273	6,71
328,15	1,16838	6,73
333,15	1,16324	6,76
343,15	1,15570	6,81
353,15	1,14770	6,85
<b><math>[\text{2}'\text{H}_3\text{N}_{3(1'\text{OH} \ 2'\text{CH}_3)}]^+ \text{Lac}^-</math></b>		
293,15	1,12889	6,16
298,15	1,12566	6,18
303,15	1,12230	6,20
308,15	1,11930	6,21
313,15	1,11597	6,23
318,15	1,11260	6,25
323,15	1,10907	6,27
328,15	1,10553	6,29
333,15	1,10188	6,31
343,15	1,09448	6,35
353,15	1,08708	6,40
<b><math>[\text{HN}_{3(2(1'\text{OH}))}]^+ \text{Ac}^-</math></b>		
293,15	1,19603	7,06
298,15	1,19190	7,08
303,15	1,18800	7,10
308,15	1,18402	7,13
313,15	1,17993	7,15
318,15	1,17580	7,18
323,15	1,17157	7,20

**Nastavak Tabele 4.3**

T / K	$d / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\alpha \cdot 10^4 / \text{K}^{-1}$
	[HN 3 <sub>(2(1'OH))</sub> ] <sup>+</sup> Ac <sup>-</sup>	
328,15	1,16725	7,23
333,15	1,16324	7,25
343,15	1,15431	7,31
353,15	1,14505	7,37
[HN 3 <sub>(2(1'OH))</sub> ] <sup>+</sup> Lac <sup>-</sup>		
293,15	1,22498	5,86
298,15	1,22152	5,87
303,15	1,21797	5,89
308,15	1,21459	5,91
313,15	1,21110	5,93
318,15	1,20759	5,94
323,15	1,20402	5,96
328,15	1,20046	5,98
333,15	1,19702	5,99
343,15	1,18947	6,03
353,15	1,18155	6,07
[HN 3 <sub>(2(1'OH))</sub> ] <sup>+</sup> F <sub>3</sub> Ac <sup>-</sup>		
293,15	1,45370	6,99
298,15	1,44864	7,02
303,15	1,44357	7,04
308,15	1,43850	7,06
313,15	1,43339	7,09
318,15	1,42831	7,11
323,15	1,42326	7,14
328,15	1,41822	7,17
333,15	1,41326	7,19
343,15	1,40306	7,24
353,15	1,39254	7,30

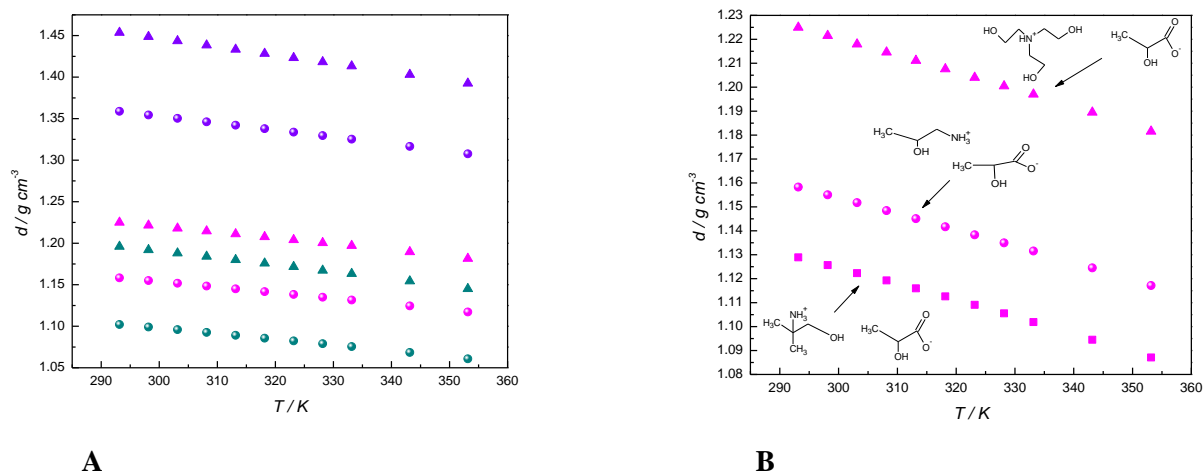
Standardna nesigurnost:  $u(T) = 0,015 \text{ K}$ ;  $u(d) = 7,8 \cdot 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ;

Relativna standardna merna nesigurnost:  $u(p) = 0,015$

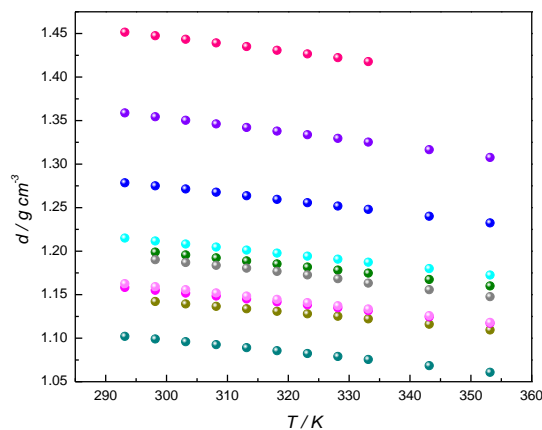
Iz dobijenih eksperimentalnih vrednosti uočava se da su gustine jonskih tečnosti sa trietanolaminom kao katjonom ([HN 3<sub>(2(1'OH))</sub>]<sup>+</sup> Ac<sup>-</sup>, [HN 3<sub>(2(1'OH))</sub>]<sup>+</sup> Lac<sup>-</sup> i [HN 3<sub>(2(1'OH))</sub>]<sup>+</sup> F<sub>3</sub>Ac<sup>-</sup>) veće od gustina jonskih tečnosti koje imaju istu anjonsku komponentu, ali kao katjon imaju (2-hidroksipropil)-amonijum jon ([H<sub>3</sub>N 3<sub>(2'OH)</sub>]<sup>+</sup> Ac<sup>-</sup>, [H<sub>3</sub>N 3<sub>(2'OH)</sub>]<sup>+</sup> Lac<sup>-</sup> i [H<sub>3</sub>N 3<sub>(2'OH)</sub>]<sup>+</sup> F<sub>3</sub>Ac<sup>-</sup>) (Slika 4.2 A). Isto tako možemo napraviti paralelu kod jonskih tečnosti koje imaju isti anjon, u ovom slučaju laktat, a tri različita katjona (Slika 4.2 B). Gustina se u ovom slučaju povećava u nizu: [2-H<sub>3</sub>N 3<sub>(1'OH 2'CH<sub>3</sub>)</sub>]<sup>+</sup> Lac<sup>-</sup> < [H<sub>3</sub>N 3<sub>(2'OH)</sub>]<sup>+</sup> Lac<sup>-</sup> < [HN 3<sub>(2(1'OH))</sub>]<sup>+</sup> Lac<sup>-</sup>, tako da možemo u skladu sa dobijenim rezultatima da zaključimo da protične jonske tečnosti koje kao katjon imaju trietanolamin imaju najviše izmerene vrednosti gustina.

Na Slici 4.3 je prikazana promena gustine sa temperaturom za protične jonske tečnosti različitih anjona, ali koje kao katjon imaju 1-amino-2-propanol. Na gustinu ovih protičnih

jonskih tečnosti najviše utiče prisustvo supstituenta na terminalnom C atomu, i to veću gustinu imaju one jonske tečnosti koje imaju vezana tri supstituenta, pogotovo ako se radi o atomima fluora.



**Slika 4.2** Promena gustina sa temperaturom u opsegu 293,15 - 353,15 K za ispitivane protične jonske tečnosti A: (●)  $[H_3N_{3(2'OH)}]^+ Ac^-$ ; (●)  $[H_3N_{3(2'OH)}]^+ Lac^-$ ; (●)  $[H_3N_{3(2'OH)}]^+ F_3Ac^-$ ; (▲)  $[HN_{3(2(1'OH))}]^+ Ac^-$ ; (▲)  $[HN_{3(2(1'OH))}]^+ Lac^-$ ; (▲)  $[HN_{3(2(1'OH))}]^+ F_3Ac^-$  B: (●)  $[H_3N_{3(2'OH)}]^+ Lac^-$ ; (■)  $[2-H_3N_{3(1'OH\ 2'CH_3)}]^+ Lac^-$ ; (▲)  $[HN_{3(2(1'OH))}]^+ Lac^-$



**Slika 4.3** Promena gustina sa temperaturom u opsegu 293,15 - 353,15 K za ispitivane protične jonske tečnosti: (●)  $[H_3N_{3(2'OH)}]^+ For^-$ ; (●)  $[H_3N_{3(2'OH)}]^+ Ac^-$ ; (●)  $[H_3N_{3(2'OH)}]^+ Lac^-$ ; (●)  $[H_3N_{3(2'OH)}]^+ F_3Ac^-$ ; (●)  $[H_3N_{3(2'OH)}]^+ ClAc^-$ ; (●)  $[H_3N_{3(2'OH)}]^+ Cl_3Ac^-$ ; (●)  $[H_3N_{3(2'OH)}]^+ ClPro^-$ ; (●)  $[H_3N_{3(2'OH)}]^+ ClBut^-$ ; (●)  $[H_3N_{3(2'OH)}]^+ Man^-$ ; (●)  $[H_3N_{3(2'OH)}]^+ Sal^-$

## 4.2 Fizičko-hemijska karakterizacija vodenih rastvora odabranih protičnih jonskih tečnosti

### 4.2.1 Volumetrijski paramteri vodenih rastvora jonskih tečnosti

U cilju određivanja uticaja sintetisanih protičnih jonskih tečnosti na strukturu vode ispitivani su vodeni rastvori  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Ac}^-$ ,  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{F}_3\text{Ac}^-$ ,  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClAc}^-$ ,  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Cl}_3\text{Ac}^-$ ,  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClPro}^-$ ,  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClBut}^-$ ,  $[\text{HN}_{3(2(1'\text{OH}))}]^+ \text{Ac}^-$ . Za ispitivane protične jonske tečnosti izmerene su gustine u temperaturnom opsegu  $T = (293,15 - 313,15)$  K pri atmosferskom pritisku. Rezultati su prikazani u Tabeli P1 u Prilogu. Na osnovu izmerenih vrednosti gustina, izračunate su prividna molarna zapremina,  $V_\phi$ , i parcijalne molarne zapremine vode ( $V_1$ ) i jonske tečnosti ( $V_2$ ) po formulama:

$$V_\phi = \frac{1000(d_0 - d)}{mdd_0} + \frac{M_2}{d} \quad (4.2)$$

$$V_1 = \frac{\sqrt{m}}{2} \cdot \left( \frac{\partial V_\phi}{\partial \sqrt{m}} \right)_{T,P,n_2} + V_\phi \quad (4.3)$$

$$V_2 = \frac{M_2}{d_2} - \frac{M_2 m^{3/2}}{2000} \cdot \left( \frac{\partial V_\phi}{\partial \sqrt{m}} \right)_{T,P,n_1} \quad (4.4)$$

gde je  $M_2$  molarna masa jonske tečnosti,  $d_0$  i  $d$  su vrednosti gustina vode i vodenih rastvora, i  $m$  je molalitet jonske tečnosti. Dobijeni rezultati su prikazani u Tabeli P1 u Prilogu. Izračunate vrednosti prividnih molarnih zapremina su interpretirane *Masson*-ovom jednačinom, koja važi za jako razblažene rastvore i prikazuje se kao [101]:

$$V_\phi = V_\phi^0 + S_v \cdot \sqrt{c} \quad (4.5)$$

$V_\phi^0$  predstavlja prividnu molarnu zapreminu pri beskonačnom razblaženju, a  $S_v$  je koeficijent koji opisuje interakcije između rastvorka i rastvarača. Vrednosti ovih koeficijenata su prikazani u Tabeli 4.4.

**Tabela 4.4** Parametri Masson-ove jednačine za ispitivane vodene rastvore jonskih tečnosti, uz prikazane vrednosti standardne devijacije ( $\sigma$ ) i koeficijenta korelacije ( $R^2$ )

$T / (K)$	$V_{\phi}^0 / (cm^3 \cdot mol^{-1})$	$S_v / (cm^3 \cdot dm^{3/2} \cdot mol^{-3/2})$	$\sigma$	$R^2$
<b><math>[H_3N_{3(2'OH)}]^+ Ac^-</math></b>				
293,15	111,03	1,78	0,0055	0,9994
298,15	111,36	1,87	0,0059	0,9993
303,15	111,78	1,95	0,0101	0,9970
308,15	112,22	2,04	0,0138	0,9924
313,15	112,71	2,14	0,0195	0,9780
<b><math>[H_3N_{3(2'OH)}]^+ F_3Ac^-</math></b>				
293,15	131,13	-2,33	0,0163	0,9981
298,15	131,40	-2,56	0,0308	0,9943
303,15	131,83	-2,60	0,3260	0,9939
308,15	132,50	-2,77	0,0098	0,9995
313,15	133,56	-3,04	0,0202	0,9982
<b><math>[H_3N_{3(2'OH)}]^+ ClAc^-</math></b>				
293,15	119,35	6,21	0,0181	0,9995
298,15	120,05	6,22	0,0155	0,9996
303,15	120,83	6,03	0,0160	0,9996
308,15	121,85	5,28	0,0258	0,9986
313,15	123,08	4,49	0,0153	0,9993
<b><math>[H_3N_{3(2'OH)}]^+ Cl_3Ac^-</math></b>				
293,15	178,78	-12,58	0,0409	0,9996
298,15	179,55	-12,70	0,0384	0,9996
303,15	180,70	-13,52	0,0461	0,9995
308,15	182,30	-14,64	0,0328	0,9998
313,15	184,23	-15,82	0,0395	0,9997
<b><math>[H_3N_{3(2'OH)}]^+ ClPro^-</math></b>				
293,15	137,98	-0,52	0,014	0,9656
298,15	138,56	-0,62	0,011	0,9834
303,15	139,08	-0,78	0,019	0,9710
308,15	140,31	-1,35	0,017	0,9924
313,15	141,72	-2,57	0,009	0,9993
<b><math>[H_3N_{3(2'OH)}]^+ ClBut^-</math></b>				
293,15	161,98	-2,35	0,0238	0,9926
298,15	162,69	-2,27	0,0138	0,9968
303,15	163,86	-2,88	0,0058	0,9996
308,15	165,41	-3,98	0,0195	0,9990
313,15	167,28	-5,43	0,0129	0,9994
<b><math>[HN_{3(2(1'OH))}]^+ Ac^-</math></b>				
293,15	165,09	-12,47	0,0132	0,9999
298,15	166,50	-12,66	0,0130	0,9999
303,15	167,66	-13,16	0,0153	0,9999
308,15	168,91	-14,22	0,0203	0,9999
313,15	170,44	-15,58	0,0235	0,9999

Iz odsečka dobijena je vrednost  $V_{\phi}^0$ , koju definišemo kao promenu zapremine rastvora po dodatku jednog mola rastvorka u beskonačno veliku zapreminu rastvarača.



Dobijene negativne vrednosti  $S_v$  koeficijenta za ispitivane jonske tečnosti: (2-hidroksipropil)-amonijum trifluoroacetat, (2-hidroksipropil)-amonijum trihloroacetat, (2-hidroksipropil)-amonijum 3-hloropropanat, (2-hidroksipropil)-amonijum 4-hlorobutanat i trietanolamonijum acetat, ukazuje na slabe jon-jon interakcije u ispitivanim vodenim rastvorima koje dodatno slabe sa porastom temperature. Preostale dve protične jonske tečnosti, (2-hidroksipropil)-amonijum acetat i (2-hidroksipropil)-amonijum hloroacetat imaju jače jon-jon interakcije na šta ukazuje i dobijena pozitivna vrednost  $S_v$  koeficijenta, kao što se i može uočiti iz Tabele 4.4.

Iz temperaturene promene prividne molarne zapremine pri beskonačnom razblaženju izračunate su vrednosti molarnih ekspanzibilnosti pri beskonačnom razblaženju  $E_\phi^0$ , korišćenjem jednačine:

$$E_\phi^0 = \left( \frac{\partial v_\phi^0}{\partial T} \right)_p = a_1 + 2a_2 T \quad (4.6)$$

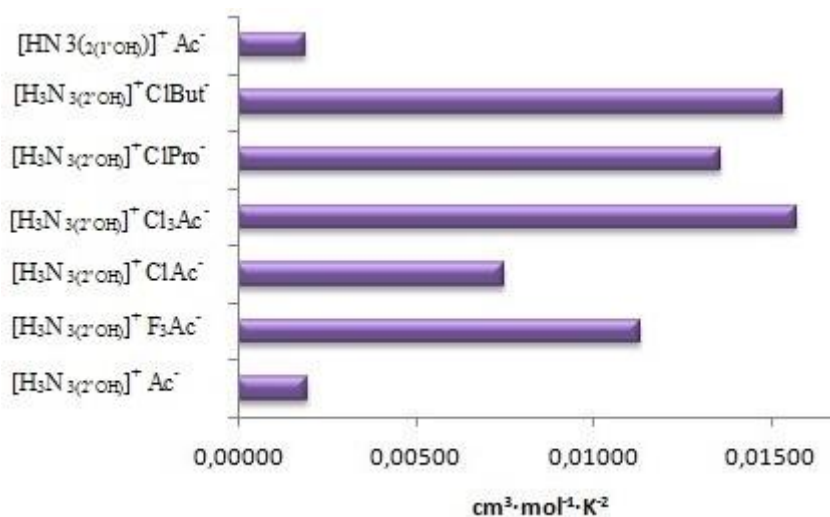
Diferenciranjem  $E_\phi^0$  po temperaturi dobija se *Hepler-ova* relacija [102], koja uspešno opisuje *structure making/breaking* osobine rastvorka.

$$\left( \frac{\partial E_\phi^0}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial^2 v_\phi^0}{\partial T^2} \right)_p = 2a_2 \quad (4.7)$$

Dobijene vrednosti  $E_\phi^0$  prikazane su u Tabeli 4.5, dok su vrednosti *Hepler-ovog* koeficijenta grafički predstavljene na Slici 4.4.

**Tabela 4.5** Vrednosti graničnih molarnih ekspanzibilnosti na različitim temperaturama ispitivanih jonskih tečnosti

T / (K)	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
	$E_\phi^0 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$				
$[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Ac}^-$	0,065	0,075	0,084	0,094	0,104
$[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{F}_3\text{Ac}^-$	-0,045	0,061	0,117	0,173	0,300
$[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClAc}^-$	0,079	0,119	0,153	0,190	0,227
$[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Cl}_3\text{Ac}^-$	0,115	0,193	0,272	0,351	0,429
$[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClPro}^-$	0,003	0,070	0,137	0,204	0,298
$[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClBut}^-$	0,067	0,143	0,219	0,295	0,371
$[\text{HN}_{3(2(1'\text{OH}))}]^+ \text{Ac}^-$	0,243	0,253	0,262	0,272	0,281



Slika 4.4 Vrednost Hepler-ovog koeficijenta ispitivanih jonskih tečnosti

Molarna ekspanzibilnost pri beskonačnom razblaženju predstavlja parametar širenja rastvora u odnosu na čist rastvarač. Kao što je već pomenuto, sa povećanjem temperature dolazi do raskidanja vodoničnih veza između molekula vode, zbog njihove manje stabilnosti na višim temperaturama, samim time i do ekspanzije njene zapremine. U zavisnosti od toga da li se lakše raskidaju vodonične veze između samih molekula vode ili između dodatih jona i molekula vode, zavisi promena ekspanzibilnosti sa temperaturom. Pozitivne vrednosti,  $E_\phi^0$ , uz pozitivnu vrednost Hepler-ovog koeficijenta uočene su za sve jonske tečnosti, osim za jonsku tečnost  $[\text{H}_3\text{N}3_{(2'\text{OH})}]^+ \text{Cl}_3\text{Ac}^-$  koja ima samo negativnu vrednost ekspanzibilnosti na 293,15 K, uz pozitivan Hepler-ov koeficijent. Pozitivne vrednosti ukazuju da se vodeni rastvori protičnih jonskih tečnosti šire brže nego što bi bio slučaj sa molekulima vode. Ovakvo ponašanje je karakteristično za tipične *structure making* jone.

Opadanje vrednosti ekspanzibilnosti sa temperaturom protične jonske tečnosti  $[\text{H}_3\text{N}3_{(2'\text{OH})}]^+ \text{Cl}_3\text{Ac}^-$  ukazuje na *structure breaking* ponašanje. Može se naći u radovima Marcus-a [103] da vodeni rastvori LiCl, MgCl<sub>2</sub> i CaCl<sub>2</sub>, iako imaju negativne vrednosti Hepler-ovog koeficijenta ispoljavaju *structure making* osobine, jer svi drugi proračuni i kriterijumi ukazuju na to. Neophodno je uraditi merenja ostalih parametara kako bi se pouzdano utvrdila *structure breaking/making* tendencija, jer dobijena negativna vrednost Hepler-ovog koeficijenta nije dovoljno pouzdana veličina.

Sa Slike 4.4 se uočava da protične jonske tečnosti koje sadrže halogenide na terminalnom C atomu imaju veće vrednosti Hepler-ovog koeficijenta.

#### 4.2.2 Viskoznost vodenih rastvora jonskih tečnosti

Viskoznost vodenih rastvora jonskih tečnosti  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Ac}^-$ ,  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Cl}_3\text{Ac}^-$ ,  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClAc}^-$ ,  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Cl}_3\text{Ac}^-$ ,  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClPro}^-$ ,  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClBut}^-$ ,  $[\text{HN}_{3(2(1'\text{OH}))}]^+ \text{Ac}^-$  su merene u temperaturnom intervalu od (293,15 do 313,15) K pri atmosferskom pritisku. Eksperimentalni rezultati viskoznosti vodenih rastvora ispitivanih jonskih tečnosti prikazani su u Tabeli P2 u Prilogu rada.

*Onsager*-ova teorija [104], data jednačinom **4.8**, dobro opisuje zavisnost viskoznosti od koncentracije samo jako razblaženih rastvora, ali ne uzima u obzir međumolekulske interakcije.

$$\frac{\eta}{\eta_o} = 1 + A\sqrt{c} \quad (4.8)$$

Koeficijent  $A$  je funkcija osobine rastvarača i granične provodljivosti jona, te predstavlja doprinos dugodometnih elektrostatičkih interakcija. Za više koncentracije (do  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^3$ ) granično pravilo je prošireno od strane *Jones-Dole*-ove jednačine [105] uvođenjem koeficijenta viskoznosti  $B$  (jednačina **4.9**):

$$\frac{\eta}{\eta_o} = 1 + A\sqrt{c} + Bc \quad (4.9)$$

gde je  $\eta_o$  viskoznost čiste vode, dok koeficijent  $B$  predstavlja aditivnu veličinu jona i opisuje jačinu jon-rastvarač interakcija. Dobijene vrednosti koeficijenta  $A$  i  $B$  date su u Tabeli 4.6.

**Tabela 4.6** Vrednosti koeficijenta  $A$  i  $B$  dobijenih upotrebom Jones-Dole-ove jednačine

T / (K)	A / (dm <sup>3/2</sup> ·mol <sup>-1/2</sup> )	B / (dm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	$\sigma$	R <sup>2</sup>
<b>[H<sub>3</sub>N<sub>3(2'OH)]<sup>+</sup> Ac<sup>-</sup></sub></b>				
293,15	0,062	0,499	0,0018	0,9994
298,15	0,046	0,500	0,0037	0,9980
303,15	0,034	0,501	0,0037	0,9980
308,15	0,024	0,505	0,0027	0,9990
313,15	0,013	0,506	0,0037	0,9980
<b>[H<sub>3</sub>N<sub>3(2'OH)]<sup>+</sup> F<sub>3</sub>Ac<sup>-</sup></sub></b>				
293,15	-4,598	7,009	0,0013	0,9996
298,15	-4,653	6,913	0,0036	0,9988
303,15	-4,732	6,882	0,0065	0,9979
308,15	-4,832	6,819	0,0110	0,9964
313,15	-4,900	6,703	0,0177	0,9939
<b>[H<sub>3</sub>N<sub>3(2'OH)]<sup>+</sup> ClAc<sup>-</sup></sub></b>				
293,15	0,097	0,275	0,0009	0,9995
298,15	0,079	0,285	0,0004	0,9999
303,15	0,062	0,297	0,0006	0,9998
308,15	0,046	0,307	0,0005	0,9998
313,15	0,025	0,320	0,0005	0,9999
<b>[H<sub>3</sub>N<sub>3(2'OH)]<sup>+</sup> Cl<sub>3</sub>Ac<sup>-</sup></sub></b>				
293,15	0,078	0,530	0,0009	0,9998
298,15	0,071	0,518	0,0003	0,9999
303,15	0,061	0,505	0,0007	0,9999
308,15	0,049	0,499	0,0008	0,9998
313,15	0,042	0,483	0,0009	0,9998
<b>[H<sub>3</sub>N<sub>3(2'OH)]<sup>+</sup> ClPro<sup>-</sup></sub></b>				
293,15	-0,002	0,561	0,0002	0,9999
298,15	-0,006	0,556	0,0001	0,9999
303,15	-0,014	0,550	0,0005	0,9993
308,15	-0,019	0,541	0,0008	0,9998
313,15	-0,021	0,527	0,0007	0,9999
<b>[H<sub>3</sub>N<sub>3(2'OH)]<sup>+</sup> ClBut<sup>-</sup></sub></b>				
293,15	0,123	0,271	0,0047	0,9997
298,15	0,115	0,275	0,0056	0,9999
303,15	0,109	0,279	0,0059	0,9998
308,15	0,089	0,283	0,0046	0,9995
313,15	0,079	0,288	0,0052	0,9999
<b>[HN 3(2(1'OH))] <sup>+</sup> Ac<sup>-</sup></b>				
293,15	0,032	0,629	0,0057	0,9997
298,15	0,001	0,625	0,0029	0,9999
303,15	-0,015	0,621	0,0072	0,9996
308,15	-0,022	0,617	0,0038	0,9998
313,15	-0,029	0,613	0,0034	0,9999

Iz Tabele 4.6 uočava se da sve ispitivane jonske tečnosti imaju pozitivne vrednosti  $B$  koeficijenta. Četiri protične jonske tečnosti ( $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{F}_3\text{Ac}^-$ ,  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Cl}_3\text{Ac}^-$ ,  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClPro}^-$  i  $[\text{HN } 3(2(1'\text{OH}))]^+ \text{Ac}^-$ ) imaju pozitivne vrednosti koeficijenta  $B$ , koji raste sa

porastom temperaturi ukazuje na jake interakcije između jona jonskih tečnosti i molekula vode, odnosno imaju izraženi *structure making* efekat. Pozitivna vrednost koeficijenta  $B$ , koji opada sa porastom temperature kao kod protičnih jonskih tečnosti  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Ac}^-$ ,  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClAc}^-$  i  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClBut}^-$ , predstavlja *atipičan structure making* efekat.

Vrednost ovog koeficijenta za 2-hidroksi-1-propilamonijum jon iznosi  $B = 0,234 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  na 298,15 K i opada sa temperaturom, svrstavajući ga u granične jone, i to na granici da bude *structure breaker*. Ovi podaci nisu dovoljni za tačno svrstavanje 2-hidroksi-1-propilamonijum jona u *borderline* jone. Na primer,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ima isto visoku vrednost  $B$  koeficijenta ( $0,340 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  na 298,15 K) i još uvek se svrstava u *borderline* jon [106], za razliku od holina koji se smatra za *structure maker*, jer njegov  $B$  koeficijent iznosi  $0,448 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  [107]. Stoga potrebno je izračunati i neke druge parametre kako bi se 2-hidroksi-1-propilamonijum jon mogao klasifikovati kao *structure maker* ili *breaker* jone.

Prema Marcus-u [106], strukturna entropija,  $S_{\text{str}}$  i  $B$  koeficijent mogu se povezati sledećom jednačinom:

$$S_{\text{str}} = 59 - 159B \quad (4.10)$$

Strukturna entropija opisuje efekat jona na strukturu vode. Prema istom naučniku [106], joni koji imaju vrednost  $S_{\text{str}} > 20$  su tipični *structure breaker* joni, a oni sa  $S_{\text{str}} < -20$  su tipični *structure makers*. Joni između ovih vrednosti klasifikuju se kao *borderline* joni. Koristeći jednačinu (4.10), vrednost  $S_{\text{str}}$  za 2-hidroksi-1-propilamonijum jon iznosi  $S_{\text{str}} = 21,86 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Dobijena vrednost bliska je graničnoj, stoga se 2-hidroksi-1-propilamonijum jon može svrstati u *borderline* jone, iako ima izraženije osobine *structure breaker* jona. Na primer, vrednost strukturne entropije za holin iznosi  $-16,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , zbog čega se on svrstava u *borderline* jone [107].

Na osnovu vrednosti  $S_{\text{str}}$  može se izračunati i drugi parametar,  $\Delta G_{\text{HB}}$ , koji predstavlja promenu prosečnog broja vodoničnih veza između jednog molekula vode nakon vezivanja jona [106, 108]. Prema tome, ako je poznata strukturna entropija, vrednost  $\Delta G_{\text{HB}}$  može se izračunati pomoću jednačine (4.11):

$$\Delta G_{\text{HB}} = -0.14 - 8.16 \cdot 10^{-3} S_{\text{str}} \quad (4.11)$$

Koristeći jednačinu (4.11) dobijena vrednost  $\Delta G_{\text{HB}}$  za 2-hidroksi-1-propilamonijum jon iznosi  $-0,1618$ . Generalno, joni sa pozitivnim vrednostima  $\Delta G_{\text{HB}}$  svrstavaju se kao *structure makers*, a sa negativnim vrednostima  $\Delta G_{\text{HB}}$  kao *structure breakers*, dok se kao granične vrednosti uzimaju one koje su u intervalu od  $\pm 0,1$ . Prema ovoj podeli, jon 2-hidroksi-1-propilamonijum je *structure breaker*. Kada bismo ga poredili sa nekim tipičnim *structure maker* jonom, mogli

bismo reći kako 2-hidroksi-1-propilamonijum nema veliku vrednost koja bi ga tačno mogla svrstati u *structure breaker* jone. Devijacija za  $\Delta G_{HB}$  dobijena iz jednačine (4.11) je  $\pm 0,19$ , tako da se klasifikacija 2-hidroksi-1-propilamonijum jona i na osnovu ove podele treba uzeti kao nesiguran podatak.

Hidracioni broj,  $n$ , određuje se pomoću jednačine (4.12) [109]:

$$n = \frac{A|z|}{r_w} \quad (4.12)$$

gde je  $A = 360$  pm odgovarajuća konstanta koja važi za sve termodinamičke funkcije hidratacije, a  $z$  je naelektrisanje. Vrednost hidracionog broja za 2-hidroksi-1-propilamonijum jon je  $n = 1,3$ .

*Van der Waals*-ova zapremina (unutrašnja zapremina,)  $V_w$ , može se definisati kao prostor koji zauzima molekul, koji je neprobojan za rastvarač na sobnoj temperaturi. Sabiranjem poznatih vrednosti [110] *van der Waals*-ovih zapremina  $V_w(\text{CH}_3) = 13,58$ ,  $V_w(\text{CH}_2) = 10,09$ ,  $V_w(\text{CH}) = 6,54$ ,  $V_w(\text{OH}) = 8,47$  i  $V_w(\text{NH}_3^+) = 12,23$ , dobije se vrednost  $V_w$  za 2-hidroksi-1-propilamonijum od  $50,91 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

*Van der Waals*-ov radijus,  $r_w$ , može se izračunati pomoću jednačine (4.13):

$$\frac{4}{3} r_w^3 \pi = V_w \quad (4.13)$$

i iznosi  $2,72 \text{ \AA}$ .

Mogućnost formiranja vodoničnih veza između molekula vode i polarnih delova molekula utiču na promenu *van der Waals*-ove zapremine i hidracionog broja što je u skladu sa radom *Bondi*-ja [111]. Prividne molarne zapremine pri beskonačnom razblaženju,  $V_\phi^0$ , za elektrolit, mogu se jednačinom (4.14) povezati sa molarnim strukturnim zapreminama jona,  $\Delta V_{st}$ :

$$\Delta V_{st} = V_\phi^0 - V_w - V_e \quad (4.14)$$

gde je  $V_w$  *van der Waals*-ova zapremina i  $V_e$  je elektrostatički udeo, koji je zanemarljiv za velike jone sa jednim pozitivnim naelektrisanjem. *Structure makers* imaju relativno niske vrednosti  $\Delta V_{st}$  koje su obično negativne, dok *structure breakers* joni imaju veće vrednosti. Izračunata vrednost za 2-hidroksi-1-propilamonijum jon od  $6,18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  je manja u poređenju sa vrednošću holina [107], ali prema ovoj podeli ukazuje da 2-hidroksi-1-propilamonijum jon spada u *borderline* jone. Međutim, treba napomenuti da strukturne zapremine nisu toliko dobar pokazatelj kao vrednosti za  $B$  koeficijente i strukturnu entropiju.

**Tabela 4.7** Vrednosti izračunatih parametara u poređenju sa holinom

Parametri za određivanje structure makers / breakers osobina	2-hidroksi-1-propilamonijum jon	Holin
$B / \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	0,2340	0,4480
$S_{\text{st}} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	21,8600	-16,7000
$\Delta G_{\text{HB}} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	-0,1618	-0,0400
$\alpha / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$	0,0019	$1,2 \cdot 10^{-4}$
$V_{\text{vdw}} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	50,9100	71,8100
$r_w / \text{Å}$	2,7200	4,6000
$n$ (hidratacioni broj)	1,3000	1,2000
$\Delta V_{\text{st}} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	6,1800	27,8000

### 4.2.3 Električna provodljivost vodenih rastvora jonskih tečnosti

Električna provodljivost vodenih rastvora jonskih tečnosti merena je u temperaturnom intervalu od (293,15 do 313,15) K. Podaci dobijeni ovim merenjem daju značajne informacije o interakcijama jonskih tečnosti i rastvarača. Vrednost molarnih provodljivosti rastvora date su u Tabeli P3, a izračunate su na osnovu formule:

$$\Lambda = \frac{k}{c} \quad (4.15)$$

Gde je  $\Lambda$  - molarna provodljivost, a  $k$  – električna provodljivost.

Dati podaci se fituju u funkciji korena koncentracije pri čemu odsečak predstavlja vrednost za graničnu molarnu provodljivost, tj. molarnu provodljivost pri beskonačnom razblaženju ( $\Lambda_0$ ), čije su vrednosti date u Tabeli 4.8.

$$\Lambda = \Lambda_0 + B' \sqrt{c} \quad (4.16)$$

gde je  $B'$  koeficijent jednačine.

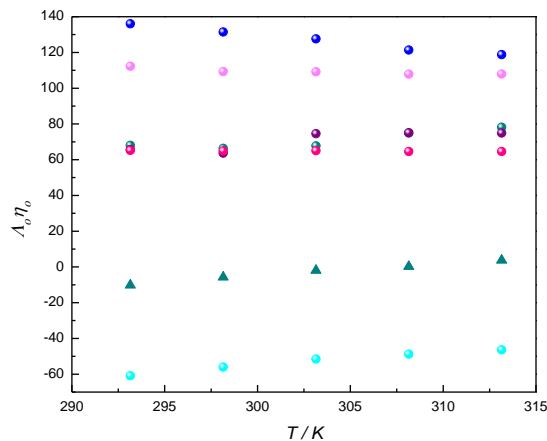
**Tabela 4.8** Vrednosti graničnih molarnih provodljivosti na različitim temperaturama

T / (K)	$[\text{H}_3\text{N}^+_{3(2'\text{OH})}]^+$ Ac <sup>-</sup>	$[\text{H}_3\text{N}^+_{3(2'\text{OH})}]^+$ F <sub>3</sub> Ac <sup>-</sup>	$[\text{H}_3\text{N}^+_{3(2'\text{OH})}]^+$ ClAc <sup>-</sup>	$[\text{H}_3\text{N}^+_{3(2'\text{OH})}]^+$ Cl <sub>3</sub> Ac <sup>-</sup>	$[\text{H}_3\text{N}^+_{3(2'\text{OH})}]^+$ ClPro <sup>-</sup>	$[\text{H}_3\text{N}^+_{3(2'\text{OH})}]^+$ ClBut <sup>-</sup>	$[\text{HN}^+_{3(2(1'\text{OH}))}]^+$ Ac <sup>-</sup>
	$\Lambda_0 / \text{mS} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$						
293,15	67,92	65,50	135,83	56,97	-60,76	112,11	-10,17
298,15	74,56	71,52	147,68	62,97	-62,91	122,82	-6,42
303,15	84,96	93,54	160,06	70,32	-64,66	136,96	-2,39
308,15	104,18	104,40	168,79	79,42	-67,81	150,05	0,36
313,15	119,78	114,81	181,97	88,60	-71,06	165,40	5,73

Pomoću dobijenih vrednosti graničnih molarnih provodljivosti i viskoznosti vode izračunat je Walden-ov proizvod [114], na osnovu čije promene sa temperaturom (jednačina 4.15) može dodatno da se pojasni da li neki joni povećavaju ili smanjuju uređenost molekula vode.

$$\frac{\partial(\Lambda_0\eta_0)}{\partial T} \leq 0 \quad (4.15)$$

$\Lambda_0$  predstavlja graničnu molarnu provodljivost jonske tečnosti na datoj temperaturi, a  $\eta_0$  viskoznost čistog rastvarača na toj temperaturi.



