

Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa
Hrvatsko kemijsko društvo



hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera

Knjiga sažetaka



Zagreb, 26. veljače – 01.ožujka 2007.

Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa
Hrvatsko kemijsko društvo



XX. JUBILARNI HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA

*Posvećen Lavoslavu Ružički i Vladimiru Prelogu,
hrvatskim nobelovcima u kemiji*

Znanstveno-organizacijski odbor

Predsjednica: ĐURĐA VASIĆ-RAČKI

*Članovi: NIKOLA ŠEGUDOVIĆ (dopredsjednik), ANDREJA LESAC,
BRUNO ZELIĆ (tajnici), MILJENKO DUMIĆ, NATALIJA
KOPRIVANAC, SPOMENKA KOVAČ, DAVOR KOVAČEVIĆ,
KRUNO KOVAČEVIĆ, SAVKA KUČAR-DRAGIČEVIĆ, ŽELIMIR
KURTANJEK, NJEGOMIR RADIĆ i PETAR VRKLJAN*

Počasni odbor / Honorary Committee

SMILJKO AŠPERGER, EGON BAUMAN, IVAN BUTULA, MARIN HRASTE,
ZVONIMIR JANOVIĆ, BORIS KAMENAR, ŽELIMIR KURTANJEK, IVAN
PILJAC, VITOMIR ŠUNJIĆ, SRĐANKA TOMIĆ-PISAROVIĆ, NENAD
TRINAJSTIĆ, IVAN VICKOVIĆ i STANKA ZRNČEVIĆ

**Pod visokim pokroviteljstvom predsjednika Republike Hrvatske
Stjepana Mesića i Hrvatskog sabora**

Pokrovitelji

Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa, Zagreb
Rektorski zbor Hrvatske
Sveučilište u Zagrebu / *University of Zagreb*
Hrvatski inženjerski savez
Akademija tehničkih znanosti Hrvatske, Zagreb
Gradska skupština grada Zagreba

Glavni sponzori

PLIVA Hrvatska d.o.o., Zagreb
INA d.d., Industrija nafte
Organizacija za zabranu kemijskog oružja, Den Haag

Sponzori

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb;
Kemijsko tehnološki fakultet, Split; Prehrambeno tehnološki fakultet, Osijek;
Institut Ruđer Bošković, Zagreb;
CROATIA OSIGURANJE, d.d., Zagreb; Jamnica, d.d., Zagreb;
Petrokemija d.d., Kutina; Podravka d.d.; Koprivnica

Donatori

Werkos d.o.o., Osijek; Dioki d.d., Zagreb; Belišće d.d.; Zvijezda d.d., Zagreb;
Slavonska banka d.d., Osijek; Erdutski vinogradi, Erdut; Hinus d.o.o., Zagreb;
Shimadzu d.o.o., Zagreb;

Izlagači

JOBST d.o.o., Samobor; Biotehnika d.d., Zagreb; Shimadzu d.o.o., Zagreb;
Merck d.o.o., Zagreb; Kemolab d.o.o., Zagreb; DAN-JAR d.o.o., Zagreb;
Frank Analab d.o.o., Zagreb; HEBE d.o.o.-Perkin Elmer, Zagreb;
M.B.O.-Biro d.o.o., Samobor; AnAs d.o.o., Zagreb; Labomar d.o.o., Zagreb;
Biosistemi d.o.o., Zagreb; LABEKO d.o.o. (LECO), Zagreb;
Vita lab d.o.o., Zagreb; Modibit d.o.o., Ozalj; Kefo d.o.o., Sisak

HRVATSKO DRUŠTVO KEMIJSKIH INŽENJERA I TEHNOLOGA
HRVATSKO KEMIJSKO DRUŠTVO

XX. JUBILARNI HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA

*Posvećen Lavoslavu Ružički i Vladimiru Prelogu,
hrvatskim nobelovcima u kemiji*

Knjiga sažetaka

HOTEL WESTIN
Zagreb, 26. veljače – 1. ožujka 2007.

Izdavač
HDKI / Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa

Organizatori
Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa
Hrvatsko kemijsko društvo

Glavni i odgovorni urednik
ĐURĐA VASIĆ-RAČKI

Urednici
ANA VRSALOVIĆ PRESEČKI, ZVJEZDANA FINDRIK

Tekst pripremili
Autori, koji su odgovorni za tekst sažetaka

Grafička priprema
ANA VRSALOVIĆ PRESEČKI, ZVJEZDANA FINDRIK

CD pripremio
Promo-Set d.o.o., Zagreb 2007

CIP zapis dostupan u računalnom katalogu Nacionalne i sveučilišne knjižnice u Zagrebu pod brojem 623694

HRVATSKI skup kemičara i kemijskih inženjera (20; 2007; Zagreb)
Knjiga sažetaka = Book of Abstracts/

XX. jubilarni skup kemičara i kemijskih inženjera,
Zagreb, 26. veljače – 01. ožujka 2007;

<urednici Zvezdana Findrik, Ana Vrsalović Presečki>. -Zagreb:
Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa: Hrvatsko kemijsko društvo, 2007.

Tekst na hrv. i engl. jeziku. – Bibliografija iza većine radova

ISBN 978-953-6894-29-1 (Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa)

I. Kemijsko inženjerstvo – Zbornik sažetaka

PROSLOV

The second aspect I would like to touch, the maintenance of enantiomeric purity, is less puzzling but nevertheless still challenging to chemists. Nature is the great master of stereospecificity thanks to the ad hoc tools, the special catalysts called enzymes, that she has developed. The stereospecificity of enzymic reactions can be imitated by chemists only in rare cases. The mystery of enzymic activity and specificity will not be elucidated without a knowledge of the intricate stereochemical details of enzymic reactions.

(Vladimir Prelog: Chirality in Chemistry, Nobel Lecture, December 12, 1975, pp 14)

Poštovani sudionici XX. jubilarnog hrvatskog skupa kemičara i kemijskih inženjera pred Vama je knjiga sažetaka XX. hrvatskog skupa kemičara i kemijskih inženjera. Skup se održava svake dvije godine u organizaciji Hrvatskog društva kemijskih inženjera i tehnologa (HDKI) i Hrvatskog kemijskog društva (HKD). Prvi skup je bio 1969. godine u Zagrebu, pod imenom Sastanak kemičara Hrvatske, a 1993. mu je promijenjeno ime u Skup hrvatskih kemičara. Godine 1997. skup je nazvan Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera i po prvi puta je održan izvan Zagreba, u Opatiji.

Ove godine se Skup održava u Zagrebu od 26. veljače do 1. ožujka u hotelu „Westin“ a predsjednicu Znanstveno-organizacijskog odbora je nominiralo Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa. Svoje sudjelovanje na Skupu prijavilo je 386 sudionika.

Kako je ovogodišnji Skup XX. i time jubilarni, to ga je Znanstveno-organizacijski odbor skupa odlučio posvetiti Lavoslavu Ružički i Vladimiru Prelogu, koji su za svoja otkrića i znanstveni doprinos u kemiji dobili Nobelove nagrade. Ta dva velika hrvatska i svjetska znanstvenika, iako su radili izvan domovine, pomagali su znanstvenicima iz Hrvatske i imali velik utjecaj na razvoj kemije i kemijskog inženjerstva u Republici Hrvatskoj. Vladimir Prelog, prije odlaska iz Hrvatske profesor organske kemije na Tehničkom fakultetu, danas Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu i jedan od osnivača znanstvenog instituta u tvrtki Kaštel, danas multinacionalnoj kompaniji PLIVA, omogućio je cijelom nizu znanstvenika studij kemije u Švicarskoj na ETH (Die Eidgenössische Technische Hochschule Zürich) gdje je bio profesor. Ti znanstvenici su se vratili u Hrvatsku, donijeli nova znanja i predstavljaju nastavak zagrebačke škole organske kemije, koja je prisutna i na ovom XX. skupu, s 74 prijavljena priopćenja iz organske kemije.

Kemija, kemijsko inženjerstvo i srodna polja važni su čimbenici za razvoj mnogih, a posebice kemijske i farmaceutske proizvodnje te proizvodnje i prerade nafte i plina u industrijskim granama koje znatno doprinose povećanju bruto nacionalnog dohotka svake zemlje, pa tako i Republike Hrvatske, vodeći brigu o okolišu i proizvodnim standardima (održivi razvoj). Broj sudionika na ovom Skupu svjedoči o znanstvenom potencijalu koji za to postoji u Republici Hrvatskoj.

Imajući u vidu tradiciju, važnost i ulogu kemije i kemijskog inženjerstva u razvoju gospodarstva Republike Hrvatske, pokroviteljstvo nad skupom prihvatili su: predsjednik Republike Hrvatske Stjepan Mesić, Hrvatski Sabor, Ministarstvo znanosti, obrazovanja i

športa, Rektorski zbor visokih učilišta Republike Hrvatske, Sveučilište u Zagrebu, Gradska skupština Grada Zagreba, Akademija tehničkih znanosti Hrvatske i Hrvatski inženjerski savez.

Na skupu će biti održano 15 plenarnih predavanja, od kojih su 4 tematski povezana s kemijom L. Ružičke i V. Preloga, te 13 pozvanih predavanja i 260 posterskih priopćenja. Iz polja kemije prijavljeno je 159 sažetka, a iz kemijskog inženjerstva i srodnih polja (materijali, biokemijsko i ekoinženjerstvo) 89. Obrazovanje u kemiji je pokriveno s 3 pozvana predavanja, 20 posterskih priopćenja i 4 radionice za nastavnike kemije u srednjim školama koji pripremaju buduće studente za Fakultete i Bolonjski proces. Na skupu će biti održana i 3 komercijalna predavanja te izložba laboratorijske opreme.

Skup je uvijek održavan uz međunarodno sudjelovanje, pa tako i na ovom XX. skupu imamo 12 plenarnih predavača te 40 sudionika izvan Republike Hrvatske.

Organizaciju Skupa su potpomogli: Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa, Organizacija za zabranu kemijskog oružja (OPCW), Institut „Ruđer Bošković“, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije-Zagreb, Prehrambeno-tehnološki fakultet-Osijek, Tehnološki fakultet-Split, PLIVA, Croatia osiguranje, INA d.d., Podravka, Petrokemija-Kutina, Dioki, Werkos Osijek, Slavenska banka, Istracement, DAN-JAR, Frank Analab, Biotehnika, Hebe d.o.o.-Perkin Elmer, Merck d.o.o., M.B.O.-Biro d.o.o. Shimadzu, AnAs, Labomar, Biosistemi, Labeko (Leco), Vitalab, Kemolab, Jobst, Modibit, Zvijezda, HINUS, Belišće d.o.o., Erdutski vinogradi, Kefo.

Događanja izvan radnog dijela skupa: domjenak dobrodošlice, koncert Akademskog zbora „Vladimir Prelog“, zajednička večera i stručni posjet „PLIVI“ omogućit će međusobno druženje znanstvenicima iz Republike Hrvatske i njihovo druženje s gostima izvan zemlje.

Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera bio je i ostao mjesto na kojemu su prikazivana znanstvena dostignuća ostvarena tijekom dviju godina na sveučilištima, javnim znanstvenim institutima i industriji u Republici Hrvatskoj u polju kemije i kemijskog inženjerstva te srodnim poljima i obrazovanju.

Predsjednica Znanstveno-organizacijskog odbora

Dr.sc. Đurđa Vasić-Rački, red. prof.

Sveučilište u Zagrebu

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

U Zagrebu 15. siječnja 2007.

SADRŽAJ

Proslov	VI
Plenarna predavanja	1
Pozvana predavanja	25
Predavanja nagrađenika	41
Posterska priopćenja	45
A. KEMIJA	47
B. KEMIJSKO, BIOKEMIJSKO I EKOINŽENJERSTVO	211
C. MATERIJALI	265
D. OBRAZOVANJE	305
Sponzori	329

PLENARNA PREDAVANJA

SADRŽAJ

Dieter Seebach From Prelog's succession to peptide chemistry – a mystery tour	3
Nenad Trinajstić Pogled na hrvatsku kemiju kroz skupove hrvatskih kemičara i kemijskih inženjera (1969.-2007.)	4
George Maria Application of chemical engineering principles and the lumping analysis in modelling the living systems a trade-off between simplicity and model quality	5
Djuro Josić Progress and challenges in biomarker discovery	7
Michel Rohmer A breakthrough in isoprenoid biochemistry: the discovery of the overlooked methylerythritol phosphate pathway for the formation of isoprene units in bacteria and plants	9
Marin Hraste Razdoblja značajna za razvoj kemijskog inženjerstva u Hrvatskoj	11
Andreas Liese Reaction sequences as biological principles in asymmetric syntheses	12
Keith Smith Useful applications of chemical reactions	13
Ivan Fortelny Effect of compatibilizer on the phase structure of polymer blends: recent progress and open problems	14
Janez Plavec NMR studies of DNA G-quadruplex structure and cation interactions	15
Günther Bonn New analytical strategies in the field of genomics, proteomics and metabolomics	17
Danuta Leszczynska Engineering and chemistry for environment: chemical technologies for decontamination of soil and groundwater	18
Duncan W. Bruce Adventures with liquid crystals: from the non-covalent to the inorganic solid state	19
Ivana Weygand-Đurašević Strukturna raznolikost seril-tRNA-sintetaza i točnost biosinteze proteina	20
Bernhard Kräutler How Nature Takes the Green out of the leaves - Stereochemistry as a Tool	21
Martin Egli From chemistry (tartarates) to structural biology (homo-DNA) and back (stereoelectronics and supramolecular organization)	22

FROM PRELOG'S SUCCESSION TO PEPTIDE CHEMISTRY – A MYSTERY TOUR

Dieter Seebach

Laboratorium für Organische Chemie, ETH Zürich, HCI H331 Hönggerberg;
Wolfgang-Pauli-Strasse 10, CH-8093 Zürich, Schweiz

In the lecture there will be presented a historical outline, ranging from first encounters with stereochemistry, the life with Prelog at ETH Zürich, the research in the field of stereoselectivity, all the way to the discovery of a new type of peptides with most unusual chemical, structural, and biological properties, including results of ongoing investigations.

**POGLED NA HRVATSKU KEMIJU KROZ SKUPOVE
HRVATSKIH KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA
(1969.-2007.)**

**CROATIAN CHEMISTRY AS VIEWED THROUGH THE
MEETINGS OF CROATIAN CHEMISTS AND
CHEMICAL ENGINEERS (1969-2007)**

Nenad Trinajstić

Institut "Ruđer Bošković" i Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, Zagreb

XX. hrvatskih skup kemičara i kemijskih inženjera valjana je prigoda da se osvrnemo na prošle skupove i njihovu ulogu u razvoju hrvatske kemije i hrvatskoga kemijskoga inženjerstva zadnjih 40 godina, jer oni zrcale u velikoj mjeri stanje u tim granama znanosti u nas. Navest će se okolnosti koje su dovele do utemeljenja hrvatskih skupova kemičara i kemijskih inženjera te će se naglasiti pri tome uloga Profesora Marijana Laćana (1919.-1981.), koji je organizirao prvi skup hrvatskih kemičara. Navest će se sve predsjednice i predsjednici, koji su vodili znanstvene ili znanstveno-organizacijske odbore skupova, kao i svi predavači dobitnici Nobelove nagrade za kemiju. Posebice će se naglasiti prisustvovanje Vladimira Preloga (1906.-1998.) našim skupovima, jer je ovaj skup posvećen njemu i Leopoldu Ružički (1887.-1976.), našoj dvojici sjajnih kemičara koji su za svoje doprinose dobili Nobelove nagrade za kemiju (Ružička 1939., a Prelog 1975.). Navest će se gradovi u kojima su skupovi održavani, kao i prateći simpoziji. Bit će riječi o strukturi skupova i zastupljenosti pojedinih grana kemije prema broju priopćenja. Također će biti govora o zastupljenosti pojedinih hrvatskih institucija prema priložima svojih suradnika. Naglasit će se međunarodni karakter skupova te navesti sve zemlje iz kojih su bili inozemni sudionici. Prikazat će se neka značajna dostignuća domaćih autora i navesti sudionici s najviše priopćenja.

APPLICATION OF CHEMICAL ENGINEERING PRINCIPLES AND THE LUMPING ANALYSIS IN MODELLING THE LIVING SYSTEMS - A TRADE-OFF BETWEEN SIMPLICITY AND MODEL QUALITY

Gheorghe Maria

Laboratory of Chemical & Biochemical Reaction Engineering
University Politehnica of Bucharest, P.O. 35-107 Bucharest, Romania (Email:
gmaria99m@hotmail.com)

Living cells are organized, self-replicating, self-adjustable, evolvable and responsive structures to environmental stimuli. Due to the highly complex and partly unknown aspects of the metabolic processes, the detailed mathematical modelling at a molecular level remains still an unsettled issue, even if remarkable progresses and developments of extended simulation platforms have been reported. The general modelling rules, based on physico-chemical-biological & chemical engineering principles and a statistical data treatment are more difficult to be applied to living systems. That is because metabolic cell processes present a low observability vs. the large number of species, reactions, and transport parameters. Application of advanced lumping techniques can increase the model estimability by reducing the number of reactions and/or variables, and by keeping the most influential terms. Model quality tests, parameter and species sensitivity analysis, principal component and algorithms to find invariant subspaces are common rules to reduce extended model structures. The reduction cost is a loss of information on certain species and reactions, a loss in model generality, prediction capabilities, and physical meaning for some rate constants.

When modelling living cell processes, two complementary approaches have been developed: structure-oriented topological analysis, and dynamic models. To overcome the structural low identifiability, the current trend is to use all types of information 'translated' from the 'language' of molecular biology to that of mechanistic chemistry, by preserving the cell structural hierarchy and component functions. A combination of non-/conventional estimation methods reported significant model quality improvements, by accounting for qualitative/quantitative information and global properties of the system (e.g. regulatory properties, structural and functional cell hierarchy, key-species homeostatic properties, process periodicity and succession of events, etc.).

Several generic examples in the protein synthesis regulation topics demonstrate how application of a gradual lumping analysis lead to model various semi-autonomous regulatory kinetic modules. Then, individual modules are analysed and linked in regulatory chains accordingly to certain rules that ensure the overall network efficiency in conditions that mimic the stationary and perturbed cell growth, system homeostasis, variable volume and isotonic osmolality. Application of lumping rules reveals some advantages: i)

computing tractability when modelling complex regulatory networks; ii) better understanding of the intrinsic process dynamics, importance of intermediate species and steps, and influence of the environment; iii) an increase in the model estimability. Among drawbacks, some lumped models indicate a too "idealized" regulatory efficiency of the modular chain, an altered capability to represent the regulatory functions under stationary or dynamic perturbations, and a reduced possibility to include some intermediates that increase the system robustness.

Another example refers to lumping relations between extended (intrinsic, low-estimable) and apparent kinetic models in the case of a successive drug-ligand release in human plasma, from a complex multivalent support. Such links can reveal kinetic characteristics of the elementary steps to be accounted for the design of a drug-support structure leading to a desirable release scenario.

In conclusion, general chemical engineering modelling principles are proved to be valuable tools for representing the both stationary and dynamic characteristics of the complex cell processes. Elaboration of reduced models of satisfactory quality is closely related to the ability of selecting the suitable lumping rules, key-parameters, and influential terms, and to apply multi-objective non-/conventional estimation criteria that better realize a trade-off between model simplicity and its predictive quality.

PROGRESS AND CHALLENGES IN BIOMARKER DISCOVERY

Đuro Josić

Proteomics Core, COBRE Center for Cancer Research Development,
Rhode Island Hospital, Providence, RI, USA

Slow but continuous development of analytical technologies like high performance liquid chromatography (HPLC), capillary electrophoresis (CE), surface plasmon resonance (SPR) towards miniaturization together with the shortening of analysis time, combined with enormous development of mass spectrometry (MS), laboratory robotics and bioinformatics opened the possibility for laboratory screening of hundreds of samples in very short time. These technologies have open the way for early, fast and exact diagnosis of diseases such as cancer, Alzheimer and cardiovascular diseases; just to mention the three most frequent health problems in the modern society.

In the first, pioneering work Petricoin et al. [1] describe the use of massspectrometry combined with surface active chips for sample preparation to analyze the pattern of proteins present in samples of blood serum (Surface Enhanced Laser Desorption-Ionization-Time of Flight, SELDI-TOF). On the basis of these patterns, they early claimed detection of the patients with ovarian cancer with very high accuracy. This work opened a new field in biomarker discovery [2]. However, it also opened a broad field of criticism [3, 4].

Where are we, four years later? In this review presents last developments in biomarker discovery. After some setbacks, SELDI-TOF technology combined with new bioinformatics tools is used for patient. A new interface enables combination with more sensitive MS and MS/MS instruments and sequencing and identification of candidate biomarkers in serum, urine and other biological fluids. Application of highly sensitive MS/MS instruments combined with multidimensional micro- and nano-HPLC or with capillary electrophoresis is the parallel approach in biomarker discovery.

Laser capture microdissection (LCM) enables very accurate sampling and separation between individual cell types in tissues such as cancer. Pure cells from specific microscopic regions of tissue sections are further analyzed by proteomic methods such as nano-HPLC or 2-D electrophoresis combined with MS/MS identification. These methods enable discrimination between healthy and cancer tissues and discovery of further biomarkers. Can we already use the biomarkers for diagnosis of diseases and for follow-up the treatment? This question will be discussed together with the author's opinion about validation of these methods.