**Slika 4.5** Zavisnost Walden-ovog proizvoda od temperature za ispitivane protične jonske tečnosti: (●)  $[H_3N\ 3(2'OH)]^+ Ac^-$ ; (●)  $[H_3N\ 3(2'OH)]^+ F_3Ac^-$ ; (●)  $[H_3N\ 3(2'OH)]^+ ClAc^-$ ; (●)  $[H_3N\ 3(2'OH)]^+ Cl_3Ac^-$ ; (●)  $[H_3N\ 3(2'OH)]^+ ClPro^-$ ; (●)  $[H_3N\ 3(2'OH)]^+ ClBut^-$ ; (▲)  $[HN\ 3(2(1'OH))]^+ Ac^-$

Pozitivna vrednost koeficijenta nagiba Walden-ovog proizvoda u funkciji temperature je karakterističan za jone koji pokazuju *structure making* osobine, a negativna vrednost je karakteristična za *structure breaker* [113] jone. Na osnovu Slike 4.5 možemo zaključiti da samo dve protične jonske tečnosti  $[H_3N\ 3(2'OH)]^+ ClPro^-$  i  $[HN\ 3(2(1'OH))]^+ Ac^-$  imaju negativne vrednosti Walden-ovog proizvoda, s time što je  $[HN\ 3(2(1'OH))]^+ Ac^-$  samo na nižim temperaturama (293,15 – 303,15) K pokazala negativne vrednosti. Prema dobijenim rezultatima njih bismo svrstali u *structure breaker* jone, a ostale u *structure makers*.



### 4.3 Ispitivanje antimikrobne aktivnosti mikrodilucionom metodom

#### 4.3.1 Izolacija plesni, bakterija i kandidate

Plesni koje su korišćene za ispitivanje antifungalnog efekta novosintetisanih jonskih tečnosti izolovane su iz knjižnog fonda "Češkog magacina", Biblioteke Matice srpske u Novom Sadu. Sterilnim brisom su uzimani uzorci sa korica i unutrašnjih listova nasumično odabrane knjižne građe koja je bila pod uticajem vlage, te su vidno prisutna njome izazvana oštećenja i fleke. Uzorci sa briseva su zatim razmazivani po prethodno sterilno razlivenim podlogama sladnog agara i inkubirani na sobnoj temperaturi 26 °C.

Metodom sedimentacije uzimana je druga grupa uzoraka plesni. Izolovanje se vrši tako što se otvara Petri-ploča u trajanju od 5-10 minuta, te se na taj način prethodno sterilno razlivena podloga sladnog agara eksponira sa vazduhom i prisutnim plesnima i njihovim sporama iz vazduha, a onda se vrši inkubacija na 26 °C. Petri ploče sa tzv. Neselektivnim podlogama nakon sedimentacije iz vazduha unose se sa ciljem da detektuju maksimalnu brojnost prisutnih mikroorganizama i predstavljale su "mamce" za spore plesni.



**Slika 4.6** Uzorkovana građa "Češkog magacina", Biblioteke Matice srpske u Novom Sadu.

Nakon formiranja kolonija na agarizovanoj podlozi izvršena je determinacija plesni na osnovu spoljašnjih karakteristika kolonija (boja, struktura, prisustvo uljnih kapi itd.) nakon pregleda pod lupom i mikroskopskom, analizom izgleda spora i konidiofora taksonomski do nivoa

roda, utvrđeno je prisustvo velikog broja plesni koje su prebačene u kolekciju kultura plesni *FungiCult* u okviru mikološke laboratorije pri čemu su odabrane sledeće kulture za ispitivanje antifungalnog delovanja: *Trichoderma* sp., *Penicillium* sp., *Cladosporium* sp. i *Aspergillus* sp. Preostale vrste plesni koje su takođe ispitivane: *Aspergillus flavus*, *Penicillium citrinium* i *Fusarium graminearum*, uzete su iz kolekcije kultura plesni sa Departmana za biologiju i ekologiju, Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu.

Osam bakterijskih sojeva, *B. subtilis*<sup>(6633)</sup>, *S. aureus*<sup>(6538)</sup>, *E. faecalis*<sup>(19433)</sup>, *K. rhizophila*<sup>(9341)</sup>, *E. coli*<sup>(11229)</sup>, *S. enteritidis*<sup>(13076)</sup>, *P. mirabilis*<sup>(12453)</sup>, *P. aeruginosa*<sup>(15692)</sup> i dva soja kandidate, *C. albicans*<sup>(ATCC 10231)</sup> i *C. albicans*<sup>(L)</sup>, uzeta su iz kolekcije kultura sa Departmana za biologiju i ekologiju, Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu. Svi bakterijski sojevi uzgajani su na Müller-Hinton agaru na 26 °C tokom 24 sata, dok su dva soja kvasaca *Candida* uzgajana na sladnom agru na 37 °C tokom 48 sati prema standardnoj proceduri.

#### 4.3.2 Priprema suspenzije filamentoznih plesni

U toku eksperimenta sve kulture su zasejane na sladnom agaru (MEA) koji se pokazao kao dobra podloga za brz rast i sporulaciju u trajanju od 7 dana na 27 °C. Nakon inkubacije u sterilnim uslovima, ezom je uzet uzorak kultivisanih plesni i suspendovan u sterilnoj destilovanoj vodi. Suspenzija spora plesni *Trichoderma* sp., *Penicillium* sp., *Penicillium* sp., *Cladoporium* sp., *Aspergillus* sp., *Aspergillus* sp., *Penicillium* sp., *Aspergillus flavus*, *Fusarium graminearum* i *Penicillium citrinium* odgovara gustini  $1,5 \times 10^7$ . Za dobijanje inokuluma određenog zamućenja, odnosno gustine, korišćena je *Bürker Türk* komora (hemocitometar) (Slika 4.7) i mikroskop. Hemocitometar je staklena pločica koja se koristi za brojanje ćelija, a sastoji se od debelog stakla sa pravougaonim udubljenjem koji stvara komoru koja ima laserski ugraviranu mrežu. Ugravirana mreža je podeljena na 9 velikih kvadrata, svaki kvadrat ima površinu od 1 mm, dubinu komore 0,1 mm i ukupnu zapreminu 9 mm<sup>3</sup>. Broj spora (Slika 4.7) u komori utvrđen je direktnim brojanjem pomoću mikroskopa u odgovarajućim kvadratima komore. Na ovaj način moguće je prebrojati spore ili ćelije u određenoj zapremini tečnosti i time izračunati koncentraciju ćelija u tečnosti [114].

Broj spora u komori utvrđen je direktnim brojanjem pomoću mikroskopa u odgovarajućim kvadratima komore. Broj spora u komori se koristi za izračunavanje koncentracije ili gustine spora u suspenziji po sledećoj formuli:

$$\text{Koncentracija ćelija u smeši} = \frac{(\text{broj prebrojanih ćelija})}{(\text{broj komora}) \cdot (\text{zapremina komore})} \cdot 1000$$

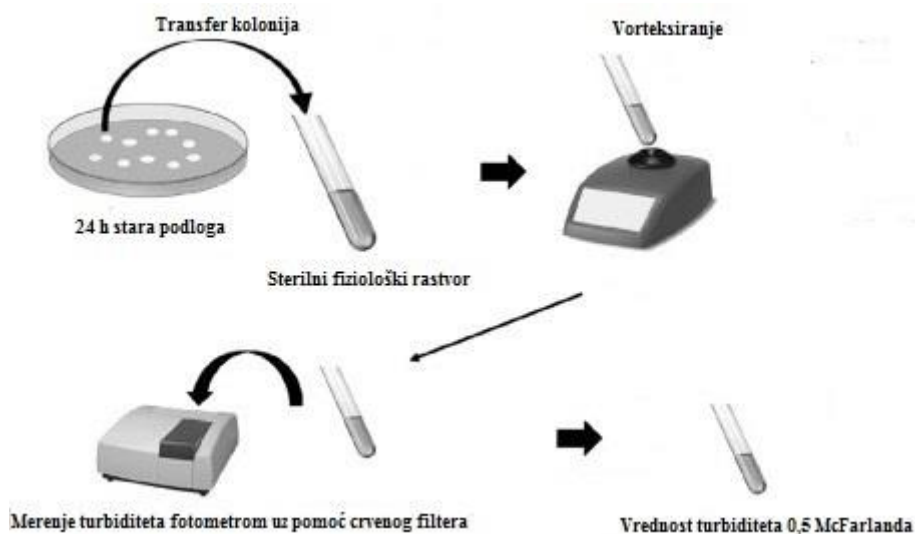
Primenom ove formule dobijene suspenzije odgovarajuće gustine ( $1,5 \times 10^7$  ć/ml).



Slika 4.7 Bürker Türk komora i ugravirana mreža na samoj komori [115]

#### 4.3.3 Priprema suspenzije mikroorganizama (bakterije i gljive) i standardizacija inokuluma

Za dobijanje inokuluma određenog zamućenja korišćen je standard 0,5 McFarland. Gljivice roda *Candida*, kao i bakterije, oživljavane su na temperaturama 37 °C i 26 °C 24 h pre pripreme suspenzije. Nakon inkubacije u sterilnim uslovima ezom je uzet uzorak kultivisane gljive/bakterije i suspendovan u 5 ml sterilnog fiziološkog rastvora. postupak standardizacije je prikazan na Slici 4.8.

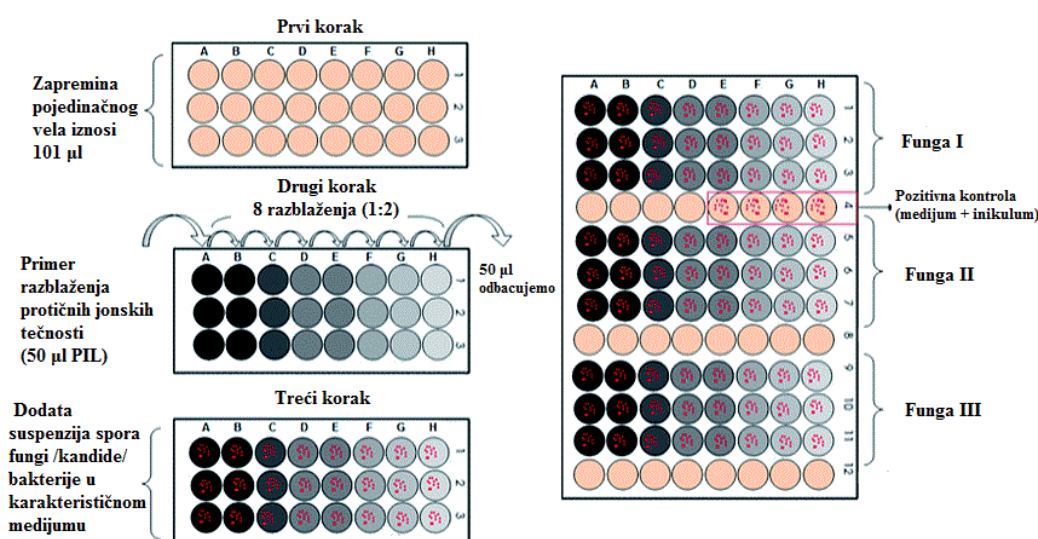


Slika 4.8 Standardizacija inokuluma

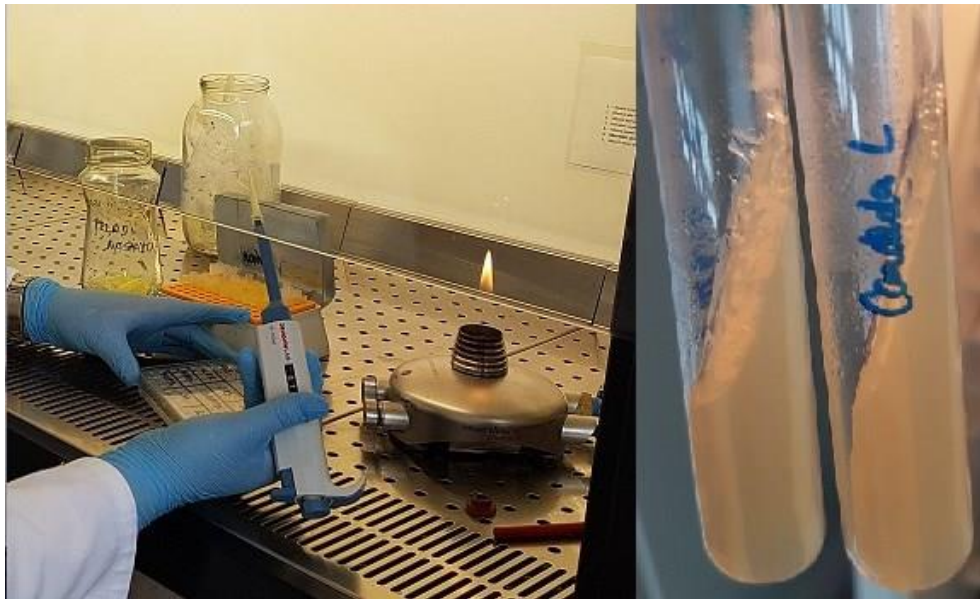
Inokulum određenog zamućenja, prema standardu 0,5 McFarland, pripreman je u laminaru na sledeći način: eza je užarena na plameniku, potom lagano ohlađena na podlozi laganim prislanjanjem eze na podlogu u Petri ploči. Potom je uzet deo kolonije bakterija/gljivice, te prenesen uz ivicu epruvete u kojoj se nalazilo 5 ml sterilnog fiziološkog rastvora. Sadržaj epruveta je potom dobro promućkan na vorteksu, nakon čega je meren turbiditet fotometrom uz pomoć crvenog filtra, sve dok se nije dobila vrednost 0,5 McFarlanda.

#### 4.3.4 Ispitivanje antimikrobne aktivnosti nosintetisanih jonskih tečnosti mikrodilucionom metodom

Antimikrobna aktivnost protičnih jonskih tečnosti određena je *in vitro* mikrodilucionom metodom (Slika 4.9) kako bi se utvrdile minimalne inhibitorne, minimalne fungicidne i minimalne baktericidne koncentracije (MIC, MFC i MBC), poštujući CLSI proceduru [116] i Spremo et al. [117]. U tu svrhu korišćene su sterilne polipropilenske mikrotitar ploče, sa 96 velova (Spektar Čačak, Srbija). Ukupna radna zapremina u velu iznosi 111  $\mu$ l i sadržala je 100 $\mu$ l sterilne tečne podloge, 10  $\mu$ l jonske tečnosti određene koncentracije i po 1  $\mu$ l same suspenzije spora gljiva / kandida / bakterija u 9 duplih razblaženja (100%, 50%, 25%, 12,5%, 6,25%, 3,125%, 1,56%, 0,78% i 0,39%). Protične jonske tečnosti su rastvorene u sterilnoj destilovanoj vodi u opsegu koncentracija od (150 do 0,59) mg/ml. Svaka ploča za testiranje sadržala je kontrolu rasta i kontrolu sterilnosti protičnih jonskih tečnosti. Za kontrolu rasta upotrebljena je suspenzija spora gljiva / kandida / bakterija i bujon, dok je za kontrolu steriliteta korišćen čist bujon i upotrebljeni rastvarač.

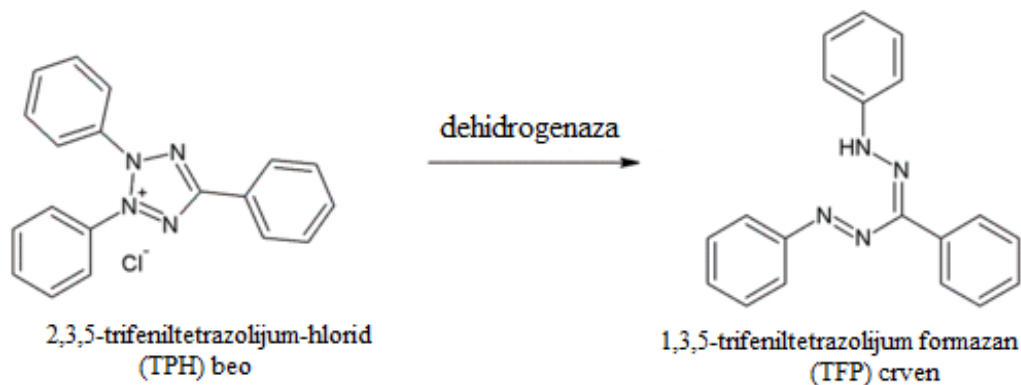


Slika 4.9 Mikrodiluciona metoda



Slika 4.10 Proces ispitivanja antimikrobne aktivnosti nosintetisanih jonskih tečnosti

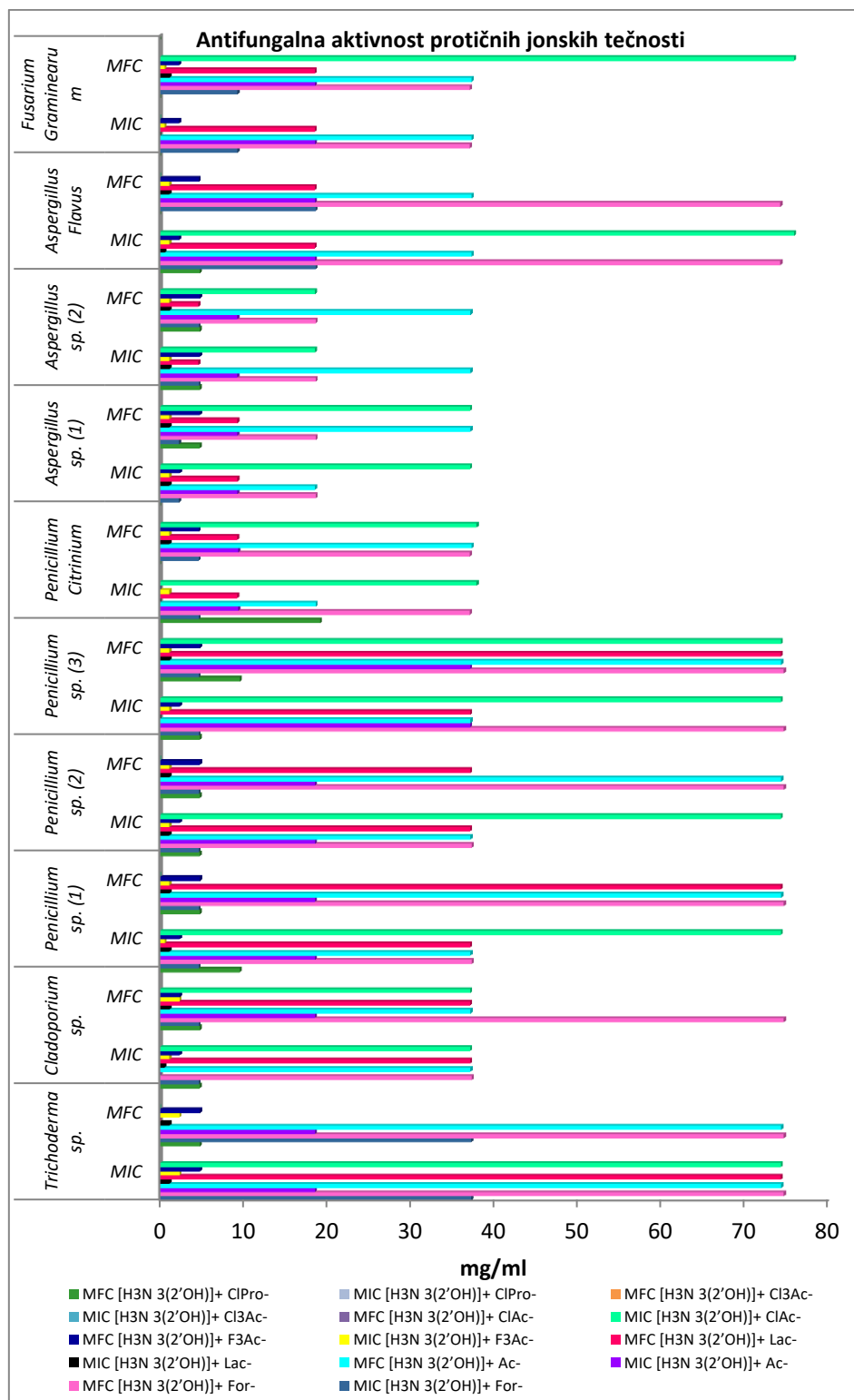
Mikrotitar ploče inkubirane su 72 h na temperaturi od 26 °C (sojevi gljiva), 48 h na 37 °C (*C. albicans*<sup>(ATCC 10231)</sup>), 48 h na 26 °C (*C. albicans*<sup>(L)</sup>) i 24 h na 37 °C (bakterijski sojevi). Nakon inkubacije rezultati su očitani vizuelno. Redoks indikator 2,3,5-trifeniltetrazolijum hlorid (TTC) (Slika 4.11) je korišćen za identifikaciju metabolički aktivnih bakterijskih ćelija. Prva koncentracija jonske tečnosti bez vidljivog rasta je tretirana kao minimalna inhibitorna koncentracija (MIC), dok je minimalna/baktericidna koncentracija (MFC/MBC) utvrđena nakon očitavanja MIC vrednosti, prebacivanja zapremine veta na Petri ploče sa sladnim ili Müller-Hinton agarom. Posle inkubacije od 72 h na 26 °C (sojevi gljiva), 48 h na 37 °C (*C. albicans*<sup>(ATCC 10231)</sup>), 48 h na 26 °C (*C. albicans*<sup>(L)</sup>) i 24 h na 37 °C (sojevi bakterija), očitani su rezultati koji su zabeleženi prebrojavanjem kolonija.



Slika 4.11 Redukcija TTC do TTF

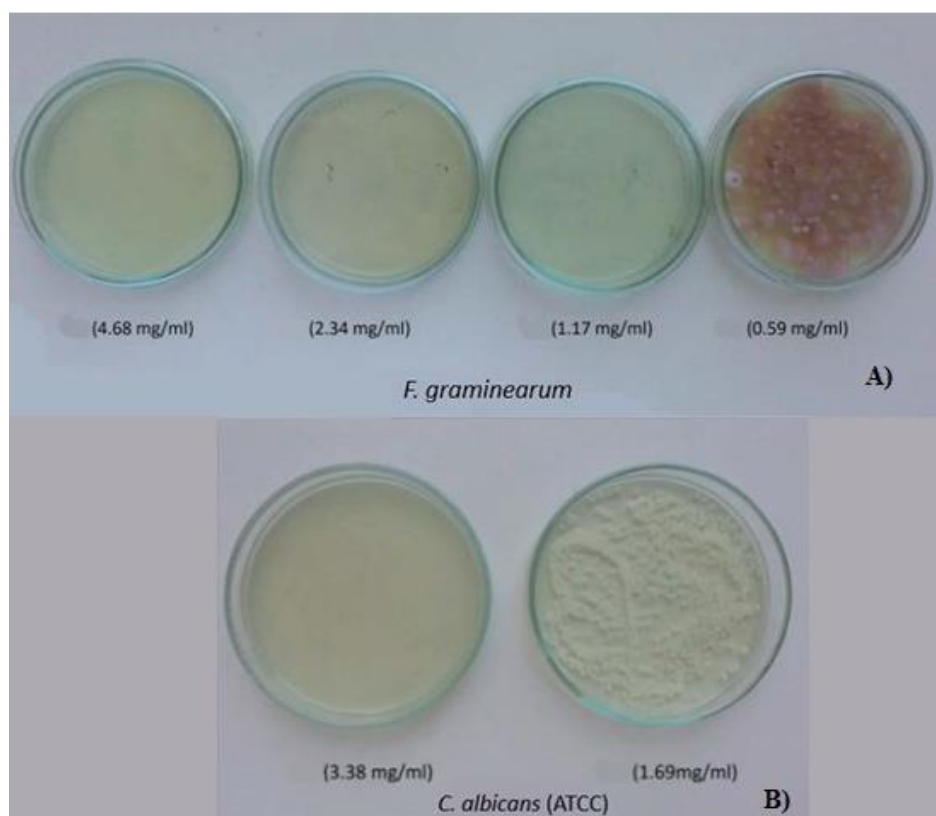
### 4.3.5 Rezultati antimikrobne aktivnosti ispitivnih protičnih jonskih tečnosti

Rezultati antifungalne aktivnosti ispitivanih protičnih jonskih tečnosti mikrodilucionom metodom, prikazani su u Tabeli P4 i grafički predstavljeni na Slici 4.12.



**Slika 4.12** Antifungalna aktivnost ispitivanih protičnih jonskih tečnosti

Na osnovu dobijenih rezultata možemo zaključiti da četiri protične jonske tečnosti koje su uključene u ovo istraživanje nisu pokazale antifungalnu aktivnost ((2-hidroksipropil)-amonijum salicilat, 1-hidroksi-2-metilpropan-2-amonijum laktat, trietanolamonijum acetat i trietanolamonijum laktat), dok je ostalih deset pokazalo značajnu antifungalnu aktivnost na skoro sve sojeve fungi. Od deset protičnih jonskih tečnosti koje kao katjon imaju 1-amino-2-propanol, samo jedna nije pokazala antifungalnu aktivnost i to jonska tečnost koja u svojoj strukturi sadrži salicilat. Varijacija u antifungalnoj aktivnosti između ove grupe protičnih jonskih tečnosti zavisi isključivo od anjonske komponente. Protične jonske tečnosti koje sadrže anjone hloroacetat, 3-hloropropanat i 4-hlorobutanat pokazale su visoko antifungalno dejstvo. Iz grupe PILs sa katjonom trietanolaminom, jedino je ona sa vezanim trifluoroacetatom, kao anjonom, pokazala antifungalnu aktivnost, dok se katjon 2-amino-2-metil-1-propanol pokazao kao loš izbor za antifungalno sredstvo.

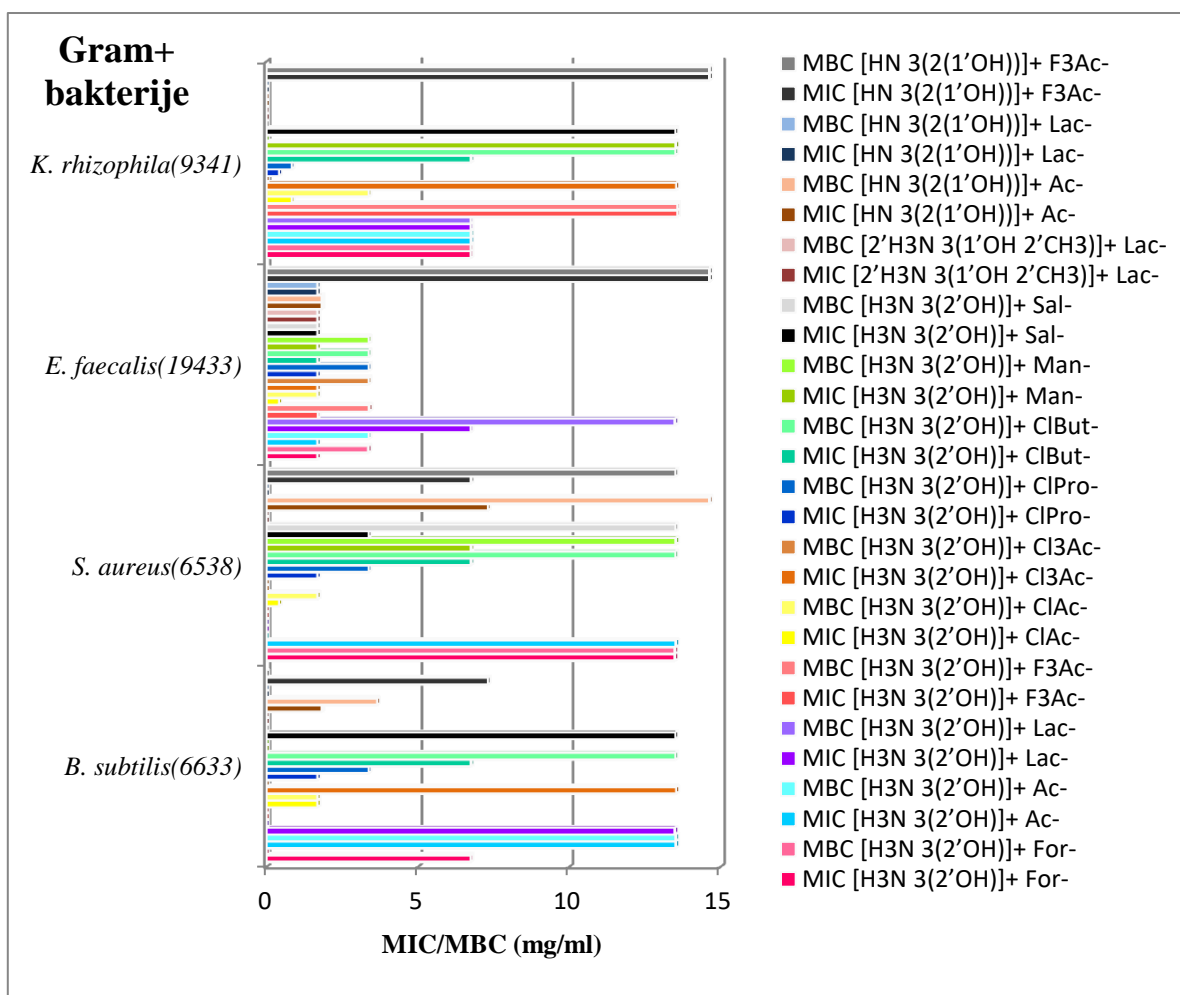


**Slika 4.13** Antifungalna aktivnost protične jonske tečnosti (2-hidroksipropil) amonijum hloroacetat na *F. graminearum* (A) i *C. albicans*(ATCC)(B)

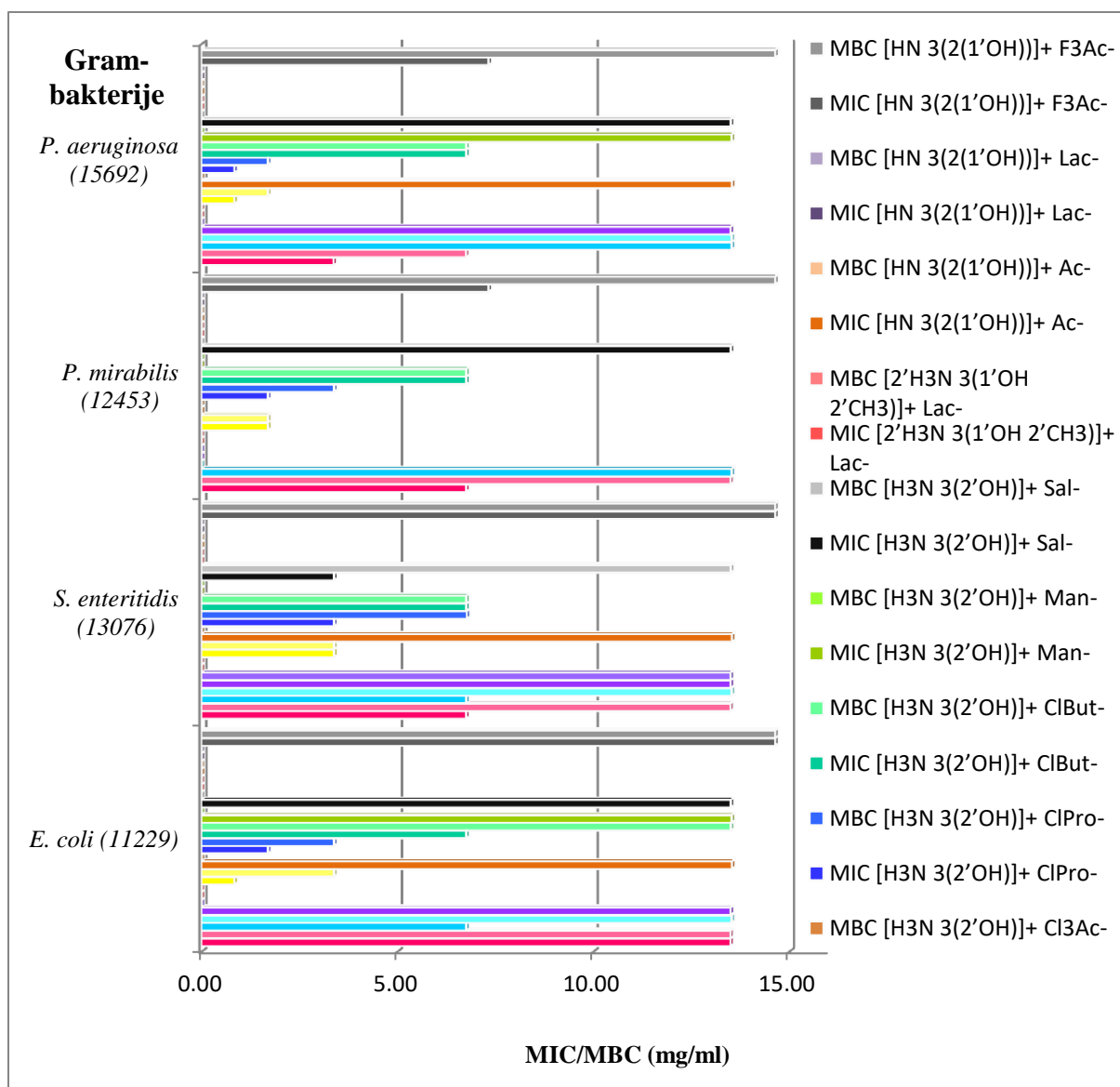
Rezultati antibaktericidne aktivnosti ispitivanih protičnih jonskih tečnosti mikrodilucionom metodom, prikazani su u Tabeli P5 i grafički predstavljani na Slikama 4.14 i 4.15.

Za razliku od antifungalne, antibaktericidnu aktivnost su pokazale sve ispitivane protične jonske tečnosti, i to barem na jedan bakterijski soj. Protične jonske tečnosti koje sadrže anjone hlороacetat, 3-hlorоacetat i 4-hlorоbutanat pored izuzetnog antifungalnog dejstva pokazale su se i kao najbolja antibaktericidna sredstva, i to prateći ovaj trend:  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClAc}^- > [\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClPro}^- > [\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClBut}^-$ . Jedino je prema soju bakterije *K. rhizophila*<sup>(9341)</sup> ovaj trend malo drugačiji i to:  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClPro}^- > [\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClAc}^- > [\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClBut}^-$ . Kao i kod fungi, imamo slučaj da je iz grupe PILs sa katjonom trietanolaminom, jedino ona sa vezanim trifluoroacetatom kao anjonom pokazala dobru antibaktericidnu aktivnost, dok se ponovo katjon 2-amino-2-metil-1-propanol pokazao neaktivnim i kao antimikrobno sredstvo. Svih deset protičnih jonskih tečnosti sa 1-amino-2-propanolom pokazale su antibaktericidna svojstva. *E. faecalis*<sup>(19433)</sup> je jedini soj bakterije na koje su delovale sve ispitivane jonske tečnosti. Četiri ispitivane protične jonske tečnosti,  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{F}_3\text{Ac}^-$ ,  $[\text{H}_3\text{N}_{3(1'\text{OH} \ 2'\text{CH}_3)}]^+ \text{Lac}^-$ ,  $[\text{HN}_{3(2(1'\text{OH}))}]^+ \text{Ac}^-$  i  $[\text{HN}_{3(2(1'\text{OH}))}]^+ \text{Lac}^-$ , nisu pokazale antibaktericidnu aktivnost na Gram negativne bakterije. Ovo možemo potkrepiti činjenicom da Gram negativne bakterije imaju složeniju građu ćelijskog zida u odnosu na Gram pozitivne bakterije, te samim tim je jonskim tečnostima teže da prođu ovu gradivnu barijeru [118].



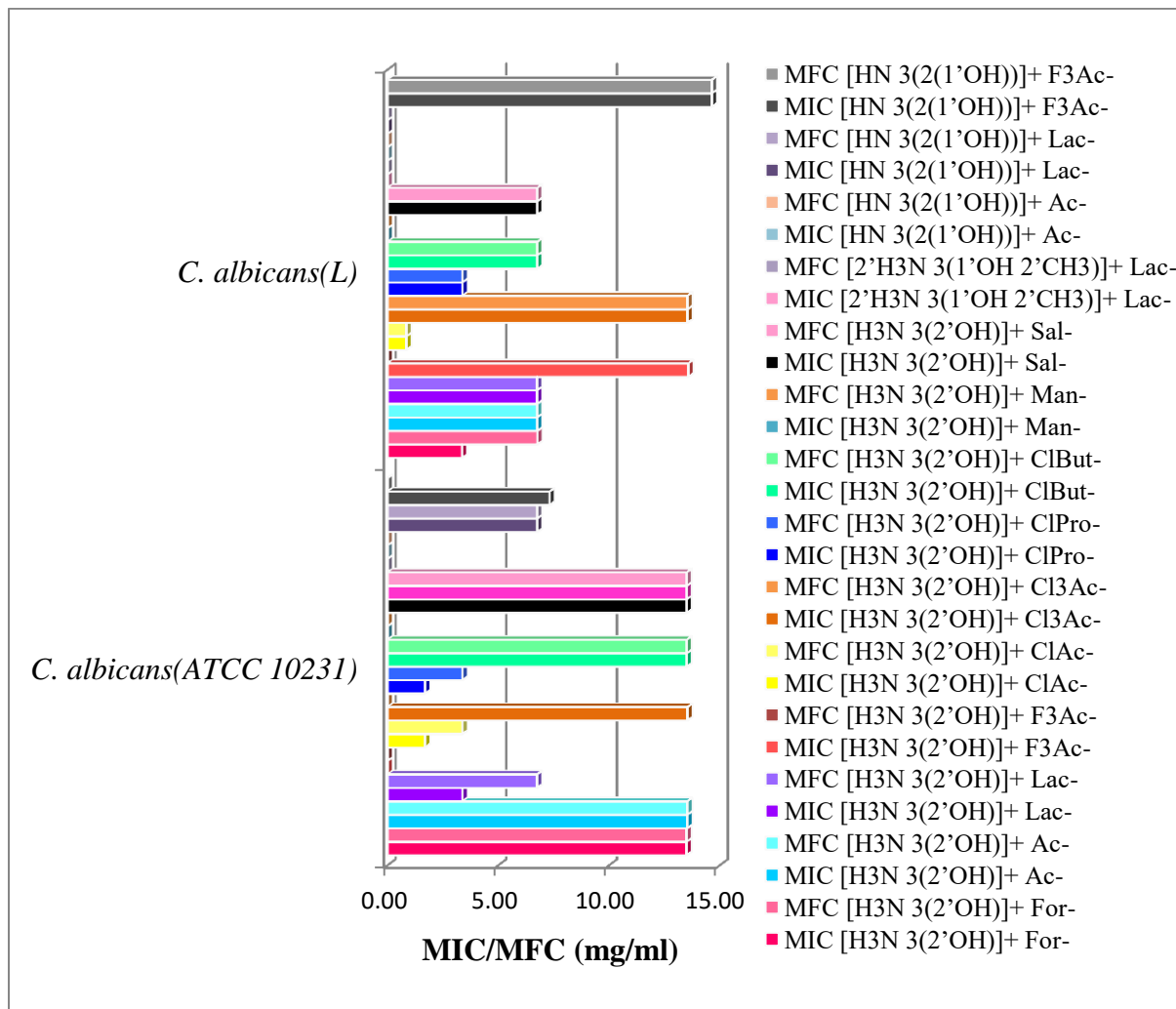


**Slika 4.14** Antibaktericidna aktivnost ispitivanih protičnih jonskih tečnosti na Gram+ bakterijske sojeve



**Slika 4.15** Antibaktericidna aktivnost ispitivanih protičnih jonskih tečnosti na Gram-bakterijske sojeve

Dobijeni rezultati antimikrobne aktivnosti ispitivanih protičnih jonskih tečnosti na *C. albicans*<sup>(ATCC 10231)</sup> i *C. albicans*<sup>(L)</sup>, prikazani su u Tabeli P6 i grafički su predstavljani na Slici 4.16.



**Slika 4.16** Antimikrobna aktivnost ispitivanih protičnih jonskih tečnosti na *C. albicans*<sup>(ATCC 10231)</sup> i *C. albicans*<sup>(L)</sup>

Na osnovu dobijenih rezultata za *C. albicans*<sup>(ATCC 10231)</sup> i *C. albicans*<sup>(L)</sup> možemo doneti zaključak da antifungalni efekat na oba soja kandida nisu iskazale samo dve protične jonske tečnosti, i to (2-hidroksipropil)-amonijum mandelat i trietanolamonijum acetat. Protična jonska tečnost  $[2'H_3N 3(1'OH 2'CH_3)]^+ Lac^-$  nije pokazala antifungalnu aktivnost za *C. albicans*<sup>(L)</sup>, ali je zato detektovana minimalna inhibitorna koncentracija prema kandidi soja *C. albicans*<sup>(ATCC 10231)</sup>, te pretpostavljamo da pri višim koncentracija ona ispoljava antifungalnu aktivnost. Sličnu aktivnost ima i (2-hidroksipropil)-amonijum trifluoroacetat kod kojeg je

detektovana minimalna inhibitorna koncentracija prema kandidi soja *C. albicans*<sup>(L)</sup>. Prateći isti trend kao i kod ispitivanja antimikrobnog dejstva prema fungama i bakterijama, najveću aktivnost su pokazale one jonske tečnosti koje kao anjon sadrže hlorovane derivate karboksilnih kiselina  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClAc}^- > [\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClPro}^- > [\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClBut}^-$ .

Antimikrobna aktivnost ispitivanih novosintetisanih protičnih jonskih tečnosti zavisi od dužine alkilnog lanca, pokazujući maksimalnu aktivnost sa anjonima koji sadrže tri ili četiri atoma ugljenika. Takođe je i hidrofobnost suštinska karakteristika prolaska antimikrobnog sredstva kroz fosfolipidni dvosloj ćelijske membrane, što nam ukazuje da pored dužine alkil lanca na antimikrobnu aktivnost istovremeno utiče i sadržaj terminalno hlorovanog C atoma. Međutim, za konjugaciju sa biomolekulima i ćelijskom membranom, proučavane PILs su pokazale veću aktivnost ako je terminalni C atom monohalogenovan (kao u slučaju  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClAc}^-$ ) u poređenju sa  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Cl}_3\text{Ac}^-$  i  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{F}_3\text{Ac}^-$ , jer monohalogeni derivati poseduju veći afinitet za interakciju sa ćelijskom membranom.

Poznato je da se sa povećanjem dužine anjonskog lanca povećava i lipofilni karakter samog jedinjenja, dok se njihov površinski napon smanjuje [119, 120]. Površinski napon predstavlja merilo kohezije tečnosti zavisno od njene strukture i orijentacije. Utvrđeno je za mnoge jonske tečnosti da katjon i anjon zauzimaju istu ravan u tečno-gasovitoj sredini. Alifatični delovi katjona i anjona pružaju se prema ravni tako da formiraju gornji sloj, dok polarne grupe stvaraju drugi sloj [121]. Porast alifatičnog alkil lanca u sklopu katjona, od etil pa sve do oktil niza, dovodi do opadanja površinskog napona, dok dalji porast alkil lanca indukuje menjanje trenda, pri čemu površinski napon raste sa porastom dužine alkil lanca [122]. Povećavanjem lipofilnosti jedinjenja očekujemo da će doći do povećanja afiniteta prema ćelijskoj membrani i na taj način omogućiti jedinjenju da efikasnije prodire u ćelijsku membranu, menjajući na taj način njenu prirodu i pojačavajući efekat inhibirajućeg rasta bakterija i gljivica. Optimalan biološki efekat na određenoj dužini alkil lanca može se pripisati kombinaciji nekoliko fizičko-hemijskih parametara, kao što su hidrofobnost, adsorpcija, kritična koncentracija micela, efikasnost adsorpcije, rastvorljivost u vodi, minimalna površina, transport u ispitivanom medijumu, kao i sama rastvorljivost predstavljaju ograničavajući korak za transport kroz ćelijsku membranu [123-125].

#### 4.4 Optimizacija metode za konzervaciju papirne građe upotrebom sintetisanih jonskih tečnosti

Protične jonske tečnosti koje su pokazale najveću ukupnu efikasnost kao antimikrobni agensi izabrani su za testiranje kao alternativni rastvarači umesto široko korišćenog hemijskog agensa timola, koji se već dugi niz godina najčešće koristi kao fungicid tokom čišćenja papirnih površina. U ovu svrhu izabrane su protične jonske tečnosti sa funkcionalnim grupama koje sadrže jedan atom hlora u anjonskoj strukturi (hloroacetat, 3-hloropropanat i 4-hlorobutanat), kao i dve jonske tečnosti koje imaju jednostavne i lako dostupne anjone (acetat i formijat). Protične jonske tečnosti su rastvorene u sterilnoj dejonizovanoj vodi u rasponu koncentracija koji odgovaraju njihovim minimalnim inhibitornim i minimalnim fungicidnim koncentracijama.

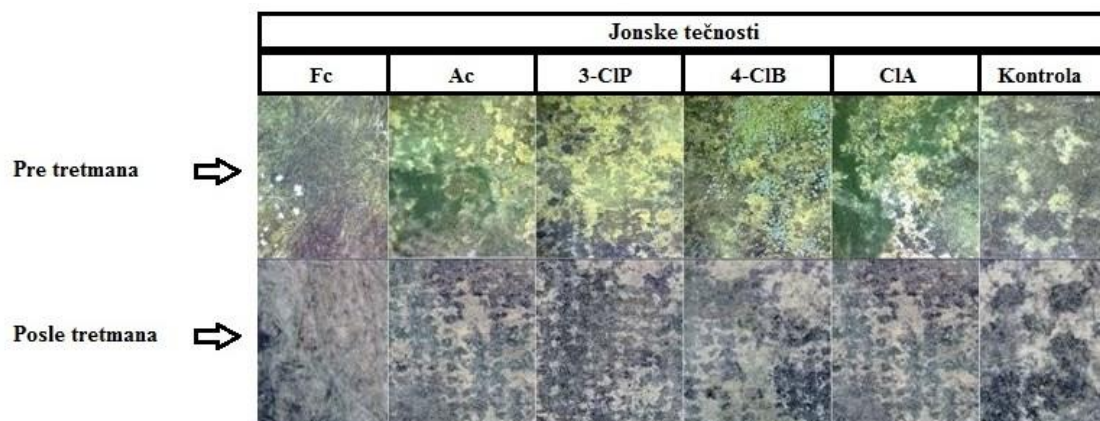
Na prethodno pripremljene i obeležene trake upijajuće hartije pažljivo je dokapavano svih pet jonskih tečnosti pomoću automatske pipete. Kada su trake sa izabranim jonskim tečnostima bile spremne, postavljane su na površinu pripremljenog knjižnog poveza kao što je prikazano na Slici 4.17. Svakih 24 sata trake upijajuće hartije su bile zamenjene sa novim i to tako narednih sedam dana.



**Slika 4.17** *Proces čišćenja knjižnog poveza*

Papirna površina koja je bila pod uticajem rastvora protičnih jonskih tečnosti  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+$   $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+$  For<sup>-</sup>,  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+$  ClAc<sup>-</sup>,  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+$  ClPro<sup>-</sup> i  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+$  ClBut<sup>-</sup>, nije se strukturno promenila, a ispitivane jonske tečnosti nisu pokazale negativan uticaj na štampu i samu teksturu papira.

Prenosni digitalni mikroskop korišćen je za praćenje promena tokom tretmana dezinfekcije, a rezultati su prikazani na Slici 4.18. Na Slici se može uočiti da posle sedmodnevnog tretmana mikrobne kolonije nisu otkrivene, te da su dobijeni rezultati u skladu sa kontrolnim.



**Slika 4.18** Uporedni prikaz promena tokom tretmana dezinfekcije

## 5. Izvod

U okviru ove disertacije uspešno je sintetisano 14 novih protičnih jonskih tečnosti na bazi amina. Strukture su potvrđene snimanjem NMR i IC spektra. Izmerena je gustina svih jonskih tečnosti u temperaturnom opsegu  $T = (293,15 - 353,15)$  K, kao i gustina njihovih vodenih rastvora u temperaturnom opsegu  $T = (293,15 - 313,15)$  K. Fizičko-hemijska karakterizacija je takođe praćena merenjem viskoznosti i električne provodljivosti binarnih smeša u celom rasponu molarnih frakcija i na različitim temperaturama  $T = (293,15 - 313,15)$  K. Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da novosintetisane protične jonske tečnosti imaju izražen *structure making* efekat.

Ispitana je antimikrobna aktivnost protičnih jonskih tečnosti na bazi amina prema deset sojeva fungi: *Trichoderma sp.*, *Penicillium sp.*<sup>(1-3)</sup>, *Cladoporium sp.*, *Aspergillus sp.*<sup>(1,2)</sup>, *A. flavus*, *F. graminearum* i *P. citrinium*, osam sojeva bakterija: *B. subtilis*<sup>(6633)</sup>, *S. aureus*<sup>(6538)</sup>, *E. faecalis*<sup>(19433)</sup>, *K. rhizophila*<sup>(9341)</sup>, *E. coli*<sup>(11229)</sup>, *S. enteritidis*<sup>(13076)</sup>, *P. mirabilis*<sup>(12453)</sup>, *P. aeruginosa*<sup>(15692)</sup> i dva soja kandida: *C. albicans*<sup>(ATCC 10231)</sup> i *C. albicans*<sup>(L)</sup>. Rezultati su pokazali da svih četrnaest jonskih tečnosti pokazuju antimikrobno delovanje. Za proučavane protične jonske tečnosti, antimikrobna aktivnost zavisi od dužine alkil lanca, pri tome pokazujući maksimalnu aktivnost sa anjonima koji sadrže 3 i 4 atoma ugljenika u nizu. Rezultati su pokazali da PILs pokazuju bolje antimikrobno dejstvo ako istovremeno sadrži i terminalno hlorovani C atom. Međutim, PILs pokazuju veću aktivnost ako je terminalni C atom monohalogeniran, jer monohalogenirani derivati poseduju veći afinitet za interakciju sa ćelijskom membranom.

Najefikasnije PILs ( $[\text{H}_3\text{N}_{3(2\cdot\text{OH})}]^+ \text{ClAc}^-$ ,  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2\cdot\text{OH})}]^+ \text{ClPro}^-$ ,  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2\cdot\text{OH})}]^+ \text{ClBut}^-$ ,  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2\cdot\text{OH})}]^+ \text{Ac}^-$  i  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2\cdot\text{OH})}]^+ \text{For}^-$ ) su izabrane da se testiraju kao alternativni rastvarači za uobičajne organske rastvaračke koji se koriste za dezinfekciju papirne površine u procesu konzervacije papirne građe. Svih pet protičnih jonskih tečnosti uspešno je testirano kao zelena alternativa timolu, uobičajenom u konzervatorskoj praksi.

Značajna antimikrobna svojstva nekih od jonskih tečnosti sintetisanih u okviru ove doktorske teze sugerišu da proučavane protične jonske tečnosti mogu imati potencijalnu primenu u radu sa papirnim artifaktima, zamenjujući na taj način primenu konvencionalnih rastvarača i organske supstance otrovne za ljude i životnu sredinu.

## 6. Summary

In this doctoral thesis new 14 amine based protic ionic liquids were synthesized. The validity of all structures were checked and confirmed by NMR and IR spectroscopy. Densities of pure ionic liquids and their diluted aqueous solutions have been measured over the whole composition range at selected temperatures from (293.3 to 353.15) K for pure ionic liquids, and from (293.15 to 313.15) K for diluted aqueous solutions. Physico-chemical characterization was also performed measuring the viscosity and electrical conductivity of binary mixtures in the entire composition range at different temperatures  $T = (293.15 - 313.15)$  K. It was concluded that all investigated PILs have *structure making* tendency.

Further, antimicrobial activity of amine based protic ionic liquids has been investigated using ten fungi strains: *Trichoderma sp.*, *Penicillium sp.*<sup>(1-3)</sup>, *Cladoporium sp.*, *Aspergillus sp.*<sup>(1,2)</sup>, *A. flavus*, *F. graminearum* i *P. citrinium*, eight ATCC bacterial strains: *B. subtilis*<sup>(6633)</sup>, *S. aureus*<sup>(6538)</sup>, *E. faecalis*<sup>(19433)</sup>, *K. rhizophila*<sup>(9341)</sup>, *E. coli*<sup>(11229)</sup>, *S. enteritidis*<sup>(13076)</sup>, *P. mirabilis*<sup>(12453)</sup>, *P. aeruginosa*<sup>(15692)</sup> and two *Candida* strains: *C. albicans*<sup>(ATCC 10231)</sup> i *C. albicans*<sup>(L)</sup>. The results indicated that all fourteen ionic liquids showed antimicrobial activity. For the studied PILs, the antimicrobial activity dependent on the alkyl chain length, showing maximal activity with anions containing 3 and 4 carbon atoms. The results revealed that the PILs show better antimicrobial activities if the longer alkyl chain is presented but in the same time contain chlorinated terminal C atom. However, PILs showed higher activity if the terminal C atom is monohalogenated, since the monohalogenated derivatives possess higher affinity to interact with cell membrane.

The most effective PILs ( $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClAc}^-$ ,  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClPro}^-$ ,  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClBut}^-$ ,  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Ac}^-$  and  $[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{For}^-$ ) were chosen to be tested as alternative solvents instead of thymol. All five PILs were successfully tested as the green alternatives to conventionally used organic solvents for paper cleaning and conservation.

The significant antimicrobial properties observed in this doctoral thesis suggest that studied PILs may have potential applications in the paper art and artefact cleaning and conservation replacing thus, conventional solvents and organic substances that are toxic for humans and environment.



## 7. Literatura

1. D. R. Robin, R. S. Kenneth, Chemistry. Ionic liquids-solvents of the future? *Science* 302 (2003) 792-793.
2. J. M. Crosthwaite, M. J. Muldoon, S. N. V. K. Aki, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, Liquid phase behavior of ionic liquids with alcohols: Experimental studies and modelling, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 9354.
3. J. K. Kim, A. Matic, J. H. Ahn, R. J. Jacobsson, An imidazolium based ionic liquid electrolyte for lithium batteries, *J. Power Sources*, 195 (2010) 7639-7643.
4. M. N. Roy, I. Banik, D. Ekka, Physics and chemistry of an ionic liquids in some industrially important solvent media probed by physicochemical techniques, *J. Chem. Thermodyn.*, 57 (2013) 230.
5. P. A. Hunt, B. Kirchner, T. Welton, Characterising the electronic structure of ionic liquids: an examination of the 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ion pair, *Chem. Eur. J.*, 12 (2006) 6762.
6. T. Welton, Ionic liquids: a brief history, *Biophys. Rev.*, 10 (2018) 691-706.
7. T. B. Scheffler, C. L. Hussey, K. R. Seddon, C. M. Kear, P. D. Armitage, Molybdenum chloro complexes in room-temperature chloroaluminate ionic liquids: stabilization of hexachloro molybdate (2-) and hexachloro molybdate (3-), *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 2099.
8. J. S. Wilkes, A short history of ionic liquids-from molten salts to neoteric solvents, *Green Chem.*, 4 (2002) 73-80.
9. R. S. Kenneth, Ionic liquids for clean technology, *J. Chem. Technol. Biot.*, 68 (1997) 351-356.
10. D. R. Macfarlane, M. Forsyth, Plastic crystal electrolyte materials: New perspectives on solid state ionics, *Adv. Mater.*, 13 (2001) 957-966.
11. M. C. Buzzeo, R. G. Evans, R. G. Compton, Non-haloaluminate room-temperature ionic liquids in electrochemistry: A review, *Chem. Phys. Chem.*, 5 (2004) 1106- 1120.
12. R. Hagiwara, Y. J. Ito, Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions, *J. Fluor. Chem.*, 105 (2000) 221-227.
13. T. Yasudaand, M. Watanabe, Protic ionic liquids: Fuel cell applications, *Mater. Res. Soc.*, 38 (2013) 560-566.
14. H. Ohno, Electrochemical aspects of ionic liquids, 2nd edition, Wiley Interscience, New York, (2011).

15. H. Ohno, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Kohno, Design and properties of functional zwitterions derived from ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20 (2018) 10978-10991.
16. M. Yoshizawa, W. Xu, C. A. Angell, Ionic liquids by proton transfer: vapor pressure, conductivity, and the relevance of  $\Delta pK_a$  from aqueous solutions, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 15411-15419.
17. J. Stoimenovski, E. I. Izgorodina, D. R. MacFarlane, Ionicity and proton transfer in protic ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010) 10341-10347.
18. T. L. Greaves, A. Weerawardena, I. Krodkiewska, C. J. Drummond, Protic ionic liquids: physicochemical properties and behavior as amphiphile self-assembly solvents, *J. Phys. Chem.*, 112 (2008) 896-905.
19. K. M. Johansson, E. I. Izgorodina, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, K. R. Seddon, Protic ionic liquids based on the dimeric and oligomeric anions:  $[(AcO)_xH_{x-1}]$ , *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008) 2972-2978.
20. F. Kohler, H. Atrops, H. Kalall, E. Liebermann, E. Wilhelm, F. Ratkovics, T. Salamon, Protic ionic liquids: Physicochemical properties and behavior as amphiphile self-assembly solvent, *J. Phys. Chem.*, 85(1981) 2520-2524.
21. F. Kohler, R. Gopal, G. Goëtze, H. Atrops, M. A. Demeriz, E. Liebermann, E. Wilhelm, F. Ratkovics, B. Palagyl, Molecular interactions in mixtures of carboxylic acid with amines. 2. Volumetric, conductimetric, and NMR properties, *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 524-529.
22. F. Kohler, E. Liebermann, G. Miksch, C. Kainz, Thermodynamics of the acetic acid-triethylamine system, *J. Phys. Chem.*, 76 (1972) 2764-2768.
23. D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, K. M. Johansson, S. A. Forsyth, M. Forsyth, Lewis base ionic liquids, *Chem. Commun.*, 18 (2006) 1905-1917.
24. B. Nuthakki, T. L. Greaves, I. Krodkiewska, A. Weerawardena, M. I. Burgar, R. J. Mulder, C. J. Drummond, *Aust. J. Chem.*, 60 (2007) 21-28.
25. M. A. B. H. Susan, M. Y. Yoo, H. Nakamoto, M. Watanabe, A novel Brønsted acid-base system as anhydrous proton conductors for fuel cell electrolytes, *Chem. Lett.*, 32 (2003) 836-837.
26. H. Matsuoka, H. Nakamoto, M. A. B. H. Susan, M. Watanabe, Brønsted acid-base and – polybase complexes as electrolytes for fuel cells under non-humidifying conditions, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 4015-4021.

27. A. Noda, M. A. B. H. Susan, K. Kudo, S. Mitsushima, K. Hayamizu, M. Watanabe, Brønsted acid-base ionic liquids as proton-conducting nonaqueous electrolytes, *J. Phys. Chem. B*, 107(2003) 4024-4033.
28. H. Tokuda, S. Tsuzuki, M. A. B. H. Susan, K. Hayamizu, M. Watanabe, How ionic are room-temperature ionic liquids? An indicator of the physicochemical properties, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 19593-19600.
29. C. A. Angell, N. Byrne, J. P. Belieres, Parallel developments in aprotic and protic ionic liquids: Physical chemistry and applications, *Acc. Chem. Res.*, 40 (2007) 1228-1236.
30. N. Yaghini, L. Nordstierna, A. Martinelli, Effect of water on the transport properties of protic and aprotic imidazolium ionic liquids-an analysis of self-diffusivity, conductivity, and proton exchange mechanism, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014) 9266-9275.
31. M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Giles, I. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, The distillation and volatility of ionic liquids, *Nature*, 439 (2006) 831-834.
32. J. P. Belieres, A. Angell, Protic ionic liquids: preparation, characterisation, and proton free energy level representation, *J. Phys. Chem. A*, 111 (2007) 4926-4937.
33. C. Reichardt, Polarity of ionic liquids determined empirically by means of solvatochromic pyridinium N-phenolate betaine dyes, *Green Chem.*, 7 (2005) 339-351.
34. W. Qian, J. Texter, F. Yan, *Frontiers in Poly(ionic liquid)s: Syntheses and Applications*, *Chem. Soc. Rev.*, 46 (2017) 1124-1159.
35. A. D. Sawant, D. G. Raut, N. B. Darvatkar, M. M. Salunkhe, Recent developments of task-specific ionic liquids in organic synthesis, *Green Chem. Lett. Rev.*, 4 (2011) 41-54.
36. R. Sheldon, Catalytic reactions in ionic liquids, *Chem. Comm.*, 23 (2001) 2399-2407.
37. V. I. Pârvulescu, C. Hardacre, Catalysis in ionic liquids, *Chem. Rev.*, 107 (2007) 2615-2665.
38. L. Wang, L. Chang, B. Zhao, Z. Yuan, G. Shao, W. Zheng, Systematic investigation on morphologies, forming mechanism, photocatalytic and photoluminescent properties of ZnO nanostructures constructed in ionic liquids, *Inorg. Chem.*, 47 (2008) 1443-1452.
39. J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, R. D. Rogers, Room temperature ionic liquids as novel media for „clean“ liquid-liquid extraction, *Chem. Comm.*, (1998) 1765-1766.
40. I. M. Marrucho, L. C. Branco, L. P. N. Rebelo, Ionic liquids in pharmaceutical applications, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, 5 (2014) 527-546.

41. P. Berton, K. R. Di Bona, D. Yancey, S. A. A. Rizvi, M. Gray, G. Gurau, J. L. Shamshina, J. F. Rasco, R. D. Rogers, Transdermal bioavailability in rats of lidocaine in the forms of ionic liquids, salts, and deep eutectic, *ACS Med. Chem. Lett.*, 8 (2017) 498–503.
42. K. S. Egorova, E. G. Gordeev, V. P. Ananikov, Biological activity of ionic liquids and their application in pharmaceuticals and medicine, *Chem. Rev.*, 117 (2017) 7132-7189.
43. J. F. Wishart, Energy applications for ionic liquid, *Energy Environ. Sci.*, 2 (2009) 956-961.
44. M. Smiglak, J. M. Pringle, X. Lu, L. Han, S. Zhang, H. Gao, D. R. MacFarlane, R. D. Rogers, (2014): Ionic liquids for energy, materials and medicine, *Chem. Comm.*, 50 (2014) 9228-9250.
45. M. Tunckol, J. Durand, P. Serp, Carbon nanomaterial-ionic liquid hybrids, *Carbon*, 50 (2012) 4303-4764.
46. M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly, Y. Zhou, Ionic liquids for the convenient synthesis of functional nanoparticles and other inorganic nanostructures, *Angew. Chem. In. Ed.*, 43 (2014) 4988-4992.
47. J. Dupont, R. F. De Souza, P. A. Z. Suarez, Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis, *Chem. Rev.*, 102 (2002) 3667-3692.
48. M. Koel, Taylor & Francis Group, *CRC, New York*, (2009).
49. M. J. Earle, K. R. Seddon, Ionic liquids. Green solvents for the future, *Pure Appl. Chem.*, 72 (2002) 1391-1398.
50. L. A. Blanchard., D. Hancu, E. J. Beckman, J. F. Brennecke, Green processing using ionic liquids and CO<sub>2</sub>, *Nature*, 399(1999) 28-29.
51. Z. Li, C. Li, Y. Chi, A. Wang, Z. Zhang, H. Li, Q. Liu, Extraction process of dibenzothiophene with new distillable amine-based protic ionic liquids, *Energy Fuels*, 26 (2012) 3723-3727.
52. L. Wei, R. Guo, Y. Tang, J. Zhu, M. Liu, J. Chen, Y. Xu, Properties of aqueous amine based protic ionic liquids and its application for CO<sub>2</sub> quick capture, *Sep. Purif. Technol.*, 239 (2020).
53. X. Liu, X. Yao, Y. Wang, S. Zhang, Mesoscale structures and mechanisms in ionic liquids, *Particuology*, 41 (2018) 1-10.
54. M. I. Barba, M. S. Larrechia, A. Coronas, Quantitative analysis of free water in ionic liquid-water mixtures, *Talanta*, 199 (2019) 407-414.

55. Y. Marcus, Effect of ions on the structure of water: Structure making and breaking, *Chem. Rev.*, 109 (2009) 1346–1370.
56. H. Donald, B. Jenkins, Y. Marcus, Viscosity B-coefficients of ions, *Solution Chem. Rev.*, 95 (1995) 2695–2724.
57. J. D. Smith, C. D. Cappa, K. R. Wilson, B. M. Messer, R. C. Cohen, R. J. Saykally, Energetics of hydrogen bond network rearrangement in liquid water, *Science*, 306 (2004) 851–853.
58. A. Nilsson, P. Wernet, D. Nordlund, U. Bergmann, M. Cavalleri, M. Odelius, H. Ogasawara, L. A. Naslund, T. K. Hirsch, L. Ojamae, P. Glatzel, L. G. M. Pettersson, Comment on "Energetics of hydrogen bond network rearrangements in liquid water", *Science*, 308 (2005) 793.
59. H. Zhao, Are ionic liquids kosmotropic or chaotropic? An evaluation of available thermodynamic parameters for quantifying the ion kosmotropicity of ionic liquids, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 81 (2006) 877–891.
60. H. S. Frank, W. Y. Wen, Ion–solvent interaction. Structural aspects of ion–solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure, *Discuss. Faraday Soc.*, 24 (1957) 133–140.
61. J. Wisniak, A. Tamir, Mixing and excess thermodynamic properties, aliterature source book, Physical Sciences data 1, Elsevier, *New York, USA*, (1978).
62. L.V. Prott, Problems of private international law for the protection of the cultural heritage, Extract from the Recueil Des Cours, 217 (1989) 219-317.
63. T. Loulanski, Revising the concept of cultural heritage: The argument for a functional approach, *Int. J. Cult. Prop.*, 13 (2006) 207-233.
64. V. Radosavljević, R. Petrović, Konzervacija i restauracija arhivske i bibliotečke građe i muzejskih predmeta od tekstila i kože, *Beograd*, (2000).
65. V. L. Finkenstadt, R. P. Millane, Crystal structure of valonia cellulose I $\beta$ , *Macromolecules*, 31 (1998) 7776-7783.
66. W. Faybel, S. Stayb, R. Simon, S. Heissler, A. Pataki, G. Banik, Non-destructive analysis for the investigation of decomposition phenomena of historical manuscripts and prints, *Spectrochim. Acta B*, 62 (2007) 669–676.
67. C. Federici, P. Myfano, M. S. Storace, Ancient paper and its NMR characterization, *J. Sci. Tech. Cult. Herit.*, 5 (1996) 37–47.

68. L. Laguardia, E. Vassallo, F. Cappitelli, E. Mesto, A. Cremona, C. Sorlini, G. Bonizzoni, Investigation of the effects of plasma treatments on biodeteriorated ancient paper, *J. Appl. Surf. Sci.*, 252 (2005) 1159–1166.
69. S. Alterio, S. Barbaro, F. C. Campione, A. Campodonico, E. Nicastrì, Microclimate management for the preservation of cultural heritage, *Conserv. Sci. Cult. Heritage*, 10 (2010) 71-100.
70. A. Michaelsen, G. Piñar, M. Montanari, F. Pinzari, Biodeterioration and restoration of a 16th – century book using a combination of conventional and molecular techniques: a case study, *Int. Biodeter. Biodegr.*, 63 (2009) 161-168.
71. International Centre for the study of the Preservation and Restoration of Cultural Property , The conservation of cultural property with special reference to tropical conditions, Unesco, Rome, (1967) 275-290.
72. G. Caneva, M. Nugari, O. Salvadori, Biology in the conservation of works of art, IICROM, Rome, (1991).
73. M. Jarak, M. Govedarica, Mikrobiologija, Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, (2003) 24-26.
74. E. Princi, Handbook of polymers in paper conservation, United Kingdom, (2011) 94.
75. F. Pinzari, F. Troiano, G. Piñar, K. Sterfl inger, M. Montanari, The contribution of microbiological research in the field of book, paper and parchment conservation, In: P. Engek, J. Schirò, R. Larsen, E. Moussakova, I. Kecskeméti, New approaches to book and paper conservation-restoration, Horn/ Wien: Verlag Berger, (2011) 575-594.
76. M. Couturier, C. Bennati-Granier, M. B. Urio, L. P. Ramos, J. G. Berrin, Fungal Enzymatic degradation of cellulose, Switzerland, (2016) 133-146.
77. L. I. Cuervo-Soto, G. Valdes-Garcia, R. Batista-Garcia, M. del Rayo Sanchez-Carbente, E. Balcazar-Lopez, V. Lira-Ruan, N. Pastor, J. L. Folch-Mallol, Identification of a novel carbohydrate esterase from *Bjerkandera adusta*: Structural and function predictions through bioinformatics analysis and molecular modeling, *Proteins*, 83 (2015) 533-546.
78. A. Sharma, R. Tewari, S. S. Rana, R. Soni, S. K. Soni, Cellulases: Classification, methods of determination and industrial applications, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 179 (2016) 1346-1380.
79. P. V. Harris, D. Welner, K. C. McFarland, E. Re, J. C. Navarro Poulsen, K. Brown, R. Salbo, H. Ding, E. Vlasenko, S. Merino, Stimulation of lignocellulosic biomass

- hydrolysis by proteins of glycoside hydrolase family 61: Structure and functional of a large, enigmatic family, *Biochemistry*, 49 (2010) 3305-3316.
80. I. Morgenstern, J. Powlowski, A. Tsang, Fungal cellulose degradation by oxidative enzymes: from dysfunctional GH61 family to powerful lytic polysaccharide monooxygenase family, *Brief. Funct. Genom.*, 13 (2014) 471-481.
81. A. K. Chandel, S. S. da Silva, Sustainable degradation of lignocellulosic biomass-techniques, applications and commercialization: Microbial degradation of lignocellulosic biomass, *India* (2013) 214-215.
82. J. W. Bennett, M. Klich, Mycotoxins, In: S. Moselio, (Ed.), Encyclopedia of microbiology, 3 ed. Academic Press, Oxford, (2009) 559-565.
83. K. Kocić, Ž. Mladićević, Konzervacija i restauracija štampanog materijala u Narodnoj biblioteci Srbije, *Glas biblioteke*, 18 (2012).
84. S. Sequeira, E. J. Cabrita, M. F. Macedo, Antifungals on paper conservation: An overview, *Int. Biodeterior. Biodegradation*, 74 (2012) 79-83.
85. B. Bacílková, Study on the effect of butanol vapours and other alcohols on fungi. *Restaurator*, 27 (2006) 186-199.
86. W. Paulus, Directory of microbicides for the protection of materials – A handbook, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, (2004).
87. M. L. E. Florian, Fungal facts - solving fungal problems in heritage collections, Archetype Publications, Great Britain, (2002).
88. M. Nittérus, Fungi in archives and libraries, *Restaurator*, 21 (2000) 25-40.
89. M. Coimbra, B. Isacchi, L. van Bloois, J. S. Torano, A. Ket, X. Wu, F. Broere, J. M. Metselaar, C. J. F. Rijcken, G. Storm, R. Bilia, R. M. Schiffelers, Improving solubility and chemical stability of natural compounds for medicinal use by incorporation into liposomes, *Int. J. Pharm.*, 416 (2011) 433-442.
90. R. Strassberg, The use of fumigants in archival repositories, *The American Archivist*, 41 (1978) 25-36.
91. F. Gallo, Aspetti della lotta preventiva e curativa contro i microrganismi dannosi al materiale bibliografico e archivistico, Bollettino dell'Istituto di patologia del libro "Alfonso Gallo", 22 (1963) 29-66.
92. G. C. C. Mendes, T. R. S. Brandão, C. L. M. Silva, Ethylene oxide sterilization of medical devices: A review, *Am. J. Infect. Control*, 35 (2007) 574-581.

93. F. Flieder, Action des différents produits fongicides et insecticides, utilisés en conservation sur la résistance physico-chimique des papiers, In: 5th joint meeting of the icom committee for museum laboratories and of the sub-committee for the care of paintings. ICOM, *New York, USA*, (1965) 1-46.
94. M. Abad, M. Ansuategui, P. Bermejo, 2007. Active antifungal substances from natural sources, *Arkivoc*, 7 (2007) 116-145.
95. M. Rakotonirainy, B. Lavedrine, Screening for antifungal activity of essential oils and related compounds to control the biocontamination in libraries and archives storage areas, *Int. Biodeterior. Biodegradation*, 55 (2005) 141-147.
96. C. Graenacher, Cellulose Solution, *United States*, Patent 1943176A, (1934).
97. R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, Dissolution of cellulose with ionic liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 4974-4975.
98. A. Koziróg, A. Wysocka-Robak, Application of ionic liquids in paper properties and preservation, *Progress and developments in ionic liquids*, Scott Handy, Intech Open, (2017)
99. B. Gonzalez, N. Calvar, E. Gomez, A. Dominguez, Density, dynamic viscosity, and derived properties of binary mixtures of methanol or ethanol with water, ethyl acetate, and methyl acetate at  $T = (293.15, 298.15, \text{ and } 303.15) \text{ K}$ , *J. Chem. Thermodyn.*, 39 (2007) 1578-1588.
100. D. R. Widmer, D. F. Calhoun, D. Thurston, A. M. Edwards, Water diffusivity in a mixed phase binary system: Effective waterdiffusion coefficients in tetradecanol-eicosanol mixtures, *Fluid Phase Equilib.*, 379 (2014) 157-166.
101. D. O. Masson, XXVIII, Solute molecular volumes in relation to solvation and ionization, *Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag. J. Sci.*, 8 (1929) 218–235
102. L. G. Hepler, Thermal expansion and structure in water and aqueous solutions, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 4613–4617.
103. Y. Marcus, Effect of ions on the structure of water: Structre making and breaking, *Chem. Rev.* 109 (2009) 1346-1370.
104. L. Onsager, R. M. Fuoss, Irreversible processes in electrolytes. Diffusion, conductance and viscous flow in arbitrary mixtures of strong electrolytes, *J. Phys. Chem.*, 36 (1932) 2689-2778.
105. G. Jones, M. Dole, The viscosity of aqueous solutions of strong electrolytes with special reference to barium chloride, *J. Am. Chem. Soc.*, 51 (1929) 2950-2964.



106. Y. Marcus, Viscosity B-coefficients, structural entropies and heat capacities, and the effects of ions on the structure of water, *J. Solution Chem.*, 23 (1994) 831–848.
107. M. Vraneš, A. Tot, S. Papović, J. Panić, S. Gadžurić, Is choline kosmotrope or chaotrope?, *J. Chem. Thermodyn.*, 124 (2018) 65–73.
108. Y. Marcus, A simple empirical model describing the thermodynamics of hydration of ions of widely varying charges, sizes, and shapes, *Biophys. Chem.*, 51 (1994) 111–127.
109. Y. Marcus, Thermodynamics of solvation of ions. Part 5. – Gibbs Gibbs energy of hydration at 298.15 K, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87 (1991) 2995–2999.
110. L. Lepori, P. Gianni, Partial molar volumes of ionic and nonionic organic solutes in water: a simple additivity scheme based on the intrinsic volume approach, *J. Solution Chem.*, 29 (2000) 405–447.
111. A. Bondi, van der Waals volumes and radii, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 441–451.
112. P. U. Walden, Uber organische losungs-und ionisierungsmittel. III. Teil:innere reibung und deren zusammenhang mit dem leitvermogen, *Z. Phys. Chem.*, 55 (1906) 207-246.
113. R. L. Kay, D. F. Evans, The effect of solvent structure on the mobility of symmetrical ions in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 2325-2335.
114. <http://www.hemocytometer.org/>(07.06.2020.)
115. [https://si.vwr.com/stibo/low\\_res/std.lang.all/52/25/9995225.jpg](https://si.vwr.com/stibo/low_res/std.lang.all/52/25/9995225.jpg)(07.06.2020.)
116. Clinical and Laboratory Standards Institute, Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically; Approved Standard-Ninth Edition, CLSI document M07-A9, Wayne, PA, (2012).
117. N. Spremo, K. Tešanović, M. Rakić, L. J. Janjušević, M. Ignjatov, D. Bijelić, M. Karaman, *Proc. Nat. Sci. - Matica Srp.*, 133 (2017) 231.
118. K. E. Sanderson, T. MacAlister, J. W. Costerton, K. J. Cheng, Permeability of lipopolysaccharide-deficient (rough) mutants of *Salmonella typhimurium* to antibiotics, lysozyme, and other agents, *Can. J. Microbiol.*, 20 (1974) 1135-1145.
119. E. Freese, C. W. Sheu, E. Galliers, Function of lipophylic acids as antimicrobial food additives, *Nature*, 241 (1973) 321.
120. M. Dymicky, M. Bencivengo, R. L. Buchanan, J. L. Smith, Inhibition of Clostridium botulinum 62A by fumarates and maleates and relationship of activity to some physicochemical constants, *Appl. Environ. Microbiol.*, 53 (1987) 110.
121. C. S. Santos, S. Baldelli, Gas-liquid interface of room-temperature ionic liquids, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (2010) 2136.