Finally, our own work on discovery of biomarkers for stomach and hepatocellular carcinomas will be presented. The newest project in collaboration with State University New York, Medical Faculty in Zagreb and Regional Hospital in Slavonski Brod for

discovery of protein and peptide biomarkers for endemic nephropathy and urothelial cancer in the region around Slavonski Brod, Croatia will also be discussed.

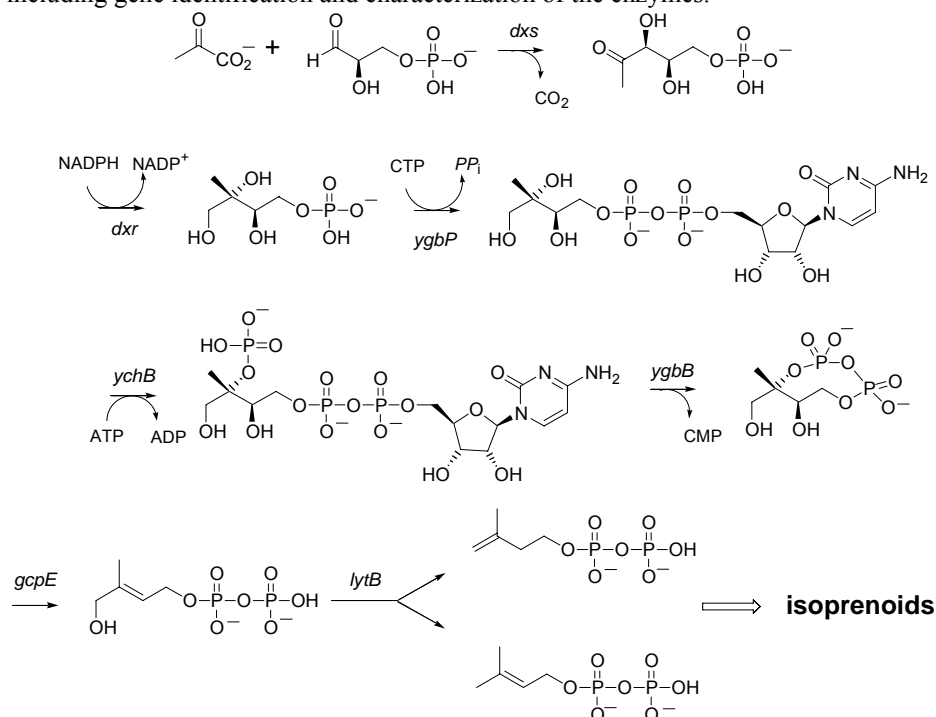
- [1] Petricoin III, EF et al. *Lancet*; **359** (2002) 572-577.
- [2] Semmes, OJ et al. *Clin. Chem.*, **51** (2005) 102-112.
- [3] Check, E, *Nature*, **429** (2004) 496-497.
- [4] Diamandis, EP, *Mol. Cell. Proteomics*, **3** (2004) 367-378.

A BREAKTHROUGH IN ISOPRENOID BIOCHEMISTRY: THE DISCOVERY OF THE OVERLOOKED METHYLERYTHRITOL PHOSPHATE PATHWAY FOR THE FORMATION OF ISOPRENE UNITS IN BACTERIA AND PLANTS

Michel Rohmer

Université Louis Pasteur / CNRS LC003 - UMR 7177
Institut Le Bel, 4 rue Blaise Pascal, 67070 Strasbourg Cedex, France
mirohmer@chimie.u-strasbg.fr

Incorporation of ^{13}C labelled precursors (acetate and glucose isotopomers) into the bacterial triterpenoids of the hopane series and isoprenoids from plant plastids disclosed a novel biosynthetic pathway towards isoprene units, corresponding to an alternative to the classical mevalonate pathway. Complete elucidation required molecular biology techniques, including gene identification and characterization of the enzymes.



Starting from glyceraldehyde phosphate and pyruvate, isopentenyl diphosphate and dimethylallyl diphosphate, the universal isoprenoid precursors are synthesized via

deoxyxylulose phosphate, four phosphorylated methylerythritol derivatives and 2-methylbutene-1,4-diol diphosphate. The most striking aspects of discovery and elucidation of this long overlooked biosynthetic route will be discussed.

Incorporation of deuterium labelled precursors pointed out unprecedented features and threw light on the stereochemical course of the last two reactions catalysed by Fe/S cluster enzymes.

The MEP pathway made sense of many former odd observations from labelling experiments, which were in apparent contradiction with Ruzicka's universal biogenetic rule and were in fact only the signature of a novel biosynthetic pathway quite different from the long accepted mevalonate pathway.

**RAZDOBLJA ZNAČAJNA ZA RAZVOJ KEMIJSKOG
INŽENJERSTVA U HRVATSKOJ**

**MILESTONES OF CHEMICAL ENGINEERING
DEVELOPMENT IN CROATIA**

Marin Hraste

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Rješavanje problema kemijske procesne industrije potaklo je stvaranje nove znanstvene discipline koja raspolaže vlastitim alatima (paradigmama) temeljenim na znanstvenim spoznajama različitih disciplina. Nova disciplina, kemijsko inženjerstvo, omogućava početkom dvadesetog stoljeća analizu različitih procesa petrokemijske i velike kemijske industrije, dijeleći ih na manji broj jediničnih operacije. Kasnije, kemijsko inženjerstvo proširuje koncepciju jediničnih operacija, dijeleći proces do sve niže i niže razine, primjenom u reakcijskom inženjerstvu. Istodobno, potreba za optimiranjem procesa uključuje sustavski pristup. Umjesto traženja detalja, sintezom procesa osmišljavaju se više razine organizacije. Primjena kompjutera postaje ključni element pri modeliranju i vođenju procesa. Metode kemijskog inženjerstva šire se i na druga područja, pri čemu disciplina zadržava iste temelje i karakteristike.

Promjene na globalnom tržištu potiču nove trendove u istraživanjima i evoluciju u podučavanju, jer razvoj proizvoda definiranih uporabnih svojstava postaje ključno područje djelovanja, koje podrazumijeva integrirani pristup pojavama i procesima koji se odvijaju različnim veličinskim mjerilima radi moguće pretvorbe molekula u korisni proizvod na procesnoj razini.

Naglasak je na prikazu razvoja discipline u Hrvatskoj s posebnim osvrtom na osobe, koje su u pojedinim razdobljima najviše pridonijele prihvatu i širenju novih spoznaja.

REACTION SEQUENCES AS BIOLOGICAL PRINCIPLES IN ASYMMETRIC SYNTHESSES

Andreas Liese

Institute of Technical Biocatalysis, Technical University of Hamburg-Harburg, Hamburg, Germany

Nature has developed and optimized over millions of years its own catalytical systems. One of the major characteristics of nature's chemistry is the setup of reaction sequences and cascades without the need of intermediate purification in contrast to classical chemical multistep reactions. The key steps of these multistep conversions are catalyzed by nature's own catalysts, the enzymes.

In this talk the application of this biological principle is discussed and illustrated with different examples from literature and own work. Multistep conversions are to be subdivided in two main groups. One is the so-called domino (or 'cascade') reaction, where the reaction sequence is initiated, respectively triggered by the first step. The second one are the tandem or sequential reactions, where different steps are carried out untriggered in a consecutive manner.

Reaction sequences can be realized by the combination of different biocatalysts, or even the combination of biocatalysts with chemical stoichiometric as well as chemical catalyzed reactions. Here a very fascinating new approach is the combination of biocatalytical steps with electrochemical steps. By this combination it is possible to supply redox equivalents to a biotransformation from an external source.

The impact of reaction engineering for the efficient application of multistep catalysis is discussed.

- [1] Bruggink, R. Schoevert, T. Kieboom, *Org. Proc. Res. Dev.*, **7** (2003) 622-640.
- [2] S. Mayer, W. Kroutil, K. Faber, *Chem. Soc. Rev.*, **30** (2001) 332-339.
- [3] T. Stillger, M. Bönitz, M. Villela Filho, A. Liese, *Chem. Ing. Techn.*, **74(7)** (2002) 1035-1039.
- [4] D. Kihumbu, T. Stillger, W. Hummel, A. Liese, *Tetrah. Asymm.*, **13** (2002) 1069-1072.
- [5] S. Lütz, E. Steckhan, A. Liese, (2003) submitted.

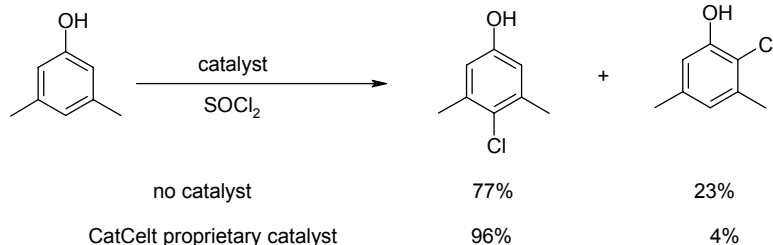
USEFUL APPLICATIONS OF CHEMICAL REACTIONS

Keith Smith

Centre for Clean Chemistry, University of Wales Swansea, Swansea, SA2 8PP, UK
and Director, CatCelt Ltd, Digital Technium, Singleton Park, Swansea, SA2 8PP, UK

Almost everything we encounter in everyday life has been made possible or enhanced by use of materials obtained by chemical synthesis, yet the public perception of “chemicals” remains generally unfavourable. As professionals in the field we must accept some responsibility for the poor image because much of our chemicals production has created more waste than was acceptable. Consequently, we need to improve our commercial methodology to allow us to create useful chemicals with lower environmental demand. We also need to demonstrate more clearly the link between research into “smart” chemicals and the development of desirable products such as pharmaceuticals, electronic gadgets and personal care accessories.

At the Centre for Clean Chemistry much of our work is devoted to trying to find cleaner ways to manufacture commercially important products. One current project is to develop more selective catalysts for chlorination of phenols, since various chlorophenols are important as disinfectants or as precursors to agrochemicals. Our new company, CatCelt Ltd, has been formed to exploit such novel chemistry (*e.g.* Scheme 1).



Scheme 1

We also collaborate with biotech company to develop novel chemiluminescent techniques, such as Hybridisation-Induced Chemiluminescent Signal (HICS) probes,¹ which rely on energy transfer chemiluminescence to provide extremely sensitive detection of biologically interesting compounds through recognition of antibody-antigen partners or complementary nucleic acid strands.

Some of our novel work in these and related areas will be discussed in this lecture.

[1] I. Weeks, A.J. Rutter, Z. Li and K. Smith, WO2005-022161A1 (10th March 2005); see also EP 1658503, 2536658, AU 2004268247 (K. Smith, A.J., Rutter, I. Weeks and Z. Li), GB 2405407A (2nd March 2005)

EFFECT OF COMPATIBILIZER ON THE PHASE STRUCTURE OF POLYMER BLENDS: RECENT PROGRESS AND OPEN PROBLEMS

Ivan Fortelný

Institute of Macromolecular chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic,
Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6, Czech Republic

Most polymers are incompatible which means that, due to high interfacial tension, their blends have coarse phase structure and poor mechanical properties. The structure and properties of a blend can be improved by the addition of a compatibilizer, i.e. block or graft copolymer with blocks miscible, identical or compatible with the blend components. Proper choice of a compatibilizer with respect to technical and economical requirements is of great importance for practice. Therefore, efficient methods for prediction of the effect of a compatibilizer on the blend morphology should be developed. The effect of a block copolymer on the breakup and coalescence of droplets of minor phase and on the competition between them in polymer blends has been studied theoretically. It was shown that the final effect of a compatibilizer on critical droplet radius for breakup and breakup frequency is not unambiguous. On the other hand, coalescence is always suppressed by the compatibilizer addition. Quantification of individual effects needs knowledge of rates of the compatibilizer migration along the interface and between the interface and bulk phases which is so far very limited. All the above theoretical considerations are based on the assumption that the distribution of a compatibilizer between the interface and bulk phases is known. So far, general rule for this distribution is not available. Extensive experimental studies of the effect of styrene-butadiene block copolymers on the morphology of polystyrene/polyolefin blends show that simple relations between individual molecular characteristic of copolymers and their effect on the morphology and properties of polymer blends are not general. In contrast, with expectation, the effect of copolymers was strongly dependent on a blend composition. Intensive migration of a copolymer during the blend annealing clearly demonstrates that the copolymer distribution between the interface and bulk phases in thermodynamic equilibrium and in steady flow can differ substantially. Therefore, further development of the theory and experimental work on well characterized systems are necessary for formulation of reliable rules for the choice of optimum compatibilizers.

NMR STUDIES OF DNA G-QUADRUPLEX STRUCTURE AND CATION INTERACTIONS

Janez Plavec

Slovenian NMR Center, National Institute of Chemistry, Hajdrihova 19, SI-1001 Ljubljana, Slovenia

It has been known for several decades that GMP and guanine polymers form viscous gels in aqueous solutions. G-quartets were postulated to be the building blocks of four stranded assemblies, or G-quadruplexes. However, these structures were mostly viewed as a curiosity, as there was no evident application, nor was their biological relevance known at that time. Quadruplexes are stable structures adopted by both DNA and RNA guanine-rich sequences that can be found in telomeres, immunoglobulin switch regions, gene promoter regions and have also been implicated in association with human diseases, therapeutic targets in drug design and technical applications as nanomolecular devices. Involvement of telomeres in fundamental health problems such as cancer, premature aging and early death has made G-quadruplexes a molecular target for new approaches to cancer chemotherapy.

G-quartets are assembled from four coplanary arranged guanine bases. In the center of each G-quartet are four closely spaced carbonyl groups whose electrostatic repulsions are reduced by the coordination of cations [1]. K^+ and Na^+ are biologically important cations, as they are present in and around living cells at the highest concentrations. Various cations stabilize G-quadruplexes differently. The presence of different cations can lead to conformational plurality. Our recent studies have suggested that G-quadruplex topologies and 3D structures of some G-rich oligonucleotides are more susceptible to the presence of different cations than others [2-6].

Oligonucleotides containing two G-tracts separated by several thymine residues form dimeric G-quadruplexes in which two molecules fold-back and associate to form tandem G-quartets with anti-parallel strands. 3D structures of dimeric quadruplexes adopted by $d(G_4T_4G_3)$ and $d(G_3T_4G_4)$ sequences were determined by NMR in aqueous solution [2,3]. Recently we have identified a mixed mono- K^+ -mono- $^{15}NH_4^+$ form that represents intermediate in the conversion of di- $^{15}NH_4^+$ into di- K^+ form that are in slow exchange on the NMR time-scale [5].

Na^+ , a relatively small cation can be coordinated in the plane of a G-quartet, while larger K^+ and NH_4^+ ions have to be coordinated between two adjacent G-quartets. The introduction of $^{15}NH_4^+$ ions as a probe for cation localization within G-quadruplex structures has opened a whole range of new opportunities for studies with NMR. Binding sites are typically established with the use of 2D ^{15}N -heteronuclear correlation experiments. Cations bound inside G-quadruplexes are not static. They exchange amongst the binding sites within G-quadruplex and with bulk solution [4].

- [1] N.V. Hud & J. Plavec The Role of Cations in Determining Quadruplex Structure and Stability in Quadruplex Nucleic Acids, Neidle, S. and Balasubramanian, S. (eds.). The Royal Society of Chemistry, Cambridge, (2006) pp. 100-130.
- [2] M. Crnugelj, N.V. Hud & J. Plavec, *J. Mol. Biol.*, **320** (2002) 911.
- [3] M. Crnugelj, P. Šket & J. Plavec, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 7866.
- [4] P. Sket, M. Crnugelj, W. Kozminski & J. Plavec *Org. Biomol. Chem.* **2** (2004) 1970.
- [5] P. Sket, M. Crnugelj & J. Plavec, *Nucleic Acids Res.* **33** (2005) 3691.
- [6] M. Cevec & J. Plavec, *Biochemistry* **44** (2005) 15238.

SOPHISTICATED ANALYTICAL TECHNIQUES IN PROTEOMICS AND METABOLOMICS

Günther K. Bonn

Institute of Analytical Chemistry and Radiochemistry, Leopold-Franzens University,
Innrain 52a, 6020 Innsbruck, Austria

In proteomics and metabolomics the design of novel materials for the extraction and separation of metabolites, peptides and proteins with enhanced selectivity and sensitivity is a demanding challenge. Due to the huge complexity of biological samples, preconcentration and purification play a predominant role.

The highly efficient applicability of derivatised materials on the basis of cellulose, poly(glycidyl methacrylate-*co*-divinylbenzene), silica, nanocrystalline diamond, carbon nanotubes and nanofibres, fullerenes for protein profiling by MELDI-TOF/MS, material enhanced laser desorption ionisation time of flight mass spectrometry, is reported. All materials are derivatised to C18, IMAC and ion-exchange phases depending on the application, e.g. the analysis of prostate cancer specific peptides out of human serum samples. For the identification of potent biomarkers novel high speed monolithic high resolution capillary columns, prepared by thermally initiated copolymerisation of methylstyrene (MS) and 1,2-bis-*p*(vinylphenyl)ethane (BVPE) are employed for eluate separation and target spotting. This way, serum compounds in the low mass range are successfully fractionated and are subjected to MALDI-MS/MS analysis. This contribution, hence, proposes a new “top-down” strategy for proteome research enabling protein profiling as well as biomarker identification in the low mass range using selective enrichment, high resolution separation and offline MALDI-MS/MS evaluation.

The potential of these materials and monolithic stationary phases for the selective analysis of potent biomarkers by applying this novel “top-down” approach is demonstrated and discussed in detail.

**ENGINEERING AND CHEMISTRY FOR
ENVIRONMENT:
CHEMICAL TECHNOLOGIES FOR
DECONTAMINATION OF SOIL AND GROUNDWATER**

Danuta Leszczynska

Environmental Laboratories Florida State University, FAMU-FSU College of Engineering,
Department of Civil and Environmental Engineering, Tallahassee, FL, USA

Successful removal of toxic elements from water and soil media require implementation of custom made technologies that are designed based on understanding of physical and chemical mechanisms governing de-stabilization and movement of ions through contaminated media.

In this presentation, a sample of projects will be discussed in which modern chemistry and chemical technologies are being used to protect, and to rejuvenate the environment. An example of new wave of remediation technologies could be the electrokinetic technique. This method was tested as a possible in-situ technology for removal of toxic elements, such as chromium, arsenic and/or copper from clayey type of soil.

ADVENTURES WITH LIQUID CRYSTALS: FROM THE NON-COVALENT TO THE INORGANIC SOLID STATE

Duncan W. Bruce

Department of Chemistry, University of York, Heslington, YORK YO10 5DD, UK;
db519@york.ac.uk

Liquid crystals represent the fourth state of matter and are known to the world through the ubiquitous liquid crystal displays – an industry currently worth >€50 bn/annum. Perhaps less appreciated is their central rôle in life itself (components of cell membranes are liquid crystalline in nature) and in the wider world (biggest bulk production of liquid crystals is surfactants as soaps and detergents).

Described in the title of a book by Peter Collings as 'Nature's Delicate State of Matter', liquid crystalline phase behaviour and properties may be controlled in a subtle manner by minor modifications made at the molecular level, as liquid crystal phases depends on relatively weak anisotropic dispersion forces for their existence. Examples from our own work may be found in the articles referenced below.

In this lecture, the aims will be to exemplify some of these subtleties, show how new concepts and paradigms can emerge and demonstrate how an interplay between theory, modelling and synthetic chemistry can address contemporary problems in liquid crystals. Further, attention will be given to the use of solvent-induced (*lyotropic*) liquid crystals as templates for the formation of mesostructured metal oxides and show how the delicate state of matter may give rise to robust, heterogeneous catalysts.

[1] D. W. Bruce, *Acc. Chem. Res.* **33** (2000) 831-840.

[2] D. W. Bruce, *Chem. Rec.* **4** (2004) 10-22.

[3] D. Fazio, C. Mongin, B. Donnio, Y. Galerne, D. Guillon and D. W. Bruce, *J. Mater. Chem.*, 2001, 11, 2852-63.

STRUKTURNA RAZNOLIKOST SERIL-tRNA-SINTETAZA I TOČNOST BIOSINTEZE PROTEINA
STRUCTURAL DIVERSITY OF SERYL-tRNA SYNTHETASES AND THE ACCURACY OF PROTEIN SYNTHESIS

Ivana Weygand-Đurašević

Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu,
Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska

Točan prijenos genetičke informacije neophodan je za funkciju stanice. Točnost translacije bitno ovisi o korektnoj biosintezi aminoacil-tRNA, koju kataliziraju enzimi aminoacil-tRNA-sintetaze (aaRS). Specifičnost aminoacilacije, tj. stvaranja esterske veze između transfer-RNA i pripadne aminokiseline, poboljšava se u stanici različitim mehanizmima, koji povećavaju razinu diskriminacije supstrata. K tome, neki od netočnih produkata aminoacilacije mogu se naknadno uništiti ili popraviti pomoću samih aminoacil-tRNA-sintetaza ili uz sudjelovanje nesintetaznih proteina.