122. H. F. Almeida, M. G. Freire, A. M. Fernandes, J. A. Lopes da Silva, P. Morgado, K. Shimizu, E. J. Filipe, J. N. Lopes, L. M. Santos, J. A. Coutinho, Cation alkyl side chain length and symmetry effects on the surface of ionic liquids, *Langmuir*, 30 (2014) 6408-6418.
123. C. Mor'an, P. Clap'es, F. Comelles, T. Garc'ia, L. P'erez, P. Vinardell, M. Mitjans, M. R. Infante, Chemical structure/property relationship in single-chain arginine surfactants, *Langmuir*, 17 (2001) 5071.
124. T. J. Franklin, G. A. Snow, Biochemistry of Antimicrobial Action, Chapman and Hall, London, UK, (1985).
125. M. M. A. El-Sukkary, N. O. Shaker, A. Dina, S. Ismail, M. Ahmed, M. F. Zaki, A. I. Awad, Preparation and evaluation of some amide ether carboxylate surfactants, *Egypt. J. Pet.*, 21 (2012) 37.

## 8. Prilog

**Tabela P1** Gustine ( $d$ ), prividne molarne zapremine ( $V_\phi$ ) i parcijalne molarne zapremine vode ( $V_1$ ) i jonske tečnosti ( $V_2$ ), na različitim temperaturama i molalitetima za vodene rastvore jonskih tečnosti, pri pritisku  $p = 0,1$  MPa

$m / (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$d / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$V_1 / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	$V_2 / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	$V_\phi / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$
$[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Ac}^-$				
$T = 293,15$ K				
0,06284	0,99970	18,048	111,41	111,46
0,09995	1,00056	18,048	111,50	111,55
0,12432	1,00112	18,048	111,55	111,61
0,14992	1,00170	18,048	111,60	111,66
0,19996	1,00282	18,048	111,68	111,75
0,25001	1,00392	18,048	111,74	111,82
0,30014	1,00501	18,048	111,79	111,89
0,35079	1,00610	18,048	111,84	111,94
0,39989	1,00714	18,048	111,89	111,99
0,49972	1,00920	18,049	111,98	112,10
$T = 298,15$ K				
0,06284	0,99852	18,069	111,76	111,80
0,09995	0,99937	18,069	111,85	111,91
0,12432	0,99993	18,069	111,90	111,97
0,14992	1,00050	18,069	111,95	112,02
0,19996	1,00161	18,069	112,03	112,11
0,25001	1,00270	18,069	112,09	112,19
0,30014	1,00378	18,069	112,15	112,25
0,35079	1,00485	18,069	112,20	112,31
0,39989	1,00587	18,069	112,26	112,38
0,49972	1,00791	18,070	112,34	112,47
$T = 303,15$ K				
0,06284	0,99710	18,094	112,13	112,22
0,09995	0,99795	18,094	112,19	112,31
0,12432	0,99849	18,094	112,23	112,37
0,14992	0,99906	18,094	112,26	112,41
0,19996	1,00016	18,095	112,30	112,48
0,25001	1,00125	18,095	112,34	112,53
0,30014	1,00231	18,095	112,39	112,60
0,35079	1,00338	18,095	112,41	112,64
0,39989	1,00440	18,096	112,43	112,68
0,49972	1,00643	18,096	112,48	112,76
$T = 308,15$ K				
0,06284	0,99548	18,123	112,54	112,68
0,09995	0,99631	18,124	112,59	112,76
0,12432	0,99685	18,124	112,62	112,80
0,14992	0,99741	18,124	112,65	112,86
0,19996	0,99850	18,124	112,67	112,90
0,25001	0,99957	18,124	112,70	112,97
0,30014	1,00063	18,125	112,72	113,01
0,35079	1,00169	18,125	112,72	113,03
0,39989	1,00270	18,126	112,74	113,07
0,49972	1,00471	18,127	112,77	113,15
$T = 313,15$ K				
0,06284	0,99364	18,157	113,01	113,18
0,09995	0,99446	18,157	113,03	113,24

Nastavak Tabele P1				
$m / (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$d / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$V_1 / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	$V_2 / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	$V_\Phi / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$
$[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Ac}^-$				
$T = 313,15 \text{ K}$				
0,12432	0,99499	18,157	113,05	113,29
0,14992	0,99555	18,157	113,04	113,30
0,19996	0,99662	18,158	113,08	113,38
0,25001	0,99768	18,158	113,08	113,42
0,30014	0,99873	18,159	113,08	113,45
0,35079	0,99977	18,159	113,10	113,50
0,39989	1,00077	18,160	113,08	113,51
0,49972	1,00278	18,161	113,06	113,54
$[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{F}_3\text{Ac}^-$				
$T = 293,15 \text{ K}$				
0,05011	1,00113	18,048	130,36	130,61
0,09996	1,00402	18,048	130,02	130,38
0,15121	1,00696	18,049	129,82	130,25
0,20004	1,00974	18,049	129,62	130,12
0,25611	1,01291	18,050	129,39	129,95
0,29988	1,01535	18,051	129,27	129,88
0,35120	1,01819	18,052	129,12	129,78
0,39967	1,02084	18,053	129,00	129,70
0,49956	1,02624	18,055	128,73	129,52
$T = 298,15 \text{ K}$				
0,05011	0,99996	18,069	130,62	130,89
0,09996	1,00285	18,069	130,17	130,56
0,15121	1,00579	18,070	129,93	130,40
0,20004	1,00857	18,071	129,71	130,25
0,25611	1,01173	18,071	129,50	130,12
0,29988	1,01417	18,072	129,36	130,03
0,35120	1,01700	18,073	129,22	129,95
0,39967	1,01966	18,074	129,07	129,84
0,49956	1,02505	18,076	128,80	129,67
$T = 303,15 \text{ K}$				
0,05011	0,99855	18,094	130,91	131,19
0,09996	1,00141	18,095	130,67	131,07
0,15121	1,00434	18,095	130,36	130,84
0,20004	1,00710	18,096	130,15	130,71
0,25611	1,01025	18,097	129,91	130,54
0,29988	1,01268	18,098	129,76	130,44
0,35120	1,01551	18,099	129,57	130,31
0,39967	1,01815	18,100	129,44	130,22
0,49956	1,02352	18,102	129,16	130,04
$T = 308,15 \text{ K}$				
0,05011	0,99692	18,124	131,42	131,72
0,09996	0,99977	18,124	131,07	131,49
0,15121	1,00268	18,125	130,78	131,30
0,20004	1,00543	18,125	130,55	131,14
0,25611	1,00856	18,126	130,31	130,98
0,29988	1,01098	18,127	130,14	130,86
0,35120	1,01379	18,128	129,97	130,75
0,39967	1,01642	18,129	129,82	130,65
0,49956	1,02177	18,132	129,52	130,45
$T = 313,15 \text{ K}$				
0,05011	0,99505	18,157	132,54	132,87
0,09996	0,99785	18,157	132,19	132,65
0,15121	1,00072	18,158	131,82	132,38
0,20004	1,00343	18,159	131,55	132,20
0,25611	1,00651	18,160	131,30	132,04

<b>Nastavak Tabele P1</b>				
$m / (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$d / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$V_1 / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	$V_2 / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	$V_\Phi / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$
<b><math>[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{F}_3\text{Ac}^-</math></b>				
$T = 313,15 \text{ K}$				
0,29988	1,00889	18,161	131,14	131,93
0,35120	1,01166	18,162	130,95	131,81
0,39967	1,01425	18,163	130,78	131,70
0,49956	1,01952	18,166	130,46	131,49
<b><math>[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClAc}^-</math></b>				
$T = 293,15 \text{ K}$				
0,09989	1,00299	18,046	122,29	121,31
0,14918	1,00524	18,044	122,96	121,76
0,19992	1,00750	18,043	123,53	122,14
0,24956	1,00966	18,041	124,02	122,46
0,29992	1,01181	18,038	124,44	122,73
0,35019	1,01390	18,036	124,85	123,02
0,39993	1,01592	18,033	125,25	123,29
0,49874	1,01982	18,028	125,95	123,75
$T = 298,15 \text{ K}$				
0,09989	1,00177	18,067	122,98	122,00
0,14918	1,00399	18,065	123,66	122,46
0,19992	1,00622	18,064	124,23	122,84
0,24956	1,00835	18,062	124,72	123,17
0,29992	1,01047	18,059	125,14	123,44
0,35019	1,01253	18,057	125,56	123,72
0,39993	1,01453	18,054	125,94	123,97
0,49874	1,01837	18,049	126,65	124,45
$T = 303,15 \text{ K}$				
0,09989	1,00031	18,092	123,67	122,72
0,14918	1,00250	18,091	124,35	123,18
0,19992	1,00471	18,089	124,86	123,51
0,24956	1,00681	18,087	125,36	123,85
0,29992	1,00890	18,085	125,79	124,13
0,35019	1,01094	18,083	126,18	124,40
0,39993	1,01292	18,080	126,54	124,63
0,49874	1,01672	18,075	127,22	125,09
$T = 308,15 \text{ K}$				
0,09989	0,99863	18,122	124,39	123,55
0,14918	1,00081	18,121	124,87	123,86
0,19992	1,00299	18,119	125,38	124,20
0,24956	1,00508	18,117	125,79	124,47
0,29992	1,00715	18,115	126,19	124,74
0,35019	1,00918	18,113	126,53	124,97
0,39993	1,01114	18,111	126,87	125,20
0,49874	1,01494	18,107	127,44	125,58
$T = 313,15 \text{ K}$				
0,09989	0,99673	18,155	125,22	124,51
0,14918	0,99887	18,154	125,69	124,82
0,19992	1,00103	18,153	126,07	125,07
0,24956	1,00309	18,151	126,45	125,32
0,29992	1,00514	18,150	126,78	125,55
0,35019	1,00715	18,148	127,07	125,74
0,39993	1,00910	18,146	127,35	125,93
0,49874	1,01287	18,142	127,84	126,26
<b><math>[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Cl}_3\text{Ac}^-</math></b>				
$T = 293,15 \text{ K}$				
0,04999	1,00132	18,049	174,52	175,94
0,09990	1,00448	18,051	172,84	174,84
0,12912	1,00634	18,053	172,04	174,32

Nastavak Tabele P1				
$m / (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$d / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$V_1 / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	$V_2 / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	$V_\Phi / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$
$[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Cl}_3\text{Ac}^-$				
$T = 293,15 \text{ K}$				
0,15307	1,00787	18,054	171,43	173,91
0,20006	1,01088	18,058	170,34	173,17
0,24990	1,01407	18,062	169,33	172,49
0,27851	1,01590	18,064	168,79	172,13
0,29985	1,01726	18,066	168,42	171,89
0,34845	1,02035	18,071	167,62	171,36
0,39991	1,02362	18,076	166,81	170,81
0,44738	1,02662	18,082	166,11	170,35
0,49594	1,02967	18,087	165,45	169,91
$T = 298,15 \text{ K}$				
0,04999	1,00013	18,070	175,25	176,68
0,09990	1,00326	18,072	173,56	175,58
0,12912	1,00511	18,074	172,70	175,00
0,15307	1,00662	18,075	172,14	174,64
0,20006	1,00960	18,079	171,06	173,91
0,24990	1,01277	18,083	170,00	173,20
0,27851	1,01458	18,085	169,48	172,85
0,29985	1,01593	18,087	169,10	172,60
0,34845	1,01900	18,092	168,28	172,05
0,39991	1,02224	18,098	167,47	171,51
0,44738	1,02522	18,103	166,76	171,03
0,49594	1,02825	18,109	166,09	170,58
$T = 303,15 \text{ K}$				
0,04999	0,99872	18,095	175,71	177,04
0,09990	1,00184	18,097	174,06	175,94
0,12912	1,00367	18,099	173,33	175,47
0,15307	1,00518	18,100	172,73	175,06
0,20006	1,00814	18,104	171,71	174,38
0,24990	1,01127	18,107	170,79	173,76
0,27851	1,01306	18,110	170,31	173,45
0,29985	1,01440	18,112	169,94	173,20
0,34845	1,01744	18,116	169,17	172,68
0,39991	1,02064	18,121	168,42	172,18
0,44738	1,02358	18,126	167,76	171,75
0,49594	1,02657	18,131	167,14	171,33
$T = 308,15 \text{ K}$				
0,04999	0,99701	18,125	177,50	179,26
0,09990	1,00007	18,128	175,27	177,77
0,12912	1,00188	18,130	174,25	177,08
0,15307	1,00338	18,132	173,43	176,52
0,20006	1,00631	18,136	172,16	175,69
0,24990	1,00944	18,141	170,91	174,85
0,27851	1,01124	18,144	170,24	174,41
0,29985	1,01258	18,147	169,78	174,11
0,34845	1,01564	18,153	168,77	173,43
0,39991	1,01887	18,159	167,79	172,78
0,44738	1,02185	18,166	166,92	172,20
0,49594	1,02489	18,173	166,09	171,65
$T = 313,15 \text{ K}$				
0,04999	0,99513	18,158	178,97	180,71
0,09990	0,99812	18,161	176,86	179,32
0,12912	0,99989	18,163	175,86	178,65
0,15307	1,00135	18,165	175,11	178,15
0,20006	1,00423	18,169	173,77	177,25
0,24990	1,00729	18,174	172,55	176,44

<b>Nastavak Tabele P1</b>				
$m / (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$d / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$V_1 / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	$V_2 / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	$V_\Phi / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$
<b><math>[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Cl}_3\text{Ac}^-</math></b>				
$T = 313,15 \text{ K}$				
0,27851	1,00905	18,177	171,90	176,00
0,29985	1,01036	18,180	171,45	175,71
0,34845	1,01335	18,185	170,46	175,05
0,39991	1,01652	18,192	169,46	174,38
0,44738	1,01944	18,198	168,60	173,80
0,49594	1,02241	18,205	167,79	173,27
<b><math>[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClPro}^-</math></b>				
$T = 293,15 \text{ K}$				
0,06477	1,00116	18,048	137,78	137,84
0,16507	1,00564	18,048	137,65	137,76
0,19985	1,00716	18,048	137,66	137,78
0,25220	1,00944	18,048	137,59	137,72
0,29971	1,01148	18,048	137,55	137,69
0,37257	1,01456	18,049	137,50	137,66
0,39886	1,01566	18,049	137,48	137,65
0,50033	1,01983	18,049	137,43	137,61
$T = 298,15 \text{ K}$				
0,06477	0,99997	18,069	138,34	138,42
0,16507	1,00441	18,069	138,18	138,30
0,19985	1,00592	18,069	138,16	138,30
0,25220	1,00818	18,069	138,08	138,24
0,29971	1,01020	18,069	138,05	138,21
0,37257	1,01325	18,070	138,00	138,19
0,39886	1,01434	18,070	137,98	138,17
0,50033	1,01847	18,071	137,92	138,14
$T = 303,15 \text{ K}$				
0,06477	0,99855	18,094	138,76	138,86
0,16507	1,00295	18,094	138,64	138,80
0,19985	1,00446	18,095	138,56	138,74
0,25220	1,00670	18,095	138,50	138,69
0,29971	1,00871	18,095	138,44	138,66
0,37257	1,01175	18,096	138,36	138,60
0,39886	1,01283	18,096	138,34	138,59
0,50033	1,01695	18,096	138,25	138,52
$T = 308,15 \text{ K}$				
0,06477	0,99688	18,123	139,78	139,96
0,16507	1,00121	18,124	139,49	139,76
0,19985	1,00269	18,124	139,41	139,71
0,25220	1,00489	18,125	139,33	139,67
0,29971	1,00688	18,125	139,20	139,57
0,37257	1,00988	18,126	139,07	139,48
0,39886	1,01095	18,126	139,03	139,45
0,50033	1,01502	18,128	138,88	139,35
$T = 313,15 \text{ K}$				
0,06477	0,99500	18,157	140,75	141,08
0,16507	0,99927	18,158	140,17	140,69
0,19985	1,00074	18,159	139,99	140,56
0,25220	1,00293	18,159	139,77	140,42
0,29971	1,00490	18,160	139,60	140,30
0,37257	1,00788	18,162	139,38	140,16
0,39886	1,00895	18,162	139,29	140,10
0,50033	1,01302	18,165	139,00	139,91
<b><math>[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClBut}^-</math></b>				
$T = 293,15 \text{ K}$				
0,10001	1,00182	18,048	160,83	161,21

<b>Nastavak Tabele P1</b>				
$m / (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$d / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$V_1 / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	$V_2 / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	$V_\Phi / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$
<b><math>[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}^+ \text{ClBut}^-]</math></b>				
$T = 293,15 \text{ K}$				
0,14899	1,00356	18,049	160,66	161,11
0,19993	1,00537	18,049	160,39	160,92
0,24796	1,00705	18,050	160,23	160,81
0,29973	1,00884	18,051	160,07	160,71
0,34080	1,01025	18,052	159,94	160,62
0,39947	1,01225	18,053	159,74	160,48
0,50022	1,01561	18,055	159,48	160,31
$T = 298,15 \text{ K}$				
0,10001	1,00060	18,069	161,60	161,96
0,14899	1,00232	18,070	161,37	161,81
0,19993	1,00409	18,070	161,17	161,68
0,24796	1,00574	18,071	161,02	161,58
0,29973	1,00751	18,072	160,82	161,45
0,34080	1,00890	18,073	160,69	161,35
0,39947	1,01085	18,074	160,54	161,26
0,50022	1,01416	18,076	160,27	161,07
$T = 303,15 \text{ K}$				
0,10001	0,99912	18,095	162,50	162,96
0,14899	1,00081	18,095	162,19	162,74
0,19993	1,00255	18,096	161,94	162,58
0,24796	1,00418	18,097	161,71	162,43
0,29973	1,00592	18,098	161,50	162,29
0,34080	1,00729	18,099	161,33	162,17
0,39947	1,00922	18,101	161,14	162,05
0,50022	1,01249	18,103	160,81	161,83
$T = 308,15 \text{ K}$				
0,10001	0,99741	18,124	163,56	164,19
0,14899	0,99907	18,125	163,08	163,85
0,19993	1,00078	18,127	162,73	163,62
0,24796	1,00238	18,128	162,44	163,44
0,29973	1,00410	18,129	162,14	163,23
0,34080	1,00545	18,130	161,93	163,09
0,39947	1,00737	18,132	161,63	162,89
0,50022	1,01061	18,136	161,20	162,61
$T = 313,15 \text{ K}$				
0,10001	0,99548	18,158	164,70	165,56
0,14899	0,99709	18,159	164,15	165,20
0,19993	0,99877	18,161	163,63	164,84
0,24796	1,00034	18,163	163,25	164,60
0,29973	1,00204	18,165	162,82	164,31
0,34080	1,00338	18,166	162,52	164,10
0,39947	1,00528	18,169	162,13	163,85
0,50022	1,00851	18,174	161,53	163,45
<b>trietanolamonijum acetat</b>				
$T = 293,15 \text{ K}$				
0,09995	1,00296	18,051	159,18	161,15
0,09997	1,00296	18,051	159,19	161,16
0,14965	1,00540	18,054	157,83	160,24
0,19994	1,00788	18,058	156,75	159,53
0,24958	1,01035	18,062	155,75	158,87
0,29972	1,01285	18,066	154,86	158,27
0,35018	1,01537	18,071	154,04	157,72
0,39965	1,01785	18,076	153,26	157,20
0,49981	1,02285	18,087	151,88	156,28



<b>Nastavak Tabele P1</b>				
$m / (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$d / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$V_1 / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	$V_2 / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	$V_\phi / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$
<b>trietanolamonijum acetat</b>				
$T = 298,15 \text{ K}$				
0,09995	1,00168	18,072	160,50	162,50
0,09997	1,00168	18,072	160,52	162,52
0,14965	1,00406	18,075	159,16	161,60
0,19994	1,00649	18,079	158,01	160,84
0,24958	1,00891	18,083	156,99	160,15
0,29972	1,01135	18,087	156,11	159,58
0,35018	1,01382	18,092	155,27	159,01
0,39965	1,01624	18,097	154,51	158,51
0,49981	1,02114	18,109	153,09	157,57
$T = 303,15 \text{ K}$				
0,09995	1,00020	18,098	161,40	163,48
0,09997	1,00020	18,098	161,41	163,50
0,14965	1,00254	18,101	160,04	162,59
0,19994	1,00494	18,105	158,83	161,77
0,24958	1,00733	18,109	157,77	161,06
0,29972	1,00974	18,113	156,86	160,46
0,35018	1,01219	18,119	155,96	159,85
0,39965	1,01458	18,124	155,18	159,34
0,49981	1,01944	18,136	153,70	158,36
$T = 308,15 \text{ K}$				
0,09995	0,99852	18,127	162,14	164,39
0,09997	0,99852	18,127	162,15	164,40
0,14965	1,00084	18,131	160,64	163,39
0,19994	1,00321	18,135	159,40	162,58
0,24958	1,00558	18,139	158,27	161,82
0,29972	1,00799	18,144	157,24	161,13
0,35018	1,01043	18,150	156,27	160,48
0,39965	1,01282	18,156	155,42	159,92
0,49981	1,01769	18,169	153,80	158,83
$T = 313,15 \text{ K}$				
0,09995	0,99661	18,161	163,07	165,53
0,09997	0,99661	18,161	163,08	165,54
0,14965	0,99891	18,165	161,35	164,37
0,19994	1,00126	18,169	159,98	163,47
0,24958	1,00361	18,174	158,77	162,66
0,29972	1,00601	18,180	157,63	161,90
0,35018	1,00843	18,186	156,62	161,23
0,39965	1,01082	18,192	155,67	160,60
0,49981	1,01568	18,206	153,93	159,43

Standardne merne nesigurnosti:  $u(d) = 7,8 \cdot 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ;  $u(m) = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;  $u(T) = 0,015 \text{ K}$ ;  
 $u(V_\phi) = 8,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $u(V_1) = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $u(V_2) = 8,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  
 Relativne standardne nesigurnosti:  $ur(p) = 0,015$

**Tabela P2** Viskoznost ( $\eta$ ) vodenih rastvora jonskih tečnosti na različitim temperaturama i molalitetima, pri atmosferskom pritisku,  $p = 0,1$  MPa

$m / (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$T / (\text{K})$				
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
$\eta / (\text{mPa}\cdot\text{s})$					
$[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Ac}^-$					
0,06284	1,048	0,928	0,829	0,746	0,675
0,09995	1,070	0,947	0,845	0,760	0,688
0,12432	1,084	0,959	0,856	0,769	0,696
0,14992	1,099	0,971	0,866	0,779	0,704
0,19996	1,126	0,995	0,887	0,797	0,721
0,30014	1,180	1,041	0,927	0,833	0,752
0,39989	1,231	1,085	0,966	0,868	0,783
0,49972	1,280	1,128	1,004	0,902	0,814
$[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{F}_3\text{Ac}^-$					
0,19985	0,770	0,600	0,457	0,320	0,213
0,25220	0,785	0,635	0,507	0,379	0,282
0,29971	1,045	0,812	0,656	0,493	0,366
0,39886	1,340	1,090	0,889	0,697	0,549
0,50033	1,651	1,357	1,132	0,917	0,724
$[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClAc}^-$					
0,09989	1,059	0,937	0,836	0,751	0,678
0,19992	1,099	0,970	0,865	0,777	0,700
0,29992	1,133	1,001	0,892	0,800	0,721
0,39993	1,166	1,030	0,918	0,823	0,742
0,49874	1,198	1,057	0,942	0,844	0,761
$[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Cl}_3\text{Ac}^-$					
0,09990	1,093	0,968	0,863	0,772	0,699
0,15307	1,097	0,972	0,864	0,776	0,704
0,20006	1,140	1,005	0,895	0,805	0,724
0,24990	1,157	1,021	0,909	0,815	0,737
0,29985	1,187	1,044	0,932	0,833	0,754
0,39991	1,253	1,101	0,978	0,871	0,786
0,49594	1,318	1,158	1,025	0,917	0,825
$[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClPro}^-$					
0,16507	1,092	0,967	0,863	0,776	0,702
0,19985	1,111	0,983	0,877	0,788	0,713
0,25220	1,138	1,007	0,898	0,806	0,729
0,29971	1,163	1,029	0,917	0,823	0,743
0,39886	1,214	1,073	0,956	0,857	0,773
0,50033	1,264	1,117	0,994	0,890	0,803
$[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClBut}^-$					
0,10001	1,067	0,946	0,846	0,759	0,687
0,19993	1,108	0,982	0,878	0,786	0,711
0,29973	1,145	1,014	0,907	0,811	0,733
0,39947	1,179	1,044	0,934	0,834	0,754
0,50022	1,211	1,072	0,958	0,857	0,774
$[\text{HN}_{3(1'\text{OH})}]^+ \text{Ac}^-$					
0,09995	1,074	0,945	0,842	0,758	0,686
0,19994	1,136	0,998	0,888	0,798	0,721
0,29972	1,199	1,049	0,931	0,836	0,756
0,39965	1,258	1,099	0,977	0,876	0,791
0,49981	1,315	1,148	1,017	0,913	0,823

Relativne standardne merne nesigurnosti:  $u_r(\eta) = 0,05$ ;  $u_r(p) = 0,015$ ;  
Standardne merne nesigurnosti:  $u(T) = 0,015$  K;  $u(m) = 3,5 \cdot 10^{-4}$  mol $\cdot$ kg $^{-1}$

**Tabela P3** Molarna provodljivost vodenih rastvora jonskih tečnosti pri različitim molalitetima i temperaturama, pri atmosferskom pritisku

$m / (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$T / (\text{K})$				
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
$\Lambda / (\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1})$					
$[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Ac}^-$					
0,06284	57,08	62,41	70,65	86,10	103,81
0,09995	54,51	59,04	67,02	81,46	99,37
0,12432	52,84	57,32	64,82	78,97	97,06
0,14992	51,43	55,56	63,05	76,54	94,85
0,19996	48,81	52,74	59,60	72,23	91,18
0,30014	44,74	47,96	54,12	65,36	84,84
0,39989	41,24	44,22	49,38	59,51	79,77
0,49972	38,35	40,73	45,69	54,53	75,37
$[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{F}_3\text{Ac}^-$					
0,09996	52,63	58,69	71,94	80,12	88,24
0,20004	47,41	53,45	63,38	70,21	77,33
0,29988	43,50	49,04	56,70	62,73	69,18
0,39967	40,31	45,75	51,22	56,64	62,46
0,49956	37,40	43,73	46,58	51,44	56,86
$[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClAc}^-$					
0,09989	98,90	109,64	120,19	129,45	140,32
0,19992	83,35	93,46	103,56	112,45	123,92
0,29992	71,22	81,66	91,87	100,98	110,83
0,39993	65,13	74,07	81,93	91,16	100,56
0,49874	53,73	63,43	72,62	82,25	91,36
$[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{Cl}_3\text{Ac}^-$					
0,09990	57,92	64,95	72,63	80,50	88,98
0,20006	26,07	30,94	35,71	39,80	44,05
0,29985	37,30	42,40	48,19	54,38	60,42
0,39991	34,16	39,56	44,86	50,53	56,27
0,49594	32,68	37,52	42,70	47,96	53,38
$[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClPro}^-$					
0,19985	4,05	4,90	5,74	6,77	7,56
0,25220	7,40	8,57	9,96	11,35	12,72
0,29971	11,06	12,55	14,26	16,39	18,06
0,39886	19,98	22,49	25,09	28,18	31,04
0,50033	30,75	34,31	38,08	42,61	46,48
$[\text{H}_3\text{N}_{3(2'\text{OH})}]^+ \text{ClBut}^-$					
0,10001	88,90	96,96	107,96	119,50	132,08
0,19993	79,43	86,37	96,27	106,38	118,26
0,29973	72,75	78,70	87,46	97,71	108,53
0,39947	66,11	71,96	80,67	90,28	99,94
0,50022	62,01	66,76	73,89	83,15	93,01
$[\text{HN}_{3(2(1'\text{OH}))}]^+ \text{Ac}^-$					
0,09995	7,72	11,53	15,52	18,62	23,34
0,19994	14,93	18,63	22,60	25,94	30,32
0,29972	20,15	24,13	28,15	31,46	35,70
0,39965	24,71	28,60	32,50	36,09	40,23
0,49981	28,68	32,45	36,42	39,94	43,80

Relativne merne nesigurnosti:  $u_r(x) = 0,05$ ;  $u_r(p) = 0,015$ ;Standardne merne nesigurnosti:  $u(T) = 0,015 \text{ K}$ ;  $u(m) = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

**Tabela P4** Antifungalna aktivnost nosintetisanih protičnih jonskih tečnosti utvrđena mikrodilucionom metodom

Ispitivane fungje	Trichoderma sp.		Cladoporium sp.		Penicillium sp. (1)		Penicillium sp. (2)		Penicillium sp. (3)		Penicillium Citrinium		Aspergillus sp. (1)		Aspergillus sp. (2)		Aspergillus Flavus		Fusarium Graminearum	
	MIC	MFC	MIC	MFC	MIC	MFC	MIC	MFC	MIC	MFC	MIC	MFC	MIC	MFC	MIC	MFC	MIC	MFC	MIC	MFC
	koncentracija mg/ml																			
PIL	MIC	MFC	MIC	MFC	MIC	MFC	MIC	MFC	MIC	MFC	MIC	MFC	MIC	MFC	MIC	MFC	MIC	MFC	MIC	MFC
[ <sup>3</sup> H] <sub>3</sub> N <sub>3(2'</sub> OH) <sup>+</sup> For <sup>-</sup>	37,29	37,29	4,66	4,66	4,66	4,66	4,66	4,66	4,66	4,66	4,67	4,67	2,33	2,33	4,66	4,66	18,67	18,67	9,33	9,33
[ <sup>3</sup> H] <sub>3</sub> N <sub>3(2'</sub> OH) <sup>+</sup> Ac	74,69	74,69	37,35	74,69	37,35	74,69	37,35	74,69	74,69	74,69	37,13	37,13	18,67	18,67	18,67	18,67	74,26	74,26	37,13	37,13
[ <sup>3</sup> H] <sub>3</sub> N <sub>3(2'</sub> OH) <sup>+</sup> Lac <sup>-</sup>	18,57	18,57	↑9,29	18,57	18,57	18,57	18,57	18,57	37,15	37,15	9,39	9,39	9,29	9,29	9,29	9,29	18,57	18,57	18,57	18,57
[ <sup>3</sup> H] <sub>3</sub> N <sub>3(2'</sub> OH) <sup>+</sup> F <sub>3</sub> Ac <sup>-</sup>	74,38	74,38	37,19	37,19	37,19	74,38	37,19	74,38	37,19	74,38	18,67	37,34	18,59	37,19	37,19	37,19	37,34	37,34	37,34	37,34
[ <sup>3</sup> H] <sub>3</sub> N <sub>3(2'</sub> OH) <sup>+</sup> ClAc <sup>-</sup>	1,15	1,15	0,58	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	↑0,58	1,15	↑0,59	1,17	1,15	1,15	1,15	1,15	0,59	1,17	↑0,59	1,17
[ <sup>3</sup> H] <sub>3</sub> N <sub>3(2'</sub> OH) <sup>+</sup> Cl <sub>3</sub> Ac <sup>-</sup>	74,30	/	37,15	37,15	37,15	74,30	37,15	37,15	37,15	74,30	9,28	9,28	9,29	9,29	4,64	4,64	18,56	18,56	18,56	18,56
[ <sup>3</sup> H] <sub>3</sub> N <sub>3(2'</sub> OH) <sup>+</sup> ClPro	2,36	2,36	1,18	2,36	0,59	1,18	1,18	1,18	1,18	1,18	1,16	1,16	1,18	1,18	1,18	1,18	1,16	1,16	0,58	0,58
[ <sup>3</sup> H] <sub>3</sub> N <sub>3(2'</sub> OH) <sup>+</sup> ClBut <sup>-</sup>	4,82	4,82	2,41	2,41	2,41	4,82	2,41	4,82	2,41	4,82	↑2,33	4,67	2,41	4,82	4,82	4,82	2,33	4,67	2,33	2,33
[ <sup>3</sup> H] <sub>3</sub> N <sub>3(2'</sub> OH) <sup>+</sup> Man <sup>-</sup>	74,31	/	37,16	37,16	74,31	/	74,31	/	74,31	74,31	37,94	37,94	37,16	37,16	18,58	18,58	75,89	/	↑37,94	75,89
[ <sup>3</sup> H] <sub>3</sub> N <sub>3(2'</sub> OH) <sup>+</sup> Sal <sup>-</sup>	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	nr	nr	/	/	/	/	nr	nr	nr	nr
[ <sup>2</sup> - <sup>3</sup> H] <sub>3</sub> N <sub>3(1'OH 2'CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup></sub> Lac <sup>-</sup>	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	nr	nr	/	/	/	/	nr	nr	nr	nr
[ <sup>3</sup> H] <sub>3</sub> N <sub>3(2(1'OH))<sup>+</sup></sub> Ac	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	nr	nr	/	/	/	/	nr	nr	nr	nr
[ <sup>3</sup> H] <sub>3</sub> N <sub>3(2(1'OH))<sup>+</sup></sub> Lac <sup>-</sup>	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	nr	nr	/	/	/	/	nr	nr	nr	nr
[ <sup>3</sup> H] <sub>3</sub> N <sub>3(2(1'OH))<sup>+</sup></sub> F <sub>3</sub> Ac <sup>-</sup>	4,79	4,79	4,79	9,59	4,79	4,79	4,79	4,79	9,59	19,18	nr	nr	4,79	4,79	4,79	4,79	nr	nr	nr	nr

↑Uočena inhibicija, ali nije MIC; on se može upecati na većim koncentracijama

nr - nije rađena antifungalna aktivnost na date jonske tečnosti

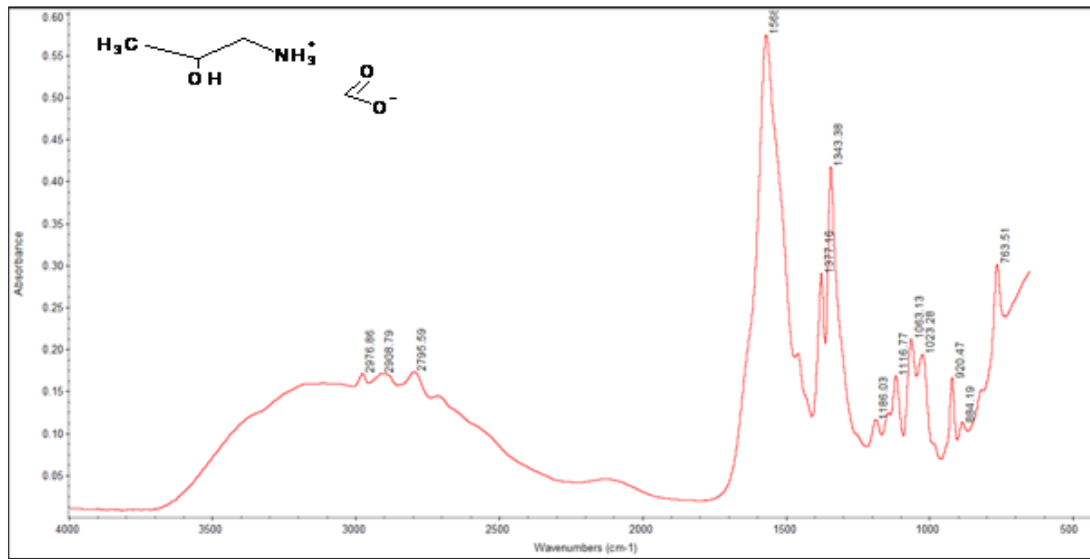
**Tabela P5** Antibaktericidna aktivnost novosintetisanih protičnih jonskih tečnosti utvrđena mikrodilucionom metodom

Ispitivane bakterije	Gram +								Gram -							
	<i>B. subtilis</i> <sup>(6633)</sup>		<i>S. aureus</i> <sup>(6538)</sup>		<i>E. faecalis</i> <sup>(19433)</sup>		<i>K. rhizophila</i> <sup>(9341)</sup>		<i>E. coli</i> <sup>(11229)</sup>		<i>S. enteritidis</i> <sup>(13076)</sup>		<i>P. mirabilis</i> <sup>(12453)</sup>		<i>P. aeruginosa</i> <sup>(15692)</sup>	
	koncentracija mg/ml															
PIL	MIC	MBC	MIC	MBC	MIC	MBC	MIC	MBC	MIC	MBC	MIC	MBC	MIC	MBC	MIC	MBC
[H <sub>3</sub> N <sub>3(2'-OH)</sub> ] <sup>+</sup> For <sup>-</sup>	6,75	/	13,50	13,50	↑1,69	3,37	6,75	6,75	13,50	13,50	↑6,75	13,50	↑6,75	13,50	↑3,37	6,75
[H <sub>3</sub> N <sub>3(2'-OH)</sub> ] <sup>+</sup> Ac <sup>-</sup>	13,53	13,53	↑13,53	/	↑1,69	3,38	6,76	6,76	↑6,76	13,53	↑6,76	13,53	13,53	/	13,53	13,53
[H <sub>3</sub> N <sub>3(2'-OH)</sub> ] <sup>+</sup> Lac <sup>-</sup>	13,50	/	/	/	↑6,75	13,50	6,75	6,75	↑13,50	/	13,50	13,50	/	/	↑13,50	/
[H <sub>3</sub> N <sub>3(2'-OH)</sub> ] <sup>+</sup> F <sub>3</sub> Ac <sup>-</sup>	/	/	/	/	↑1,70	3,40	13,58	13,58	/	/	/	/	/	/	/	/
[H <sub>3</sub> N <sub>3(2'-OH)</sub> ] <sup>+</sup> ClAc <sup>-</sup>	1,69	1,69	↑0,42	1,69	↑0,42	1,69	0,84	3,38	↑0,84	3,38	3,38	3,38	1,69	1,69	0,84	1,69
[H <sub>3</sub> N <sub>3(2'-OH)</sub> ] <sup>+</sup> Cl <sub>3</sub> Ac <sup>-</sup>	↑13,54	/	/	/	↑1,69	3,38	13,54	/	↑13,54	/	↑13,54	/	/	/	↑13,54	/
[H <sub>3</sub> N <sub>3(2'-OH)</sub> ] <sup>+</sup> ClPro <sup>-</sup>	↑1,69	3,38	↑1,69	3,38	↑1,69	3,38	0,42	0,84	↑1,69	3,38	3,38	6,77	↑1,69	3,38	↑0,84	1,69
[H <sub>3</sub> N <sub>3(2'-OH)</sub> ] <sup>+</sup> ClBut <sup>-</sup>	↑6,76	13,51	↑6,76	13,51	↑1,69	3,38	6,76	13,51	↑6,76	13,51	6,76	6,76	6,76	6,76	6,76	6,76
[H <sub>3</sub> N <sub>3(2'-OH)</sub> ] <sup>+</sup> Man <sup>-</sup>	/	/	↑6,76	13,53	↑1,69	3,38	↑13,53	/	↑13,53	/	/	/	/	/	↑13,53	/
[H <sub>3</sub> N <sub>3(2'-OH)</sub> ] <sup>+</sup> Sal <sup>-</sup>	13,51	/	↑3,38	13,51	1,69	1,69	13,51	/	13,51	/	↑3,38	13,51	↑13,51	/	↑13,51	/
[ <sub>2</sub> -H <sub>3</sub> N <sub>3(1'-OH 2'-CH<sub>3</sub>)</sub> ] <sup>+</sup> Lac <sup>-</sup>	/	/	/	/	1,69	1,69	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
[HN 3(2(1'-OH))] <sup>+</sup> Ac <sup>-</sup>	1,83	3,66	7,32	14,64	1,83	1,83	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
[HN 3(2(1'-OH))] <sup>+</sup> Lac <sup>-</sup>	1,69	6,76	/	/	1,69	1,69	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
[HN 3(2(1'-OH))] <sup>+</sup> F <sub>3</sub> Ac <sup>-</sup>	7,32	/	6,76	13,51	14,64	14,64	14,64	14,64	14,64	14,64	↑6,76	13,51	↑7,32	14,64	↑7,32	14,64

↑Uočena inhibicija, ali nije MBC; on se može upecati na većim koncentracijama

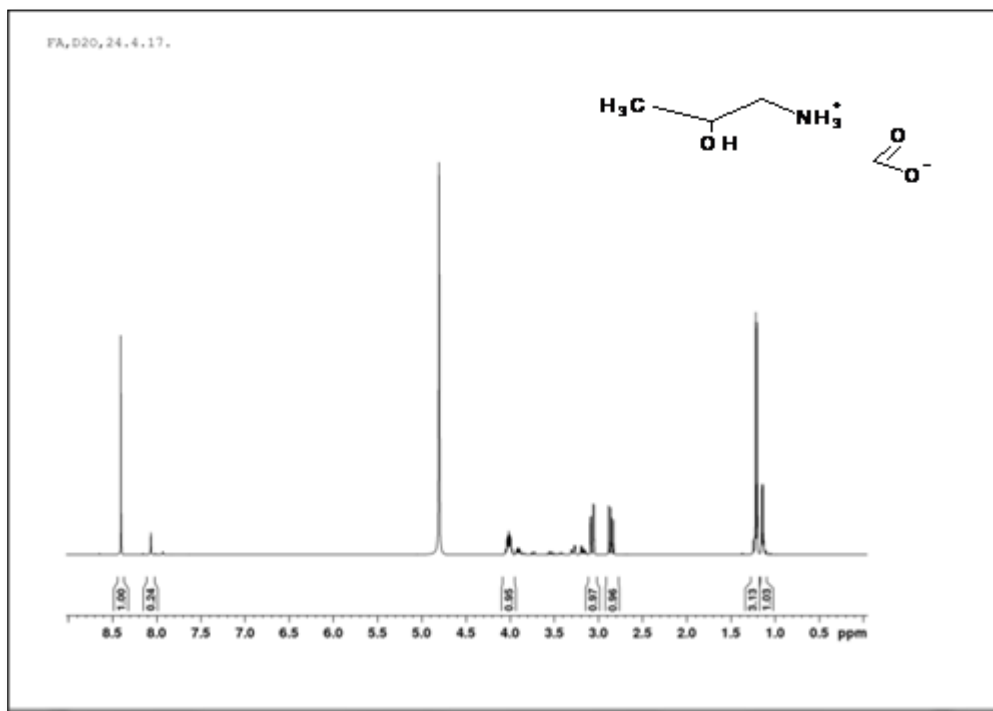
**Tabela P6** Antimikrobna aktivnost novosintetisanih protičnih jonskih tečnosti na dva soja kandida, utvrđena mikrodilucionom metodom

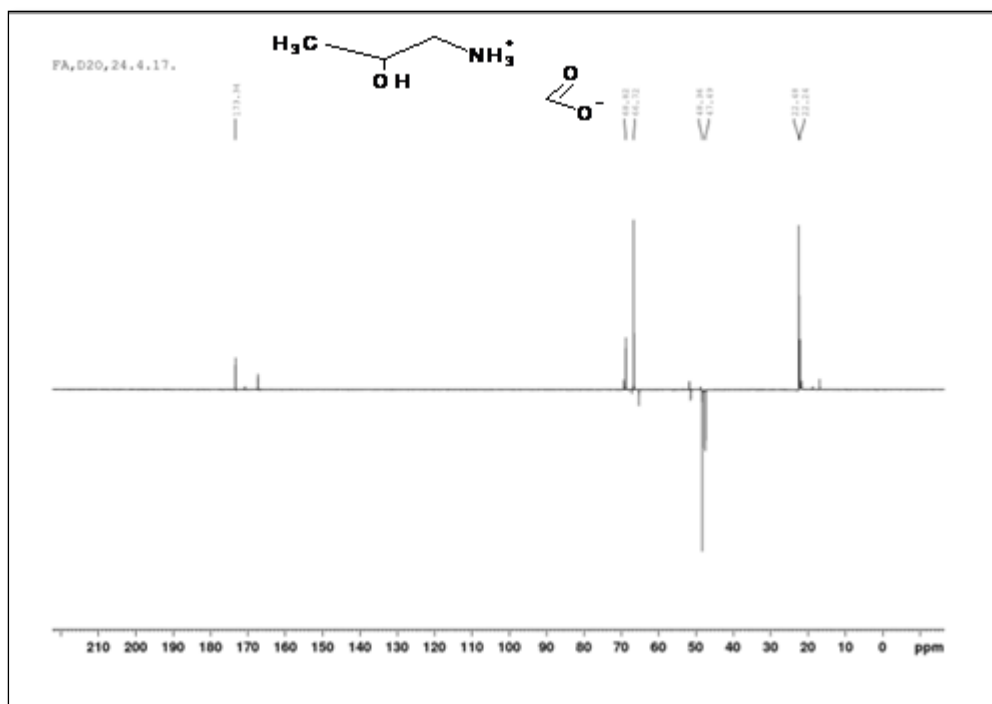
Ispitivane kandide	<i>C. albicans</i> <sup>(ATCC 10231)</sup>		<i>C. albicans</i> <sup>(L)</sup>	
	koncentracija mg/ml			
IL	MIC	MFC	MIC	MFC
[H <sub>3</sub> N <sub>3(2'OH)</sub> ] <sup>+</sup> For <sup>-</sup>	13,50	13,50	3,37	6,77
[H <sub>3</sub> N <sub>3(2'OH)</sub> ] <sup>+</sup> Ac <sup>-</sup>	13,53	13,53	6,76	6,76
[H <sub>3</sub> N <sub>3(2'OH)</sub> ] <sup>+</sup> Lac <sup>-</sup>	↑3,38	6,75	6,75	6,75
[H <sub>3</sub> N <sub>3(2'OH)</sub> ] <sup>+</sup> F <sub>3</sub> Ac <sup>-</sup>	/	/	13,58	/
[H <sub>3</sub> N <sub>3(2'OH)</sub> ] <sup>+</sup> ClAc <sup>-</sup>	↑1,69	3,38	0,85	0,85
[H <sub>3</sub> N <sub>3(2'OH)</sub> ] <sup>+</sup> Cl <sub>3</sub> Ac <sup>-</sup>	↑13,54	/	13,54	13,54
[H <sub>3</sub> N <sub>3(2'OH)</sub> ] <sup>+</sup> ClPro <sup>-</sup>	1,69	3,38	3,38	3,38
[H <sub>3</sub> N <sub>3(2'OH)</sub> ] <sup>+</sup> ClBut <sup>-</sup>	13,51	13,51	6,76	6,76
[H <sub>3</sub> N <sub>3(2'OH)</sub> ] <sup>+</sup> Man <sup>-</sup>	/	/	/	/
[H <sub>3</sub> N <sub>3(2'OH)</sub> ] <sup>+</sup> Sal <sup>-</sup>	13,51	13,51	6,76	6,76
[ <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3(1'OH 2'CH<sub>3</sub>)</sub> ] <sup>+</sup> Lac <sup>-</sup>	13,51	/	/	/
[HN 3 <sub>(2(1'OH))</sub> ] <sup>+</sup> Ac <sup>-</sup>	/	/	/	/
[HN 3 <sub>(2(1'OH))</sub> ] <sup>+</sup> Lac <sup>-</sup>	6,76	6,76	/	/
[HN 3 <sub>(2(1'OH))</sub> ] <sup>+</sup> F <sub>3</sub> Ac <sup>-</sup>	↑7,32	/	14,64	14,64



**Slika P1** IC spektar jonske tečnosti (2-hidroksipropil) amonijum formijat

2976,86 (asimetrična vibracija O-H); 2908,79 (asimetrična vibracija N-H); 2795,59 (asimetrična vibracija C-H); 1668,12 (asimetrična vibracija COO<sup>-</sup>); 1377,16 (istežuća vibracija C-O); 1343,38 (asimetrična "rocking" vibracija CH<sub>2</sub>); 1116,77 (istežuća vibracija C-N); 1063,13 (istežuća vibracija C-C); 1023,28 (NH "waging"); 920,47 (CH<sub>2</sub> "rocking" vibracija)



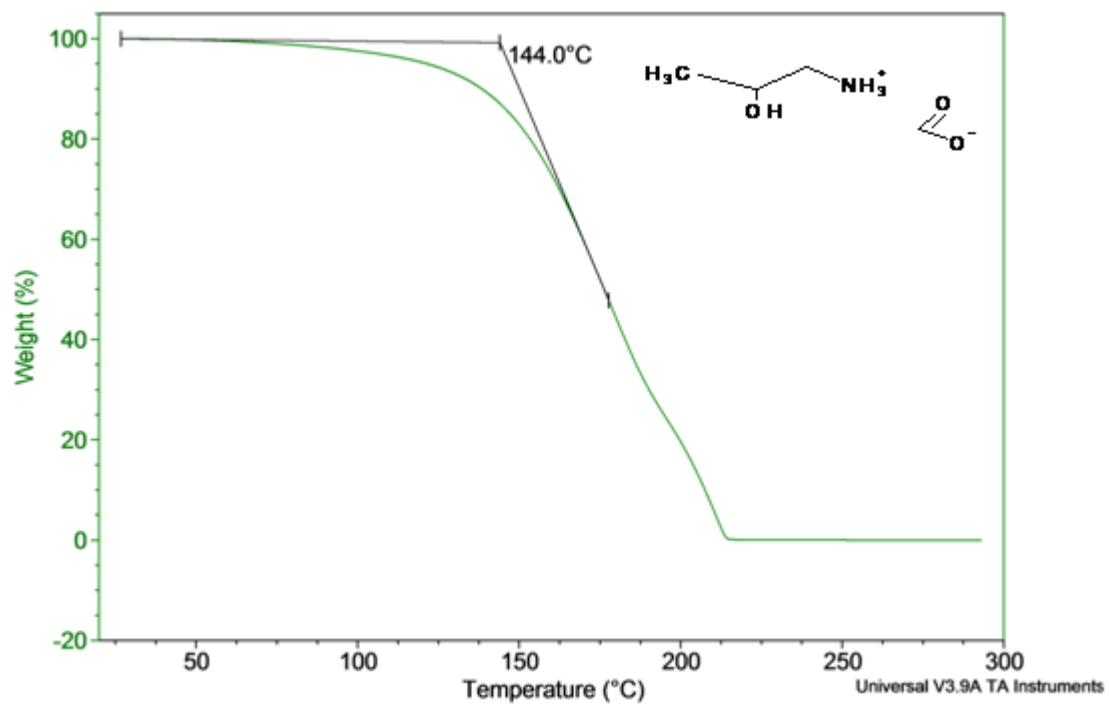


**Slika P2**  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektar jonske tečnosti (2-hidroksipropil) amonijum formijat)

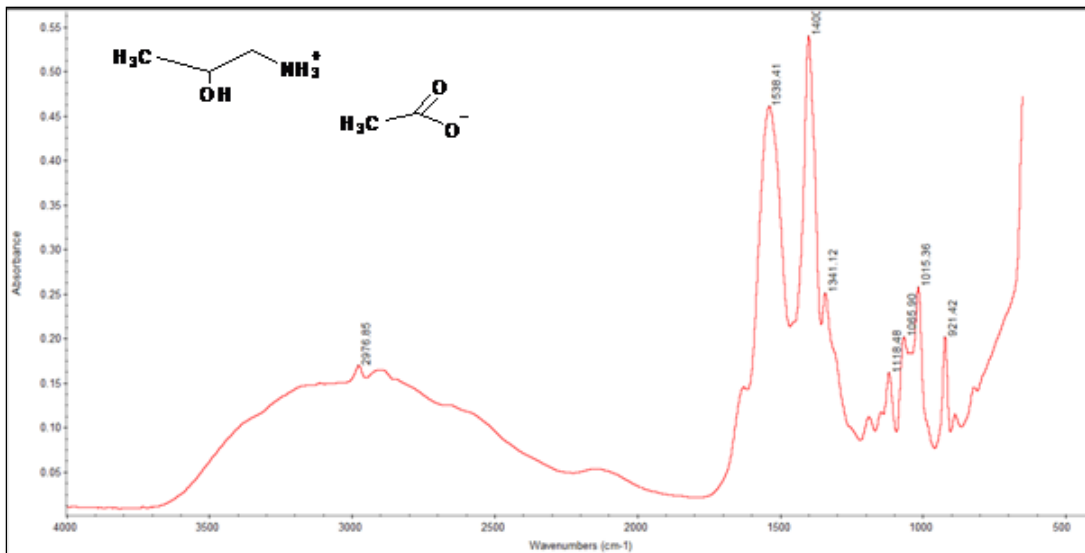
$^1\text{HNMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 1,21 (d, 3H,  $J=6.5$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); 2,85 (dd, 1H,  $J_{1a,1b}=13,1$  Hz,  $J_{1a,2}=9,1$  Hz, H-1a); 3,07 (dd, 1H,  $J_{1a,1b}=13,1$  Hz,  $J_{1b,2}=3,1$  Hz, H-1b); 4,01 (m, 1H, H-2); 8,40 (s, 1H,  $\text{HCOO}^-$ )

$^{13}\text{CNMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 22,84 ( $\text{CH}_3$ ); 48,36 ( $\text{CH}_2$ ); 66,72 (CH-2); 173,34 ( $\text{HCOO}^-$ )



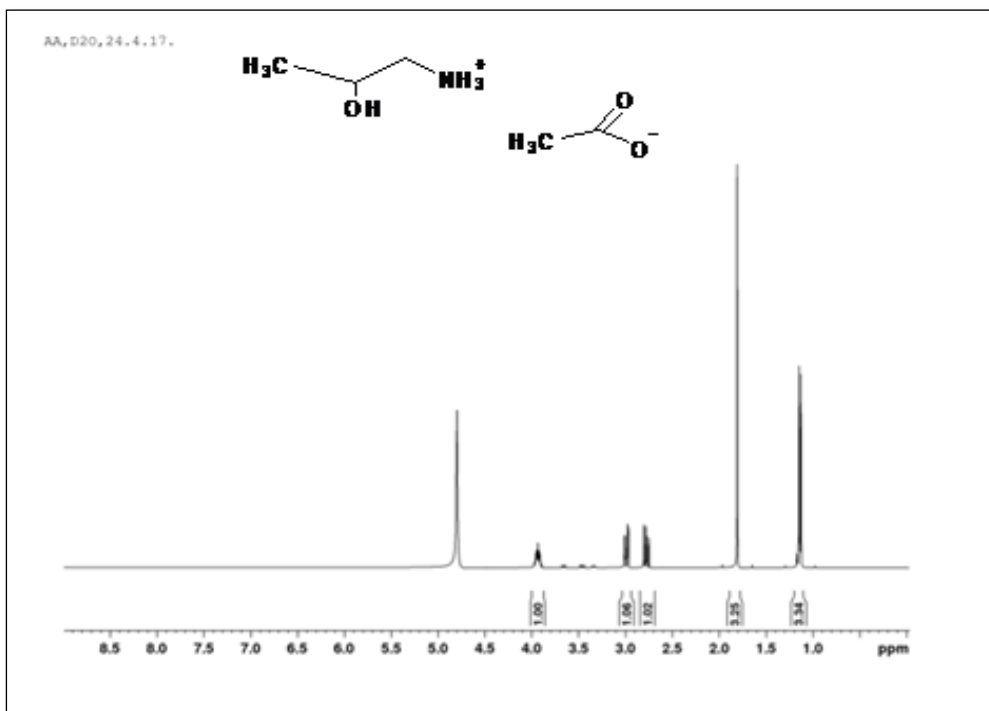


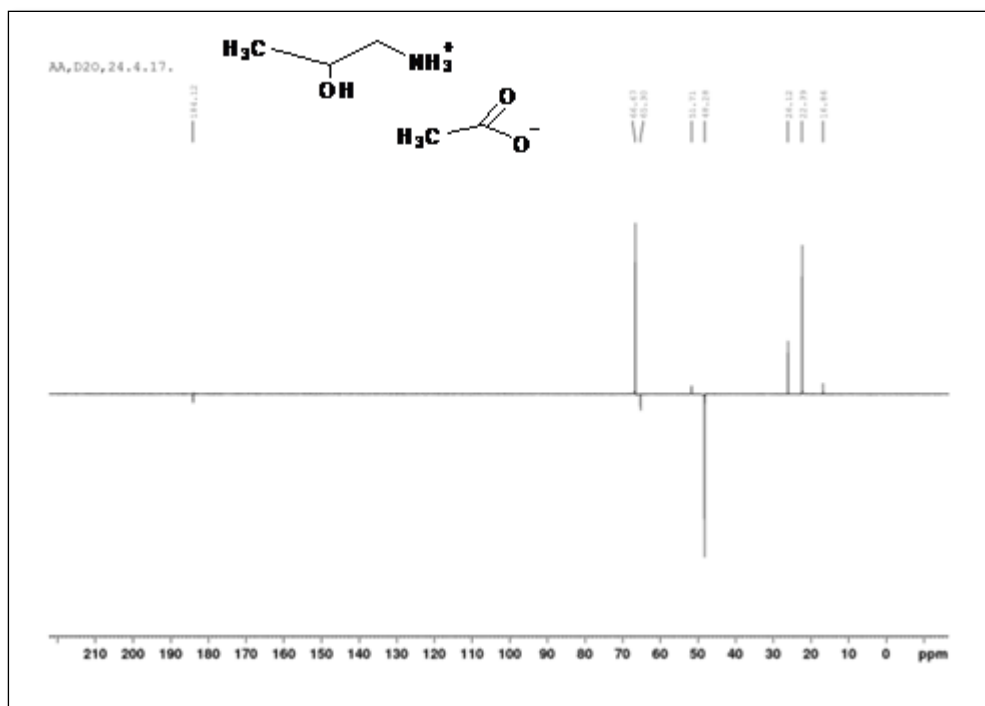
**Slika P3** TG kriva jonske tečnosti (2-hidroksipropil) amonijum formijat



**Slika P4** IC spektar jonske tečnosti (2-hidroksipropil) amonijum acetat)

2976,85 (asimetrična vibracija N-H); 1538,41 (asimetrična vibracija COO<sup>-</sup>); 1400,04 (istežuća vibracija C-O); 1341,12 (asimetrična "rocking" vibracija CH<sub>2</sub>); 1118,48 (istežuća vibracija C-N); 1065,92 (istežuća vibracija C-C); 1015,57 (NH "waging"); 921,42 (CH<sub>2</sub> "rocking" vibracija)

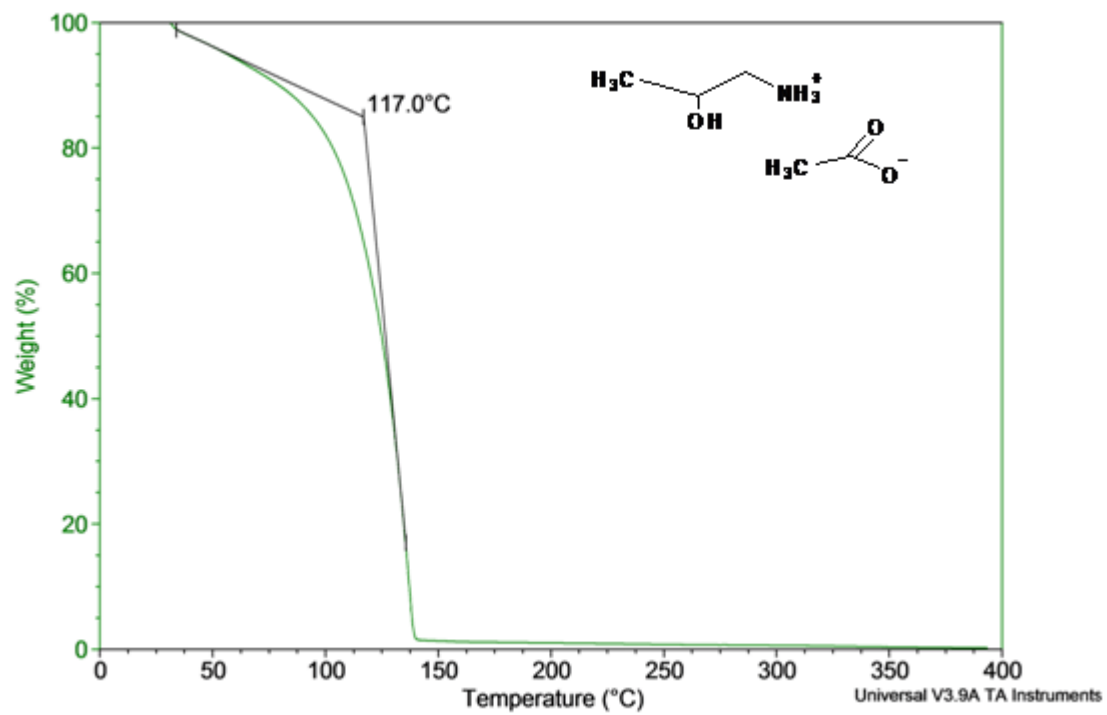




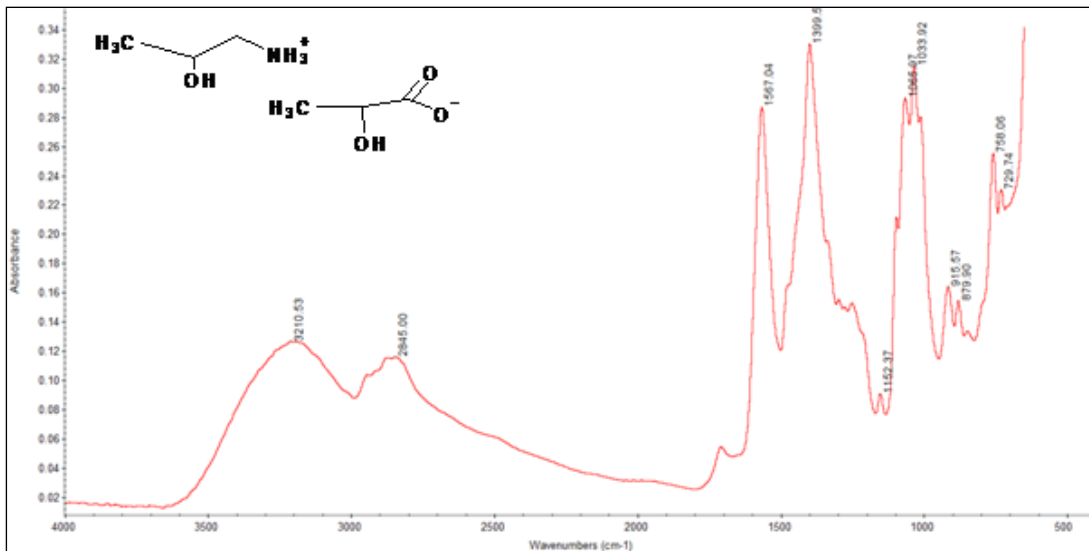
Slika P5  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektar jonske tečnosti (2-hidroksipropil) amonijum acetat)

$^1\text{H}$ NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 1,13 (d, 3H,  $J=6,5$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{NH}_3^+$ ); 1,81 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ); 2,77 (dd, 1H,  $J_{1a,1b}=13,2$  Hz,  $J_{1a,2}=9,1$  Hz, H-1a); 3,00 (dd, 1H,  $J_{1a,1b}=13,2$  Hz,  $J_{1b,2}=3,4$  Hz, H-1b); 3,93 (m, 1H, H-2)

$^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 22,39 ( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{NH}_3^+$ ); 26,12 ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ); 48,36 ( $\text{CH}_2$ ); 66,28 ( $\text{CH-2}$ ); 184,12 ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )

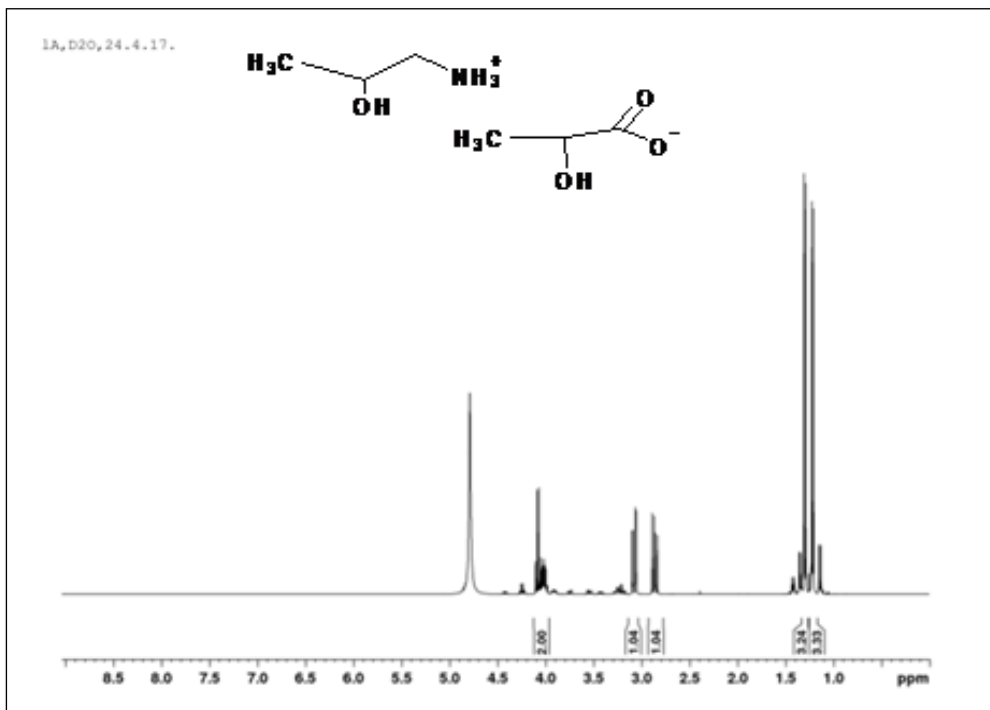


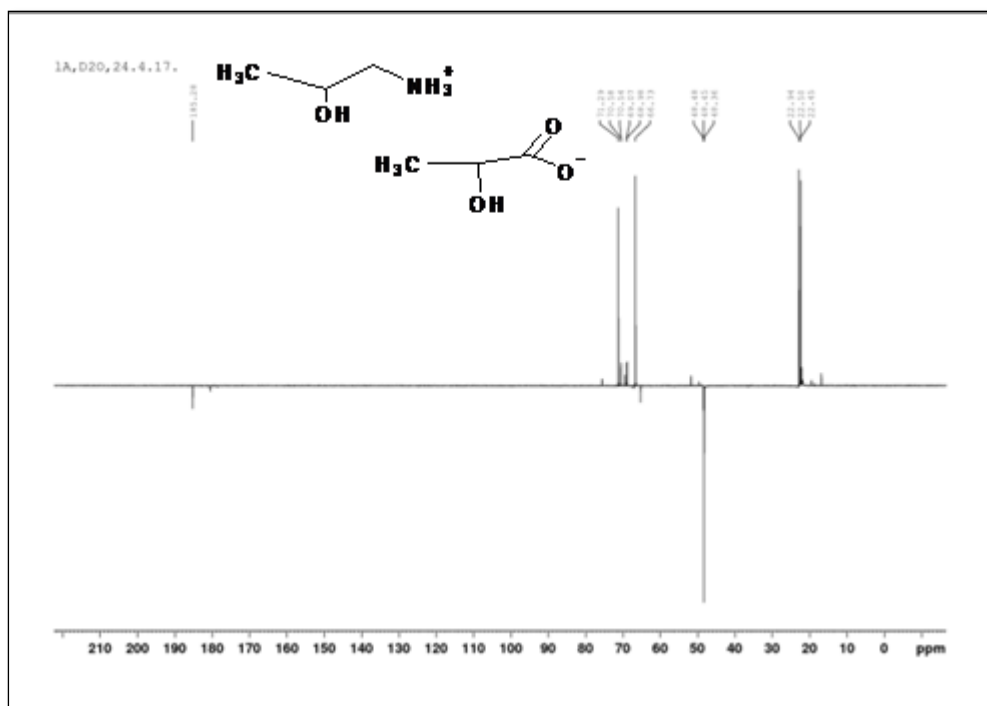
**Slika P6** TG kriva jonske tečnosti (2-hidroksipropil) amonijum acetat)



**Slika P7** IC spektar jonske tečnosti (2-hidroksipropil) amonijum laktat

3210,53 (asimetrična vibracija O-H); 2845,00 (asimetrična vibracija C-H); 1567,04 (asimetrična vibracija COO<sup>-</sup>); 1399,52 (istežuća vibracija C-O); 1065,97 (asimetrična "rocking" vibracija CH<sub>2</sub>); 1033,92 (istežuća vibracija C-N); 915,57 (istežuća vibracija C-C); 879,90 (NH "waging"); 758,06 (CH<sub>2</sub> "rocking" vibracija)

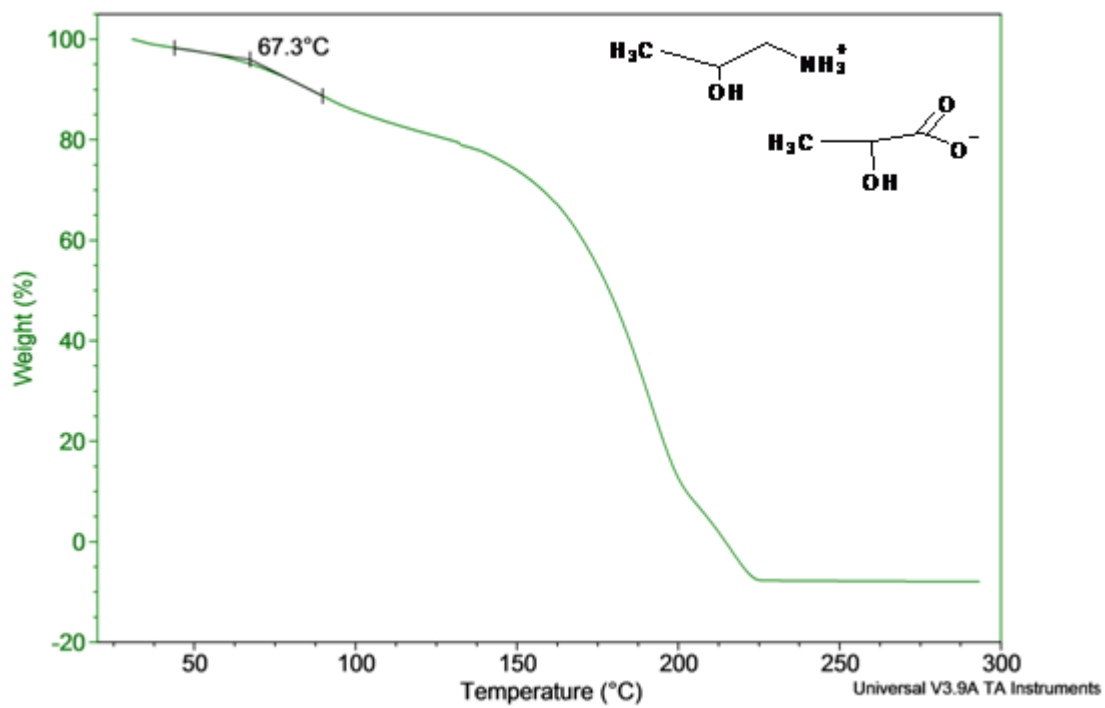




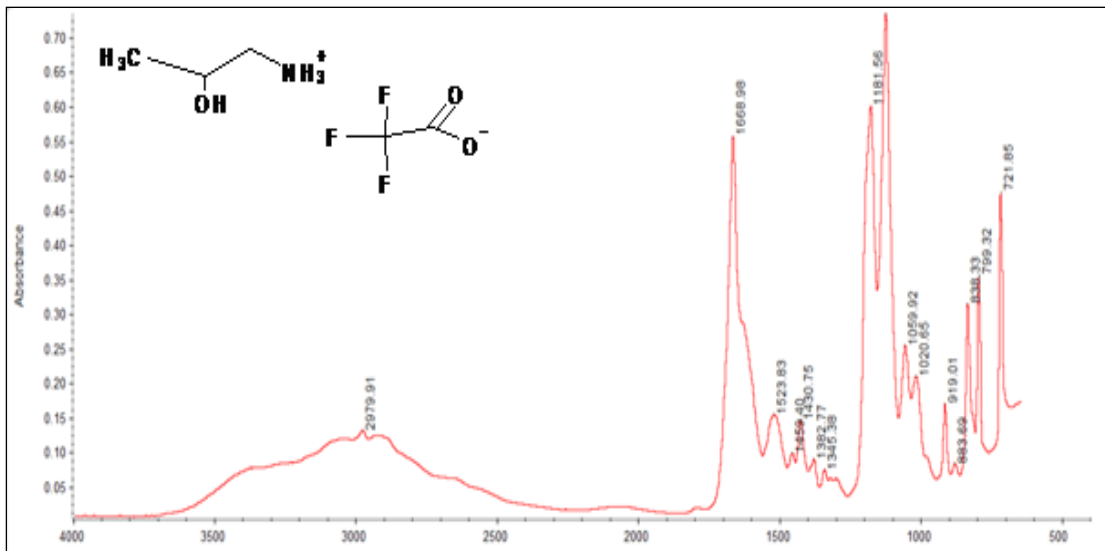
**Slika P8**  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektar jonske tečnosti (2-hidroksipropil) amonijum laktat)

$^1\text{H}$ NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 1,22 (d, 3H,  $J=6,5$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{NH}_3^+$ ); 1,30 (d, 3H,  $J=6,9$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-$ ); 2,86 (dd, 1H,  $J_{1a,1b}=13,1$  Hz,  $J_{1a,2}=9,1$  Hz, H-1a); 3,08 (dd, 1H,  $J_{1a,1b}=13,1$  Hz,  $J_{1b,2}=3,3$  Hz, H-1b); 4,02 (m, 1H, H-2); 4,08 (q, 1H,  $J=6,9$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-$ )

$^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 22,45 ( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{NH}_3^+$ ); 22,94 ( $\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-$ ); 48,45 ( $\text{CH}_2$ ); 66,73 ( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{NH}_3^+$ ); 71,29 ( $\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-$ ); 185,28 ( $\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-$ )