Seril-tRNA-sintetaze (SerRS) su filogenetički zanimljivi proteini, prvenstveno zato što se mogu podijeliti u dva tipa serin-esterificirajućih enzima: standardni ili kanonski tip SerRS pronađen je u većini prokariotskih i eukariotskih organizama, dok je bitno drugačiji, tzv. metanogeni tip SerRS, svojstven samo metanogenim arhejama. U skladu s uočenim razlikama u primarnoj strukturi, naši su rezultati pokazali i drugačije mehanizme prepoznavanja supstrata od strane predstavnika dviju grupa SerRS enzima [1-4]. Veliki napredak u razumijevanju različitih mehanizma serilacije načinjen je zahvaljujući nedavnoj kristalizaciji seril-tRNA-sintetaze (aMB-SerRS) iz metanogene arheje *Methanosarcina barkeri*, te njenih kompleksa s analogima supstrata [5]. Analizom 3D-strukture pokazali smo da je metanogena SerRS metaloenzim, s ionom cinka važnim za diskriminaciju srodnih i nesrodnih aminokiselinskih supstrata. Funkcija pojedinih aminokiselina u aktivnom mjestu potvrđena je mutagenezom *in vitro*. SerRS su dakle jedine aaRS s fundamentalno različitim načinom odabira iste aminokiseline. Mehanizam odabira serina pomoću SerRS metanogenog tipa nalikuje mehanizmu treonil-tRNA-sintetaza (ThrRS), čiji supstrat je također aminokiselina s hidroksilnom grupom. Moguća je stoga evolucijska srodnost ThrRS i SerRS, dok se evolucija dvaju tipova SerRS smatra divergentnom.

- [1] S. Bilokapic *et al.*, *Eur. J. Biochem.* **271** (2004) 694-702.
- [2] D. Korencic *et al.*, *J. Biol. Chem.* **279** (2004) 48780-48786.
- [3] D. Ahel *et al.*, *FEBS Lett.* **579** (2005) 4344-4348.
- [4] I. Gruic-Sovulj *et al.*, *J. Mol. Biol.* **361** (2006) 128-139.
- [5] S. Bilokapic *et al.*, *EMBO J.* **25** (2006) 2498-2509.

HOW NATURE TAKES THE GREEN OUT OF THE LEAVES STEREOCHEMISTRY AS A TOOL

Bernhard Kräutler

Institute of Organic Chemistry & Center for Molecular Biosciences (CMBI)
University of Innsbruck, Innrain 52a, A-6020-Innsbruck, Austria

Chlorophyll metabolism is probably the most visible manifestation of life. Total annual turnover of this complex pigment has been estimated to involve more than 1000 million tons, underlining its biological and ecological importance. The appearance of the fall colors, in particular, has always fascinated mankind.

However, chlorophyll catabolism has remained a rather unresolved problem until about sixteen years ago, when the first (colorless) chlorophyll breakdown products from higher plants were discovered and a first structure was elucidated. Surprisingly, chlorophyll breakdown in higher plants only fleetingly involves colored intermediates. Colorless tetrapyrrolic catabolites accumulate in the degreened plant material and appear to represent the final products of controlled chlorophyll breakdown in the plant leaves (reviewed in [1]).

This lecture will delineate the hallmarks of chlorophyll breakdown in higher plants and, in particular, how stereochemical information and the structural features of chlorophyll catabolites could be used to help elucidate some of the relevant biochemical processes.

Work supported by the Austrian National Science Foundation (FWF, proj. No. 16097 & 19596)

Review for further reading:

- [1] B. Kräutler, S. Hörtensteiner "Chlorophyll Catabolites and the Biochemistry of Chlorophyll Breakdown" in *Chlorophylls and Bacteriochlorophylls: Biochemistry, Biophysics, Functions and Applications*, B. Grimm, R. Porra, W. Rüdiger, H. Scheer (Eds.), *Advances in Photosynthesis and Respiration*, Vol. 25, Springer, Dordrecht, 2006, 237-260.

**FROM CHEMISTRY (TARTRATES) TO STRUCTURAL
BIOLOGY (HOMO-DNA) AND BACK
(STEREOELECTRONICS AND SUPRAMOLECULAR
ORGANIZATION)**

Martin Egli

Department of Biochemistry, School of Medicine, Vanderbilt University, 607 Light Hall,
Nashville, Tennessee 37232-0146, USA. E-mail: martin.egli@vanderbilt.edu

I had the good fortune to work with Vladimir Prelog at a time when he traveled less frequently and meetings and discussions with him were possible on an almost daily basis. As a graduate student with him and Jack Dunitz at the Laboratory for Organic Chemistry, ETH-Zürich, in the years 1984 to 1988 I became part of Prelog's 'Alterswerk' so to speak. Following a structural characterization of chiral (poly(9,9')-spirobifluorene) crown ethers with Miljenko Dumić and Max Dobler [1], we turned our attention to an investigation of the enantioselectivity of tartaric acid diesters toward α -amino alcohol salts [2]. These studies on host-guest interactions with my colleague Mice Kovacević will be summarized in the lecture. After my return to the ETH from a postdoctoral stay with Alexander Rich at MIT in 1992, the newly acquired structural biology know-how was to be directed at the crystal structure determination of homo-DNA. This cousin of DNA with (4'→6')-linked 2',3'-dideoxy- β -D-glucopyranose sugar moieties was the early focus of Albert Eschenmoser's ongoing investigations regarding an etiology of nucleic acid structure [3, 4]. However, what looked like a readily tractable problem (and unlike other nucleic acid analogues studied in this context that yielded structural information more easily [5, 6]) turned into a decade-long struggle. The quest for homo-DNA's three-dimensional structure became an obsession over time and involved five coworkers, initially at the ETH and later at Northwestern University and Vanderbilt University. The structure finally obtained in 2006 and insights from it, also with respect to the conformations and pairing behavior of DNA and RNA, prove correct once again Prelog's firm belief in the importance of natural products research: "They (the natural products) are the result of the development of the living world spanning 3 billion years and have survived evolutionary selection over a long time. I am convinced that they always contain a message and that it is our task to decipher this message" [7]. I will review the structure of homo-DNA and its significance for Nature's choice of pentose over hexose as the sugar building block in the genetic system [8]. The structure of homo-DNA is also a treasure trove of building blocks for supramolecular structure and of a variety of stereoelectronic effects. The third part of my lecture will highlight these and provide evidence of the stabilizing role of H- π and lone pair- π interactions in the structures of macromolecules [9, 10].

[1] M. Dobler, M. Dumić, M. Egli, V. Prelog, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 792-794.

- [2] . Prelog, M. Kovacevic, M. Egli, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1147-1152.
A. Eschenmoser, *Science* **284** (1999) 2118-2124.
- [3] Eschenmoser, *Chem. Comm.* (2004) 1247-1252.
- [4] J. Wilds, Z. Wawrzak, R. Krishnamurthy, A. Eschenmoser, M. Egli, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 13716-13721.
- [5] P. S. Pallan, C. J. Wilds, Z. Wawrzak, R. Krishnamurthy, A. Eschenmoser, M. Egli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **115** (2003) 5893-5895.
- [6] V. Prelog, *Neue Zürcher Zeitung* **303** (1983) December 28.
- [7] M. Egli, P. S. Pallan, R. Pattanayek, C. J. Wilds, P. Lubini, G. Minasov, M. Dobler, C. Leumann, A. Eschenmoser, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) in press.
- [8] M. Egli, R. V. Gessner, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **92** (1995) 180-185.
- [9] S. Sarkhel, A. Rich, M. Egli, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 8998-8999.

POZVANA PREDAVANJA

SADRŽAJ

Daslav Hranueli Generiranje novih biološki aktivnih kemijskih entiteta u uvjetima <i>in silico</i>	27
Bruno Zelić Bioseparacijski procesi	29
Mladen Miloš Biološka aktivnost isparljivih spojeva iz aromatičnog bilja	30
Milan Sak-Bosnar Tenzidni senzori – dizajn, primjena i perspektive	31
Ivanka Jerić Enediinski peptidomimetici	32
Vladislav Tomišić Termodinamika reakcija kompleksiranja kationa s derivatima kaliksarena	33
Vesna Tomašić Analiza i modeliranje monolitnog reaktora	34
Hrvoje Ivanković Novi keramički materijali dobiveni sol-gel postupkom	36
Nenad Judaš HNOS u kemiji	37
Ivan Vicković Europske integracije i visokoškolsko obrazovanje u Hrvatskoj	38

**GENERIRANJE NOVIH BIOLOŠKI AKTIVNIH
KEMIJSKIH ENTITETA U UVJETIMA *in silico***
***In silico* GENERATION OF NOVEL BIOLOGICALY
ACTIVE CHEMICAL ENTITIES**

Daslav Hranueli¹, Antonio Starcevic¹, Janko Diminic¹ i John Cullum²

¹ Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Hrvatska

² Sveučilište u Kaiserslauternu, Postfach 3049, D-67653 Kaiserslautern, Njemačka

Modularni poliketidi i neribosomalno sintetizirani peptidi su vrlo važne kemijske supstancije za farmaceutsku i agroindustriju. Njihov biosintetski put obuhvaća spajanje jednostavnih građevnih jedinica u složene kemijske strukture katalitičkim djelovanjem enzimskih kompleksa poliketidsintaza (PKS) ili sintetaza neribosomalnih peptida (NRPS) [1]. U posljednjih nekoliko godina u znanstvenoj javnosti postoji osobito zanimanje za generiranje novih supstancija u proizvodnji novih lijekova manipulacijom genetičkih programa genskih nakupina tih enzimskih kompleksa u uvjetima *in vitro* (postupcima kombinatorne biosinteze) [2]. Međutim, značajna je prepreka napretku na tom području činjenica da većina promjena u uvjetima *in vitro* ne dovodi do sinteze produkta ili su mu prinosi vrlo mali. Jedno od mogućih rješenja toga problema bilo bi generiranje novih genskih nakupina homolognom rekombinacijom u uvjetima *in vivo* [3] jer bi se tako omogućilo spajanje sličnih sekvencija i smanjile poteškoće zbog pojave teško spojivih čvorišta. U tijeku je razvoj integralnog računalnog programskog paketa za modeliranje tih procesa u uvjetima *in silico*. Jezgra toga paketa je posebno strukturirana baza podataka koja povezuje biosintetski put sinteze sa sekvencijama DNA genskih nakupina. Povezanost sekvencija DNA s biosintetskim putem omogućava njezinu povezanost sa strukturom produkta. Jedna je od funkcija računalnoga programskog paketa, temeljena na toj povezanosti, sposobnost generiranja virtualnih rekombinanata između genskih nakupina. To se obavlja pomoću modela rekombinacije da bi se prepoznale sekvencije DNA u kojima može doći do homologne rekombinacije. Programski paket iz tih podataka predviđa kemijsku strukturu nove supstancije i sprema ju u virtualnu bazu podataka kemijskih struktura radi daljnjega molekularnog modeliranja. Računalni programski paket omogućava i analizu tzv. 'obrnutom genetikom'. Naime, ako se zamisli poželjna kemijska struktura, program može predvidjeti koja bi genska nakupina PKS ili NRPS sintetizirala takvu strukturu na temelju građevnih jedinica genskih nakupina u bazi podataka. Integralni generički računalni programski paket može prepoznati i anotirati nove genske nakupine iz sekvencija cjelovitih mikrobnih genoma ili genskih nakupina prisutnih u metagenomima mikroorganizama što žive u tlu ili u moru [4]. Programski paket, dakle, omogućava generiranje baze podataka novih kemijskih entiteta *in silico*, koja se zatim može upotrijebiti za istraživanja na području tehnologije računalnoga dizajna novih lijekova (CDD).

- [1] D. Hranueli, J. Cullum, B. Basrak, P. Goldstein, P.F. Long, *Curr. Med. Chem.* **12** (2005) 1697-1704.
- [2] K.J. Weissman, P.F. Leadlay, *Nat. Rev. Microbiol.* **3** (2005) 925-936.
- [3] C. Rayssiguier, D.S. Thaler, M. Radman, *Nature*, **342** (1989) 396-401.
- [4] W.C. Dunlap, M. Jaspars, D. Hranueli, C.N. Battershill, N. Perić-Concha, J. Zucko, S.H. Wright, P.F. Long, *Curr. Med. Chem.* **13** (2006) 697-710.

BIOSEPARACIJSKI PROCESI BIOSEPARATION PROCESSES

Bruno Zelić

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 19, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

Bioseparacijski procesi razvili su se zbog svoje važnosti i kompleksnosti u posebnu disciplinu unutar biokemijskog inženjerstva. Pod pojmom bioseparacijskih procesa podrazumjevaju se sve one tehnike i metode koje se koriste pri izolaciji i pročišćavanju bioprodukata, nastalih biotransformacijama u bioreктору s cijelim stanicama ili enzimima, ili sadržanim u stanicama biljnog ili životinjskog tkiva. 2000. godine prodaja bioprodukata farmaceutske, poljoprivrede i prehrambene industrije (ne računajući hranu i pića) iznosila je 16 milijardi US\$, a procjena je da će se 2010. godine ovo tržište utrostručiti. Zbog visoke cijene bioprodukata (eritropoetin 1.000.000 US\$/g) ili visokotonažne proizvodnje (etanol 1.000.000 t/g) uz činjenicu da bioseparacijski procesi čine između 50 i 90 % cijene koštanja njihove proizvodnje, razumljiv je interes za poboljšanje postojećih i razvoj novih bioseparacijskih procesa. Osim toga zbog kemijske nestabilnosti bioprodukata tehnike potrebne za njihovu izolaciju i pročišćavanje ne zahtjevaju primjenu agresivnih kemikalija i ekstremnih procesnih uvjeta (tlak, temperatura, pH) te su stoga prihvatljive po okoliš i spadaju u grupu održivih procesa.

Upotreba metodologije kemijskog inženjerstva [1], bilanciranje i modeliranje procesa, identifikacija i optimiranje procesnih parametara biti će prikazana na nekoliko primjera: potpuno integriranoj proizvodnji pirogroždane kiseline [2], kontinuiranoj separaciji proteina u vodenom dvofaznom sustavu, separaciji smjese proteina kromatografijom isključenja po veličini [3], potpuno integriranoj proizvodnji L-jabučne kiseline te pridobivanju enzima alkohol dehidrogenaze iz stanica pekarskog kvasca. Poseban naglasak će biti dan na pregled korištenih bioseparacijskih procesa, ultra- i nano-filtraciju, elektrodijalizu, kromatografiju isključenja po veličini, ekstrakciju, kristalizaciju, homogenizaciju i mljevenje.

[1] B. Zelić, Đ. Vasić-Rački, *Kem. Ind.* **54** (2005) 241-254.

[2] B. Zelić, S. Gostović, K. Vuorilehto, Đ. Vasić-Rački, R. Takors, *Biotechnol. Bioeng.* **85** (2004) 638-646.

[3] B. Zelić, B. Neseck, *Eng. Life Sci.* **6** (2006) 163-169.

**BIOLOŠKA AKTIVNOST ISPARLJIVIH SPOJEVA IZ
AROMATIČNOG BILJA**

**BIOLOGIC ACTIVITY OF VOLATILE COMPOUNDS
FROM AROMATIC PLANTS**

Mladen Miloš

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Teslina 10, 21000, Split, Hrvatska

Reaktivni kisikovi spojevi, koji se generiraju tijekom prirodnih procesa u metabolizmu aerobnih živih stanica, mogu znatno oštetiti njene vitalne makromolekule kao što su proteini, nukleinske kiseline i lipidi. Stanice posjeduju mehanizme antioksidacijske obrane koji preventivno djeluju na štetno djelovanje reaktivnih kisikovih spojeva, međutim često je ta obrana nedovoljna te se, kao posljedica oksidacijskog stresa, javljaju kronične bolesti kao što su tumorska oboljenja, ateroskleroza, reumatske bolesti i neurodegenerativna oboljenja poput Alzheimerove i Parkinsonove bolesti. Danas je poznato da je kontrola oksidacijskih procesa u živim organizmima moguća preventivnim konzumiranjem različitih antioksidacijskih spojeva putem prehrane. Stoga postoji veliki interes za istraživanjem biološki aktivnih prirodnih spojeva biljnog porijekla. U okviru predavanja, na primjeru biljke *Thymus vulgaris* L., bit će prikazana istraživanja biološke aktivnosti isparljivih spojeva iz ove rasprostranjene aromatične biljke. Cilj navedenih istraživanja bio je izoliranje, frakcioniranje i identifikacija isparljivih kemijskih sastojaka i ispitivanje njihove biološke aktivnosti (antioksidacijski učinak, antitumorska aktivnost, inhibitorski učinak na aktivnost enzima acetilkolinesteraze). U svrhu postizanja ovog specifičnog cilja koristile su se konvencionalne metode ekstrakcije isparljivih spojeva vodenom destilacijom. Odvajanje aktivnih komponenti se vršilo frakcioniranjem kromatografskim tehnikama, a određivanje kemijskog sastava i sadržaja u frakcijama provodilo se kromatografijom i spektrometrijom masa i spektrofotometrijom (GC-MS, HPLC, UV/VIS). Antioksidacijska aktivnost izoliranih frakcija i čistih spojeva je ispitivana standardnim metodama: DPPH (free radical scavenging), FRAP (ferric reducing ability of plasma), TBARS (metoda s tiobarbiturnom kiselinom) i RANCIMAT metodom. Inhibitorska aktivnost acetilkolinesteraze je ispitivana UV/VIS spektrofotometrijskim metodama. Antitumorske aktivnosti su ispitane usporedbenim mjerenjima na tri stanične linije, jednoj normalnoj (mišji fibroblasti L929) i dvije tumorske (fibrosarkom FsaR i karcinom SCC VII). Pokazano je da aromatična biljka *Thymus vulgaris* L. obiluje biološki aktivnim isparljivim spojevima koji pokazuju izrazitu antioksidacijsku i antitumorsku aktivnost, te umjerenu inhibitorsku aktivnost acetilkolinesteraze. Oni se nalaze u slobodnom stanju u obliku eteričnih ulja ili kao skriveni potencijal glikozidno vezani na šećerne jedinice, a svoju biološku aktivnost pokazuju nakon katalitičke transformacije ili hidrolize.

**TENZIDNI SENZORI – DIZAJN, PRIMJENA I
PERSPEKTIVE**

**SURFACTANT SENSORS – DESIGN, USE, FUTURE
PERSPECTIVES**

Milan Sak-Bosnar

Odjel za Kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, F. Kuhača 20, 31000
Osijek, Hrvatska

Ukupna svjetska proizvodnja površinsko aktivnih tvari (tenzida) je u 2000. godini iznosila preko 10 milijuna tona. Rastuća svijest o zaštiti okoliša nametnula je obvezu njihovog analitičkog određivanja i praćenja, a time i rastuću potrebu za brzim i točnim analitičkim metodama za određivanje njihovog prisustva. Najčešće korištene metode [1] za određivanje tenzida imaju brojne nedostatke (dugotrajni i radno-intenzivni postupci, korištenje opasnih organskih otapala, problemi s obojenim i zamućenim uzorcima itd.), koji se mogu prevladati primjenom tenzidnih senzora, za čiju je uporabu u posljednje vrijeme poraslo zanimanje.

Tenzidni senzori razvrstani su sukladno prirodi analita koji se određuje (anionski, kationski i neionski tenzidni senzori). Predstavljeni su temeljni principi konstrukcije senzora, kao i neke metode pripreme senzorskih materijala. Senzorski materijali za ionske tenzidne senzore uglavnom su formulirani kao ionsko-izmjenjivački sustavi zasnovani na ionskim parovima [2], dok su isti za neionske tenzide pretežito zasnovani na pseudokationskim kompleksima barija i etoksiliranih neionskih tenzida s tetrafenilboratom [3].

Također su objašnjene metode analitičke i elektroanalitičke karakterizacije senzora (karakteristike odziva, dinamički odziv, interferencije), mehanizmi odziva senzora, primjenjivost senzora na realne uzorke i uzorke okoliša.

Predstavljeni su glavni nedostatci i ograničenja tenzidnih senzora, kao i načini njihovog prevladavanja i otklanjanja. Tenzidni senzori koriste se kao detektori završne točke pri potenciometrijskoj titraciji tenzida i za potenciometrijsku detekciju u kontinuiranom protoku (potenciometrija s injektiranjem u protok). Pobjorani su i najčešće korišteni titranti za određivanje različitih tipova tenzida.

Na kraju su naznačeni mogući pravci budućeg razvoja tenzidnih senzora i izgledi za njihovu daljnju uporabu.

[1] V.W. Reid, G.F. Longman, E. Heinerth, *Tenside* **4** (1967) 292-304.

[2] R. Matešić-Puač, M. Sak-Bosnar, M. Bilic, B.S. Grabarić, *Sens. Actuators B*, **106** (2005) 221-228.

[3] M. Sak-Bosnar, D. Madunic-Cacic, R. Matesic-Puac, Z. Grabarić, *Anal. Chim. Acta*, in press.

ENEDIINSKI PEPTIDOMIMETICI ENEDIYNE-RELATED PEPTIDOMIMETICS

Ivanka Jerić

Institut "Ruđer Bošković", Bijenička c. 54, 10002 Zagreb, Hrvatska

Strukturna raznovrsnost prirodnih spojeva predstavlja dragocjen izvor inspiracije za organske i medicinske kemičare u njihovom nastojanju da razviju nove lijekove. Prirodni endiinski antitumorski antibiotici posjeduju izuzetan biološki potencijal zbog jedinstvene molekulske strukture, neobičnog mehanizma djelovanja i visoke aktivnosti. Endiinski spojevi su među najaktivnijim antitumorskim lijekovima koji cijepaju molekulu DNK. Unatoč strukturnoj heterogenosti, središnji dio molekule zauzima endiinska skupina (Z-heksa-1,5-diin-3-en) ugrađena u 9- ili 10-člani prsten. Reakcijski mehanizam je izuzetan: nakon smještanja u mali otvor molekule DNK pokreće se kaskada reakcija koja izaziva cikloaromatizaciju (Bergmanova ciklizacija) endiinske jedinice i nastajanje 1,4-benzoidnog diradikala. Vrlo reaktivni diradikal odcjepljuje dva vodikova atoma sa šećerno-fosfatnog kostura, što uzrokuje cijepanje dvostruke uzvojnice molekule DNK.

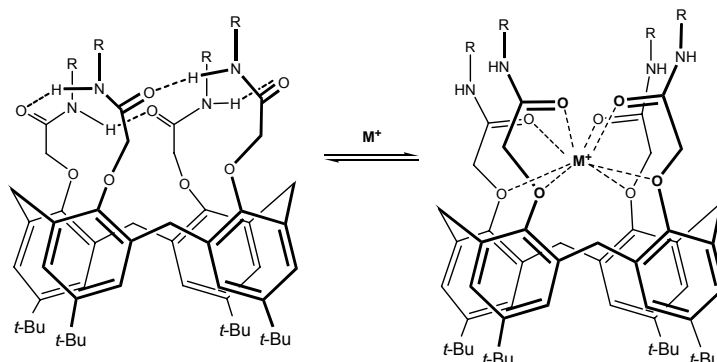
Kao posljedica složene strukture i slabe selektivnosti, postoji potreba za strukturno jednostavnim, lako dostupnim i selektivnijim spojevima endiinskog tipa. Peptidi predstavljaju vezu između gena i njegove funkcije i kao takvi su izuzetno vrijedni u razvoju novih terapeutika. Peptidi su danas nezaobilazni u antitumorskoj terapiji, posebno s razvojem metoda za povećavanje vremena poluživota i tehnologija za transport aktivne supstance do mjesta djelovanja te zanemarivom toksičnošću u terapijskim dozama. Sve to nas je ponukalo da razmotrimo aminokiseline i peptide kao nosioce endiinske strukture. Peptidi omogućuju promjene konformacijskih ograničenja i kiselo-baznih osobina jednostavnom zamjenom aminokiseline, a mogu nositi i određeni stupanj selektivnosti prema određenom tkivu. Cilj opisanih istraživanja je priprava endiinskih struktura izvedenih iz aminokiselina i peptida, pogodnih za izučavanje Bergmanove ciklizacije, potaknute termičkom ili foto-aktivacijom.

**TERMODINAMIKA REAKCIJA KOMPLEKSIRANJA
KATIONA S DERIVATIMA KALIKSARENA**
**THERMODYNAMICS OF COMPLEXATION
REACTIONS OF CATIONS
AND CALIXARENE DERIVATIVES**

Vladislav Tomišić

Fizičko-kemijski zavod, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Horvátovac 102 a, 10000 Zagreb, Hrvatska

Kaliksareni su makrociklički oligomeri koji se sastoje od četiri ili više fenolnih podjedinica povezanih metilenskim skupinama u *ortho*-položaju. Poznati su mnogi derivati kaliksarena koji jako dobro, a ponekad i selektivno, vežu neutralne molekule i ione.



Shematski prikaz kompleksiranja derivata kaliks[4]arena s alkalijskim kationom.

U ovom će predavanju biti prikazani primjeri spektrofotometrijskog, konduktometrijskog i potenciometrijskog određivanja konstanti stabilnosti kompleksa derivata kaliksarena i raznih kationa. Poseban će naglasak biti stavljen na primjenu direktnih i kompeticijskih mikrokalometrijskih titracija kojima je, pored konstante ravnoteže, odnosno reakcijske Gibbsove energije, moguće odrediti i entalpiju te entropiju reakcija kompleksiranja. Također će biti govora o utjecaju otapala na te reakcije, i to sa stajališta solvatacije kationa, liganda i kompleksa. S tim u vezi bit će opisano određivanje Gibbsove energije, entalpije i entropije otapanja sudionika reakcije kompleksiranja. Poznavanje tih veličina može pružiti potpuniji termodinamički uvid u reakcije kationa s makrocikličkim ligandima. Vrijednosti svih navedenih termodinamičkih parametara bit će diskutirane s obzirom na strukturne značajke derivata kaliksarena i kationa te solvatacijska svojstva otapala.

ANALIZA I MODELIRANJE MONOLITNOG REAKTORA

ANALYSIS AND MODELLING OF A MONOLITHIC REACTOR

Vesna Tomašić

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

U zadnjih desetak godina učinjen je znatan napredak u razvoju i primjeni monolitnih izvedbi katalizatora, odnosno reaktora. Monolitne strukture posjeduju svojstva koja ih čine pogodnim za provedbu različitih reakcija, posebice u višefaznim sustavima. Trenutno je najveća i najpoznatija primjena monolitnih reaktora kao katalitičkih konvertera pri uklanjanju štetnih sastojaka iz ispušnih plinova motornih vozila. Predviđanje značajki i uporabnih svojstava takovih reaktora bitno je za njihovu sadašnju i buduću primjenu. Stoga se velik broj istraživačkih skupina bavi razvojem novih metoda pripreme monolitnih katalizatora te razvojem i primjenom matematičkih modela kojima se može opisati složeno međudjelovanje kemijskih i fizičkih procesa koji se odigravaju unutar monolitne strukture. Koristeći različite pretpostavke o važnosti pojedinih kemijskih i fizičkih procesa unutar reaktora, njegovoj geometriji, prijenosu topline, složenosti heterogeno katalitičke reakcije, stacionarnom ili nestacionarnom radu, mogu se izvesti različiti matematički modeli monolitnih reaktora. Najjednostavniji su tzv. jednodimenzijski heterogeni modeli koji pretpostavljaju da se veličine stanja (koncentracija, temperatura) mijenjaju samo po dužini reaktora, uz pretpostavku da se kemijska reakcija odigrava isključivo na vanjskoj površini sloja katalizatora nanijetog na stijenke, uglavnom inertne, monolitne strukture. Složenost tih modela uzrokovana je složenošću kinetičkog modela, temperaturnim režimom i/ili nestacionarnošću rada. Složeniji modeli uzimaju u obzir laminarno strujanje kroz kanaliće monolitne strukture, prisutnost unutarfazne difuzije kroz katalitički sloj te složeniju geometriju kanalića. Ti se modeli obično nazivaju dvodimenzijski (2D) ili trodimenzijski (3D) heterogeni modeli.

Naša istraživanja odnosila su se na eksperimentalno i teorijsko izučavanje neposredne katalitičke redukcije dušikovih oksida (NO_x) u N_2 i O_2 u monolitnom reaktoru sa slojem zeolitnog katalizatora (Cu/ZSM-5). Primjenjivani su različiti matematički modeli, od jednostavnijih jednodimenzijskih do vrlo složenih 2D modela izvedenih uz pretpostavku laminarnog strujanja. Validacija modela provedena je usporedbom eksperimentalnih rezultata dobivenih pri različitim procesnim uvjetima (protoci i sastav plinova, temperatura, debljina sloja katalizatora i dr.) s teorijskim rezultatima dobivenim primjenom odgovarajućeg modela. Nađeno je da i jednostavniji modeli mogu zadovoljiti kriterij slaganja s eksperimentima. S druge strane, složeniji modeli daju veću mogućnost predviđanja ponašanja reaktora s obzirom na odabir procesnih parametara i rad u realnim uvjetima. Međutim, primjena složenijih modela zahtijeva poznavanje većeg broja parametara, kao što su koeficijent djelotvorne difuzije, D_e , koeficijent međufaznog

prijenosa, k_g i drugi, što ograničava njihovu primjenu. Zaključno treba spomenuti da izbor i primjena odgovarajućeg matematičkog modela zavisi najvećim dijelom o svrsi istraživanja, poznavanju potrebnog broja parametara kao i o mogućnosti nezavisnog eksperimentalnog određivanja potrebnih parametara.

Prema očekivanjima, monolitne strukture će se sve više primjenjivati u kemijskim i biokemijskim procesima, pri masovnoj proizvodnji kemikalija, proizvodnji finih kemikalija i produkata posebne namjene, u katalitičkim i nekatalitičkim procesima za pročišćavanje ispušnih i dimnih plinova, u procesima katalitičkog izgaranja goriva te u različitim višefaznim procesima u kemijskoj procesnoj industriji. Nedvojbeno je da će važnu ulogu u ostvarenju navedenih ciljeva imati primjena temeljne metodologije kemijskog inženjerstva kao i rezultati istraživanja u području znanosti o materijalima.

NOVI KERAMIČKI MATERIJALI DOBIVENI SOL-GEL POSTUPKOM

SOL-GEL PROCESSING OF NEW CERAMIC MATERIALS

Hrvoje Ivanković

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Marulićev trg 19, HR-10 000, Zagreb, Hrvatska

Sol-gel, kao postupak kemijske sinteze keramike od iznimnog je značaja za znanost i inženjerstvo novih materijala. Prva istraživanja sol-gel postupka provedena su pred više od 60 godina i vežu se uz rad Geffckena i Bergera. Oni su 1939. godine za njemačku tvornicu stakla Schott patentirali sol-gel postupak prevlačenja velikih staklenih ploča tankim SiO₂ filmom. Od tada pozornost istraživača za sintezu materijala sol-gel postupkom stalno raste, posebice posljednjih 20 godina.

Motiviranost za sintezu materijala sol-gel postupkom temelji se na mogućnosti djelovanja na molekularnoj razini, kod znatno nižih temperatura, i dobivanja materijala velike čistoće i homogenosti u usporedbi s konvencionalnim metodama pripreve. Glavni cilj postupka je kontrola površine fazne i međufazne granice materijala tijekom početnih stupnjeva procesa.

Brojna su područja primjene materijala dobivenih sol-gel postupkom. Najveće i najrazvijenije područje primjene su tanki filmovi nanaseni na substrate metodama uranjanja i vrtnje. To je područje u kojem najviše dolaze do izražaja sve prednosti sol-gel postupka. Drugo važno područje primjene je priprava keramičkih prašaka nanometarskih dimenzija. Sastav, čistoća, veličina i raspodjela veličine čestica praška od presudnog su značaja pri dizajniranju svojstava novih keramičkih materijala. Od ostalih područja primjene važne su keramičke membrane za mikro ultra- i nanofiltraciju i reverznu osmozu kao i materijali ekstremno male gustoće (aero- i xerogelovi).

U ovom radu predstaviti će se rezultati vlastitih istraživanja utjecaja parametara sol-gel sinteze na mehanizam i kinetiku kristalizacije mulita u gelovima stehiometrijskog sastava (3Al₂O₃-2SiO₂) kao i na mikrostrukturu i termomehanička svojstva mulitnih keramičkih tijela. Također će se predstaviti rezultati sol-gel sinteze tanke tribološke prevlake, na temelju djelomično stabiliziranog cirkonij oksida, nanasene na čelične substrate metodom uranjanja.

HNOS U KEMIJI CNOS IN CHEMISTRY

Nenad Judaš

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno–matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000, Zagreb, RH
e-mail: judas@chem.pmf.hr

Želimo li govoriti o ocjenjivanju i vrednovanju znanja, sposobnosti i vještina usvojenih tijekom osnovnoškolske nastave kemije potrebno je definirati njenu svrhu, opće i specifične ciljeve i obrazovne ishode. Tijekom izrade hrvatskog nacionalnog obrazovnog standarda u nastavi kemije došlo je do značajne promjene nastavne strategije. Posljedica je povećana potreba za dodatnim usavršavanjem nastavnika kemije u vrednovanju i ocjenjivanju znanja, sposobnosti i vještina učenika.

Svrhu je ugrubo moguće definirati na sljedeći način: obrazovanje u prirodoslovnim disciplinama trebalo bi osposobljavati osobu da prepozna utjecaj znanstvenih i tehnoloških dostignuća na ljudsko društvo, kvalitetu ljudskog življenja i života na Zemlji uopće. Prema navedenoj svrsi opće ciljeve nastave kemije u osnovnoj školi možemo definirati na sljedeći način:

1. nastava kemije treba biti poticajna za učenike i u njih razvijati znatiželju i interes za kemiju,
2. učenici trebaju usvojiti prikladnu količinu kemijskih znanja i postići određeni stupanj njihovog razumijevanja kao i razumijevanja kemije kao znanstvene discipline,
3. u učenika valja razvijati sposobnost racionalnog i kritičkog mišljenja te im omogućiti da postanu sposobni primjeniti kemijske spoznaje pri donošenju odluka i rješavanju problema,
4. u učenika valja razvijati uvažavajući stav prema kemiji kao znanstvenoj disciplini i njenoj primjeni u svakodnevnom životu,
5. učenicima valja omogućiti da postanu svjesni socijalnih, ekonomskih, ekoloških i tehnoloških utjecaja kemije,
6. učenike valja odgojiti da postanu brižni prema okolišu i društvu,
7. nastava kemije treba biti medij kroz koji se kod učenika razvija slobodoumnost, objektivnost i spremnost na djelovanje.

S ovako postavljenim općim ciljevima nsatavna strategija morala bi biti tako postavljena da učenicima omogući stvaranje i razvijanje vrednota i stavova povezanih sa socijalnim, etičkim, političkim, ekonomskim i ekološkim aspektima kemije.

S obzirom na svrhu i opće ciljeve kemijskog obrazovanja u srednjoj školi specifične ciljeve možemo podijeliti u tri kategorije: znanje i razumijevanje, vrednote i stavovi te vještine i mišljenje. Svaka od ovih kategorija ima svoje specifičnosti.

EUROPSKE INTEGRACIJE I VISOKOŠKOLSKO OBRAZOVANJE U HRVATSKOJ EUROPEAN INTEGRATION AND HIGHER EDUCATION IN CROATIA

Ivan Vicković

Prirodoslovno matematički fakultet, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb
ivan.vickovic@chem.pmf.hr

Provedba ECTS-a (European Credit Transfer System), harmonizacija visokoškolskih obrazovnih programa i Bolognski proces izrazi su koji su korišteni u Hrvatskoj od 1996. kako bi opisali prilagodbu hrvatskog visokoškolskog obrazovanja europskoj obrazovnoj reformi u okviru općih europskih integracija. Uz izmjenu dobara, servisa, tehnologije i financija, postalo je jasno da je izmjena znanja i visokoškolsko obrazovanog stanovništva najvažniji uvjet za uspjeh integracije u Europi. Transformacija je započela pri kraju 1980-ih i službeno inicirana 1999. Bolognskom deklaracijom. Ministarstvo znanosti, obrazovanja i sporta objavilo je 2003. da u akademskoj godini 2005/2006. hrvatski visokoškolski obrazovni sustav treba promijeniti u skladu s Bolognskim procesom i hrvatskim približavanjem europskom integracijskom procesu.

Ubrzo je visokoškolski obrazovni sustav transformiran, ali puna primjena Bolognskog procesa se nije dogodila zbog različitih prepreka. Napr., mobilnost studenata, te akademskog i neakademskog osoblja, kao jedan od osnovnih elemenata Bolognskog procesa, ne može se realizirati prije nego li se Hrvatskoj omogući pristup programima za mobilnost kao što su Socrates i Erasmus. U takvoj situaciji sasvim je nevažno što su svi dokumenti za mobilnost kao što su *Suplement diplomi*, *Ugovor o učenju* i drugi, razvijeni na Sveučilištu u Zagrebu već 2000. godine. Drugi primjer je Agencija za znanost, obrazovanje i sport koja je odgovorna za prepoznavanje perioda studija obavljenih u stranim zemljama; pitanje je, je li moguće postići pošteno prepoznavanje a da još uvijek nije jasno rečeno čemu su ekvivalentni akademski naslovi izdavani od hrvatskih sveučilišta prije nego li je Bolognski proces započeo? Jesu li ti studijski programi/naslovi ekvivalentni stupnju “bachelor of science” ili “master of science”, a čemu je ekvivalentan hrvatski naslov “magistra znanosti”??

Razmotrimo samo neka pitanja izdvojena iz dugačke liste:

- Zašto isti predmet ima različite ECTS koeficijente u različitim studijskim programima?
- Zašto su neki studijski programi duplicirani na istom sveučilištu?
- Zašto su studenti na nekim studijskim programima još uvijek preopterećeni?
- Zašto su neki studijski programi samo revidirani umjesto da budu reformirani?
- Zašto se neki studijski programi provode integrirano (prediplomski i diplomski predmeti u jedinstvenom studijskom programu) i je li to opravdano?
- Zašto Pravilnici i Redovi predavanja nisu spremni prije početka akademske godine?

POZVANA PREDAVANJA

- Zašto pravila koja reguliraju pravo upisa na drugu godinu nisu uvijek precizna?
- Zašto se pravila studiranja mijenjaju tijekom akademske godine?
- Je li Bolognski proces morao biti primijenjen u istom trenutku na cijelu studentsku populaciju u Hrvatskoj, a bez predhodne analize na malom uzorku?
- Je li moguće osigurati održavanje i kontrolu kvalitete visokoškolskog obrazovanja?
- Je li struktura akademske godine u skladu s novim metodama podučavanja i ispitivanja?

Po P10

**PREDAVANJA
NAGRAĐENIKA**

SADRŽAJ

Nagrada "Leopold Ružička" za mlade znanstvenike za 2005. godinu

Igor Jerković

Doprinos istraživanju slobodnih i glikozidno vezanih isparljivih spojeva

43

Nagrada "Vladimir Prelog" za organsku kemiju za 2006. godinu

Marin Roje

Od tročlanih prstenova prema kiralnom obratu

44

**DOPRINOS ISTRAŽIVANJU SLOBODNIH
I GLIKOZIDNO VEZANIH ISPARLJIVIH SPOJEVA**
**CONTRIBUTION TO THE RESEARCH OF FREE
AND GLYCOSIDICALLY BOUND VOLATILES**

P N1

Igor Jerković

Zavod za organsku kemiju,

Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, N. Tesle 10/V, 21 000 Split

U istraživanim eteričnim uljima iz devet aromatičnih biljaka identificirane su mnoge mono- i sekviterpenske strukture (acikličke, monocikličke, bicikličke i tricikličke) i fenilpropanski derivati. Određeni su kemotipovi za ulje mravinca (timol/karvakrol), ulje mirte (α -pinen < 35%, linalool > 6%, mirtenil-acetat > 14%) i ulje pelina ((*Z*)-epoksiocimen + β -tujon). Za izolaciju termički nestabilnih eteričnih ulja razvijena je nova metoda kodesilacije s pregrijanim parama pentana. Osim u aromatičnim biljkama, prvi puta istraženi su isparljivi spojevi listova *Prunus mahaleb* L. i *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle koji sadrže uglavnom neterpenske spojeve i to alifatske ugljikovodike, alkohole, karbonile i masne kiseline. Nekoliko semiterpena pronađeno je u lisnim pupoljcima *Populus nigra* L.

Aromatične biljke, osim slobodnih, sadrže i glikozidno vezane isparljive spojeve, koji su prvi puta određeni u gotovo svim istraženim biljkama. Nakon izolacije glikozida, pročišćavanja i enzimske hidrolize, oslobođeni su hlapljivi aglikoni. Prema ugljikovom skeletu dijele se na alifatske, fenilpropanske derivate, C_{13} -norisoprenoide, monoterpene i seskviterpene. Prema organskim funkcijskim skupinama to su alkoholi, fenoli, rjeđe aldehidi i karboksilne kiseline. Usporedbom sastava slobodnih i glikozidno vezanih isparljivih spojeva uvijek je uočena samo djelomična sličnost, što samo djelomično podržava hipotezu o njihovom sudjelovanju u biogenezi eteričnih ulja.

U cilju bolje karakterizacije, sintetizirani su glukozidi odabranih monoterpenskih alkohola, fenola i alifatskih alkohola. Koenigs-Knorr glukozilacijom pripremljeni su tetraacetati β -glukopiranozida. Nakon deacetiliranja dobiveni su odgovarajući β -glukopiranozidi. Njihova struktura je određena pomoću ^1H i ^{13}C NMR spektara. Izravnom glukozilacijom uz FeCl_3 nastaje smjesa α/β -glukofuranozida (glavni produkti) i α/β -glukopiranozida (nusprodukti). Enzimskom kondenzacijom i transglukozilacijom (iz celobioze) nastaju anomerno čisti β -glukopiranozidi. Enzimska glukozilacija racemičnih alkohola nije bila enantioselektivna. Detaljna analiza tetraacetata svih pripremljenih glukozida plinskom kromatografijom-spektrometrijom masa predstavlja izvorni doprinos ovog istraživanja. Spektri masa tetraacetata glukozida uglavnom su sadržavali karakteristične ione aglukona koji mogu biti više ili manje intenzivni i druge ione kao što su acetyl-ion (intenzivan), velike fragmentne ione karakteristične za piranoze/furanoze i ione koji su kombinacija različitih dijelova molekule tetraacetata glukozida.