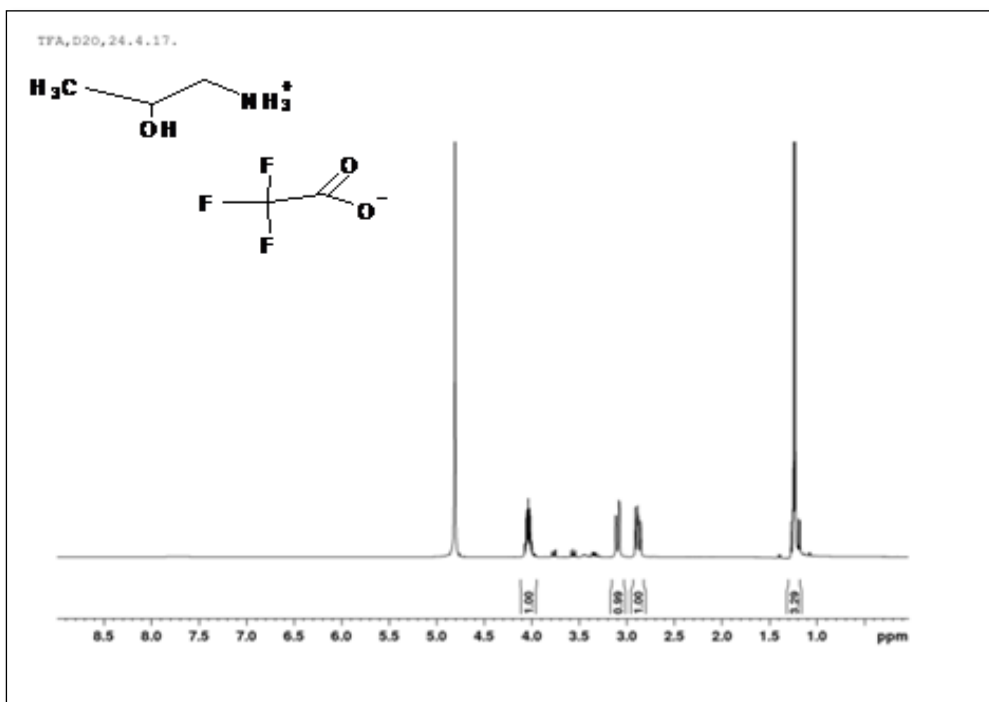


**Slika P9** TG kriva jonske tečnosti (2-hidroksipropil) amonijum laktat

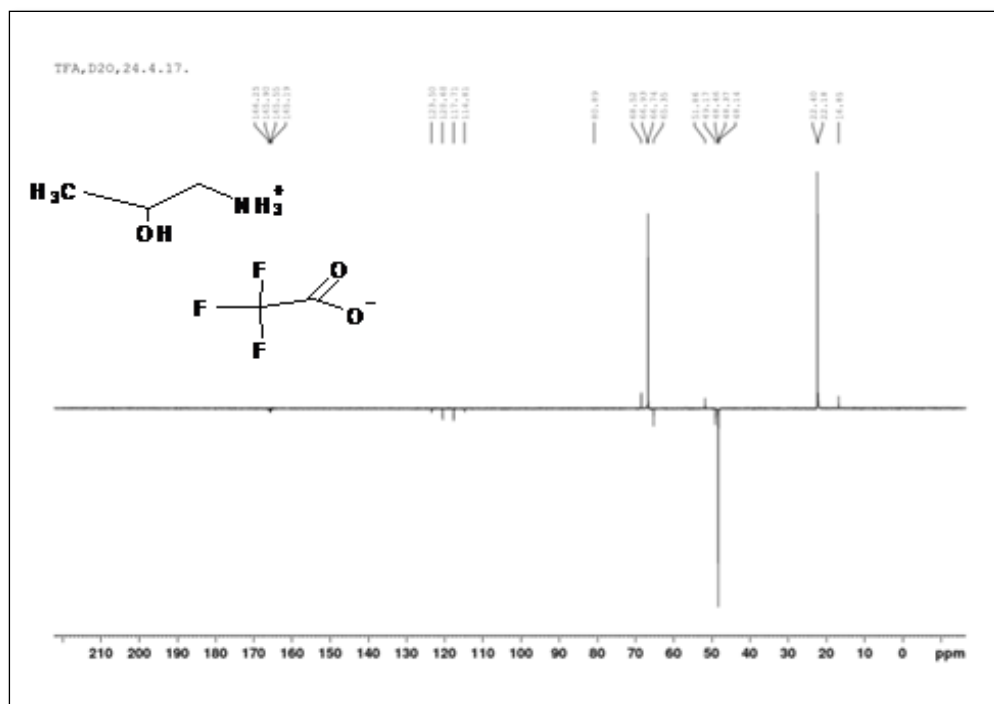


**Slika P10** IC spektar jonske tečnosti (2-hidroksipropil) amonijum trifluoroacetat

2979,91 (asimetrična vibracija N-H); 1668,98 (asimetrična vibracija COO<sup>-</sup>); 1430,75 (istežuća vibracija C-O); 1382,77 (asimetrična "rocking" vibracija CH<sub>2</sub>); 1345,38 (vibraciona simetrična CF<sub>3</sub>); 1059,92 (istežuća vibracija C-N); 1020,65 (istežuća vibracija C-C); 883,69 (NH "waging"); 799,32 (CH<sub>2</sub> "rocking" vibracija); 721,85 (deformaciona simetrična CF<sub>3</sub>)



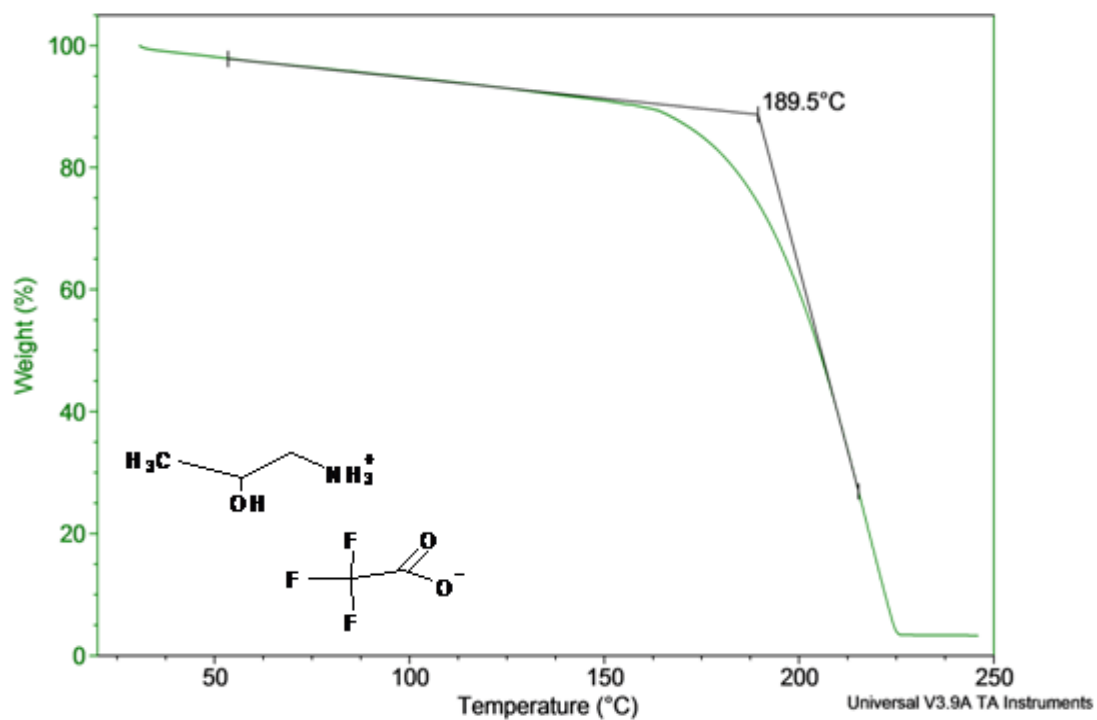




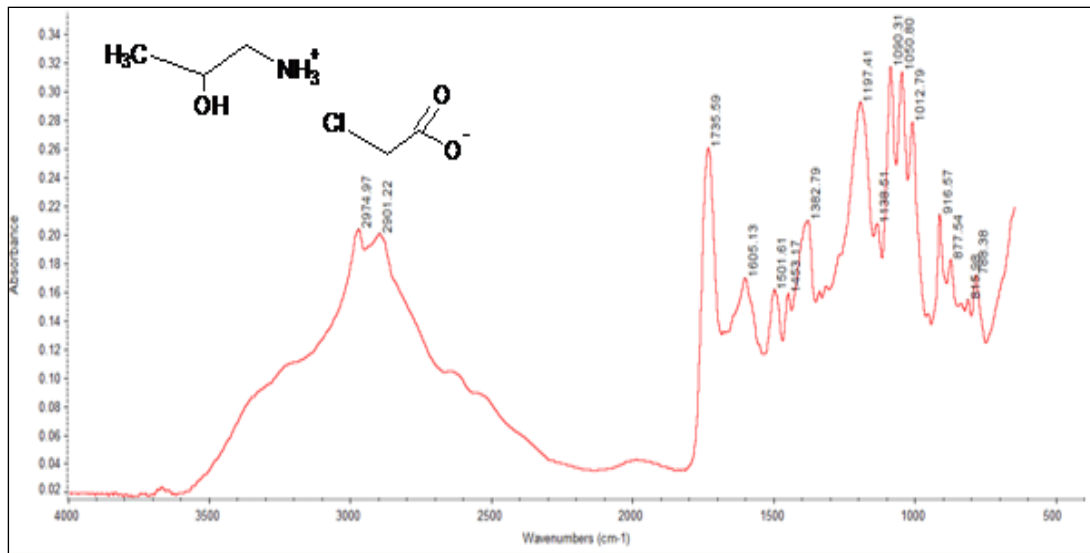
**Slika P11**  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektar jonske tečnosti (2-hidroksipropil) amonijum trifluoroacetat)

$^1\text{H}$ NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 1,23 (d, 3H,  $J=6,4$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{NH}_3^+$ ); 2,87 (dd, 1H,  $J_{1a,1b}=13,1$  Hz,  $J_{1a,2}=9,1$  Hz, H-1a); 3,09 (dd, 1H,  $J_{1a,1b}=13,1$  Hz,  $J_{1b,2}=3,0$  Hz, H-1b); 4,03 (m, 1H, H-2)

$^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 22,40 ( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{NH}_3^+$ ); 48,37 ( $\text{CH}_2$ ); 66,74 ( $\text{CH-2}$ ); 119,12 (q,  $J_{\text{F,C}}=289,5$  Hz,  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ); 165,75 (q,  $J_{\text{F,C}}=35,6$  Hz,  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ )

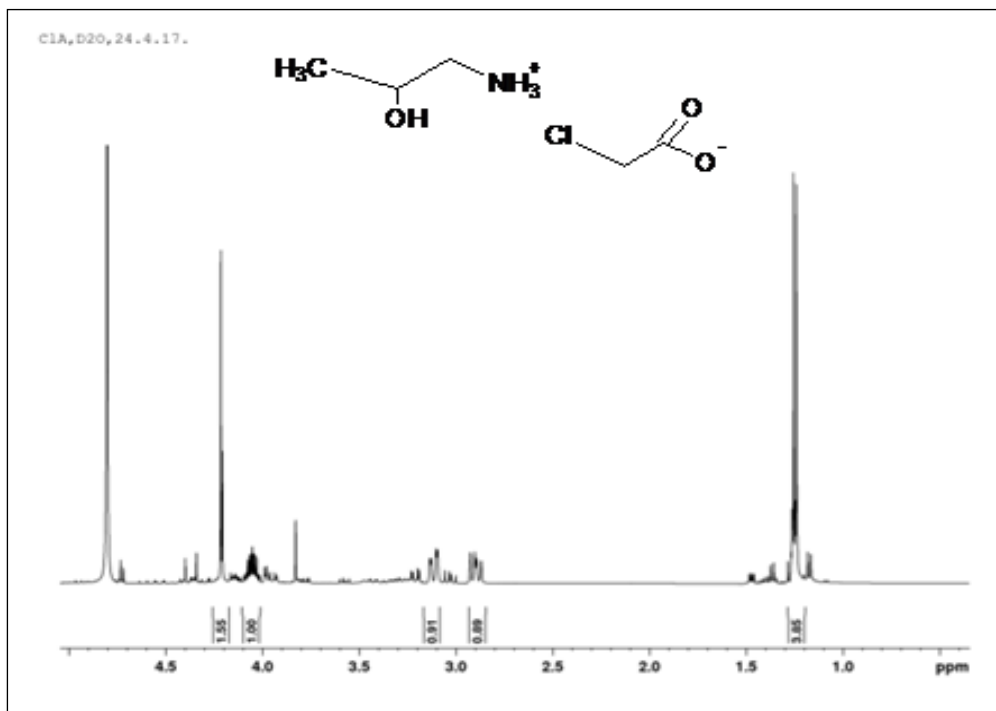


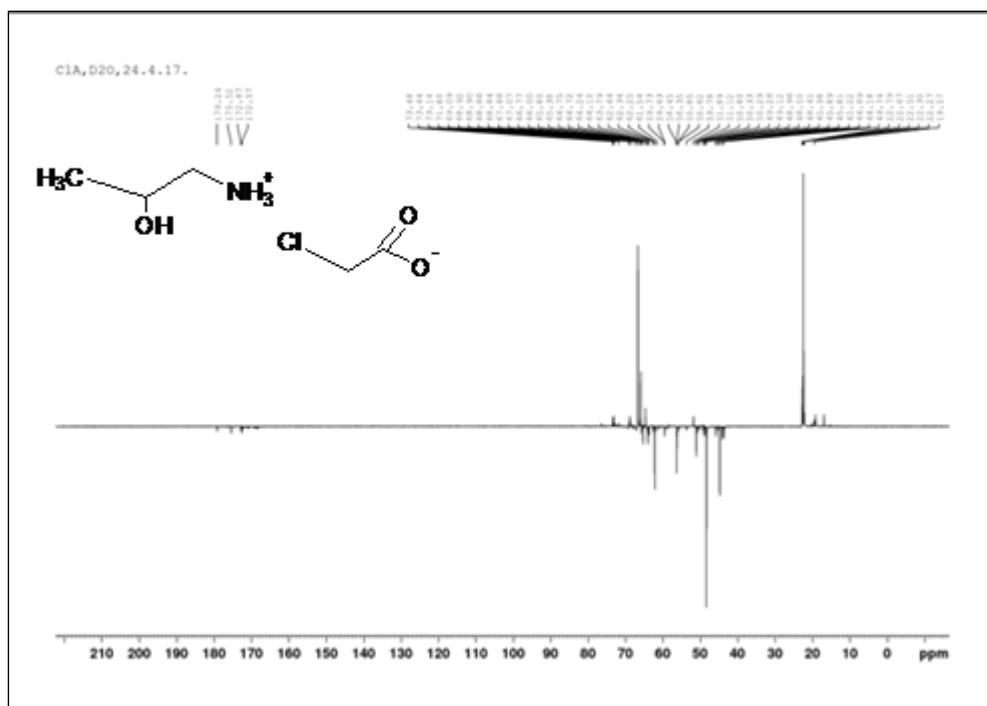
Slika P12 TG kriva jonske tečnosti (2-hidroksipropil) amonijum trifluoroacetat)



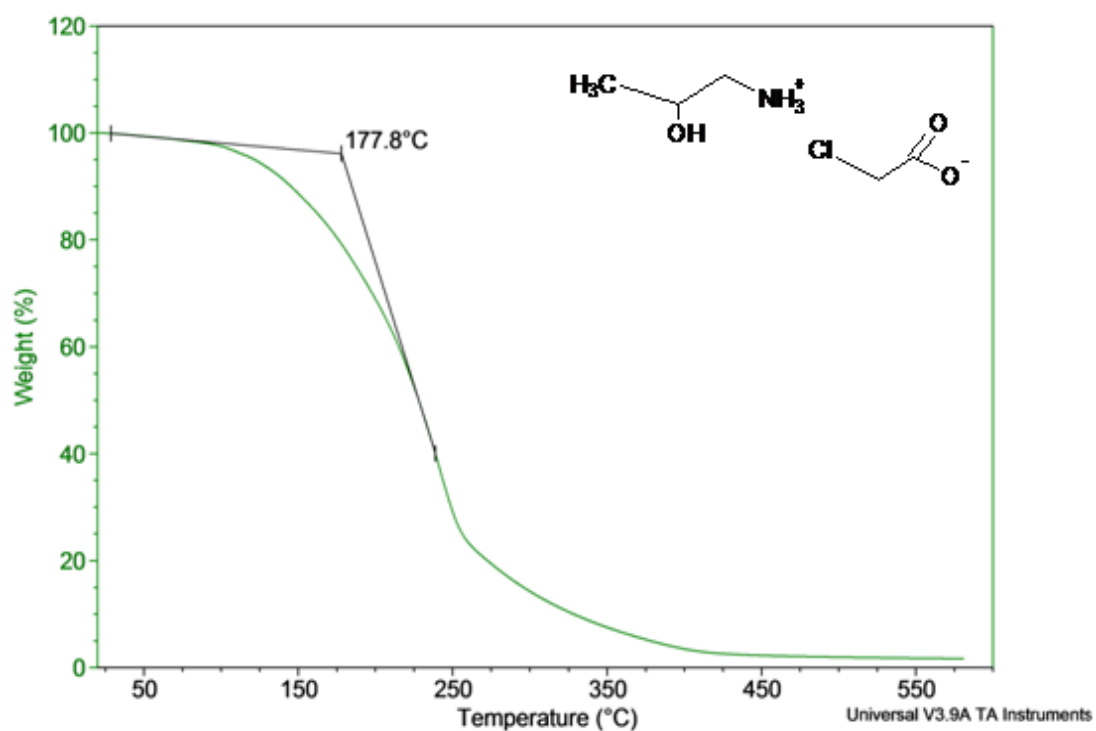
**Slika P13** IC spektar jonske tečnosti (2-hidroksipropil) amonijum hloraacetat

2974,97 (asimetrična vibracija N-H); 2901,22 (asimetrična vibracija C-H); 1735,59 (asimetrična vibracija COO<sup>-</sup>); 1453,17 (deformaciona "scissors" CH<sub>2</sub>); 1382,79 (istežuća vibracija C-O); 1197,20 (asimetrična "rocking" vibracija CH<sub>2</sub>); 1050,80 (istežuća vibracija C-N); 1012,79 (istežuća vibracija C-C); 916,57 (NH "waging"); 815,98 (CH<sub>2</sub> "rocking" vibracija); 788,38 (istežuća vibracija C-Cl)

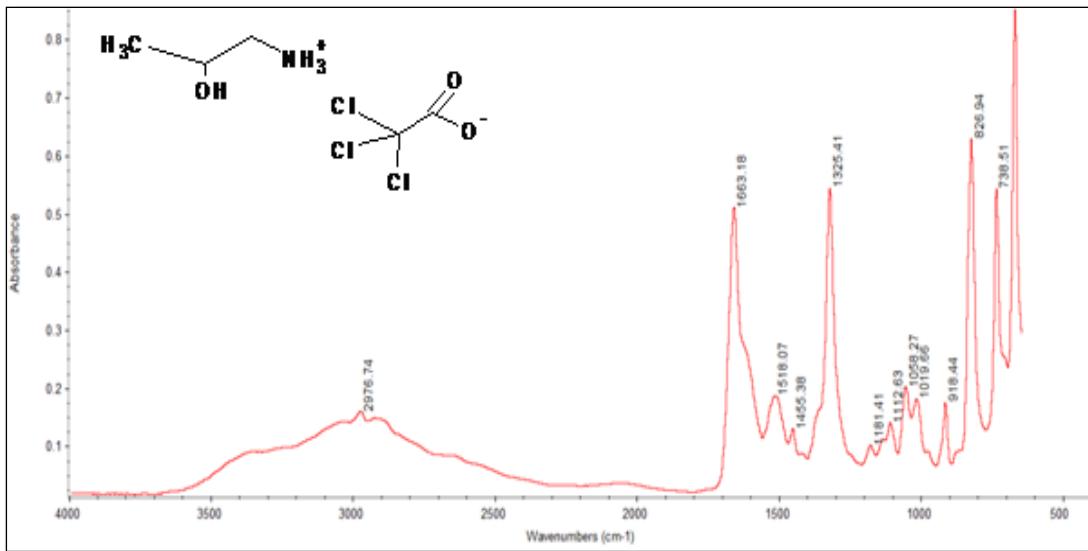




Slika P14  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektar jonske tečnosti (2-hidroksipropil) amonijum hloraacetat)

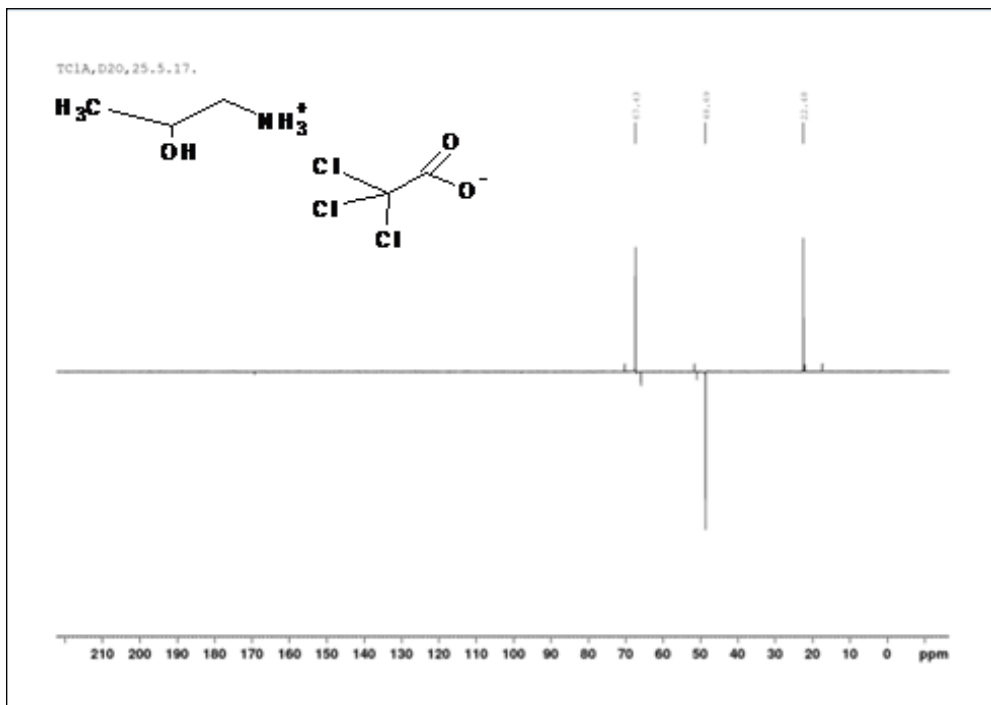


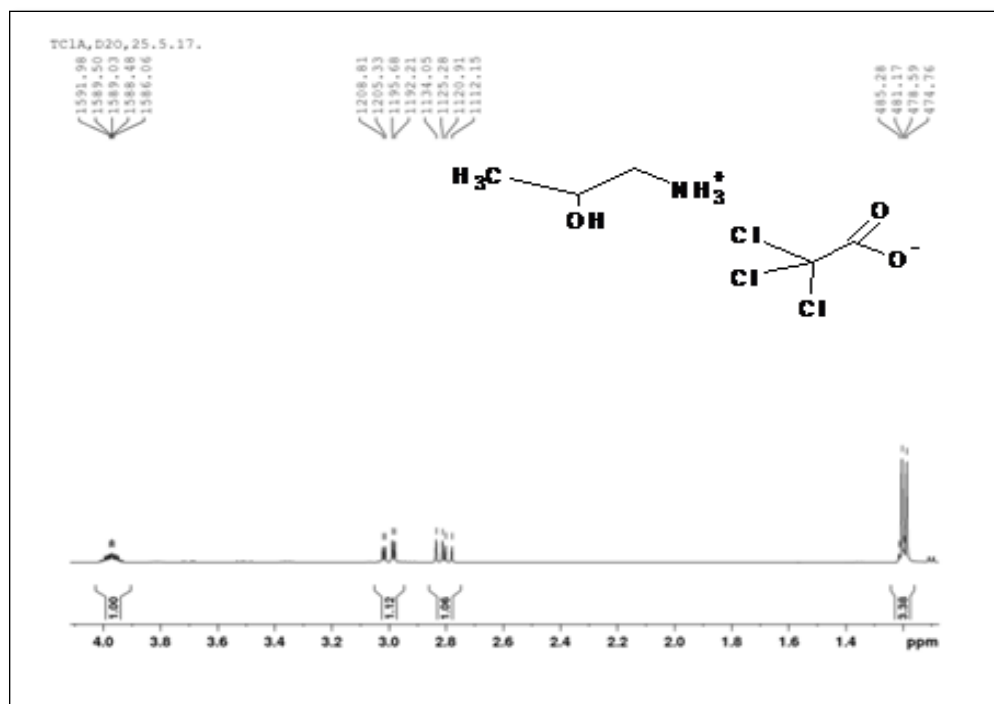
Slika P15 TG kriva jonske tečnosti (2-hidroksipropil) amonijum hloraacetat)



**Slika P16** IC spektar jonske tečnosti (2-hidroksipropil) amonijum trihloroacetat

2976,74 (asimetrična vibracija N-H); 1663,18 (asimetrična vibracija C-H); 1518,07 (asimetrična vibracija COO<sup>-</sup>); 1455,38 (istežuća vibracija C-O); 1325,41 (asimetrična "rocking" vibracija CH<sub>2</sub>); 1058,27 (istežuća vibracija C-N); 1019,66 (istežuća vibracija C-C); 918,44 (NH "waging"); 826,94 (istežuća CCl<sub>3</sub> vibracija); 738,51 (CH<sub>2</sub> "rocking" vibracija)

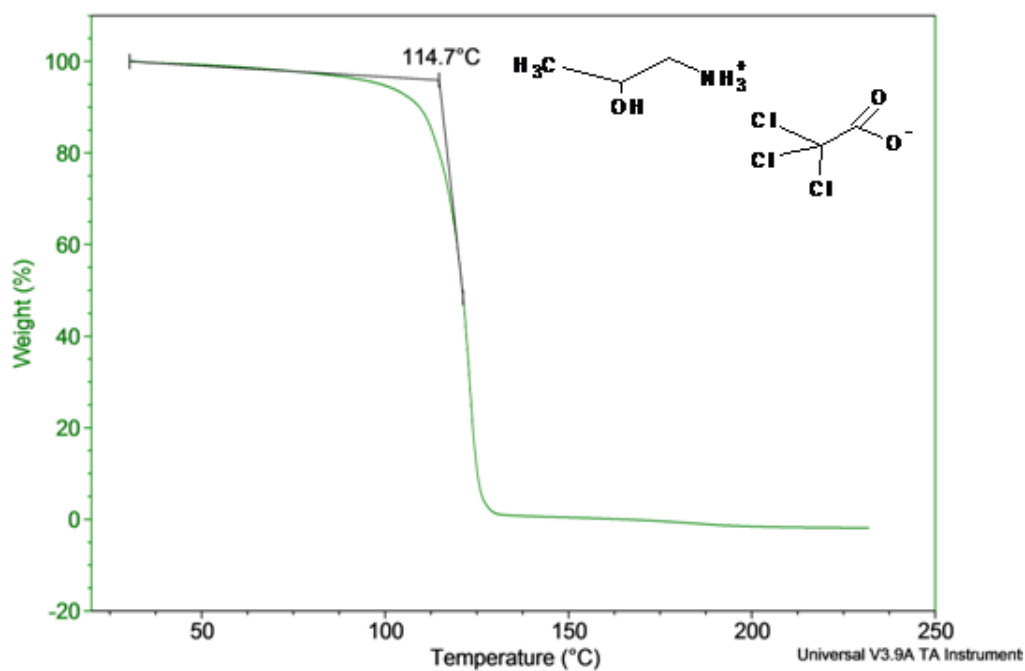




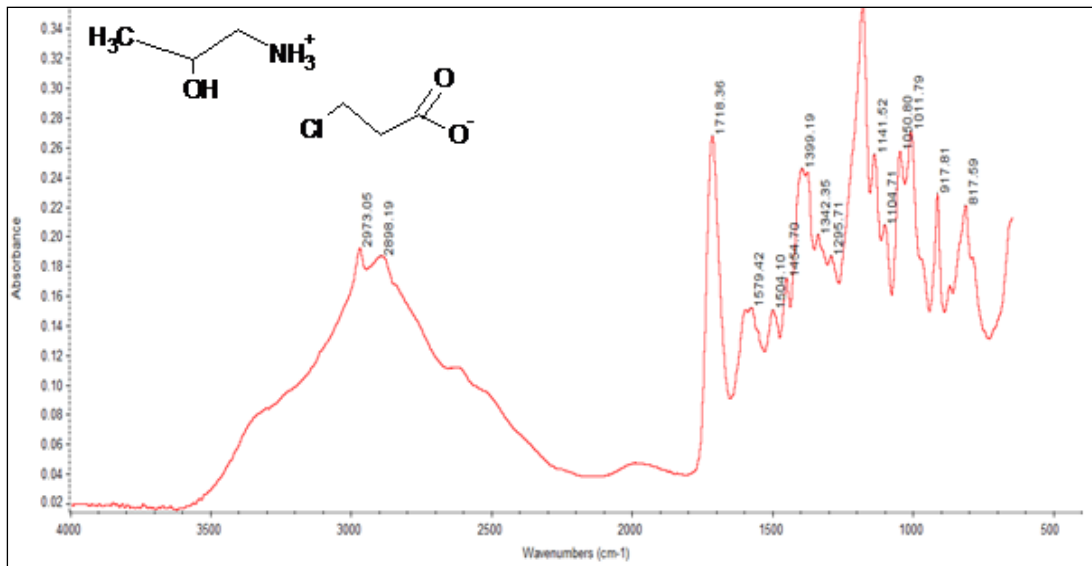
Slika P17 <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR spektar jonske tečnosti (2-hidroksipropil) amonijum trihloroacetat)

<sup>1</sup>HNMR (D<sub>2</sub>O): 1,19 (d, 3H, J=6,4 Hz, CH<sub>3</sub>CHOHCH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>); 2,81 (dd, 1H, J<sub>1a,1b</sub> =13,1 Hz, J<sub>1a,2</sub> =8,8 Hz, H-1a); 3,00 (dd, 1H, J<sub>1a,1b</sub> =13,1 Hz, J<sub>1b,2</sub> =3,5 Hz, H-1b); 3,97 (m, 1H, H-2)

<sup>13</sup>CNMR(D<sub>2</sub>O):22,48 (CH<sub>3</sub>CHOHCH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>); 48,69 (CH<sub>2</sub>); 67,43 (CH-2); 169,39 (CCl<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>)

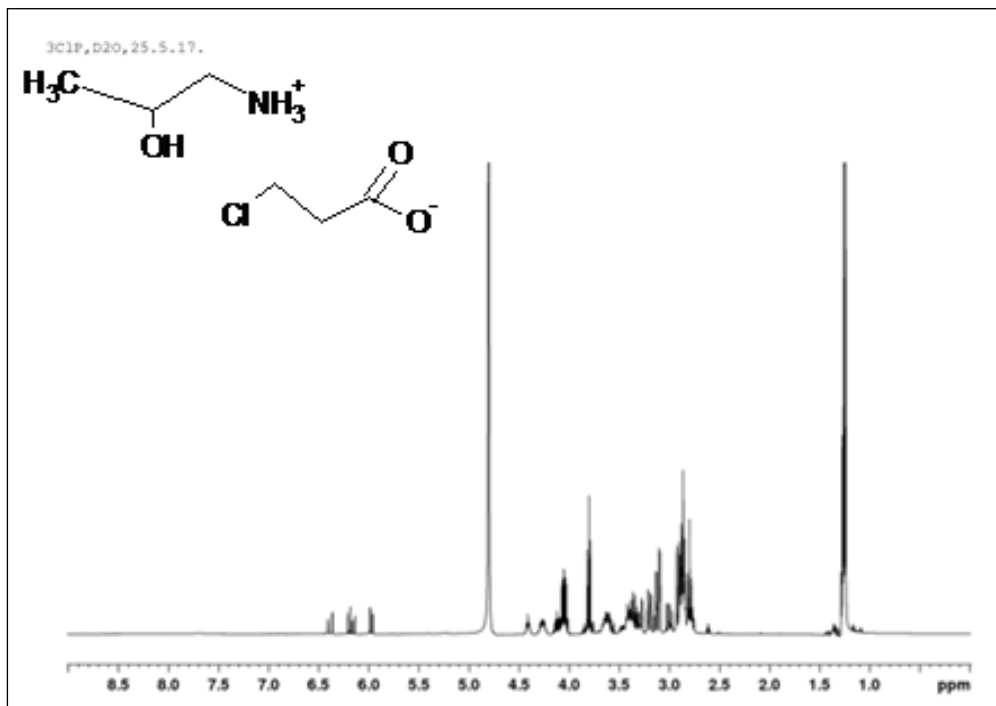


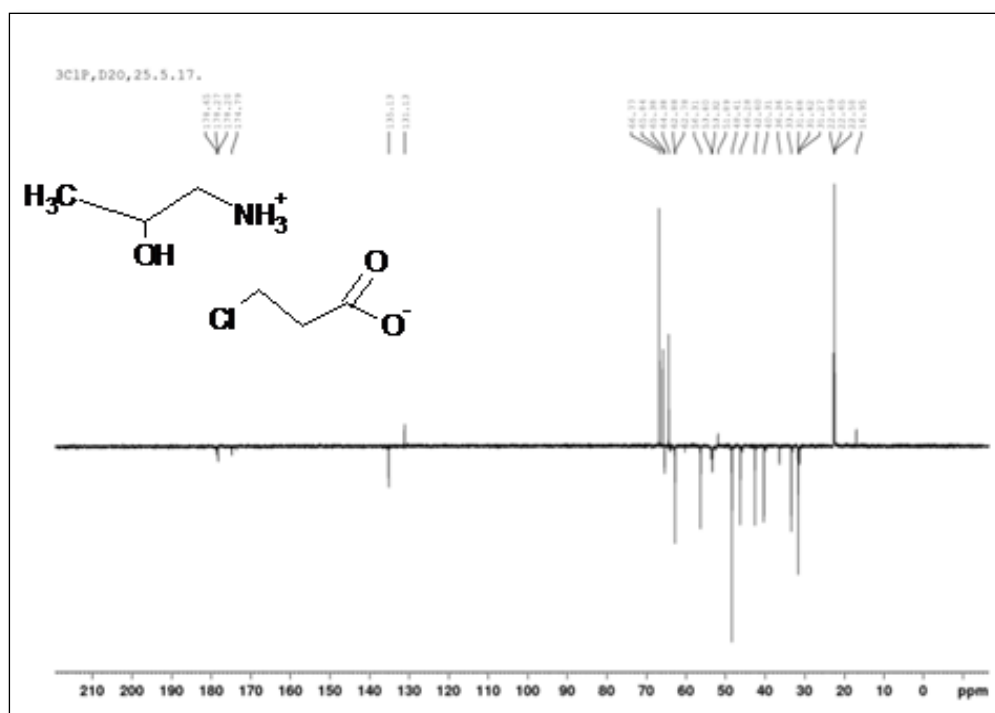
Slika P18 TG kriva jonske tečnosti (2-hidroksipropil) amonijum trihloroacetat)



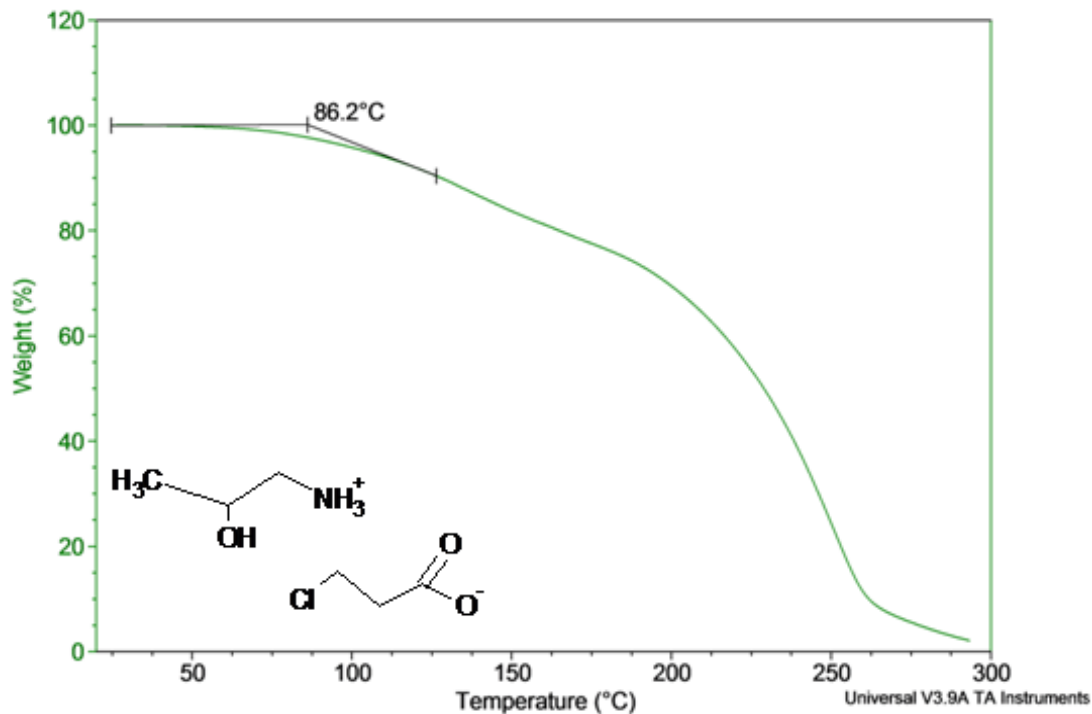
**Slika P19** IC spektar jonske tečnosti (2-hidroksipropil) amonijum 3-hloropropanat

2973,05 (asimetrična vibracija N-H); 2898,19 (asimetrična vibracija C-H); 1718,36 (asimetrična vibracija COO<sup>-</sup>); 1454,70 (deformaciona "scissors" CH<sub>2</sub>); 1399,19 (istežuća vibracija C-O); 1342,35 (asimetrična "rocking" vibracija CH<sub>2</sub>); 1104,71 (istežuća vibracija C-N); 1050,80 (istežuća vibracija C-C); 1011,79 (NH "waging"); 917,81 (CH<sub>2</sub> "rocking" vibracija); 817,59 (istežuća vibracija C-Cl)



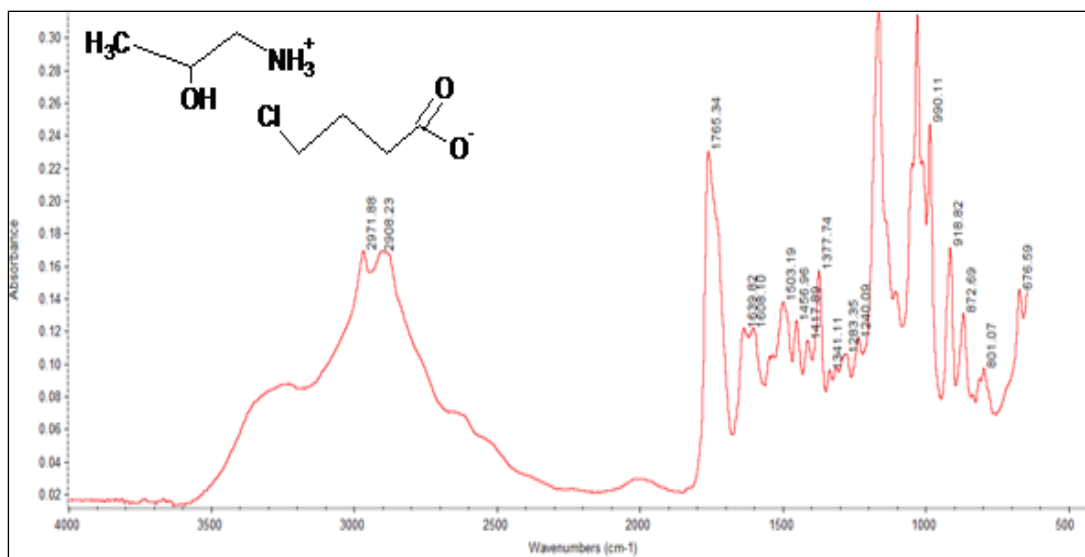


Slika P20  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektar jonske tečnosti (2-hidroksipropil) amonijum 3-hloropropanat)