**OD TROČLANIH PRSTENOVA PREMA KIRALNOM
OBRATU**
**FROM THREE-MEMBERED RINGS TOWARD CHIRAL
SWITCH**

Marin Roje

Zagreb, Bijenička c. 54, Institut Ruđer Bošković
Odjel za organsku kemiju i biokemiju
Laboratorij za stereoselektivnu katalizu i biokatalizu

U predavanju će biti govora o pripravi optički aktivnih malih prstenova: aziridinâ, ciklopropanâ i epoksidâ. Metode primijenjene pri njihovoj asimetričnoj sintezi obuhvaćaju uporabu kiralnog induktora izvedenog iz Elielovog oksatiana, te reakciju enantioselektivne katalitičke ciklopropanacije uz bidentatne kiralne ligande. Poseban osvrt biti će dat na stereokemijski tijek reakcija i određivanje apsolutne konfiguracije produkata primjenom najnovijih metoda. Sintetski potencijal optički aktivnih tročlanih prstenova u tzv. kiralnom obratu (engl. chiral switch) biti će pokazan na primjerima provedenih sintezâ biološki aktivnih spojeva.

POSTERI

A
KEMIJA

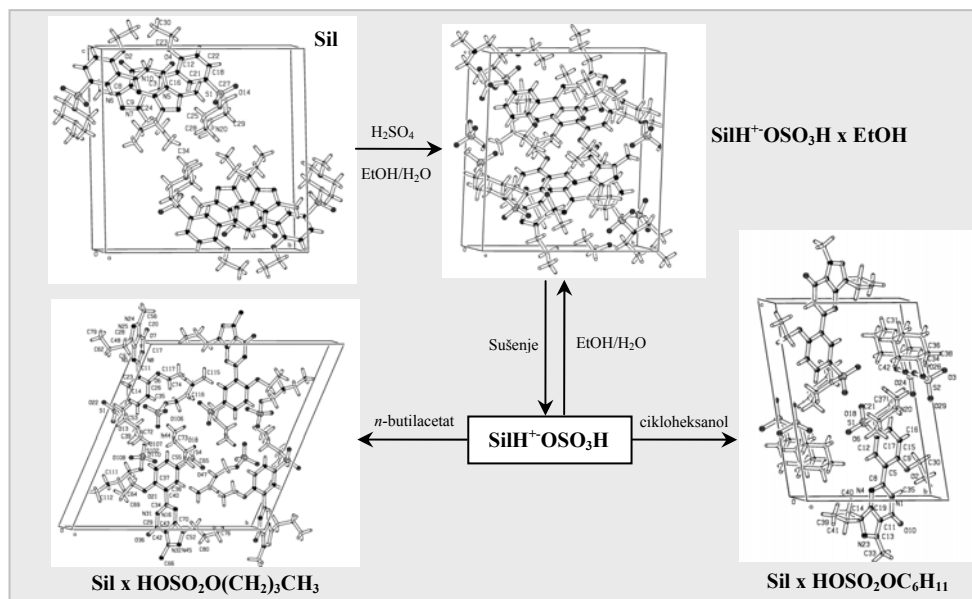
INTERKONVERZIJE SILDENAFIL SULFATA INTERCONVERSIONS OF SILDENAFIL SULPHATE

Miroslav Žegarac, Helena Cerić, Maja Devčić i Miljenko Dumić
PLIVA Istraživanje i Razvoj d.o.o., Prilaz baruna Filipovića 29, 10000 Zagreb, Croatia

Post A1

Sildenafil citrat, kemijski 1-[[3-(6,7-dihidro-1-metil-7-okso-3-propil-1*H*-pirazolo [4,3-*d*]pirimidin-5-il)-4-etoksifenil]sulfonyl]-4-metilpiperazin citrate, lijekovita je supstancija na tržištu poznata pod imenom Viagra[®] (Dynamico[®]), koja se koristi kod problema s erektilnom disfunkcijom (impotencija) i za liječenje pulmonarne arterijske hipertenzije. S obzirom da se više od pola lijekovitih supstancija primjenjuje u obliku soli, provedeno je pretraživanje soli sildenafil baze (**Sil**).

Od desetak priređenih novih soli na kojima je pretraživana polimorfija i pseudopolimorfija (solvati), sildenafil sulfat (**SilH⁺OSO₃H**) pokazao je jedinstvena svojstva u čvrstom stanju.



Priredena su dva tipa adukata, od kojih jedan predstavlja prave solvativirane forme sildenafil sulfata, kao što je npr. etanolat (**SilH⁺OSO₃H x EtOH**). Druga, zanimljivija skupina, su alkil i cikloalkilsulfatni adukti sildenafil. Kristalizacijom sildenafil sulfata iz cikloheksanola dobiven je sildenafil cikloheksilsulfat (**Sil x HOSO₂OC₆H₁₁**), kao posljedica esterifikacije cikloheksanola sa sulfatnom kiselinom. Na sličan način, transesterifikacijom sa *n*-butilacetatom, dobivena je nova sol sildenafil butilsulfat (**Sil x HOSO₂O(CH₂)₃CH₃**).

Ovdje će biti raspravljano o uvjetima neophodnim za nastajanje adukata, kao npr. vrsta otapala, prisustvo vode ili njezino uklanjanje iz reakcije, kao i o svojstvima dobivenih spojeva karakterizacijom čvrstog stanja.

**BOJADISARSKE KARAKTERISTIKE NOVIH
DISPERZNIH BOJILA NA BAZI BENZOTIAZOLA
DYEING PROPERTIES OF NEW
BENZOTHIAZOL DISPERSE DYESTUFF**

Post A2

Vesna Tralić-Kulenović, Livio Racane, Ana Sutlović i Vedran Đurašević
Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Hrvatska

Organske heterocilkične strukture istaknutih bojadisarskih svojstava, neizbježan su dio kemije boja. Različiti heterocilkični spojevi, posebice benzoazoli, mogu se nalaziti unutar boja ili kao kromofori ili kao funkcionalne skupine u kromogenu. Prikazali smo sintezu i bojadisarska svojstva 3 novih, izvedenih azo bojila:

6-(2-hidroksi-1-naftilazo)benzotiazola (1),
6-(4-*N,N*-dimetilaminofenilazo)benzotiazola (2) i
6-(2,4-dihidroksifenilazo)benzotiazola (3).

Obojeni spojevi dobiveni su sintezom u više stupnjeva iz 6-aminobenzotiazola, te su kao takvi u potpunosti okarakterizirani (IR, UV, NMR, analiza elemenata).

Bojadisarska svojstva novih obojenih spojeva ispitana su kao disperzna bojila na PA vlaknima. Bojadisanje je provedeno s 1,5% bojila uz omjer kupelji 1:20 na temperaturi od 100°C, pH 4,5 u vremenu od 60 minuta. Količina vezanog bojila je određena spektrofotometrijski nakon tretiranja obojadisanih uzoraka s dimetilformamidom. Kod bojila 6-(2-hidroksi-1-naftilazo)benzotiazol dobiveno je najmanje iscrpljenje svega 12%, a kod bojila 6-(4-*N,N*-dimetilaminofenilazo)benzotiazol već je nakon 30 minuta postignuto iscrpljenje od 22%, a nakon 60 minuta 35% [1-3].

- [1] R. Stojković et al., *Methods and Findings in Experimental and Clinical Pharmacology*. 28 (2006) 6; 347-354
[2] I. Čaleta et al. *Il farmaco*. 59 (2004) , 4; 297-305
[3] L. Racane, V. Tralić-Kulenović, G. Karminski-Zamola, *VI. susret mladih kemijskih inženjera*. FKIT, 2006., 83

**NOVE KLASSE DERIVATA 4-HIDROKSIKUMARINA.
MEĐUDJELOVANJE TEORIJE I EKSPERIMENTA.**

**NOVEL CLASSES OF 4-HYDROXYCOUMARIN
DERIVATIVES. INTERPLAY BETWEEN
THEORY AND EXPERIMENT**

Post A3

Dinko Žiher, Ivica Malnar i Ivaylo Jivkov Elenkov
GlaxoSmithKline istraživački centar Zagreb, d.o.o. Prilaz baruna Filipovića 29, 10000
Zagreb, Croatia

Hidroksilirani derivati kumarina (hidroksikumarini) predstavljaju važnu skupinu heterocikličkih spojeva s kisikom. Mnogi hidroksikumarini, bilo prirodni bilo sintetizirani, predstavljaju spojeve zanimljive farmaceutskoj industriji [1] zbog širokog spektra različitih farmakoloških i biokemijskih aktivnosti (uglavnom pripisanih keto-enolnoj tautomeriji i vodikovim vezama).

Ključni stupnjevi pripreme novih klasa različito supstituiranih furanokumarina [2,3] izvedenih iz derivata 4-hidroksikumarina istraživani su uporabom teorije funkcionala gustoće (DFT) i analizom prirodnih veznih orbitala (NBO). Stvaranja i kidanja intramolekulskih vodikovih veza u strukturama prijelaznih stanja imaju ključnu ulogu u određivanju stereokemije najvjerojatnijih produkata istraživanih reakcija. Najvjerojatniji produkti predviđeni kvantno-kemijskim računima u skladu su s eksperimentalnim opažanjima.

- [1] R. O’Kennedy i R. D. Thornes, *Coumarins: Biology, Applications and Mode of Action*, John Wiley & Sons, Chichester, 1997.
- [2] M. Merćep et al., *PCT Int. Appl.* WO 2005/010006 A1.
- [3] M. Merćep et al., *PCT Int. Appl.* WO 2005/010007 A1.

PRVI FEROCENSKI ANALOZI MURAMILDIPEPTIDA - - SINTEZA I KARAKTERIZACIJA

Post A4

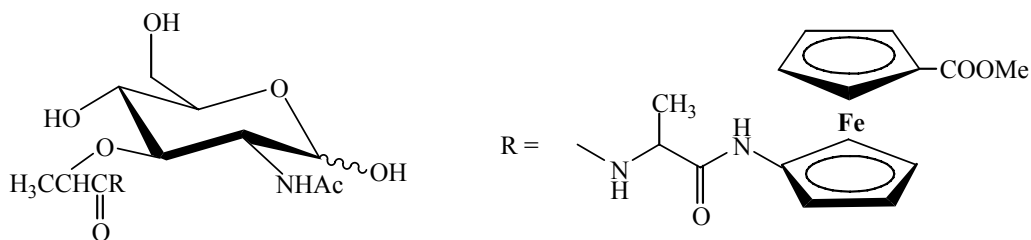
THE FIRST FERROCENE ANALOGUES OF MURAMYL DIPEPTIDE - SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

Lidija Barišić¹, Mojca Čakić Semenčić¹, Maja Roščić², Štefica Horvat² i
Vladimir Rapić¹

¹Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, Zagreb, Hrvatska

²Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

Među brojnim ferocenskim bioorganometalnim spojevima, konjugati s ugljikohidratima predstavljaju tek malobrojnu skupinu [1]. MDP (*N*-acetilmuramil-L-Ala-D-isoGln, prirodni strukturni dio peptidoglikana) minimalna je struktura s imunostimulativnim djelovanjem [2]. Imajući na umu da konjunkcija organometalne komponente spoju poznate biološke funkcije može povećati njegovu aktivnost, odlučili smo zamijeniti D-izoglutaminsku podjedinicu MDP-a s metil 1'-aminoferocen-1-karboksilatom (Fca-OMe) [3].



Kopuliranjem Fca-OMe s L- i D-Ala nastali su enantiomeri Boc-Ala-Fca-OMe. Amino-skupine rezultirajućih peptida deprotektirane su plinovitim HCl i kopulirane s *O*-zaštićenom

N-acetilmuraminskom kiselinom koristeći HOBt/EDC-postupak. Ciljni ferocenski analozi MDP-a dobiveni su hidrogenolitičkom deprotekcijom hidroksilnih skupina *N*-acetilmuraminske kiseline [4].

Rezultati naših pokusa s ferocenskim analogima muramildipeptida (MDP) potaknuli su nas da naša buduća istraživanja usmjerimo prema kemiji ferocenskih ugljikohidrata i ferocenskih glikopeptida.

[1] D. R. van Staveren, N. Metzler-Nolte, *Chem. Rev.* **104** (2004) 5931-5985.

[2] S. Traub, [S. vonAulock](#), [T. Hartung](#), [C. Hermann](#), *J. Endotoxin Res.* **12** (2006) 69-85.

[3] L. Barišić, V. Rapić, V. Kovač, *Croat. Chem. Acta* **75** (2002) 199-210.

[4] D. Keglević, B. Kojić-Prodić, Z. Banić Tomišić, *Carbohydr. Res.* **338** (2003) 1299-1308.

**PRIPRAVA I RESOLUCIJA PRVE KIRALNE
FEROCENSKE HETEROANULARNE AMINOKISELINE**

**PREPARATION AND RESOLUTION OF THE FIRST
CHIRAL FERROCENE HETEROANNULAR AMINO
ACID**

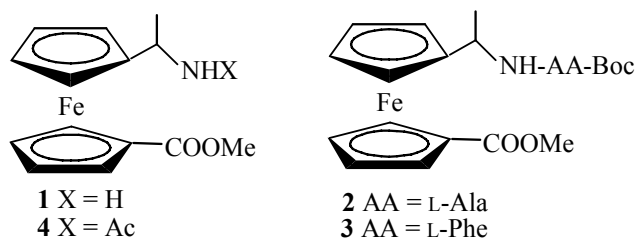
Post A5

Mojca Čakić Semenčić, Lidija Barišić i Vladimir Rapić
Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

U nastavku istraživanja heteroanularno supstituiranih ferocenskih aminokiselina [1] osmislili smo novu i učinkovitu metodu pripreme metil 1'-(1-aminoetil)ferocen-1-karboksilata (**1**): acetiliranjem *N,N*-difenilferocenkarboksamida nastaje 80% keton-amida koji je hidroliziran u keto-kiselinu (72%). Esterifikacijom njezina oksima s diazometanom dobiveno je 90% oksim-estera koji hidrogeniranjem na Pd-C u metanolu (600 psi) daje aminoester **1** (86%) [2, 3].

Potaknuti uspješnim stereoselektivnim kopuliranjem racemičnog (1-feroceniletil)-amina s prirodnim aminokiselinama (Ala, Phe), koji u slučaju Phe pokazuju značajnu kiralnu indukciju (d. r. = 78:22), slične smo eksperimente odlučili provesti i s racemičnim spojem **1**: reakcijom toga spoja s 0.5 ekvivalenata Boc-AAOH primjenom HOBt/ EDC postupka pripremljeni su konjugati **2** i **3**.

U cilju pripreme optički čiste naslovne aminokiseline izvedeno je enantioselectivno aciliranje racemičnog **1** s pomoću lipaze iz *Candida antarctica* (Novozym 435) u etil-acetatu. Slično transaciliranje u vinil-acetatu izveli smo i s 1'-(1-hidroksietil)ferocen-1-karboksilatima, a nastali se optički čisti acetat aminiranjem uz retenciju konfiguracije prevodi u **1**. U radu će biti opisani rezultati tih enantio- i diastereoselektivnih transformacija.



[1] L. Barišić, M. Čakić, K. A. Mahmoud, Y. Liu, H.-B. Kraatz, H. Pritzkow, S. I. Kirin, N. Metzler-Nolte, V. Rapić, *Chem. Eur. J.* **12** (2006) 4965-4980; L. Barišić, M. Dropučić, V. Rapić, H. Pritzkow, S. I. Kirin, N. Metzler-Nolte, *Chem. Commun.* **17** (2004) 2004-2005; L. Barišić, V. Rapić, N. Metzler-Nolte, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 4019-4021.

[2] M. Čakić Semenčić, M. Dropučić, L. Barišić, V. Rapić, *Croat. Chem. Acta* **79** (2006) (u tisku).

[3] M. Čakić Semenčić, M. Dropučić, L. Barišić, K. Molčanov, V. Rapić, *Struct. Chem.* (2006) (u tisku).

PRIPRAVA I SVOJSTVA NEKIH FEROCENSKIH DI- I TRIPEPTIDA

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SOME FERROCENE DI- AND TRIPEPTIDES

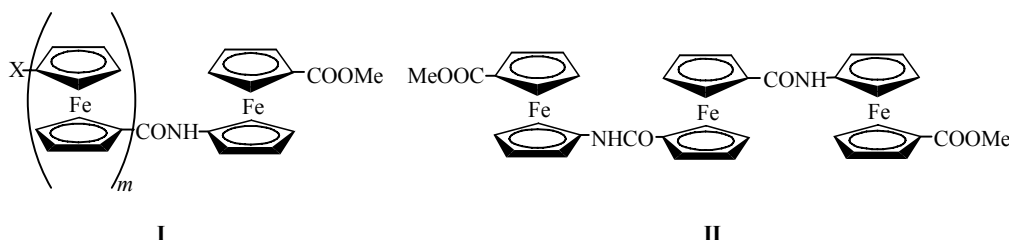
Mojca Čakić Semenčić¹, Lidija Barišić¹, Khaled A. Mahmoud², Heinz-Bernhard Kraatz² i Vladimir Rapić¹

¹Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, Zagreb, Hrvatska

²Department of Chemistry, University Saskatchewan, Saskatoon, Canada

U posljednje vrijeme velika pažnja poklanja se sustavima u koje su uključene redokskupine poput ferocena [1]. U prethodnim radovima opisali smo pripravu i elektrokemijska svojstva derivata *N,N*-diferocenciluree. Rezultati istraživanja pokazali su elektronsku komunikaciju dviju ferocenskih jezgri kroz ureilensku razmaknicu [2, 3].

U nastavku naših istraživanja odlučili smo pripremiti i ispitati elektrokemijska svojstva sustava koji sadrže dvije i tri ferocenske skupine povezane karboksamidnom razmaknicom [**I** (X = COOMe, Ac; *m* = 1, 2) i **II**].



Ciljni spojevi **I** i **II** pripremljeni su višestupanjskom sintezom iz AcNH-Fn-COOH i RCOOH-Fn-COOH (R = H, Me) primjenom HOBt/ EDC-postupka ili iz intermedijarnih kiselinskih klorida. Dobiveni di- i tripeptidi analizirani su metodama HRMS-, IR- i NMR-*vr*-spektroskopije. U radu će biti opisana sinteza, struktura i ciklička voltometrija novih molekula koje sadrže 2-3 aktivne redoks skupine.

[1] L. M. Tolbert, X. Zhao, Y. Ding, L. A. Borromley, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995)12891-12892.

[2] L. Barišić, V. Rapić, V. Kovač, *Croat. Chem. Acta* **75** (2002) 199-210.

[3] K. Mahmoud, Y.-T. Long, G. Schatte, H.-B. Kraatz, *J. Organomet. Chem.* **689** (2004) 2250-2255.

PRIPRAVA I STRUKTURA (2-FEROCENIL-1-FENILETIL)-ACETATA
PREPARATION AND STRUCTURE OF 2-FERROCENYL-1-PHENYLETHYL ACETATE

Post A7

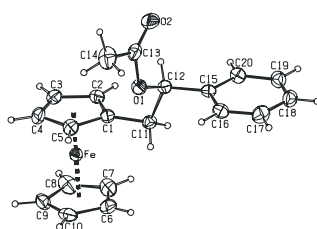
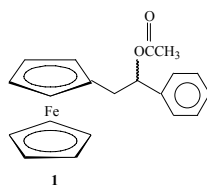
Mario Cetina¹, Senka Đaković² i Vladimir Rapić²

¹ Tekstilno-tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Pierottijeva 6, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

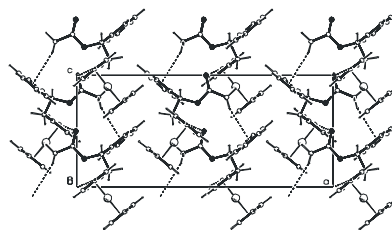
² Laboratorij za organsku kemiju, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Pierottijeva 6, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

Optički aktivni ferocenski spojevi upotrebljavaju se kao kiralni blokovi za pripremu različitih prirodnih produkata te u farmaceutskoj industriji. Spoj **1** pripremljen je kao jedan od standarda tijekom istraživanja biokatalitičke acilacije sekundarnih ω-ferocenilalkanola. Cilj toga rada bilo je ispitivanje utjecaja supstituenata na stabilnost β-karbokationa u S_N-transformacijama različitih ferocenskih spojeva [1, 2].

Struktura spoja **1** potvrđena je IR, NMR-spektroskopijom i rendgenskom strukturnom analizom (Sl. 1). Molekule su uzajamno povezane jednom slabom C-H...O vodikovom vezom, na taj način stvarajući beskonačne lance paralelne s kristalografskom osi *c* te jednom C-H...π interakcijom čime nastaje dvodimenzijaska mreža (Sl. 2).



Slika 1.



Slika 2.

Kristalografski podaci: C₂₀H₂₀FeO₂, $M_r = 348.21$, rompska prostorna grupa Pc a 2₁ (No. 29); $a = 19.684(2)$, $b = 10.0528(13)$, $c = 8.5888(13)$ Å; $V = 1699.5(4)$ Å³; $d_x = 1.361$ g cm⁻³; $\mu = 0.894$ mm⁻¹; $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å; $R = 0.0422$; $R_w = 0.1105$; $S = 0.950$.

[1] S. Đaković, P. Horvat, J. Lapić, V. Rapić, XIX. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Opatija, 24.-27. travnja 2005., PostB34.

[2] S. Đaković, J. Lapić, V. Rapić, *Biocatalysis and Biotransformation* **21** (2003) 291-295.

PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA FEROCENSKIH UREIDOPEPTIDA PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF FERROCENE UREIDOPEPTIDES

Post A8

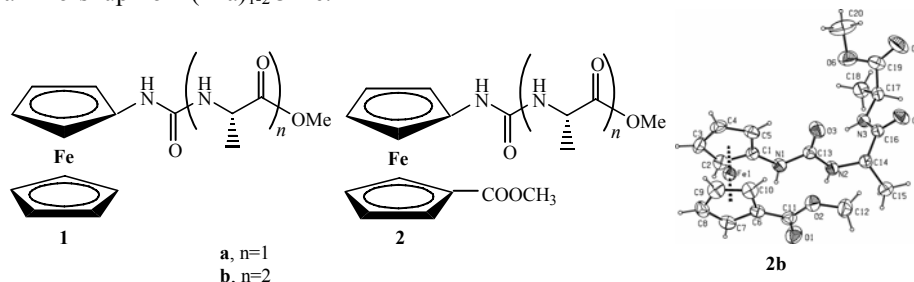
Jasmina Lapić¹, G. Pavlović² i Vladimir Rapić¹

¹Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

²Tekstilno-tehnološki fakultet, Prilaz baruna Filipovića 30, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

U zadnje vrijeme težište farmaceutskih odnosno biomedicinskih istraživanja prebacuje se s nukleinskih kiselina na peptide odnosno pseudopeptide kao mimetike proteina pri čemu važno mjesto zauzimaju ureidopeptidi [1].

U nastavku naših istraživanja heteroanularnih ferocenskih aminokiselina i njihovih konjugata s prirodnim aminokiselinama [2] odlučili smo pripremiti i istražiti ferocenske ureidopeptide. Ureilenska funkcija snažan je donor/akceptor vodikovih veza, a ferocenska podjedinica djeluje kao začetnik okreta između podandnih peptidnih lanaca. Pripravu ureidopeptida **1** i **2** uspješno smo izveli reakcijom odgovarajućih ferocenskih izocijanata s amino-skupinom (Ala)_{1,2}OMe.



Strukturnom analizom monokristala uzorka **2b** ustanovljeno je da su amidne skupine kako alaninskog tako i ureilenskog fragmenta u *trans*-položaju. Ravnina ureilenske jedinice nije koplanarna s vezanim ciklopentadienilnim prstenom (diedarski kut oko jednostruke veze C1-N1 iznosi $-15.8(6)^\circ$). Razlog takvoj konformaciji je mreža vodikovih veza. Pri tome su intermolekulske vodikove veze između NH-skupine ureilenske jedinice i C=O-funkcije alaninskog fragmenta dominantne (2.844(4) i 3.138(5) Å). S druge strane, karbonilna skupina ureilenske funkcije i metilna skupina Cp-metoksikarbonilne jedinice uključene su u stvaranje slabih vodikovih veza C-H...O tipa (2.919(5) - 3.426(6) Å), ne dajući očekivani α - ili β -okret karakterističan za proteine.

[1] A. Boeijsen, J. van Ameijde, R. M. J. Liskamp, *J. Organomet. Chem.*, **66** (2001) 8454.
K. Mahmoud, Y. T. Long, G. Schatte, H. B. Kraatz, *J. Organomet. Chem.*, **689** (2004) 2250-2255.

[2] L. Barišić, M. Čakić, K. A. Mahmoud, Y. Liu, H-B. Kraatz, H. Pritzkow, S. I. Kirin, N. Metzler-Nolte, V. Rapić, *Chem. Eur. J.*, **12** (2006) 4965-4980.

PRIPRAVA I KONFORMACIJSKA ANALIZA HETEROANULARNIH FEROCENSKIH ESTER-AMIDA I DIAMIDA

PREPARATION AND CONFORMATIONAL ANALYSIS OF HETEROANNULARLY SUBSTITUTED FERROCENE ESTER-AMIDES AND DIAMIDES

Post A9

Jasmina Lapić¹, Daniel Siebler², Katja Heinze² i Vladimir Rapić¹

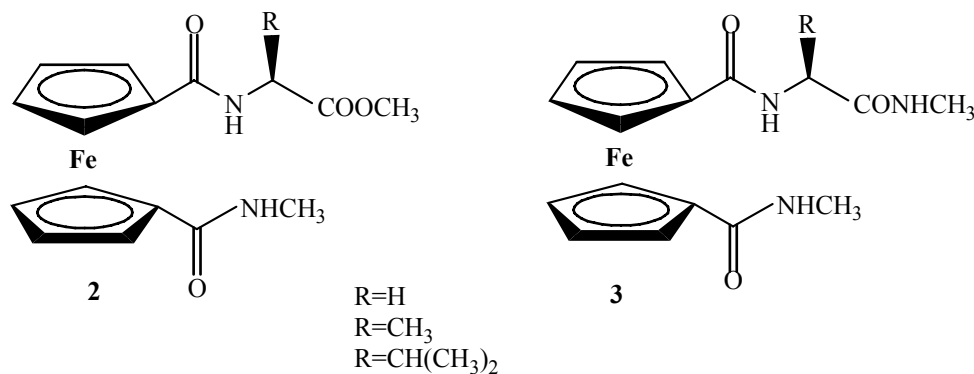
¹Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

²University of Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg, Germany

Simetrično supstituirani biokonjugati ferocen-1,1'-dikarboksilne kiseline – $\text{Fn}(\text{COAA}_{1,2}\text{OMe})_2$ (**1**) su sveobuhvatno proučeni. Te molekule pretežno predstoje u simetričnoj konformaciji stabiliziranoj s dvije intramolekulske vodikove veze (formira se 10-člani IHB-prsten) [1], a u nekim slučajevima javlja se nesimetrična konformacija s jednom IHB (7-člani prsten) [2].

Molekule **2** i **3** mogle bi se smatrati modelima biokonjugata **1**, a osmišljene su tako da, ovisno o karakteristikama uključenih prirodnih amino kiselina, mogu formirati [10]- kao i [7]- člani IHB-prsten. Spojevi **2** i **3** pripremljeni su reakcijom 1'-(metilkarbamoil)ferocen-1-karboksilne kiseline s esterima ili amidima prirodnih aminio kiselina koristeći se EDC/HOBt postupkom.

Bit će predložena konformacijska analiza tih molekula na osnovi IR-, NMR-vr-, i CD-spektroskopije, kao i DFT-računa.



[1] R. S. Herrick, R. M. Jarret, T. P. Curran, D. R. Dragoli, M. B. Flaherty, S. E. Lindyberg, R. A. Slate, and L. C. Thornton, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 5289.

T. Moriuchi, T. Nagai, T. Hirao, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 31-34.

[2] D. R. van Staveren, T. Weyhermüller, N. Metzler-Nolte, *Dalton Trans.*, 2003, 210-220.

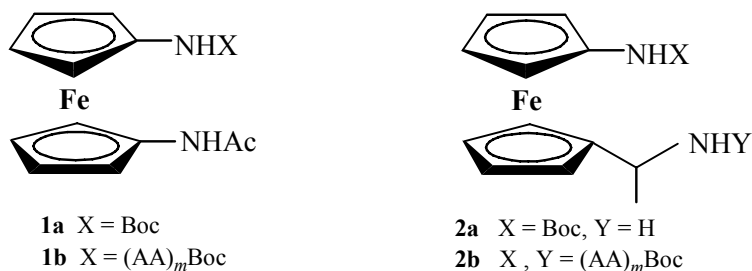
**SINTEZA I STRUKTURA BIOKONJUGATA
FEROCENSKIH DIAMINA I AMINOKISELINA
SYNTHESIS AND STRUCTURE OF BIOCONJUGATES
CONTAINING FERROCENE DIAMINES AND AMINO
ACIDS SUBUNITS**

Senka Djaković¹ i Vladimir Rapić¹

¹Laboratorij za organsku kemiju, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Pierottijeva 6, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

Do danas su pripremljeni i ispitani brojni konjugati ferocen-1,1'-dikarboksilne kiseline i prirodnih aminokiselina – $\text{Fn}(\text{COAA}_{1,2}\text{OMe})_2$ [1]. Naša istraživačka grupa sintetizirala je različite bioorganometalne spojeve sastavljene od 1'-amino-1-karboksilnih kiselina i prirodnih aminokiselina, u namjeri ispitivanja djelovanja ferocenske podjedinice kao začetnika okreta uz nastajanje intramolekulskih vodikovih veza [2]. Simetrično disupstituirani biokonjugati ferocen-1,1'-diamina (Fcd) – $\text{Fn}(\text{NHAA}_{1,2}\text{Boc})_2$ opisani su u samo jednom radu [3].

Naša istraživanja usmjerili smo prema nesimetrično supstituiranim biokonjugatima Fed (**1**) i spojevima **2** koji sadrže kiralni centar ugrađen u alifatski dio molekule. Ferocenski diamini **1a** and **2a** pripremljeni su višestupanjskim sintezama dio kojih je prethodno opisan [2]. Spojevi **1b** and **2b** sintetizirani su reakcijom **1a** ili **2a** i Boc-zaštićenih prirodnih aminokiselina koristeći EDC/HOBt-protokol. Konformacijska analiza pripremljenih spojeva biti će prikazana na osnovi IR-, NMR-vr- i CD-spektroskopije.



(m = 0, 1, 2)

- [1] R. S.Herrick, R. M. Jarret, T. P. Curran, D. R. Dragoli, M. B. Flaherty, S. E. Lindyberg, R. A. Slate, L. C. Thornton, *Tetrahedron Lett.* **37** (1996) 5289-5292.
 [2] L. Barišić, M. Čakić, K. A. Mahmoud, Y-N. Liu, H.-B. Kraatz, H. Pritzkow, S. I. Kirin, N. Metzler-Nolte, V. Rapić, *Chem. Eur. J.* **12** (2006) 4965-4980.
 [3] S. Chowdhury, K. A. Mahmoud, G. Shatte, H.-B. Kraatz, *Org. Biomol. Chem.* **3** (2005).

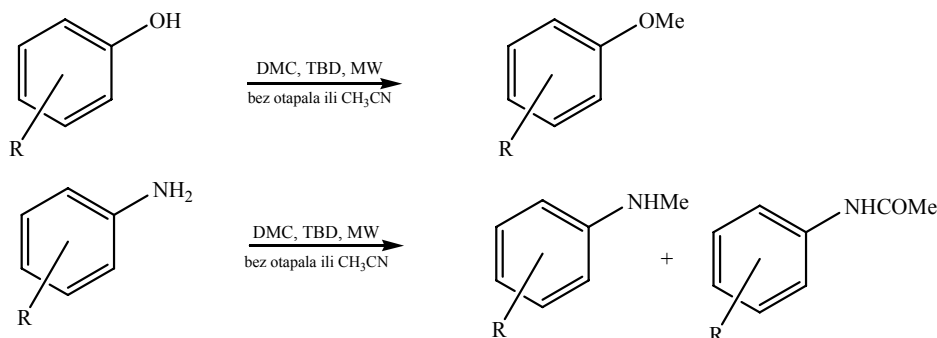
**KARBOKSIMETILIRANJE ANILINA I FENOLA POD
UTJECAJEM MIKROVALNOG ZRAČENJA**
**MICROWAVE ASSISTED CARBOXYMETHYLATION
OF ANILINES AND PHENOLS**

Post A11

Pavle Trošelj, Irena Zrinski-Antonac, Davor Margetić i Mirjana Eckert-
Maksić

Institut Ruđer Bošković, p.p. 180, HR-10002 Zagreb, Hrvatska

Dimetil-karbonat je reagens koji se s obzirom na svoja fizikalna svojstva i netoksičnost¹ nameće kao zamjena za fosgen, metil-jodid i dimetil-sulfat u reakcijama karboksimetiliranja odnosno metiliranja. Navedene reakcije od velikog su značaja u farmaceutskoj i polimernoj industriji.²



U ovom je radu istražen utjecaj temperature i otapala (CH₃CN) u reakcijama dimetil-karbonata sa nizom supstituiranih fenola i anilina uz primjenu mikrovalnog zračenja. Poznato je da upotreba mikrovalnog zračenja³ omogućuje provođenje reakcija pri višim temperaturama od klasičnih sinteza pri čemu dolazi do ubrzavanja reakcija. Međutim, dimetil-karbonat je ambidentatni elektrofil⁴ te se pri povišenim temperaturama smanjuje selektivnost u reakcijama nukleofilne supstitucije. Istraživanja su pokazala da u reakcijama dimetil-karbonata nastaju oba produkta, dok sa diamino (ili dihidroksi) derivatima nastaju kompleksne smjese produkata.

[1] P. Tundo, *Pure Appl. Chem.* **73** (2001) 1117-1124

[2] J. P. Parrish, R. N. Salvatore, K. W. Jung, *Tetrahedron* **56** (2000) 8207-8237

[3] C. O. Kappe, A. Stadler, *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry, Methods and Principles in Medicinal Chemistry* (Volume 25), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005; I. Zrinski, M. Eckert-Maksić, *Kem. u ind.* **54** (2005) 469-476.

[4] P. Tundo, L. Rossi, A. Loris, *J. Org. Chem.* **70** (2005) 2219-2224

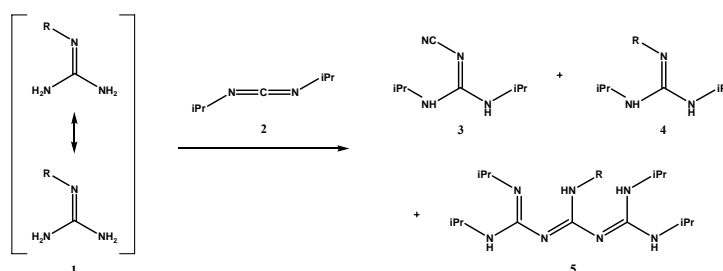
STUDIJ REAKTIVNOSTI MONOSUPSTITUIRANIH
GVANIDINA S KARBODIIMIDOMSTUDY OF REACTIVITY OF MONOSUBSTITUTED
GUANIDINES IN REACTION WITH CARBODIIMIDE

Post A12

Vjekoslav Štrukil, Zoran Glasovac i Mirjana Eckert-Maksić
 Institut „Rudjer Bošković“, Bijenička cesta 54, 10000, Zagreb, Hrvatska;
 e-mail: mmaksic@emma.irb.hr

Mnogi prirodni spojevi, od kojih se neki odlikuju biološkom aktivnošću, u svojoj strukturi sadrže gvanidinsku podjedinicu. [1] Također, gvanidin je sastavni dio i nekih neutralnih organskih baza poput TBD i MTBD koje se koriste kao katalizatori u reakcijama u nepolarnim otapalima. [2]

Teorijskim istraživanjima je ustanovljeno da kondenzacijom gvanidinskih podjedinica u poligvanide (npr. trigvanide) dolazi do povećanja bazičnosti, što je posljedica učinkovitije delokalizacije pozitivnog naboja u protoniranim formama. [3] Dosada je objavljeno svega nekoliko radova i patenata o pripravi trigvanida, [4] no opća metoda pripreve tih spojeva još uvijek nije objavljena.



U ovom radu bit će opisana reakcija monosupstituiranog gvanidina **1** s *N,N'*-diizopropilkarbodiimidom (**2**) pri čemu nastaju cijanogvanidin **3**, trisupstituirani gvanidin **4** i trigvanid **5**. Ukratko će se diskutirati utjecaj temperature i raznih otapala na ishod reakcije.

- [1] W. Sneader, *Drug Discovery: the evolution of modern medicines*, J. Wiley & Sons, Chichester, 1985.; M. Carmignani, A. R. Volpe, B. Botta, R. Espinal, S. C. De Bonnevaux, C. De Lucca, M. Botta, F. Corelli, A. Tafi, R. Sacco, G. Delle Monache, *J. Med. Chem.* **44** (2001) 2950-2958.
- [2] D. Simoni, M. Rossi, R. Rondanin, A. Mazzali, R. Baruchello, C. Malagutti, M. Roberti, F. P. Invidiata, *Org. Lett.* **24** (2000) 3765-3768.
- [3] Z. B. Maksić, B. Kovačević, *J. Org. Chem.* **65** (2000) 3303-3309.
- [4] M. A. Phillips, British Patent GB836912 (1960); C. Möllers, J. Prigge, B. Wibbeling, R. Frölich, A. Brockmeyer, H. J. Schäfer, E. Schmäzlin, C. Bräuchle, K. Meerholz, E.-U. Würthwein, *Eur. J. Org. Chem.* (2003) 1198-1208.

**PRIPRAVA I SVOJSTVA NOVIH KALIKS[4]ARENA
S FENANTRIDINSKIM PODJEDINICAMA**

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NOVEL
CALIX[4]ARENES WITH PHENANTHRIDINE SUBUNITS**

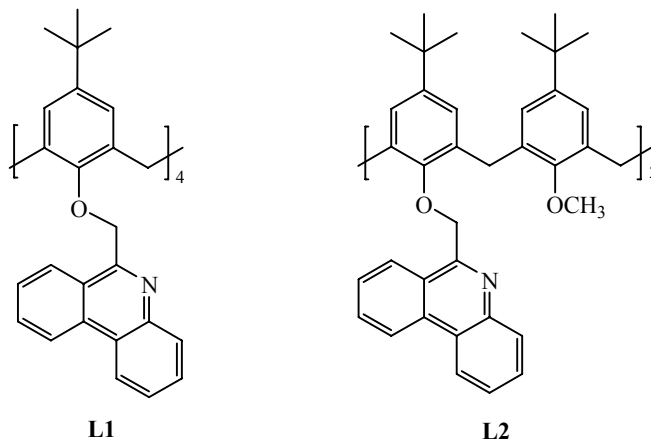
Post A13

Dijana Jadreško¹, Marina Tranfić¹,
Leo Frkanec², Nives Galić¹ i Vladislav Tomišić¹

¹Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102 a, 10000 Zagreb, Hrvatska

²Laboratorij za supramolekulsku i nukleozidnu kemiju, Zavod za organsku kemiju i
biokemiju, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10002 Zagreb, Hrvatska

Pripravljeni su novi derivati kaliks[4]arena s dvije, odnosno četiri fenantridinske jedinice na donjem obodu kaliksarenskog prstena. 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,26,27,28-tetrakis-((fenantridin-6-il)metoksi)kaliks[4]aren (**L1**) pripremljen je reakcijom 6-(klormetil)fenantridina s 5,11,17,23-tetra-*tert*-butilkaliks[4]arenom u prisutnosti K₂CO₃. Za sintezu 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,27-dimetoksi-26,28-bis-((6-fenantridin-6-il)metoksi)kaliks[4]arena (**L2**) korišten je 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,27-dimetoksi-26,28-(dihidroksi)kaliks[4]aren.



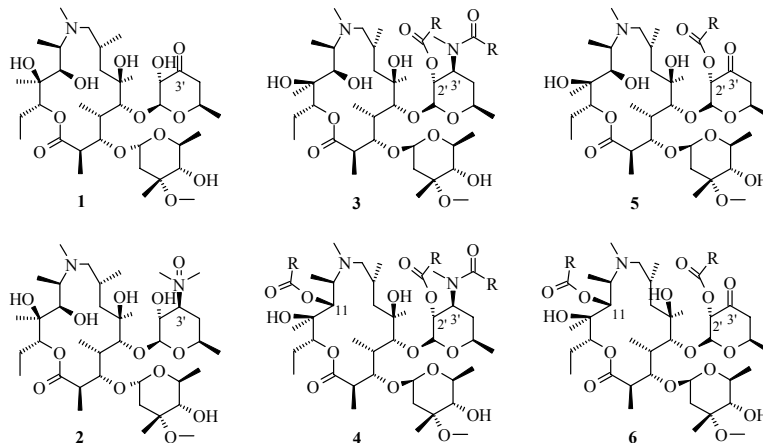
Spektrofotometrijskim i spektrofluorimetrijskim titracijama te ¹H NMR spektroskopijom ispitano je kompleksiranje iona natrija, kalija i europija sa spojem **L1**. U slučaju UV-Vis titracija kao otapala korišteni su sustavi diklormetan-metanol i diklormetan-acetonitril. Kompleksiranje europija popraćeno je pojavom nove vrpce u području 370 nm do 390 nm, pripisane prijenosu naboja.

STUDIJ POLONOVSKI REAKCIJE AZITROMICIN-3'-*N*-OKSIDASTUDY OF POLONOVSKI REACTION OF AZITHROMYCIN-3'-*N*-OXIDE

Post A14

Mirjana Bukvić Krajačić¹, Jasna Vidaković¹, Miljenko Dumić¹ i Marija Šindler²¹PLIVA - Istraživanje i razvoj d.o.o., Prilaz baruna Filipovića 29, 10000 Zagreb, Hrvatska²Zavod za organsku kemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 20, 10000 Zagreb, Hrvatska

Retrosintetskom analizom kao polazni spoj za sintezu 3'-de(dimetilamino)-3'-oksoazitromicina (**1**) odabran je azitromicin-3'-*N*-oksid (**2**), strukturno srodno onečišćenje u azitromicinu. Polonovski reakcijom azitromicin-3'-*N*-oksida **1** s anhidridima octene, kloroctene, propionske, maslačne i benzojeve kiseline nastaju prvenstveno odgovarajući 2'-*O*-acil- (**3**) i 2',11-di-*O*-acil- (**4**) 3'-*N*-demetil-3'-*N*-acil-derivati te 2'-*O*-acil- (**5**) i 2',11-di-*O*-acil- (**6**) 3'-okso-derivati azitromicina. Tijek reakcija praćen je LC/MS metodom. Pokazalo se je da kemo- i regioselektivnost ovise o strukturi primijenjenog anhidrida i njegovog molarnog suviška. Tako je s anhidridom kloroctene kiseline postignuta najbolja selektivnost stvaranja 3'-*N*-acil-derivata, dok je anhidrid benzojeve kiseline pogodovao selektivnijem stvaranju 3'-okso-derivata. U drugom stupnju metanolizom 2'-*O*-acil- i 2',11-di-*O*-acil-3'-okso derivata, a posebno 2'-*O*-kloracetil-3'-okso-derivata **5**, dobiven je željeni 3'-oksoazitromicin **1**.