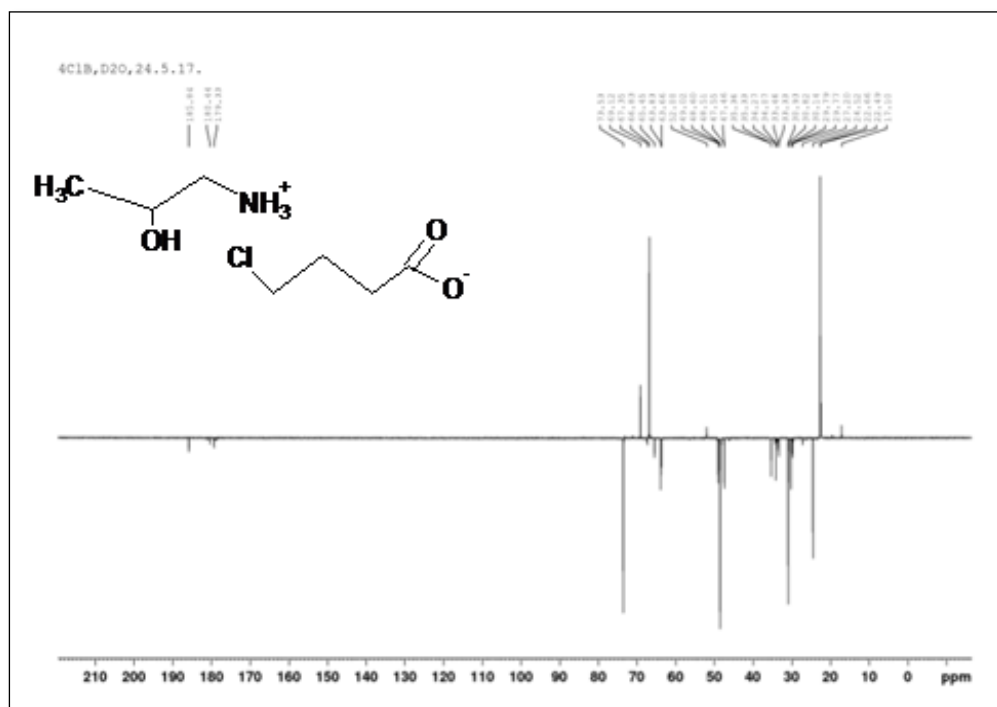
Slika P21 TG kriva jonske tečnosti (2-hidroksipropil) amonijum amonijum 3-hloropropanat)

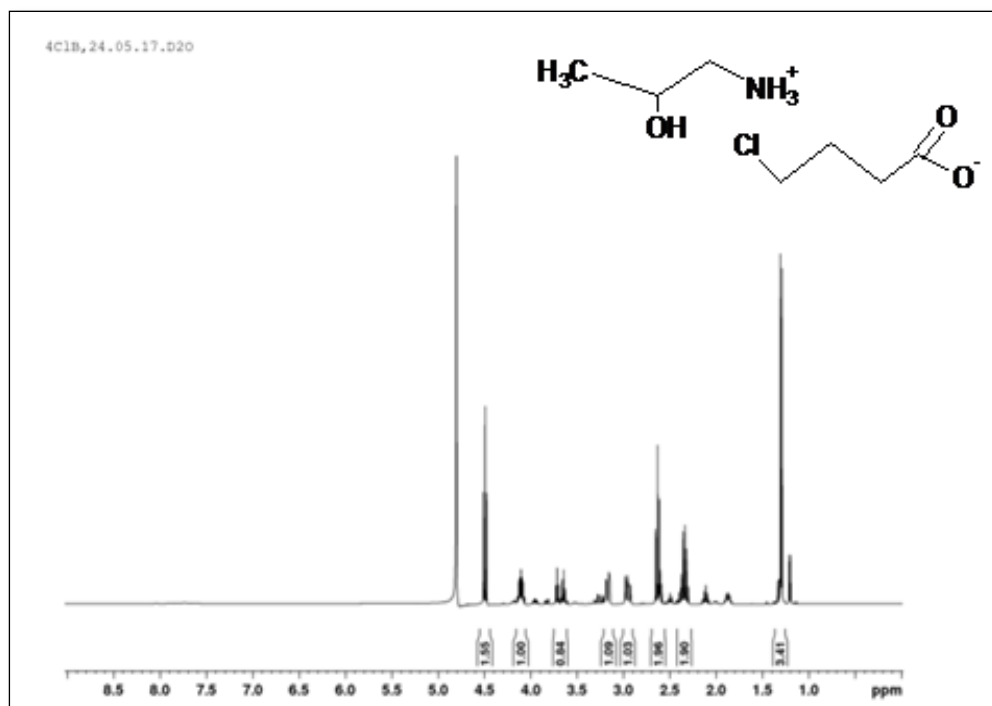




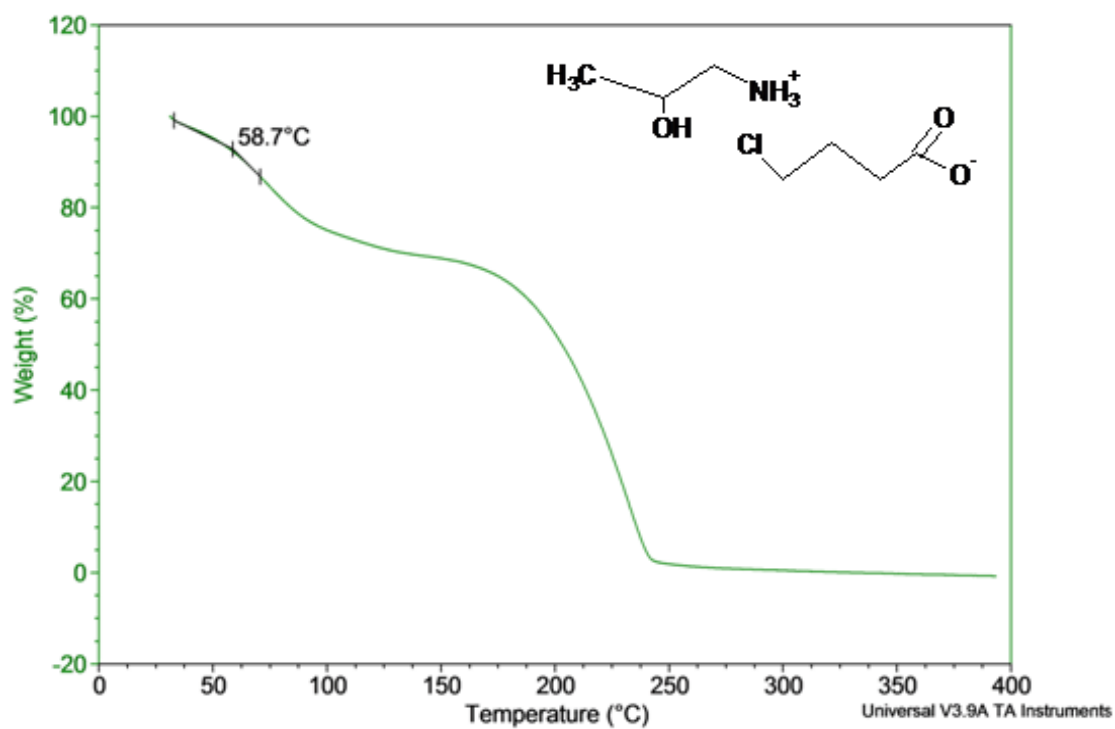
Slika P22 IC spektar jonske tečnosti (2-hidroksipropil) amonijum 4-hlorobutanat

2971,88 (asimetrična vibracija N-H); 2908,23 (asimetrična vibracija C-H); 1765,34 (asimetrična vibracija COO<sup>-</sup>); 1456,96 (deformaciona "scissors" CH<sub>2</sub>); 1377,74 (istežuća vibracija C-O); 1341,11 (asimetrična "rocking" vibracija CH<sub>2</sub>); 990,11 (istežuća vibracija C-N); 918,82 (istežuća vibracija C-C); 872,69 (NH "waging"); 801,07 (CH<sub>2</sub> "rocking" vibracija); 676,59 (istežuća vibracija C-Cl)

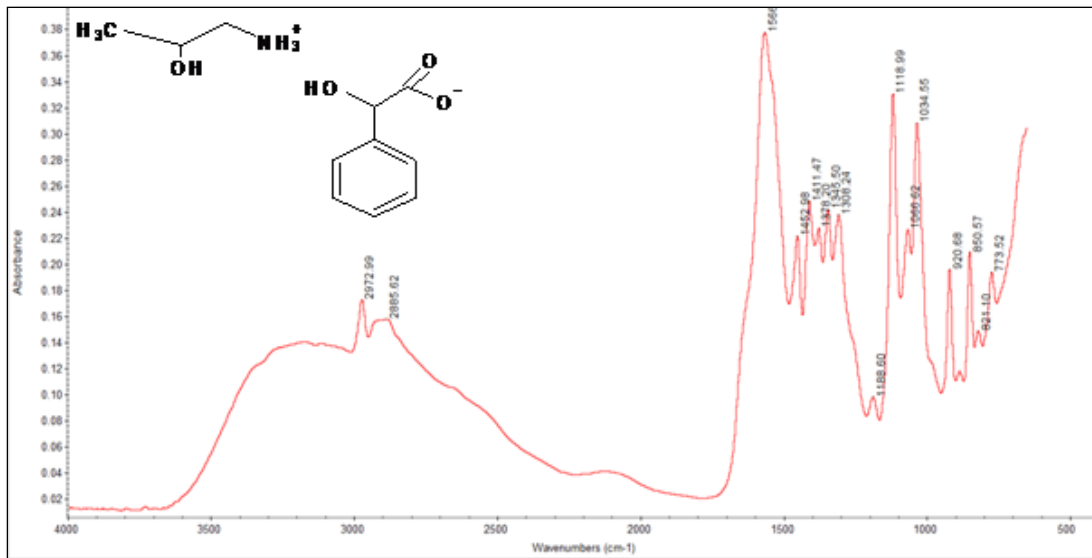




Slika P23  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektar jonske tečnosti (2-hidroksipropil) amonijum 4-hlorobutanat)

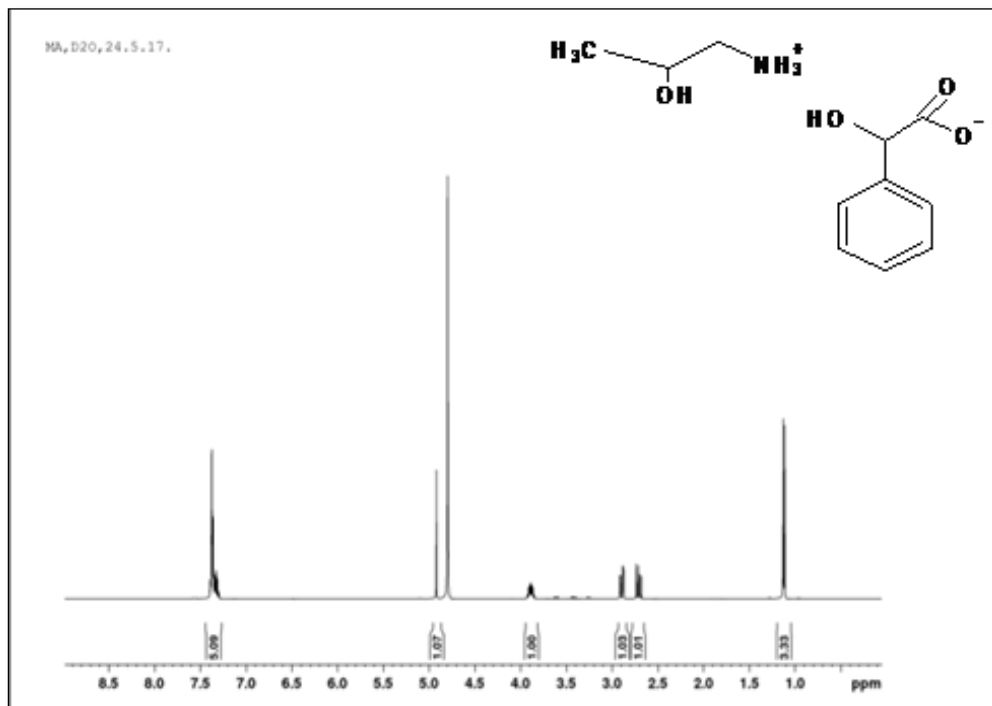


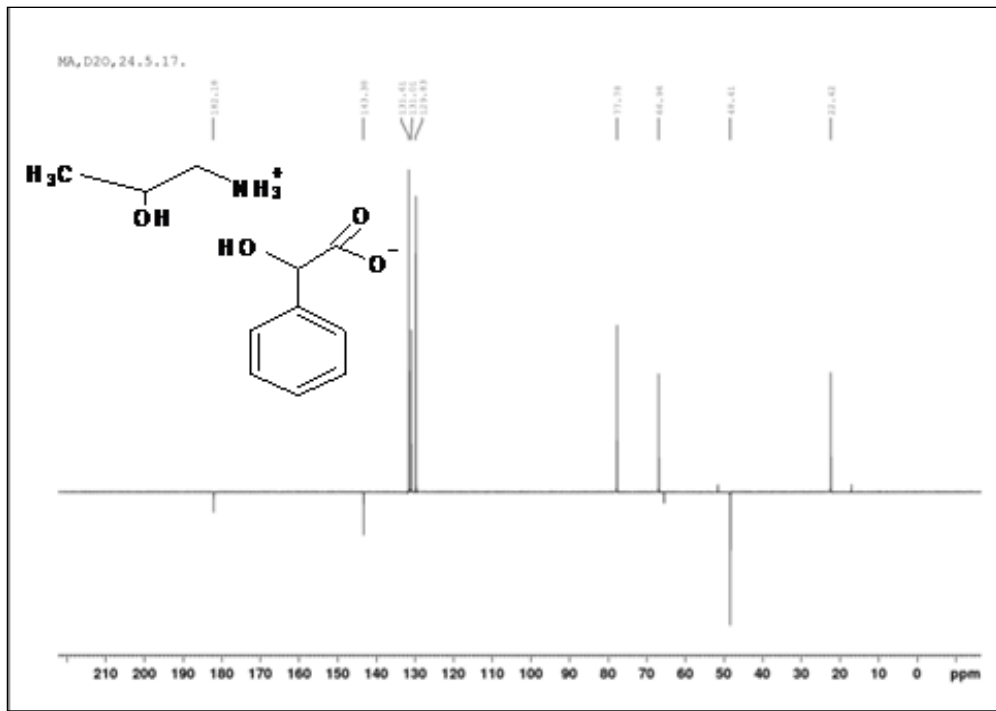
Slika P24 TG kriva jonske tečnosti (2-hidroksipropil) amonijum amonijum 4-hlorobutanat)



**Slika P25** IC spektar jonske tečnosti (2-hidroksipropil) amonijum mandelat

2972,99 (asimetrična vibracija O-H); 2885,62 (asimetrična vibracija C-H); 1566,91 (asimetrična vibracija  $\text{COO}^-$ ); 1452,98 (istežuća valenciona vibracija CC); 1411,47 (deformaciona vibracija CH); 1378,20 (istežuća vibracija C-O); 1345,50 (savijanje u ravni  $\delta$  O-H); 1308,24 (istežuća valenciona CC); 1118,99 (istežuća vibracija C-N); 1066,51 (istežuća vibracija C-C); 1034,55 (NH "waging"); 920,68 ( $\text{CH}_2$  "rocking" vibracija); 850,57 (savijanje u ravni  $\delta$  CC); 773,52 (deformacija van ravni  $\gamma$  CC)

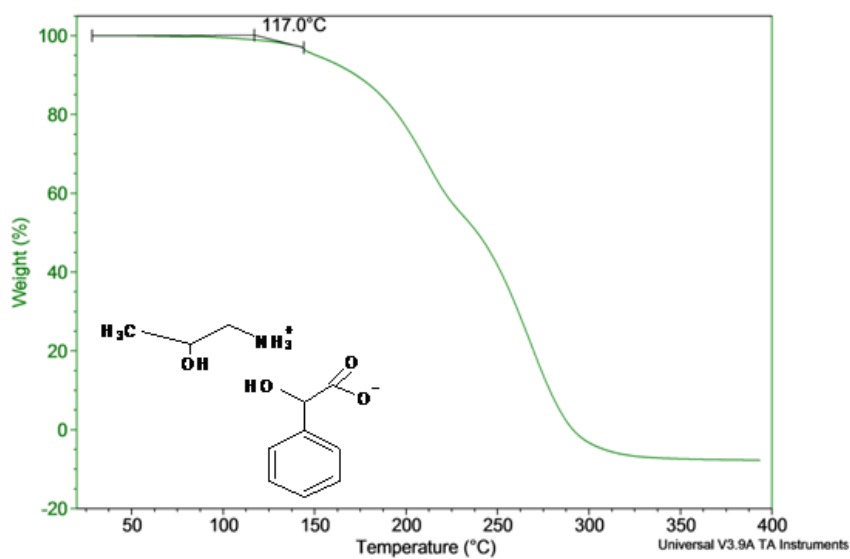




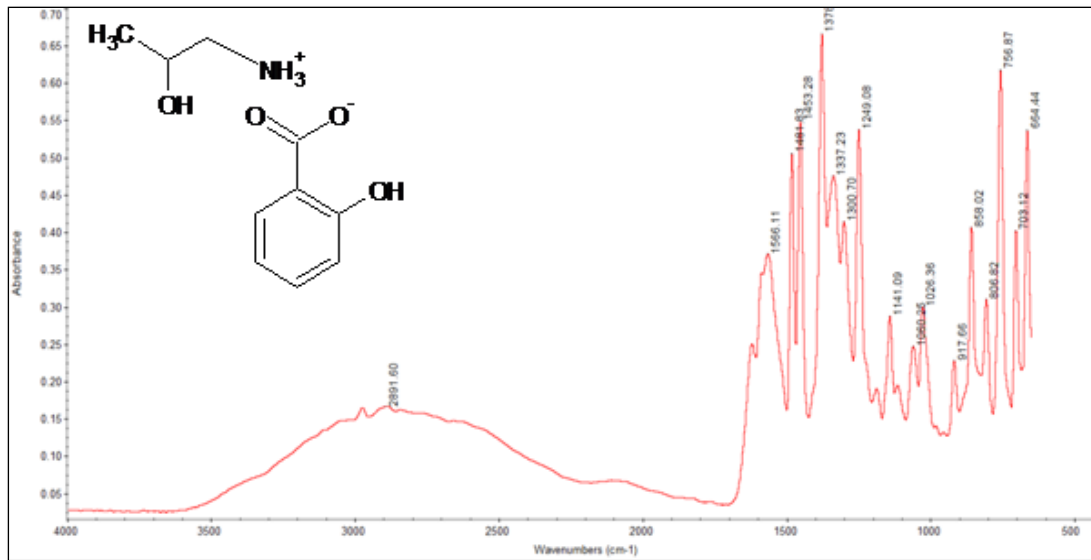
**Slika P26**  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektar jonske tečnosti (2-hidroksipropil) amonijum mandelat)

$^1\text{HNMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 1,13 (d, 3H,  $J=6,4$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{NH}_3^+$ ); 2,71 (dd, 1H,  $J_{1a,1b}=13,1$  Hz,  $J_{1a,2}=8,9$  Hz, H-1a); 2,89 (dd, 1H,  $J_{1a,1b}=13,1$  Hz,  $J_{1b,2}=3,4$  Hz, H-1b); 3,89 (m, 1H, H-2); 4,92 (s, 1H,  $\text{PhCHOHCO}_2^-$ ); 7,40-7,28 (Ar-H)

$^{13}\text{CNMR}$ ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 22,42 ( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{NH}_3^+$ ); 48,41 ( $\text{CH}_2$ ); 66,96 ( $\text{CH-2}$ ); 77,78 ( $\text{PhCHOHCO}_2^-$ ); 129,83, 131,01, 131,61 i 143,38 (Ar-C); 182,18 ( $\text{PhCHOHCO}_2^-$ )

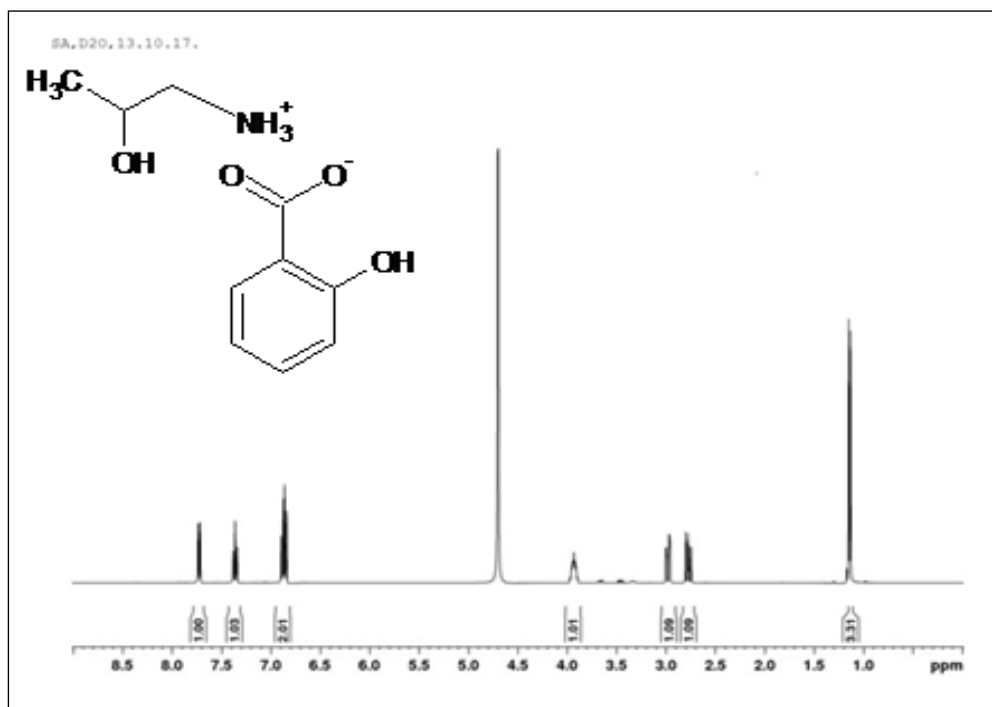


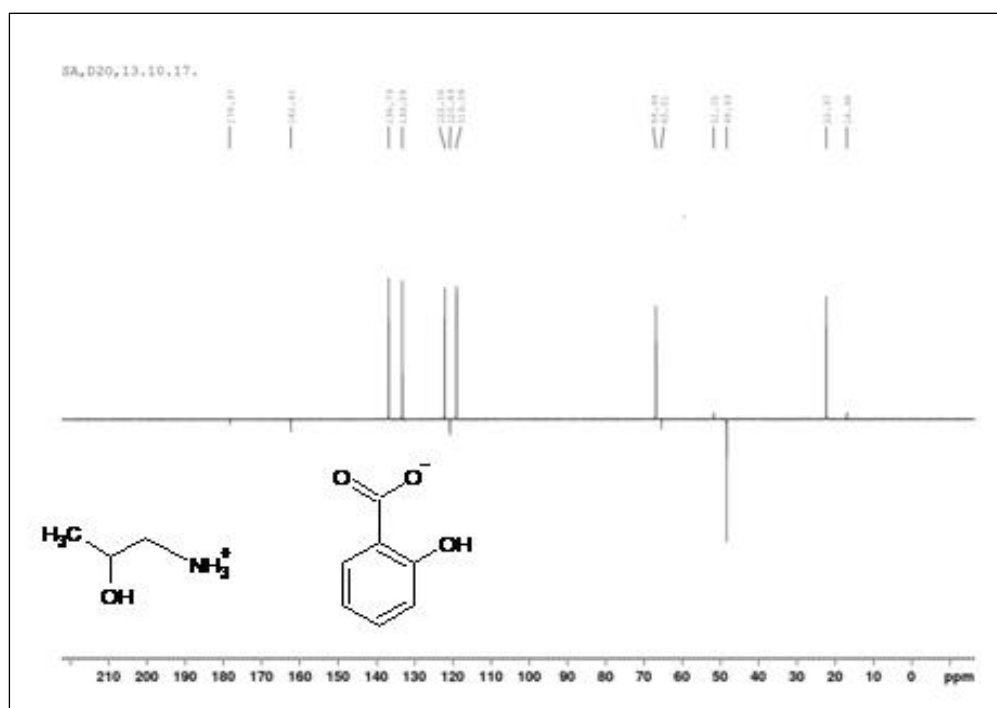
**Slika P27** TG kriva jonske tečnosti (2-hidroksipropil) amonijum amonijum mandelat)



**Slika P28** IC spektar jonske tečnosti (2-hidroksipropil) amonijum salicilat

2891,60 (asimetrična vibracija N-H); 1566,11 (asimetrična vibracija  $\text{COO}^-$ ); 1481,83 (istežuća valencion vibracija CC); 1453,28 (deformaciona vibracija CH); 1378,19 (istežuća valencion C-O); 1337,23 (savijanje u ravni  $\delta$  O-H); 1300,70 (istežuća valencion CC); 1249,08 (deformacione vibracije van ravni  $\text{CH}_3$ ); 1141,09 (istežuća vibracija C-N); 1060,25 (istežuća vibracija C-C); 858,02 (NH "waging"); 755,87 (savijanje u ravni  $\delta$  CC); 703,12 (deformacija van ravni  $\gamma$  CC)

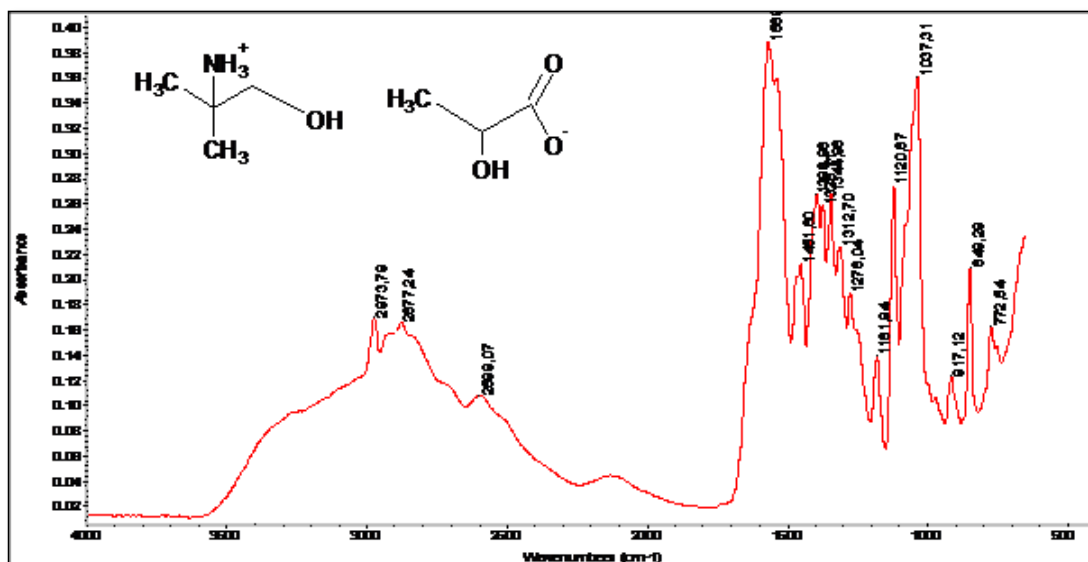




**Slika P29**  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektar jonske tečnosti (2-hidroksipropil) amonijum salicilat)

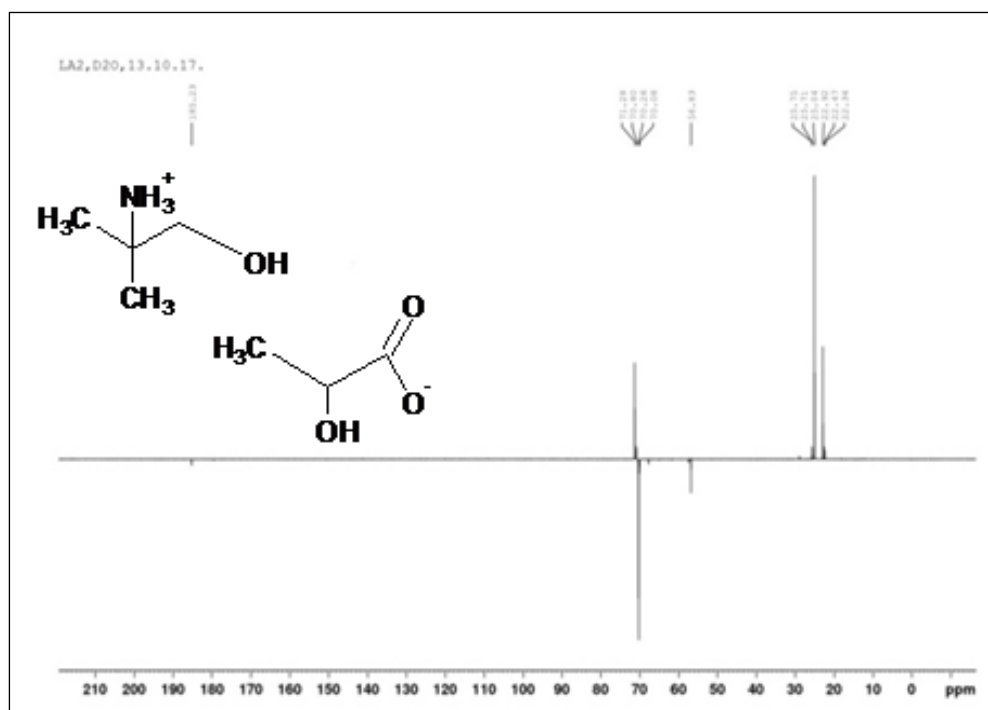
$^1\text{HNMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 1,24 (d, 3H,  $J_{\text{CH}_3, \text{CH}} = 6,4$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CHOHNH}_3$ ); 2,87 (dd, 1H,  $J_{1'a, 2'} = 8,9$ ,  $J_{1'a, 1'b} = 13,1$ , H-1'a); 3,80 (dd, 1H,  $J_{1'b, 2'} = 3,3$ ,  $J_{1'a, 1'b} = 13,1$ , H-1'b); 4,03 (m, 1H, H-2'); 6,93-7,00 (m, 2H, H-3 i H-5); 7,46 (m, 1H, H-4); 7,82 (bd, 1H,  $J_{5,6} = 7,8$  Hz, H-6)

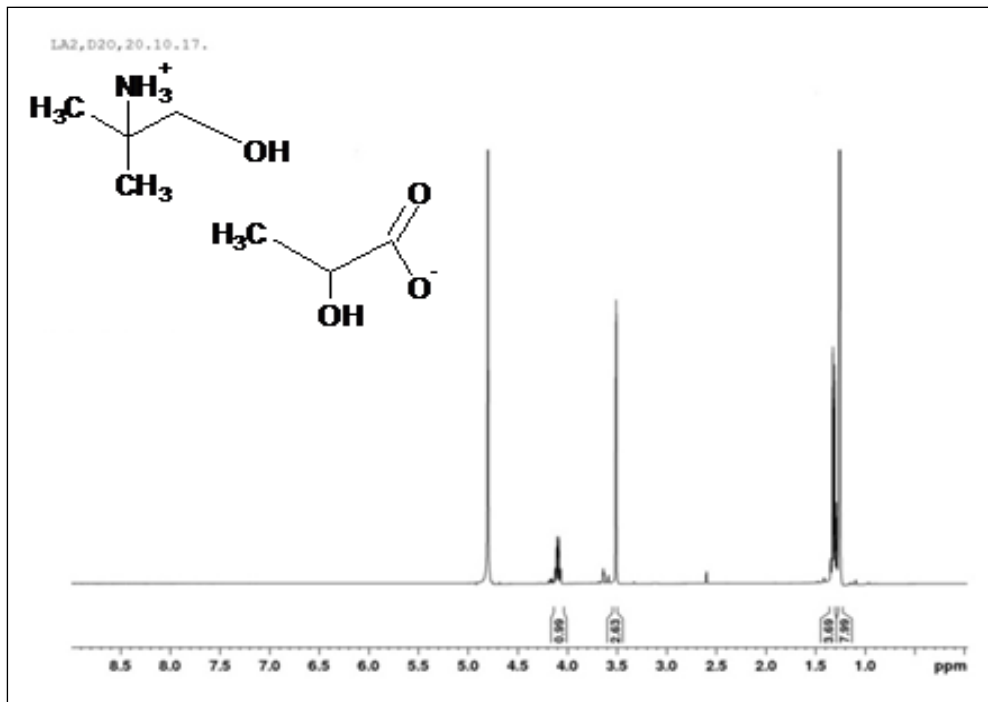
$^{13}\text{CNMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 16,98 ( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{NH}_3$ ); 48,43 ( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{NH}_3$ ); 66,94 ( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{NH}_3$ ); 119,09 (C-3); 120,83 (C-1); 122,18 (C-5); 125,12 i 126,19 (C-5 i C-4); 133,29 (C-6); 136,79 (C-4); 162,41 (C-2); 178,37 (C=O)



Slika P30 IC spektar jonske tečnosti 1-hidroksi-2-metilpropan-2-amonijum laktat

2973,79 (asimetrična vibracija O-H); 2877,24 (asimetrična vibracija C-H); 1569,00 (asimetrična vibracija COO<sup>-</sup>); 1396,96 (istežuća vibracija C-O); 1120,67 (istežuća vibracija C-N); 1037,31 (istežuća vibracija C-C); 849,29 (NH "waging"); 772,54 (CH<sub>2</sub> "rocking" vibracija)





**Slika P31**  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektar jonske tečnosti 1-hidroksi-2-metilpropan-2-amonijum laktat

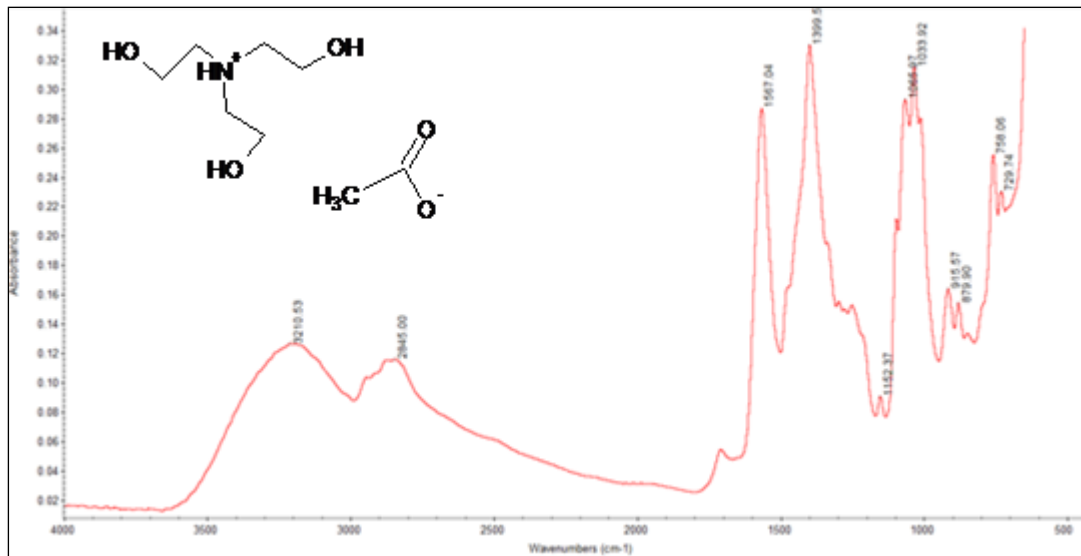
$^1\text{H}$ NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 1,25 (s, 3H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CNH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ); 1,32 (d, 3H,  $J=6,8$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2$ );

3,51 (s, 2H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CNH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ); 4,09 (q, 1H,  $J_{\text{CH},\text{CH}_3}=6,9$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2$ )

$^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 22,34 ( $\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2$ ); 22,92 [ $(\text{CH}_3)_2\text{CNH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ];

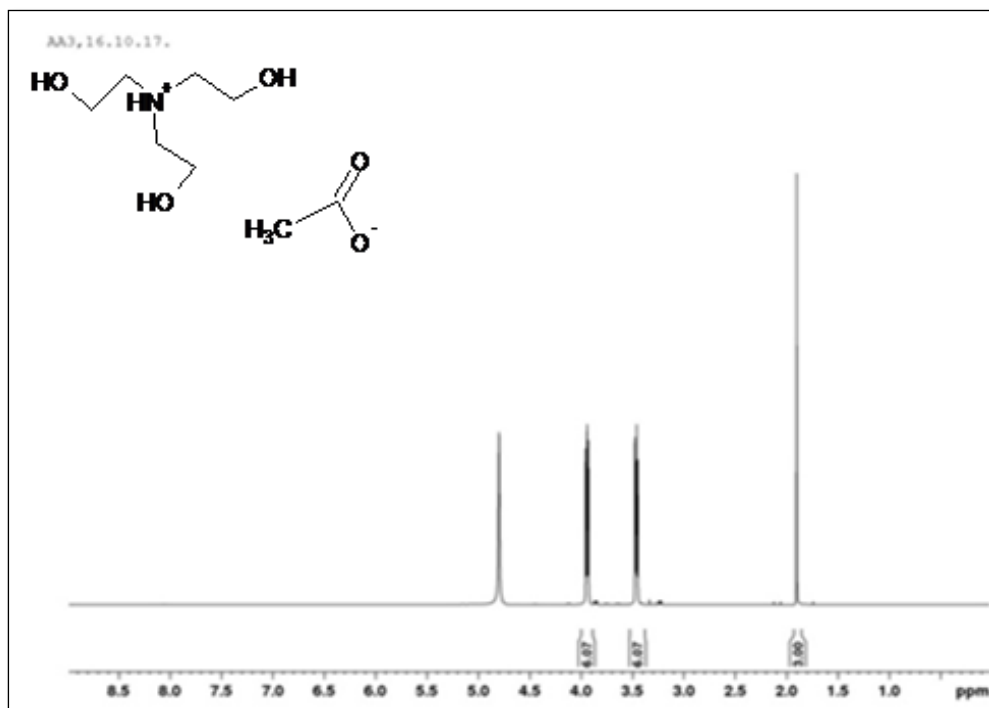
56,83 [ $(\text{CH}_3)_2\text{CNH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ]; 70,26 [ $(\text{CH}_3)_2\text{CNH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ]; 71,28 ( $\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2$ ); 185,23 (CO)