Ujedno, utvrđeno je da reaktivnost azalidnih OH skupina u uvjetima Polonovski reakcije pada u nizu: 2'-OH > 11-OH > 4''-OH.

PRIPRAVA 2-IMINO-4-TIAZOLIDINONA IZ AMINO- β -LAKTAMA

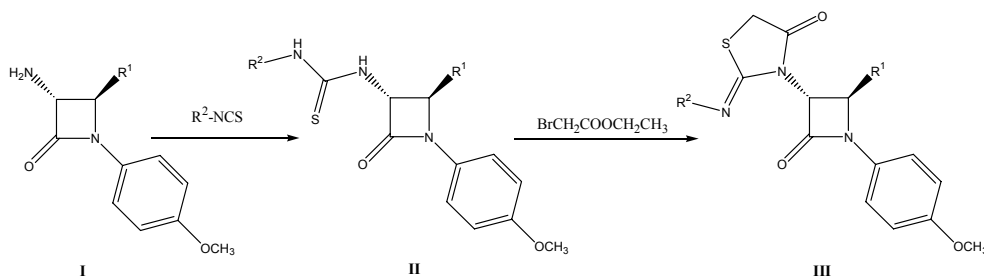
PREPARATION OF 2-IMINO-4-THIAZOLIDINONES FROM AMINO- β -LACTAMS

Post A15

Katarina Radolović i Ivan Habuš

Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, P.P. 180, HR-10002 Zagreb, Republika Hrvatska

Amino- β -laktami predstavljaju važnu skupinu sintona za dobivanje novih farmakološki aktivnih spojeva [1,2]. Amino funkcionalnost na β -laktamskom prstenu otvara mogućnosti njihove primjene u asimetričnoj sintezi polifunkcionalnih molekula, a proteinskih aminokiselina i peptida, kiralnih liganada i reagensa koji imaju značajnu ulogu u proučavanju enzimskih reakcijskih mehanizama [3]. Iminotiazolidinoni predstavljaju novu generaciju biološki aktivnih spojeva, a dosadašnja istraživanja ukazala su na njihovu potencijalnu učinkovitost u liječenju tuberkuloze i dijabetesa [4], te moguće antibakterijsko, antifungalno i pesticidno djelovanje [5,6]. Posebnu pažnju privukla je njihova djelotvornost kao izvrsnih protuupalnih agensa skupine nesteroidnih protuupalnih lijekova (*nonsteroidal anti-inflammatory drugs, NSAID's*) koji se za razliku od većine spojeva iz te skupine odlikuju blažim djelovanjem na gastrointestinalni sustav [7]. Reakcijom izotiocijanata s amino- β -laktamima **I** pripravljene su β -laktamske tiouree **II**, koje su u slijedećem stupnju, reakcijom s etil-bromoacetatom, ciklizirane u iminotiazolidinonski prsten **III**.



R¹: fenil, feroceni; R²: aril, alkil

- [1] T. Poljak, K. Molčanov, A. Višnjec, I. Habuš, V. Kovač, V. Rapić, *J. Mol. Struct.* **751** (2005) 60.
 [2] I. Ojima, I. Habuš, *Tetrahedron Lett.* **31** (1990) 4289.
 [3] G. S. Singh, *Tetrahedron* **59** (2003) 7646.
 [4] S. P. Singh, S. S. Parmar, V. Raman, V. I. Stenberg, *Chem. Rev.* **81** (1981) 175.
 [5] J. Blanchet, J. Zhu, *Tetrahedron Lett.* **45** (2004) 4449.
 [6] R. P. Tenorio et al., *Bioorg. Med. Chem.* **15** (2005) 2575.
 [7] R. Ottana et al., *Bioorg. Med. Chem.* **13** (2005) 4243.

**NOVI FLUORIRANI C-6 SUPSTITUIRANIDERIVATI
URACILA: SINTEZA, BIOLOŠKA ISPITIVANJA, ¹H I ¹³C
NMR KONFORMACIJSKA I RENDGENSKA
KRISTALNA STRUKTURNA ANALIZA**

**THE NOVEL FLUORINATED C-6 SUBSTITUTED
URACIL DERIVATIVES: SYNTHESIS, BIOLOGICAL
EVALUATIONS, ¹H AND ¹³C NMR CONFORMATIONAL
AND X-RAY CRYSTAL STRUCTURE STUDIES**

Svjetlana Prekupec¹, Damjan Makuc², Vedran Krištafor¹, Mario Cetina³,
Danijela Lesjak¹, Janez Plavec², Marijeta Kralj⁴, Krešimir Pavelić⁴, Jan
Balzarini⁵, Erik De Clercq⁵, Mladen Mintas¹ i Silvana Raić-Malić¹

¹Zavod za organsku kemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u
Zagrebu, Hrvatska

²Slovenian NMR Centre, National Institute of Chemistry, Ljubljana, Slovenia

³Zavod za primijenjenu kemiju, Tekstilno tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu,
Hrvatska

⁴Zavod za molekularnu medicinu, Institut Ruđer Bošković, Zagreb, Hrvatska

⁵Rega Institute for Medical Research Katholieke Universiteit Leuven, Belgium

Derivati pirimidina i njihovi nukleozidi od velike su biološke važnosti jer posjeduju širok spektar antivirusnih i antitumorskih djelovanja. Izražene biološke aktivnosti ovih klasa spojeva potaknule su nas na sintezu novih C-6 alkiliranih derivata pirimidina kako bismo ispitali njihova citostatska i antivirusna djelovanja.¹ Od svih ispitanih spojeva, spoj s 2-hidroksi-3,3,3-trifluoro-1-propenilnim pobočnim lancem je pokazao izraženiji efekt prema karcinomu dojke (MCF-7), dok je spoj s 2-fluormetil-2-acetoksipropilnim lancem pokazao umjereno djelovanje prema karcinomu grlića maternice (HeLa).² Nova serija derivata uracila s acikličkim pobočnim lancem na položaju C-6 sintetizirana je litiranjem 5,6-dimetilpirimidinskog derivata, te uzastopnim nukleofilnim adicijskim i supstitucijskim reakcijama tako dobivenog organolitijevog intermedijara s fluoriranim ketonima i esterima. Svim sintetiziranim spojevima su ispitana citostatska i antivirusna djelovanja.

[1] S. Raić-Malić, J. Anass, S. Ametamey, S. Batinac, E. De Clercq, G. Folkers, L. Scapozza, *Nucleosides, Nucleotides & Nucleic Acids*. **23** (2004) 1707-1721.

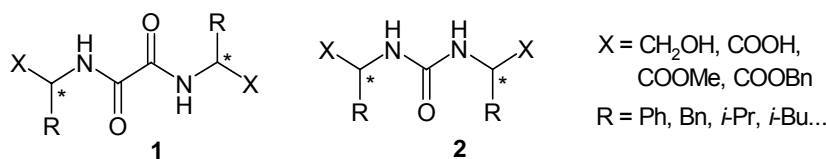
[2] S. Prekupec, D. Makuc, J. Plavec, S. Kraljević, M. Kralj, K. Pavelić, G. Andrei, R. Snoeck, J. Balzarini, E. De Clercq, S. Raić-Malić, M. Mintas, *Antiviral Chem. & Chemother.* **16** (2005) 327-338.

**PRIPRAVA I GELIRAJUĆA SVOJSTVA NOVIH
BIS(AMINOALKOHOLNIH) MALONAMIDÂ**
**PREPARATION AND GELATION PROPERTIES OF NEW
BIS(AMINO ALCOHOL) MALONAMIDES**

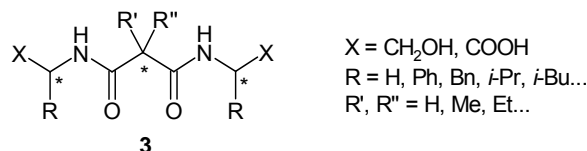
Post A17

Tomislav Portada, Milan Jokić, Janja Makarević,
Nataša Šijaković-Vujičić, Vesna Čaplar, Zlata Raza i Mladen Žinić
Zavod za organsku kemiju i biokemiju, Institut Ruđer Bošković,
Bijenička c. 54, P. O. B. 180, 10002 Zagreb, Hrvatska

U našim dosadašnjim istraživanjima organogelatora male molekulske mase pripremljen je niz bis(aminolakolnih) i bis(aminokiselinskih) oksalamida **1** i ureâ **2**. Mnogi od spojeva **1** u relativno niskim koncentracijama ($\approx 10^{-3}$ mol dm⁻³) dobro geliraju najrazličitija organska otapala.¹⁻³ Spojevi **2** ne geliraju, međutim esteri **2** pokazuju svojstva tekućih kristala.⁴



U nastavku istraživanja utjecaja premoštenja na gelirajuća svojstva, oksalamidni fragment (u spojevima **1**) zamijenjen je malonamidnim.



Kod prvih do sada pripremljenih bis(aminoalkolnih) malonamida **3** uočena je drastična ovisnost gelirajućih svojstava o izboru supstituenata R' i R''. Spojevi **3** naročito su zanimljivi sa stereokemijskog stajališta. Naime, u slučajevima kada su apsolutne konfiguracije dvaju aminokiselinskih (ili aminoalkolnih) fragmenata suprotne i kada je R' ≠ R'', tada ugljikov atom na koji su vezani R' i R'' postaje pseudokiralno središte.

- [1] J. Makarević, M. Jokić, Z. Raza, V. Čaplar, D. Katalenić, Z. Štefanić, B. Kojić-Prodić, and M. Žinić, *Croat. Chem. Acta* **77** (2004) 1/2, 403-414.
[2] J. Makarević, M. Jokić, Z. Raza, Z. Štefanić, B. Kojić-Prodić, and M. Žinić, *Chem. Eur. J.* **9** (2003) 5567-5580.
[3] J. Makarević, M. Jokić, B. Perić, V. Tomišić, B. Kojić-Prodić, and M. Žinić, *Chem. Eur. J.* **7** (2001) 7, 3328-3341.
[4] V. Tomašić, J. Makarević, M. Jokić, *Thermochimica Acta* **444** (2006) 97-106.

AZA-DIELS-ALDEROVE REAKCIJE IMINA SINTETIZIRANIH IZ ENANTIOMERNO ČISTIH *trans*-3- AMINO-AZETIDIN-2-ONA

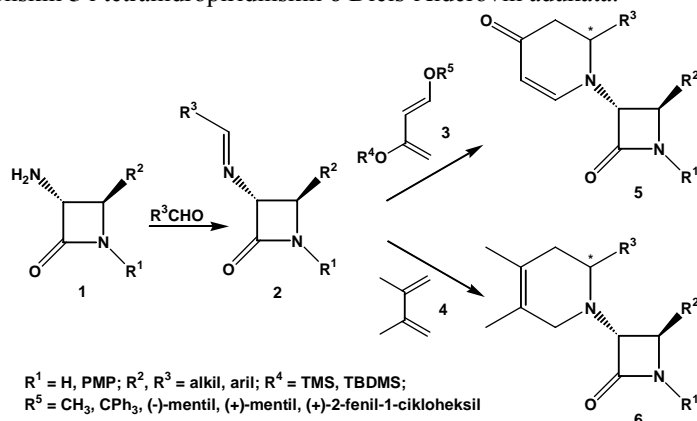
AZA-DIELS-ALDER REACTIONS OF IMINES DERIVED FROM ENANTIOPURE *trans*-3-AMINO-AZETIDIN-2- ONES

Tanja Poljak¹ i Ivan Habuš²

¹GlaxoSmithKline istraživački centar Zagreb d.o.o., Prilaz baruna Filipovića 29, 10000 Zagreb, Republika Hrvatska

²Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, P.P. 180, HR-10002 Zagreb, Republika Hrvatska

Azetidin-2-on, četveročlani ciklički laktam, sastavni je dio velikog broja raznovrsnih molekula koje iskazuju biološku aktivnost, te se u medicini koriste kao nezamjenjivi lijekovi (npr. penicilini, cefalosporini, trinemi) [1]. S druge strane, šesteročlani heterocikli, koji sadrže dušik, kao što su piridini i piridoni, ključne su podjedinice u medicinskoj kemiji i korisni međuprodukti raznovrsnih organskih sinteza. Ove prstenove nalazimo uglavnom u prirodnim alkaloidima, peptidima, te aza-šećerima [2]. Imini **2**, sintetizirani iz enantiomerno čistih *trans*-3-amino-azetidin-2-ona **1**, ispitani su kao dienofili u asimetričnim aza-Diels-Alderovim reakcijama s dienima **3** i **4** uz akiralne (ZnI₂, InCl₃, In(OTf)₃, AlCl₃, TiCl₄, B(OPh)₃...) i kiralne ((*S*)/(*R*)-BINOL, InCl₃, Ti(*i*-PrO)₄, B(OPh)₃; 2,2'-*iso*-propilidienbis[(4*S*)-4-*tert*-butil-2-oksazolin, Cu(OTf)₂; diarilfosfinski imi-ni, AgOAc) Lewisove kiseline pri različitim reakcijskim uvjetima (-78°C, -20°C, RT, 100°C, pri atmosferskom i povišenom tlaku) [3]. Na novonastalim šesteročlanim heterociklima formira se novi stereogeni centar, a kao rezultat nastaju dva diastereomera dihidropiridonskih **5** i tetrahidropiridonskih **6** Diels-Alderovih adukata.



[1] B. Alcaide, P. Almendros, *Curr. Med. Chem.* **11** (2004) 1921.

[2] P.M. Weintraub et al., *Tetrahedron* **59** (2003) 2953.

[3] H. Sunden et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 4877.

**AMIN / Pd(OAc)₂ KATALIZIRANE REAKCIJE
KOPULACIJE ARILDIAZONIJEVIH SOLI I
ARILBORONSKIH KISELINA**

**AMINE / Pd(OAc)₂ CATALYZED COUPLING
REACTIONS OF ARYLDIAZONIUM SALTS AND
ARYLBORONIC ACIDS**

Post A19

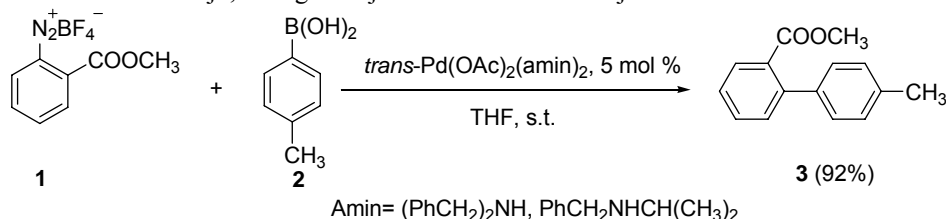
Ivan Pogorelič¹, Ivica Cepanec¹, Mladen Litvić¹, Mirela Filipan-Litvić² i
Vladimir Vinković³

¹ BELUPO d.d., Služba istraživanja, Radnička c. 224, Zagreb

² BELUPO d.d. Kontrola kvalitete, Danica 5, Koprivnica

³ Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, Zagreb

Paladijem katalizirana Suzuki-Miyaura reakcija [1] danas je jedna od najšire upotrebljivanih metoda pripreve nasimetričnih biarila, čestih strukturnih jedinica koje nalazimo kako kod prirodnih spojeva tako i farmaceutski aktivnih spojeva, liganada te naprednih materijala. Kao arilni elektrofilni partner u kopulaciji s arilboronskom kiselinom ili esterom su halogenidi (ArBr, ArI, u novije vrijeme i ArCl), a upotreba pseudohalogenida (sintetskih ekvivalenta halogenida) poput triflata, sulfonata također je opisana[2]. Upotreba arildiazonijevih tetrafluoroborata kao elektrofilnih partnera privlači pažnju prvenstveno zbog ekonomske dostupnosti anilina iz kojih se potonji dobivaju[3]. Tijekom pripreve spoja **3** reakcijom unakrsne kopulacije diazonijeve soli **1** i boronske kiseline **2** pokazalo se da od komercijalno dostupnih katalizatora (Pd(PPh₃)₄, Pd(PPh₃)₂Cl₂, Pd(CH₃CN)₂Cl₂, PdCl₂, Pd/C, Pd/BaSO₄) bezligandni Pd(OAc)₂ pokazuje najveću aktivnost, međutim uz značajan nedostatak kemoselektivnosti manifestiran nuzreakcijama homokopulacije boronske kiseline, homokopulacije diazonijeve soli te redukcije diazonijeve soli. Upotrebom aminskog liganda dolazi do bitnog poboljšanja kemoselektivnosti, te se **3**, neposredni intermedijer u sintezi sartanskih molekula, dobije u visokom iskorištenju, u blagim uvjetima i kratkom reakcijskom vremenu.



Primjenjivost metode testirana je unakrsnim kopulacijama različito supstituiranih diazonijevih soli i boronskih kiselina.

[1] Miyaura, N.; Yanagi, T.; Suzuki, A. *Synth. Commun.* **11** (1981), 513-519

[2] Kotha, S.; Lahiri K.; Kashinath D. *Tetrahedron* **58** (2002) 9633-9695

[3] Darzes S., Jeffery T., Genet J.-P. *Tetrahedron Lett.* **37** (1996) 3857-3860

PRIPRAVA I EVALUACIJA KIRALNIH NEPOKRETNIH FAZA SA SMANJENIM UTJECAJEM AKIRALNIH INTERAKCIJA

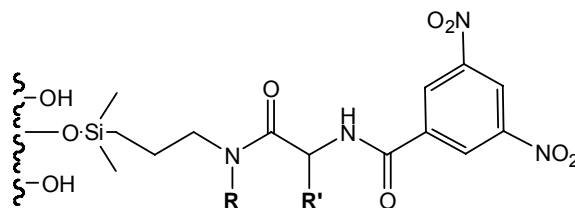
Post A20

SYNTHESIS AND EVALUATION OF CHIRAL STATIONARY PHASES WITH DIMINISHED ACHIRAL INTERACTIONS

Davorica Moslavac Forjan, Goran Landek i Vladimir Vinković
 Institut "Ruđer Bošković", Bijenička c. 54, Zagreb, Hrvatska

Potreba za jednostavnom i točnom kvantitativnom metodom analize skalemičnih (neracemičnih) smjesa dovela je do ubrzanog razvoja kiralnih nepokretnih faza za tekućinsku kromatografiju. Kiralne nepokretne faze četkolikog tipa (tzv. Pirkleov tip) zbog svoje relativne strukturne jednostavnosti su idealan sustav za proučavanje mehanizama kiralnog prepoznavanja. Poznato je da ove kiralne nepokretne faze razdjeljuju enantiomere ostvarivanjem π - π interakcija te vodikovih veza između molekula selektora i analita. U tom procesu molekule analita stupaju i u neproduktivne interakcije sa svim drugim dostupnim funkcionalnim skupinama na kiralnoj nepokretnoj fazi, prvenstveno silanolnim skupinama i neizreagiranim amino skupinama. Takva međudjelovanja negativno utječu na kvalitetu enantioseparacije (duža vremena zadržavanja analita na koloni i smanjene rezolucije).

U svrhu poboljšanja odjeljivanja enantiomera pripravljene su nove kiralne nepokretne faze Pirkleovog tipa u kojima su uklonjena neka od mjesta pogodna za akiralne neproduktivne interakcije.



R = H, aril

R' = Ph, CH₂CH(CH₃)₂

Derivatizacijom sekundarnog amida na alkilnoj razmaknici povećana je bazičnost karbonilnog kisika, čime je povećana enantioselektivnost, a smanjena vremena zadržavanja.¹ U pripravi nepokretnih faza izbjegnuto je korištenje aminopropilnog silikagela, čije preostale slobodne bazične NH₂ skupine pružaju dodatna mjesta za neproduktivne akiralne interakcije.

[1] D. Moslavac Forjan, D. Kontrec, V. Vinković, *Chirality* **18** (2006) 857-869.

**SINTEZA I STRUKTURNA KARAKTERIZACIJA
ADAMANTANSKIH OKSALAMIDNIH RETROPEPTIDA
SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERISATION
OF THE ADAMANTANE OXALAMIDE
RETROPEPTIDES**

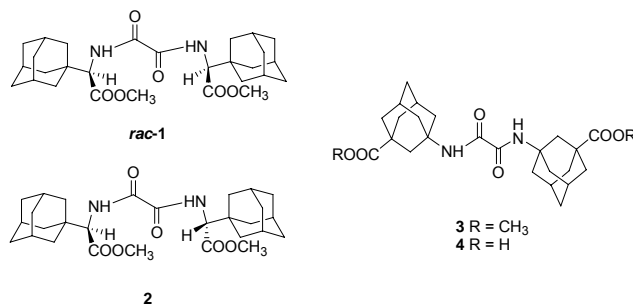
Post A21

Marija Matković, Krešimir Molčanov, Nikola Basarić, Biserka Kojić-Prodić
i Kata Mlinarić-Majerski

Institut „Ruđer Bošković“ Bijenička cesta 54, 10000, Zagreb, Hrvatska

U nastavku istraživanja u području sinteze adamantanskih amino kiselina i njihove ugradnje u peptide i peptidomimete [1] usmjerili smo pažnju na retropeptide čija struktura sadrži oksalamidinu jedinicu. Oksalamidi su poznati po stvaranju jednodimenzionalnih, dvodimenzionalnih i rjeđe trodimenzionalnih mreža vodikovih veza [2]. Pojedini amino kiselinski derivati oksalamida pokazali su dobra svojstva geliranja polarnih i nepolarnih otapala [3]. Pretpostavljamo da bi se ugradnjom adamantanskih podjedinica, kao velikih supstituenata, mogla ograničiti konformacijsku mobilnost tih spojeva i time bitno utjecati na topologiju mreža vodikovih veza. Te strukturne podjedinice bi mogle imati važnu ulogu kao sintetski elementi pri sintezi cikličkih retropeptida i peptidomimetika s određenom topologijom i svojstvima.