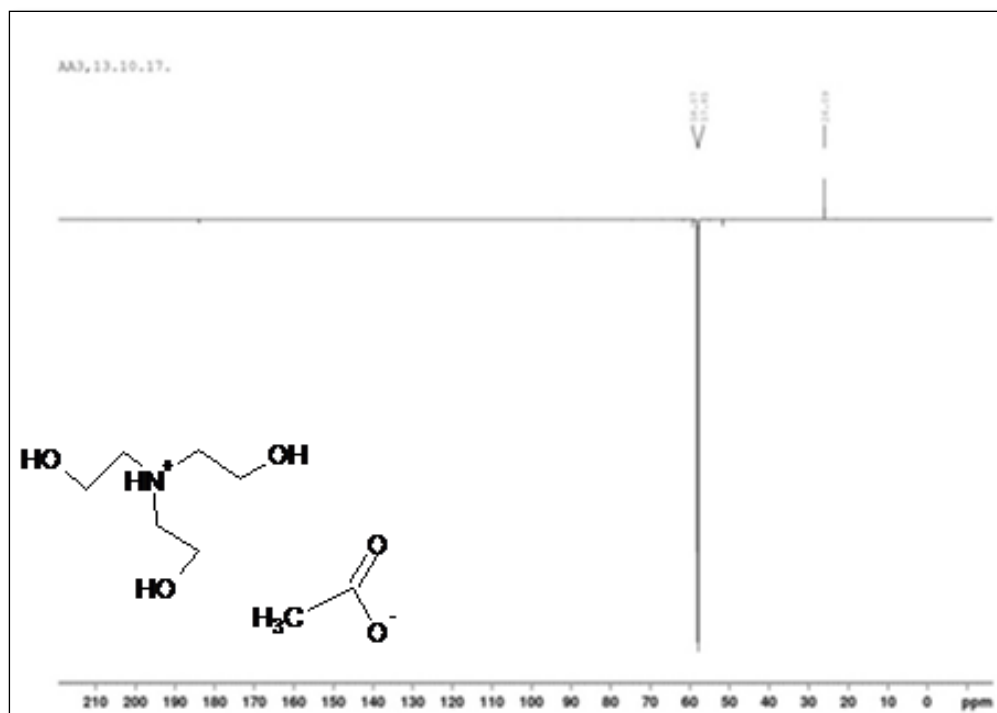




**Slika P32** IC spektar jonske tečnosti (trietanolamonijum acetat)

3210,53 (asimetrična vibracija O-H); 2945,21 (asimetrična vibracija N-H); 2845,00 (asimetrična vibracija C-H); 1567,04 (asimetrična vibracija COO<sup>-</sup>); 1399,55 (istežuća vibracija C-O); 1065,87 (asimetrična "rocking" vibracija CH<sub>2</sub>); 1033,92 (istežuća vibracija C-N); 915,57 (istežuća vibracija C-C); 879,90 (NH "waging"); 751,06 (CH<sub>2</sub> "rocking" vibracija)

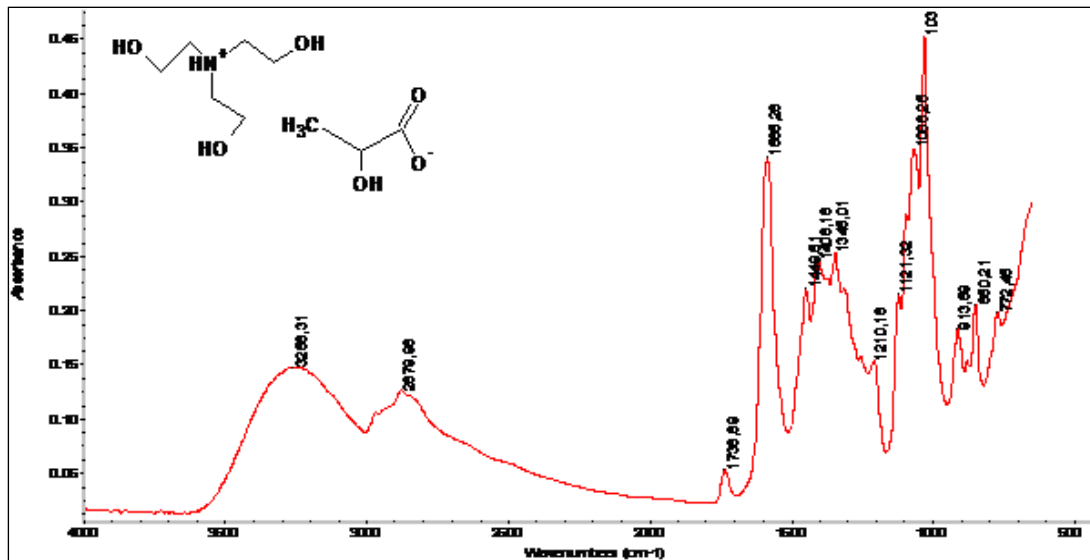




**Slika P33**  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektar jonske tečnosti (triethanolamonijum acetat)

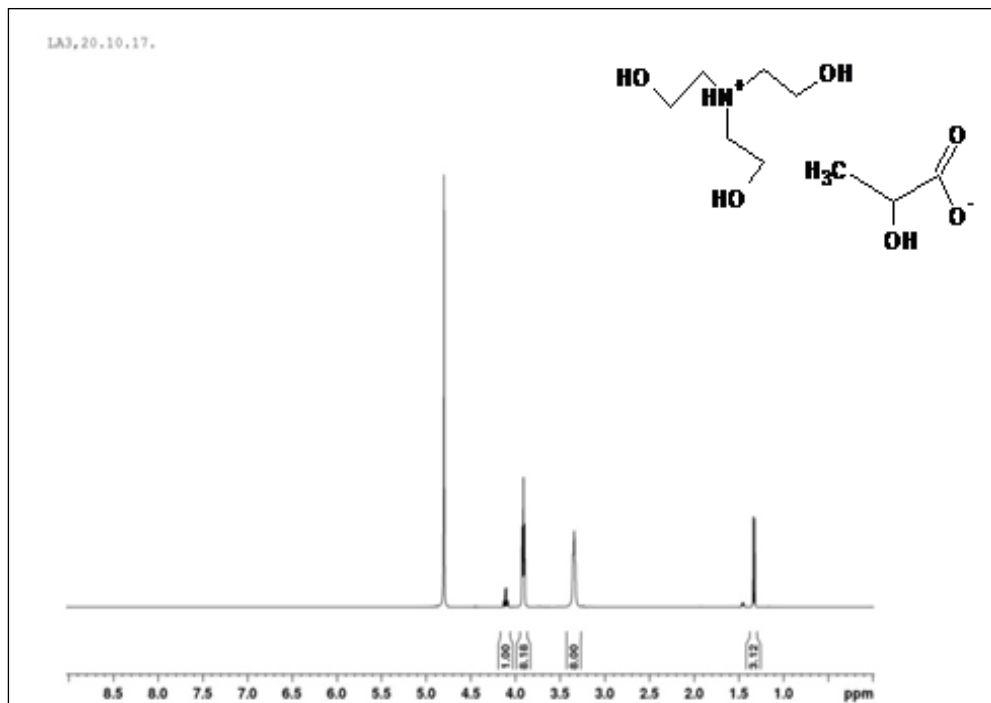
$^1\text{HNMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 1,90 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 3,46 (t, 6H,  $J=5,1$  Hz,  $\text{NCH}_2$ ); 3,94 (t, 6H,  $J=5,1$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )

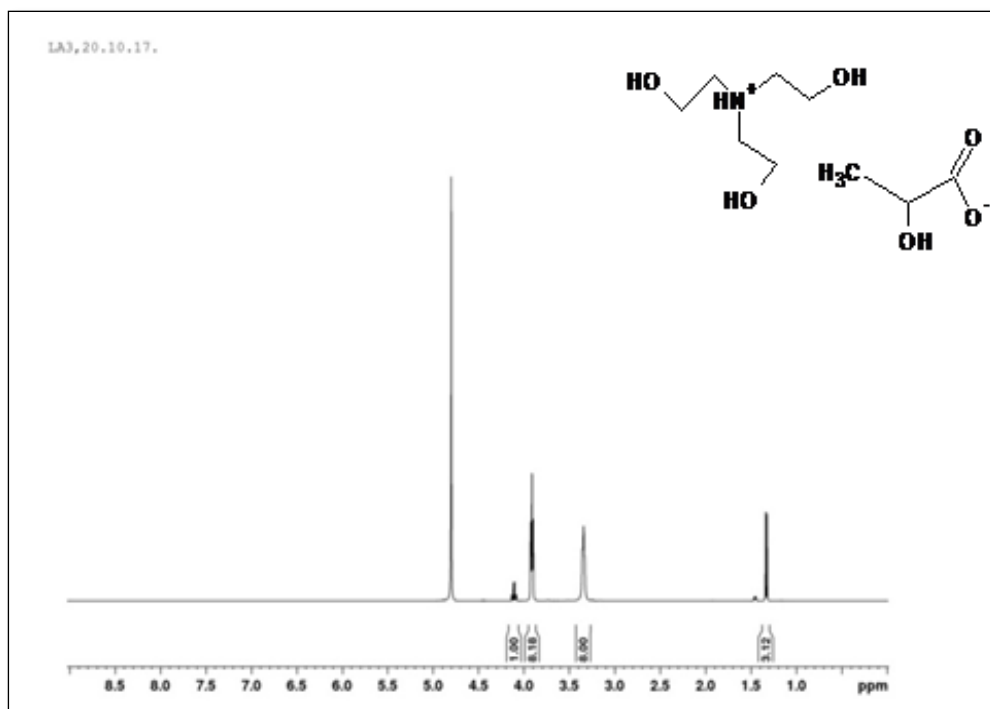
$^{13}\text{CNMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 26,09 ( $\text{CH}_3$ ); 57,85 ( $\text{NCH}_2$ ); 58,07 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 184,30 ( $\text{CO}$ )



Slika P34 IC spektar jonske tečnosti (trietanolamonijum laktat)

3258,31 (asimetrična vibracija O-H); 2879,96 (asimetrična vibracija N-H); 1585,28 (asimetrična vibracija COO<sup>-</sup>); 1406,16 (istežuća vibracija C-O); 1031,00 (istežuća vibracija C-N); 913,59 (istežuća vibracija C-C); 850,21 (NH "waging"); 772,45 (CH<sub>2</sub> "rocking" vibracija)

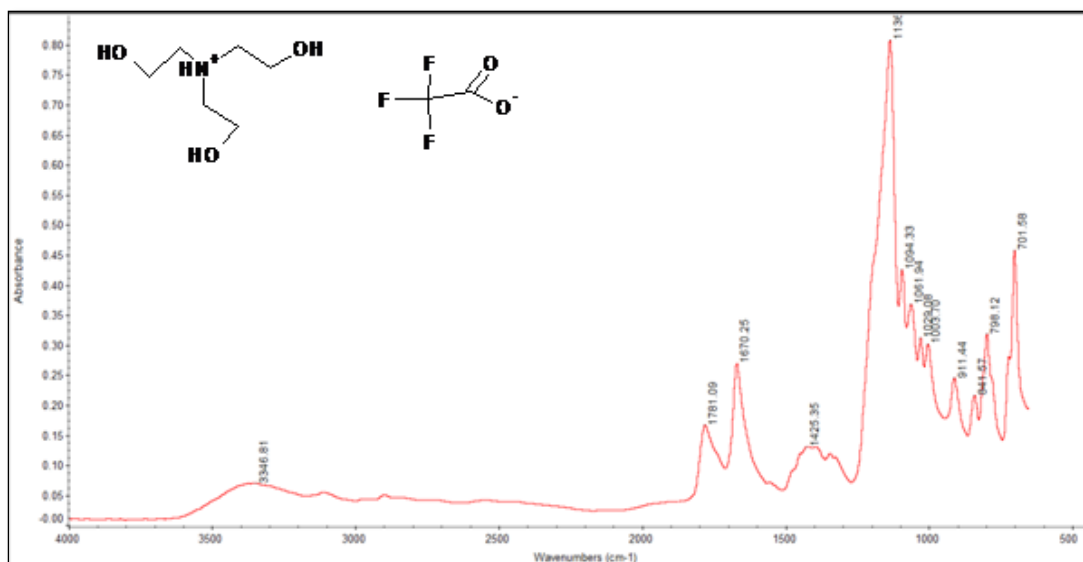




**Slika P35**  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektar jonske tečnosti (trietanolamonijum laktat)

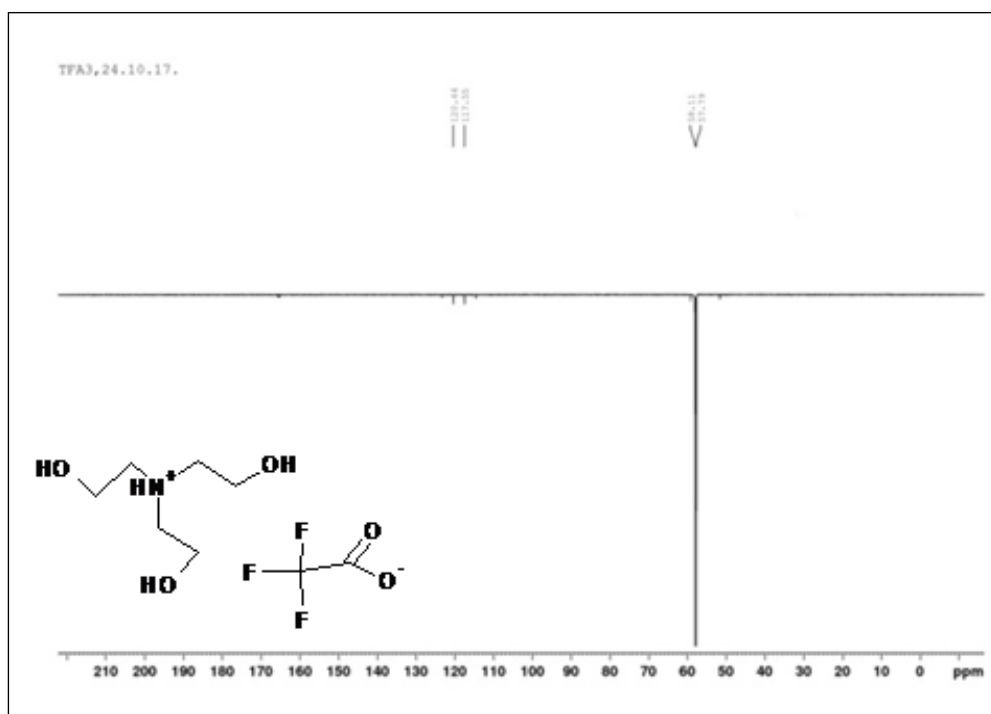
$^1\text{HNMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 1,33 (d, 3H,  $J_{\text{CH},\text{CH}_3}=7,0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); 3,34 (t, 8H,  $J=4,9$  Hz,  $\text{NCH}_2$ ); 3,91 (t, 8H,  $J=5,1$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ); 4,11 (q, 1H,  $J_{\text{CH},\text{CH}_3}=7,0$  Hz,  $\text{CH}$ )

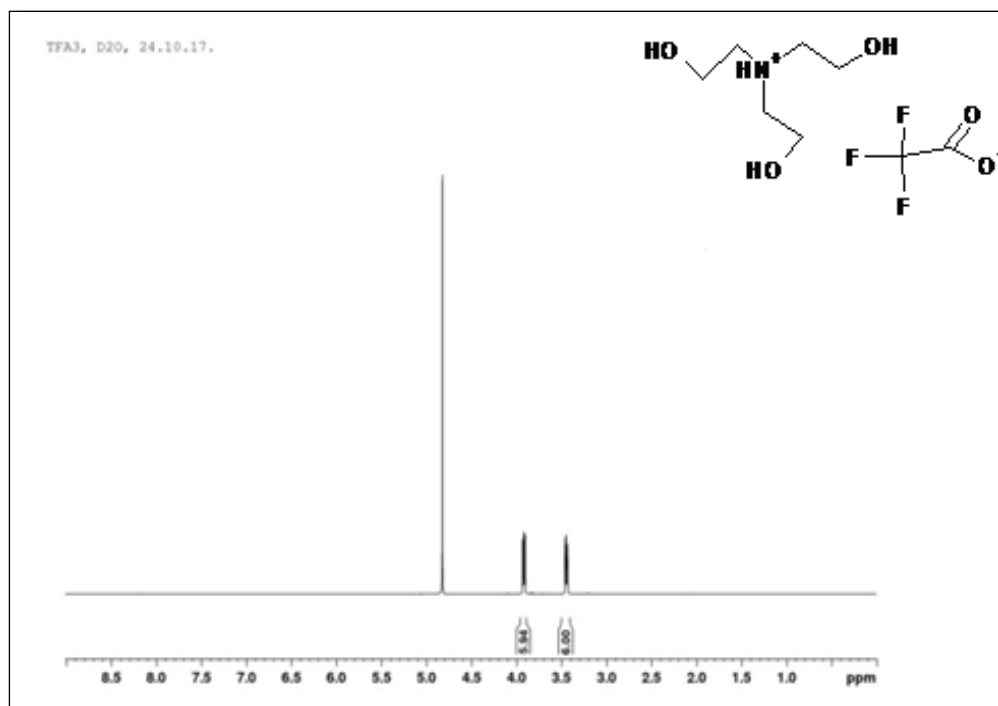
$^{13}\text{CNMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ): 22,94 ( $\text{CH}_3$ ); 58,19 ( $\text{NCH}_2$ ); 58,66 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 71,31 ( $\text{CH}$ ); 185,27 ( $\text{CO}$ )



**Slika P36** IC spektar jonske tečnosti (trietanolamonijum trifluoroacetat)

3346,81 (asimetrična vibracija O-H); 1670,25 (asimetrična vibracija COO<sup>-</sup>); 1425,35 (istežuća vibracija C-O); 1136,51 (vibraciona simetrična CF<sub>3</sub>); 1061,94 (asimetrična "rocking" vibracija CH<sub>2</sub>); 1029,08 (istežuća vibracija C-N); 911,44 (istežuća vibracija C-C); 798,12 (CH<sub>2</sub> "rocking" vibracija); 701,58 (deformaciona simetrična CF<sub>3</sub>)





**Slika P37**  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektar jonske tečnosti (trietanolamonijumtrifluoroacetat)

$^1\text{H}$ NMR (D<sub>2</sub>O): 3,45 (t, 6H, J=5,3 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH); 3,92 (t, 6H, J=5,3 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH);

$^{13}\text{C}$ NMR (D<sub>2</sub>O): 57,79 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH); 58,11 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH); 119,05 (q, J<sub>F,C</sub> = 291,5 Hz);

165,51 (d, J<sub>F,C</sub> = 36,1 Hz; CO)

## BIOGRAFIJA



Nataša Dimitrić rođena je u Zagrebu 15.06.1987. godine. Osnovnu školu u Petrovaradinu je završila 2002. godine, dok je gimnaziju društveno-jezičkog smera „Isidora Sekulić“ u Novom Sadu završila 2006. godine. Na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu je iste godine upisala osnovne akademske studije hemije, smer biohemija. Posle redovno završenih osnovnih studija u trajanju od tri godine, upisala je master studije hemije, smer biohemija, na istom fakultetu. Master rad pod nazivom „Ispitivanje antiproliferativnog i genotoksičnog efekta 17-pikolil derivata androst-4-ena” odbranila je 2011. godine. U periodu od 07.05.2012. do 07.05.2013. godine radila je u Centru za laboratorijsku medicinu, Kliničkog centra Vojvodine, u Odeljenju za endokrinologiju, te je 26.06.2013. godine položila državni ispit pri Ministarstvu zdravlja republike Srbije za zdravstvenog saradnika. Od 09.02.2015. godine zaposlena je u Odeljenju zaštite publikacija Biblioteke Matice srpske, na poslovima konzervacije i restauracije bibliotečke i arhivske građe od izuzetnog nacionalnog značaja. Na jesen iste godine upisuje doktorske studije hemije na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom sadu, pod mentorstvom prof. dr Slobodana Gadžurića. Zvanje diplomiranog konzervatora i restauratora dobila je polaganjem državnog ispita pri Ministarstvu kulture Republike Srbije 10.05.2016. godine. Član je *Društva konzervatora Srbije*.

**UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA**

<b>Redni broj:</b>	
RBR	
<b>Identifikacioni broj:</b>	
IBR	
<b>Tip dokumentacije:</b>	
TD	Monografska dokumentacija
<b>Tip zapisa:</b>	
TZ	Tekstualni štampani materijal
<b>Vrsta rada:</b>	
VR	Doktorska disertacija
<b>Autor:</b>	
AU	Nataša N. Dimitrić
<b>Mentor:</b>	
MN	Prof. dr Slobodan Gadžurić, redovni profesor PMF-a u Novom Sadu
<b>Naslov rada:</b>	
NR	„Karakterizacija, toksičnost i primena novosintetisanih jonskih tečnosti za čišćenje i konzervaciju papirne arhivske građe“
<b>Jezik publikacije:</b>	
JP	Srpski
<b>Jezik izvoda:</b>	
JI	Srpski i engleski
<b>Zemlja publikovanja:</b>	
ZP	Republika Srbija
<b>Uže geog. područje:</b>	
UGP	AP Vojvodina
<b>Godina:</b>	
GO	2020.
<b>Izdavač:</b>	
IZ	Autorski reprint
<b>Mesto i adresa:</b>	
MA	Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3
<b>Fizički opis rada:</b>	(Broj poglavlja: 8, Stranica:, Lit. citata: 116, Tabela: 15, Slika: 88)
FO	
<b>Naučna oblast:</b>	
NO	Hemija
<b>Naučna disciplina:</b>	
ND	Zelena Hemija
<b>Predmetna odrednica/ Ključne reči:</b>	Jonske tečnosti, sinteza, fizičko-hemijska svojstva, antimikrobno dejstvo, konzervacija papirnih artefakata
UDK	
<b>Čuva se:</b>	
ČU	Biblioteka Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, PMF Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3



**Važna napomena:**

VN

Nema

**Izvod:**

IZ

U okviru ove disertacije uspešno je sintetisano 14 novih protičnih jonskih tečnosti na bazi amina. Strukture su potvrđene snimanjem NMR i IC spektra. Izmerena je gustina svih jonskih tečnosti u temperaturnom opsegu  $T = (293,15 - 353,15)$  K, kao i gustina njihovih vodenih rastvora u temperaturnom opsegu  $T = (293,15 - 313,15)$  K. Fizičko-hemijska karakterizacija je takođe propraćena merenjem viskoznosti i električne provodljivosti binarnih smeša u celom rasponu molarnih frakcija i na različitim temperaturama ( $T = (293,15 - 313,15)$  K). Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da sve protične jonske tečnosti imaju izražen *structure making* efekat.

Ispitana je antimikrobna aktivnost protičnih jonskih tečnosti na bazi amina prema deset sojeva fungi: *Trichoderma sp.*, *Penicillium sp.*<sup>(1-3)</sup>, *Cladoporium sp.*, *Aspergillus sp.*<sup>(1,2)</sup>, *A. flavus*, *F. graminearum* i *P. citrinium*, osam sojeva bakterija: *B. subtilis*<sup>(6633)</sup>, *S. aureus*<sup>(6538)</sup>, *E. faecalis*<sup>(19433)</sup>, *K. rhizophila*<sup>(9341)</sup>, *E. coli*<sup>(11229)</sup>, *S. enteritidis*<sup>(13076)</sup>, *P. mirabilis*<sup>(12453)</sup>, *P. aeruginosa*<sup>(15692)</sup> i dva soja kandida: *C. albicans*<sup>(ATCC 10231)</sup> i *C. albicans*<sup>(L)</sup>. Rezultati su pokazali da svih četrnaest jonskih tečnosti pokazuju antimikrobno delovanje. Za proučavane protične jonske tečnosti, antimikrobna aktivnost zavisi od dužine alkil lanca, pri tome pokazujući maksimalnu aktivnost sa anjonima koji sadrže 3 i 4 atoma ugljenika u nizu. Rezultati su pokazali da PILs pokazuju bolje antimikrobno dejstvo ako istovremeno sadrži i terminalno hlorovani C atom. Međutim, PILs pokazuju veću aktivnost ako je terminalni C atom monohalogeniran, jer monohalogenirani derivati poseduju veći afinitet za interakciju sa ćelijskom membranom.

Najefikasnije PILs (CIA, 3-CIP, 4-CIB, Ac i For) su izabrane da se testiraju kao alternativni rastvarači umesto timola. Svih pet protičnih jonskih tečnosti uspešno je testirano kao zelena alternativa za uobičajne organske rastvarače koji se koriste za čišćenje i konzervaciju papirne površine.

Značajna antimikrobna svojstva primećena u ovoj doktorskoj tezi sugeriraju da proučavane protične jonske tečnosti mogu imati potencijalnu primenu u radu sa papirnim artifaktima, kao i pri njihovom čišćenju i konzervaciji, zamenjujući na taj način primenu konvencionalnih rastvarača i organske supstance otrovne za ljude i životnu sredinu.

**Datum prihvatanja teme**

**od strane NN veća:**

DP

**Datum odbrane:**

DO

2020.

**Članovi komisije:**

**(Naučni stepen/ime i prezime/zvanje/fakultet)**

KO

Predsednik:

dr Milan Vraneš, vanredni profesor PMF u Novom Sadu

Član:

dr Slobodan Gadžurić (mentor), redovni profesor PMF u Novom Sadu

Član:

dr Maja Karaman, redovni profesor PMF u Novom Sadu

Član:

dr Sanja Belić, docent PMF u Novom Sadu

Član:

dr Daniela Korolija Crkvenjakov, vanredni profesor Akademije umetnosti u Novom Sadu

**UNIVERSITY OF NOVI SAD  
FACULTY OF NATURAL SCIENCES & MATHEMATICS  
KEYWORDS DOCUMENTATION**

**Accession number:**  
ANO

**Identification number:**  
INO

**Document type:**  
TD Monography

**Type of records:**  
TR Textual material, printed

**Contents code:**  
CC PhD thesis

**Author:**  
AU Nataša N. Dimitrić

**Mentor:**  
MN Prof. dr Slobodan Gadžurić

**Title:**  
TI “Characterization, toxicity and application of newly synthesized ionic liquids for cleaning and conservation of paper heritage artefacts”

**Language of text:**  
LT Serbian

**Language of abstract:**  
LA Serbian and English

**Country of publication:**  
CP Republic of Serbia

**Locality of publication:**  
LP AP Vojvodina

**Publication Year:**  
2020.

**Publisher:**  
PU Autor reprint

**Publ. Place:**  
PP Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

**Physical description:**  
PD (Chapters: 8, Pages:, References: 116, Tables: 15, Figures: 88)

**Scientific field:**  
SF Chemistry

**Scientific discipline:**  
SD Green chemistry

**Subject/ Key words:**  
SKW Ionic liquids, synthesis, physico-chemical charaterisation,  
UC antimicrobial activity, conservation of paper artefacts

**Holding data:**  
HD Faculty of Science, Library of Department of Chemistry,  
Biochemistry and Environmetal Protection, Novi Sad, Trg  
Dositeja Obradovića 3

In this doctoral thesis the 14 amine based protic ionic liquids were newly synthesized. The validity of all structures were checked and confirmed by NMR and IR spectroscopy. Densities of pure ionic liquids and their diluted aqueous solutions have been measured over the whole composition range at selected temperatures from (293.3 to 353.15) K for pure ionic liquids, and from (293.15 to 313.15) K for diluted aqueous solutions. Physico-chemical characterization was also performed measuring the viscosity and electrical conductivity of binary mixtures in the entire range of mole fractions and at different temperatures ( $T = (293.15 - 313.15)$  K). It was concluded that all investigated PILs have structure making tendency.

**Abstract:**

AB

Further, antimicrobial activity of amine based protic ionic liquids has been investigated using ten fungi strains: *Trichoderma sp.*, *Penicillium sp.*<sup>(1-3)</sup>, *Cladoporium sp.*, *Aspergillus sp.*<sup>(1,2)</sup>, *A. flavus*, *F. graminearum* i *P. citrinium*, eight ATCC bacterial strains: *B. subtilis*<sup>(6633)</sup>, *S. aureus*<sup>(6538)</sup>, *E. faecalis*<sup>(19433)</sup>, *K. rhizophila*<sup>(9341)</sup>, *E. coli*<sup>(11229)</sup>, *S. enteritidis*<sup>(13076)</sup>, *P. mirabilis*<sup>(12453)</sup>, *P. aeruginosa*<sup>(15692)</sup> and two *Candida* strains: *C. albicans*<sup>(ATCC 10231)</sup> i *C. albicans*<sup>(L)</sup>. The results indicated that all fourteen ionic liquids showed antimicrobial activity. For the studied PILs, the antimicrobial activity dependent on the alkyl chain length, showing maximal activity with anions containing 3 and 4 carbon atoms. The results revealed that the PILs show better antimicrobial activities if the longer alkyl chain is presented but in the same time contain chlorinated terminal C atom. However, PILs showed higher activity if the terminal C atom is monohalogenated, since the monohalogenated derivatives possess higher affinity to interact with cell membrane.

The most effective PILs (CIA, 3-CIP, 4-CIB, Ac and For) were chosen to be tested as alternative solvents instead of thymol. All five PILs were successfully tested as the green alternatives to conventionally used organic solvents for paper cleaning and conservation.

The significant antimicrobial properties observed in this doctoral thesis suggest that studied PILs may have potential applications in the paper art and artefact cleaning and conservation replacing thus, conventional solvents and organic substances that are toxic for humans and environment.

**Accepted by the  
Scientific Board on:**

ASB

**Defended:**

DE

2020.

**Thesis defend board:**

DB

- President: dr Milan Vraneš, Associate Professor, Faculty of Science, Novi Sad
- Member (Supervisor): dr Slobodan Gadžurić Full Professor, Faculty of Science, Novi Sad
- Member: dr Maja Karaman Full Professor, Faculty of Science, Novi Sad
- Member: dr Sanja Belić, Associate Professor, Faculty of Science, Novi Sad
- Member: dr Daniela Korolija Crkvenjakov, Associate Professor, Academy of Arts

## План третмана података

### Назив пројекта/истраживања

Карактеризација, токсичност и примена новосинтетисаних јонских течности за чишћење и конзервацију папирне архивске грађе

### Назив институције/институција у оквиру којих се спроводи истраживање

а) Универзитет у Новом Саду, Природно–математички факултет

### Назив програма у оквиру ког се реализује истраживање

Докторске академске студије хемије на Природно-математичком факултету, Универзитета у Новом Саду.

Истраживања обухваћена овом докторском дисертацијом део су пројекта под називом: Приступи одрживости и зелене хемије у развоју аналитичких метода и складиштењу енергије, број пројекта ОН 172012, Министарство просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије (2011-2020)

## 1. Опис података

### 1.1 Врста студије

*Укратко описати тип студије у оквиру које се подаци прикупљају*

\_\_\_\_\_ Докторска дисертација \_\_\_\_\_

### 1.2 Врсте података

а) квантитативни

б) квалитативни

### 1.3. Начин прикупљања података

а) анкете, упитници, тестови

б) клиничке процене, медицински записи, електронски здравствени записи

в) генотипови: навести врсту \_\_\_\_\_

г) административни подаци: навести врсту \_\_\_\_\_

д) узорци ткива: навести врсту \_\_\_\_\_

ђ) снимци, фотографије: навести врсту \_\_\_\_\_

е) текст, навести врсту преглед литературе \_\_\_\_\_

ж) мапа, навести врсту \_\_\_\_\_

з) остало: лабораторијски експерименти и мерења

### 1.3 Формат података, употребљене скале, количина података

#### 1.3.1 Употребљени софтвер и формат датотеке:

а) Excel фајл, датотека .xlsx, .csv

б) SPSS фајл, датотека \_\_\_\_\_

в) PDF фајл, датотека .pdf

г) Текст фајл, датотека \_\_\_\_\_

д) JPG фајл, датотека .jpg, .tiff

е) Остало, датотека \_\_\_\_\_

#### 1.3.2. Број записа (код квантитативних података)

а) број варијабли \_\_\_\_\_

б) број мерења (испитаника, процена, снимака и сл.) велики број

#### 1.3.3. Поновљена мерења

а) да

б) не

Уколико је одговор да, одговорити на следећа питања:

а) временски размак између поновљених мера је дефинисан примењеном методом

б) варијабле које се више пута мере односе се на испитиване карактеристике  
анализираних једињења

в) нове верзије фајлова који садрже поновљена мерења су именоване као \_\_\_\_\_

Напомене: \_\_\_\_\_

Да ли формати и софтвер омогућавају дељење и дугорочну валидност података?

а) Да

б) Не

Ако је одговор не, образложити \_\_\_\_\_

## 2. Прикупљање података

### 2.1 Методологија за прикупљање/генерисање података

2.1.1. У оквиру ког истраживачког нацрта су подаци прикупљени?

а) експеримент: анализа физичко-хемијских карактеристика синтетисаних једињења

б) корелационо истраживање: регресиона и мултиваријантна анализа прикупљених експерименталних података

в) анализа текста: прикупљање података из литературе

д) остало, навести шта \_\_\_\_\_

2.1.2 Навести врсте мерних инструмената или стандарде података специфичних за одређену научну дисциплину (ако постоје).

Аутоматски дензиметар, Освалдов вискозиметар, кондуктометар, NMR, спектроскопска мерења, TGA, микроанализе, флуоресцентни и дигитални микроскоп

### 2.2 Квалитет података и стандарди

2.2.1. Третман недостајућих података

а) Да ли матрица садржи недостајуће податке? Да  Не

Ако је одговор да, одговорити на следећа питања:

а) Колики је број недостајућих података? \_\_\_\_\_

б) Да ли се кориснику матрице препоручује замена недостајућих података? Да Не

в) Ако је одговор да, навести сугестије за третман замене недостајућих података



2.2.2. На који начин је контролисан квалитет података? Описати

Статистичком проценом добијених резултата, одбацивањем екстремних резултата и поређењем експерименталних и теоријских података

2.2.3. На који начин је извршена контрола уноса података у матрицу?

Статистичком контролом изведеног резултата

### 3. Третман података и пратећа документација

3.1. Третман и чување података

3.1.1. Подаци ће бити депоновани у

Репозиторијум докторских дисертација на Универзитету у Новом Саду

3.1.2. URL адреса: <https://cris.uns.ac.rs/searchDissertations.jsf>

3.1.3. DOI \_\_\_\_\_

3.1.4. Да ли ће подаци бити у отвореном приступу?

а) Да

б) Да, али после ембарга који ће трајати до \_\_\_\_\_

в) Не

Ако је одговор не, навести разлог \_\_\_\_\_

3.1.5. Подаци неће бити депоновани у репозиторијум, али ће бити чувани.

Образложење

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

3.2 Метаподаци и документација података

3.2.1. Који стандард за метаподатке ће бити примењен? \_\_\_\_\_

3.2.1. Навести метаподатке на основу којих су подаци депоновани у репозиторијум.

---

*Ако је потребно, навести методе које се користе за преузимање података, аналитичке и процедуралне информације, њихово кодирање, детаљне описе варијабли, записа итд.*

---

3.3 Стратегија и стандарди за чување података

3.3.1. До ког периода ће подаци бити чувани у репозиторијуму? \_\_\_\_\_

3.3.2. Да ли ће подаци бити депоновани под шифром?  Да  Не

3.3.3. Да ли ће шифра бити доступна одређеном кругу истраживача?  Да  Не

3.3.4. Да ли се подаци морају уклонити из отвореног приступа после извесног времена?

Да  Не

Образложити

---

## 4. Безбедност података и заштита поверљивих информација

Овај одељак МОРА бити попуњен ако ваши подаци укључују личне податке који се односе на учеснике у истраживању. За друга истраживања треба такође размотрити заштиту и сигурност података.

4.1 Формални стандарди за сигурност информација/података

Истраживачи који спроводе испитивања с људима морају да се придржавају Закона о заштити података о личности ([https://www.paragraf.rs/propisi/zakon\\_o\\_zastiti\\_podataka\\_o\\_licnosti.html](https://www.paragraf.rs/propisi/zakon_o_zastiti_podataka_o_licnosti.html)) и одговарајућег институционалног кодекса о академском интегритету.

4.1.2. Да ли је истраживање одобрено од стране етичке комисије? Да Не

Ако је одговор Да, навести датум и назив етичке комисије која је одобрила истраживање

---

4.1.2. Да ли подаци укључују личне податке учесника у истраживању? Да Не

Ако је одговор да, наведите на који начин сте осигурали поверљивост и сигурност информација везаних за испитанике:

- а) Подаци нису у отвореном приступу
  - б) Подаци су анонимизирани
  - ц) Остало, навести шта
- 

## 5. Доступност података

### 5.1. Подаци ће бити

а) јавно доступни

б) доступни само уском кругу истраживача у одређеној научној области

ц) затворени

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести под којим условима могу да их користе:

Уз претходну комуникацију и писмено одобрење власника података

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести на који начин могу приступити подацима: Добијањем шифре од власника података за приступ подацима који су похрањени на Репозиторијуму Универзитета у Новом Саду

### 5.4. Навести лиценцу под којом ће прикупљени подаци бити архивирани.

Ауторство - некомерцијално

## 6. Улоге и одговорност

### 6.1. Навести име и презиме и мејл адресу власника (аутора) података

Наташа Димитрић, e-mail: natasapsy@gmail.com

### 6.2. Навести име и презиме и мејл адресу особе која одржава матрицу с подацима

Наташа Димитрић, e-mail: natasapsy@gmail.com

### 6.3. Навести име и презиме и мејл адресу особе која омогућује приступ подацима другим истраживачима

Наташа Димитрић, e-mail: natasapsy@gmail.com