U okviru ove prezentacije biti će prikazana sinteza i strukturna karakterizacija retropeptida 1-4.



- [1] Š. Horvat, K. Mlinarić-Majerski, Lj. Glavaš-Obrovac, A. Jakas, J. Veljković, S. Marcz, G. Kragol, M. Rošćić, M. Matković, A. Milostić-Srb, *J. Med. Chem.* **49** (2006) 3136-3142.
- [2] S. Coe, J. J. Kane, T. L. Nguyen, L. M. Toledo, E. Wininger, F. W. Fowler, J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 86-93.
- [3] J. Makarević, M. Jokić, Z. Raza, Z. Štefanić, B. Kojić-Prodić, M. Žinić, *Chem. Eur. J.* **9** (2003) 5567-5580.

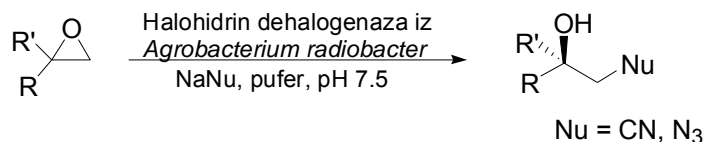
ENZIMSKI KATALIZIRANO OTVARANJE EPOKSIDA ENZYME CATALYSED RING-OPENING OF EPOXIDES

Post A22

Maja Majerić Elenkov¹, Lixia Tang², Bernhard Hauer³ i Dick B. Janssen²¹ Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, 10000 Zagreb, Croatia.² University of Groningen, Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen, The Netherlands.³ BASF AG, Fine chemicals & Research, Ludwigshafen, Germany.

Haloalkohol dehalogenaze su enzimi koji kataliziraju nehidrolitičko otvaranje epoksida, a kao nukleofile koriste male anione kao što su azid, cijanid i nitrit, te halide.¹ Prirodna reakcija koju ovi enzimi kataliziraju je reverzibilna dehalogenacija vicinalnih haloalkohola u epoksida, a nalaze se u bakterijama koje koriste haloorganske spojeve u svom metabolizmu. U prirodi oni su važna karika u lancu detoksifikacije halogeniranih ksenobiotika. Kao biokatalizatori oni su posebno interesantni stoga što pokazuju enantioselektivnost u reakcijama koje kataliziraju.²

Do sada je izolirano nekoliko haloalkohol dehalogenaza, od kojih se enzim iz *Agrobacterium radiobacter* pokazao najelektivnijim u reakciji otvaranja epoksida sa cijanidom kao nukleofilom.³ Dok enantioselektivnost prema monosupstituiranim epoksidima varira od niske prema visokoj ($E = 2-106$), enzim potpuno selektivno katalizira rezoluciju 2,2-disupstituiranih epoksida ($E \sim 200$), te na taj način omogućava pripremu optički čistih tercijarnih alkohola pod blagim uvjetima (sobna temperatura, vodeni medij).



Koristeći pročišćeni enzim iz *Agrobacterium radiobacter* optički čisti β-cijanoalkoholi i β-azidoalkoholi (>99% ee) pripremljeni su iz epoksida. Ovi produkti sadrže sintetski korisnu cijano i azido grupu na β-položaju, te daju pristup pripravi velikog broja sintetskih građevnih blokova.

[1] Janssen, D. B.; Majerić Elenkov, M.; Hasnaoui, G.; Hauer, B.; Lutje Spelberg, J. H.

Biochem. Soc. Trans. **2006**, *34*, 291-295.

[2] Majerić Elenkov, M.; Tang, L.; Hauer, B. and Janssen, D. B. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4227-4229.

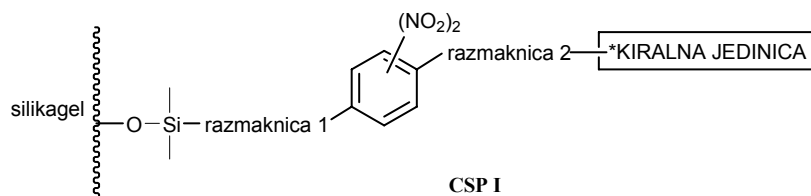
[3] Majerić Elenkov, M.; Hauer, B. and Janssen, D. B. *Adv. Synth. & Catal.* **2006**, *348*, 579-585.

**ČETKOLIKE KIRALNE NEPOKRETNE FAZE
SASTAVLJENE OD RAZLIČITO SUPSTITUIRANE
KORO-3,5-DINITROBENZOJEVE KISELINE I
RAZNOVRJNIH KIRALNIH BLOKOVA**

**BRUSH-TYPE CHIRAL STATIONARY PHASES THAT
COMBINE DIFFERENTLY SUBSTITUTED CHLORO-3,5-
DINITRO BENZOIC ACID AND VARIOUS CHIRAL
UNITS**

Darko Kontrec, Ivana Gazić i Vladimir Vinković
Institut "Ruđer Bošković", Bijenička c. 54, 10002 Zagreb, Hrvatska

Za četkolike kiralne nepokretne faze (CSPs) je poznato da su uspješne u odjeljivanju racemata koji sadrže π -kisele ili π -bazične skupine [1]. Iskustveno je dokazano da su π -bazične nepokretne faze uspješne u odjeljivanju jedino racemata koji sadrže jake π -kisele skupine. S druge strane, π -kisele CSPs su mnogo univerzalnije, one odjeljuju širi dijapazon racemata, čak i one s π -kiselim skupinama [2]. Elektronima bogate aromatske specije (π -baze) se teže poslaguju zbog velikih aromatskih π -oblaka koji se međusobno odbijaju u svim orijentacijama osim kod geometrije rubom prema licu (T-oblik). Stoga su elektronima siromašne skupine (π -kisele ili π -akceptorske) češće prisutne u četkolikim CSPs [3].



Ovdje ćemo prikazati pripremu i evaluaciju nepokretnih faza opće strukture **CSP I** koje sadrže 3,5-dinitrobenzoilnu skupinu (DNB) smještenu unutar kiralnog selektora. DNB je snažna π -deficijentna skupina s izvrsnim svojstvima za stvaranje π - π interakcija i često se primjenjuje za pripremu kiralnih selektora. Stoga je velik broj različitih racemata razdvojen na opisanim CSPs. Diskutirat ćemo strukturne karakteristike, sintetičke postupke, moć razdjeljivanja enantiomera i mehanizam kiralnog prepoznavanja uočene na ovim CSPs.

- [1] W. H. Pirkle i S. Perrin, In "Chiral separation by liquid chromatography", Ahuja, S.; Ed., ACS Symposium Series 471 (1991) 43-68.
 [2] D. Kontrec, V. Vinković, M. Šepelj i V. Šunjić, *Croat. Chem. Acta* **77** (2004) 31-51.
 [3] C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins i C. J. Urch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* (2001) 651-669.

ENDIINSKI DERIVATI AMINOKISELINA I PEPTIDA AMINO ACID- AND PEPTIDE-RELATED ENEDIYNE DERIVATIVES

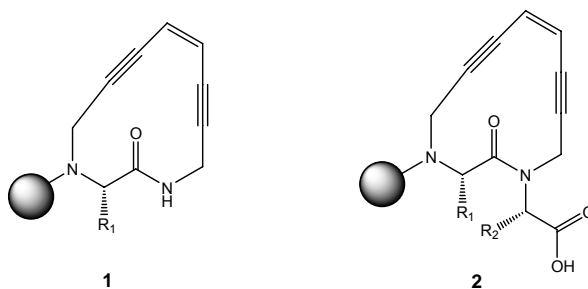
Post A24

Ivanka Jerić i Matija Gredičak

Institut "Ruđer Bošković", Bijenička c. 54, 10002 Zagreb, Hrvatska

Endiini, spojevi koje proizvode bakterije iz zemlje, su među najefikasnijim poznatim antitumorskim agensima. Neovisno o njihovoj složenosti, struktura endiinskih spojeva se može podijeliti u tri dijela, od kojih svaki ima preciznu ulogu. "Transportni" dio molekule zadužen je za prepoznavanje i prijenos do mjesta djelovanja, molekule DNK. Nakon smještanja u mali utor dolazi do aktivacije i pokreće se molekularni "okidač". Kaskada reakcija završava kontrakcijom endiinske "bojeve glave", Z-heksa-1,5-diin-3-enske strukture uključene u 9- ili 10-člani prsten. Vrlo reaktivan 1,4-benzoidni diradikal koji nastaje u procesu Bergmanove ciklizacije je sposoban cijepati dvostruku DNK uzvojniju.

Složena struktura i nedostatak selektivnosti prirodnih endiinskih spojeva potakli su opsežna istraživanja usmjerena pronalazenju jednostavnih, selektivnih endiinskih spojeva. Endiinske strukture su ugrađivane u prstenove različitih veličina, aktivirane putem prijenosa naboja s liganda na metal ili fotokemijskom aktivacijom. Nadalje, endiini s vezanim poliaminskim strukturama kao DNK vezujućim elementima su pokazali značajnu aktivnost cijepanja DNK. Sve to nas je ponukalo da razmotrimo aminokiseline i peptide kao strukturne "nosioc" endiinskih jedinica. Niz istraživanja je pokazao da su, među ostalim, supstituenti na acetilenskim ugljikovim atomima vrlo važni za ciklizaciju endiinske jedinice. U ovom radu će biti prikazani rezultati naših istraživanja na sintezi i karakterizaciji endiina izvedenih iz aminokiselina (1) i dipeptida (2). Može se očekivati da će bočni lanci aminokiselina (R_1 i R_2) utjecati na konformaciju endiinskog prstena, a time i na brzinu termički ili foto-inducirane Bergmanove ciklizacije.



Struktura endiinskih derivata aminokiselina (1) i dipeptida (2)

PRIPRAVA *N*- I *O*- SUPSTITUIRANIH HIDROKSIUREA DERIVATA AMINOKISELINA

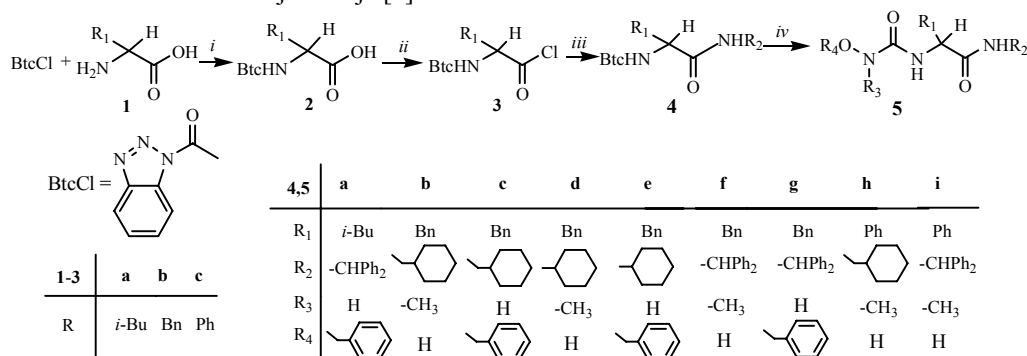
PREPARATION OF *N*- AND *O*- SUBSTITUTED HYDROXYUREA DERIVATIVES OF AMINO ACIDS

Post A25

Ivana Perković, Ivan Butula i Branka Zorc

Farmaceutsko-biokemijski fakultet, A. Kovačića 1, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

Poznato je da hidroksiurea inhibira ribonukleotid-reduktazu blokirajući prijelaz stanica iz G₁ u S fazu mitoze te tako inhibira rast tumorskog tkiva [1]. Cilj ovog istraživanja bio je pripremiti *N*-metil i *O*-benzil supstituirane hidroksiuree **5a-i**, derivate nearomatskih (L-leucin) i aromatskih aminokiselina (L-fenilalanin i D-fenilglicin) te ispitati njihovo citostatsko i virustatsko djelovanje [2].



i) bezv. dioksan, s.t., 24 h; *ii*) SOCl₂, s.t., 24 h; *iii*) amin, Et₃N, bezv. toluen, s.t., 1 h; *iv*) hidroksilamin x HCl, Et₃N, bezv. toluen, s.t. ili refluks, 1-72 h.

Hidroksiuree **5** dobivene su reakcijom *N*-(1-benzotriazolkarbonil)-aminokiselina **4** s *O*-benzilhidroksilaminom, odnosno *N*-metilhidroksilaminom. Strukture novih hidroksiurea potvrđene su IR, ¹H i ¹³C NMR spektroskopijom. Ispitivanja farmakološkog djelovanja novih spojeva su u tijeku.

- [1] E. Mutschler, H. Derendorf, *Drug Actions, Basic Principles and Therapeutic Aspects*, Medpharm Scientific Publishers, Stuttgart, 1995, str. 612.
[2] N. Opačić, M. Barbarić, B. Zorc, M. Cetina, A. Nagl, D. Frković, M. Kralj, K. Pavelić, J. Balzarini, G. Andrei, E. De Clercq, S. Raić-Malić, M. Mintas, *J. Med. Chem.* **48** (2005) 475–482.

AROMATIZACIJA 1,4-DIHIDROPIRIDINA MOLIBDENOVIM PENTAKLORIDOM

AROMATIZATION OF 1,4-DIHYDROPYRIDINES WITH MOLYBDENUM PENTACHLORIDE

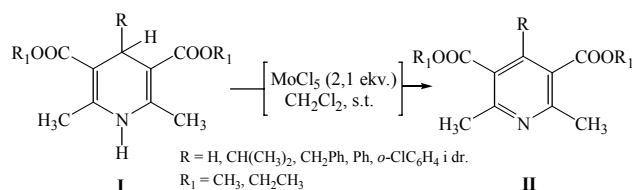
Mirela Filipan-Litvić,¹ Mladen Litvić,² Ivica Ceganec,² Ivan Pogorelić² i
Vladimir Vinković³

¹ BELUPO d.d., Kontrola kvalitete, Danica 5, Koprivnica

² BELUPO d.d., Služba istraživanja, Radnička c. 224, Zagreb

³ Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, Zagreb

1,4-Dihidropiridinski derivati su važni lijekovi koji služe u liječenju hipertenzije i nekih drugih koronarnih bolesti. Njihov metabolizam započinje aromatizacijom do odgovarajućeg supstituiranog piridinskog derivata. Za pripremu produkata aromatizacije 1,4-dihidropiridinskih derivata korišten je veliki broj oksidansa, a među njima i soli kroma(VI) poput CrO₃[1], piridinijevog dikromata, Zn(ClCrO₃)₂·9H₂O [2] i dr., za koje je poznato da su kancerogeni. Zbog toga su ispitane soli molibdena(VI), molibdena (V) i volframa(VI) čija su oksidacijska svojstva poznata iz literature, ali nisu do sada primjenjena u aromatizaciji 1,4-dihidropiridina. Dokazano je da MoCl₅ efikasno na sobnoj temperaturi u diklormetanu kao otapalu aromatizira veliki broj 1,4-dihidropiridinskih derivata opće formule **I**. Molibdenov(VI) oksitriklorid (MoOCl₃), sol molibdena višeg oksidacijskog stanja (+6) nije toliko selektivan oksidans kao MoCl₅, ali je brzina aromatizacije gotovo identična. Za razliku od molibdena, soli wolframa(VI) poput WCl₆ nisu dovoljno jaki oksidansi na sobnoj temperaturi. Reakcija aromatizacije je provediva tek na temperaturi povrata octene kiseline (118°C).



Produkti aromatizacije (**II**) dobiveni upotrebom MoCl₅ kao oksidansa izolirani su u iskorištenjima od 72-97% uz vremena reakcije koja su se kretala između 1. minute i 24 sata ovisno o prisutnim supstituentima na položaju 4 dihidropiridinskog prstena [3].

[1] H. Meyer, E. Wehinger, F. Bossert, D. Scherling, *Arzneim.-Forsch./Drug. Res.*, **33** (1983) 106 – 112.

[2] M. M. Hashemi, S. Balalaie, *J. Sci. I. R. Iran*, **8** (1997) 161 – 163.

[3] M. Filipan-Litvić, *Doktorska disertacija*, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2006.

ANTIMONOV(III) KLORID KAO UČINKOVITI KATALIZATOR ZA BIGINELLIJEVU SINTEZU DIHIDROPIRIMIDINONA

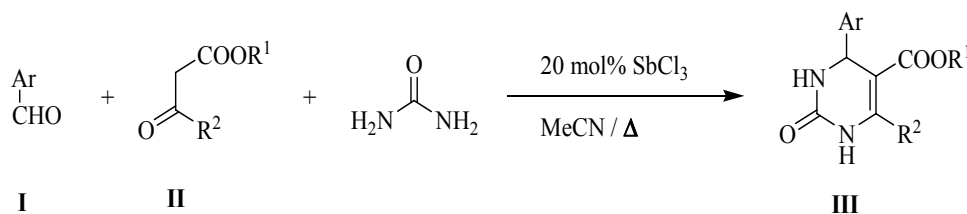
ANTIMONY(III) CHLORIDE AS AN EFFICIENT CATALYST FOR THE BIGINELLI SYNTHESIS OF DIHYDROPYRIMIDINONES

Post A27

Ivica Capanec, Mladen Litvić, Ivan Pogorelić, Goranka Ljubić, Štefanija Koretić, Tatjana Patik-Mikšaj, Mohamed Majed Tibi, Marija Glavanović, Maja Popijač i Ivana Grüngold
BELUPO d.d., Služba Istraživanja, Radnička c. 224, 10000 Zagreb

Trokomponentna reakcija aldehida (**I**), acetoacetatnih estera (**II**) i uree uz nastanak dihidropirimidinona (**III**) poznata je kao Biginellijeva reakcija [1]. U literaturi je opisan čitav niz različitih protičnih i Lewisovih kiselina koje djeluju kao katalizatori ove reakcije [2]. U slučajevima sterički zahtjevnih reaktanata dobra iskorištenja mogu se postići primjenom etil polifosfata ili tetraetil ortosilikata uz FeCl_3 [3].

U našem laboratoriju pronađeno je da antimonov(III) klorid učinkovito katalizira Biginellijevu reakciju niza različitih aromatskih aldehida, acetoacetatnih estera i uree pri čemu su dobra do visoka iskorištenja (50-90%) na dihidropirimidinonima dobivena i u slučajevima sterički zahtjevnih reaktanata. Reakcija se provodi u vrijućem acetonitrilu ili apsolutnom etanolu u prisustvu katalitičke količine (optimalno 20 mol%) SbCl_3 . Utjecaj količine SbCl_3 na iskorištenje reakcije ne mijenja se bitno u području 20-50 mol%, međutim, zabilježen je primjetni porast (10-15%) iskorištenja u slučaju primjene ekvimolarne količine (100 mol%) katalizatora. Obrada reakcijske smjese uključuje uparavanje reakcijskog otapala, digeriranje u kloridnoj kiselini (uklanjanje SbOCl), te izolaciju dihidropirimidinona (kristalne tvari) jednostavnim otkisavanjem.



[1] C. O. Kappe, *Tetrahedron* **49** (1993) 6938-6963.

[2] S. Répichet, A. Zwick, L. Vendier, C. Le Roux, J. Dubac, *Tetrahedron Lett.* **43** (2002) 993-995.

[3] I. Capanec, M. Litvić, A. Bartolinčić, M. Lovrić, *Tetrahedron* **61** (2005) 4275-4280.

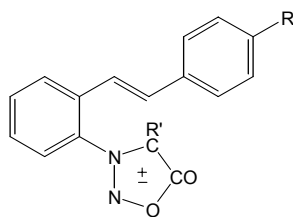
**OPĆA METODA ZA DOBIVANJE
STILBENILSIDNONSKIH DERIVATA**
**GENERAL METHOD FOR THE PREPARATION OF
STILBENYLSYDNONE DERIVATIVES**

Kristina Butković¹, Željko Marinić² i Marija Šindler-Kulyk

¹Zavod za organsku kemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb, Hrvatska

²NMR Centar, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Sidnoni spadaju u klasu dobro poznatih mezoionskih heterocikličkih spojeva [1]. Novi sidnonski derivati, stilbenilsidnoni, su prvi put priređeni u našem laboratoriju [2].



1

R = H, CH₃, Cl, Br, OCH₃
R' = H, CH₃, C₆H₅

Budući da su preliminarna biološka ispitivanja pokazala da neki od priređenih derivata **1** pokazuju umjerenu antitumorsku aktivnost, pokazalo se potrebnim razraditi najekonomičniju metodu dobivanja stilbenilsidnonskih derivata.

U ovom radu se daje detaljan opis raznih sintetskih puteva.

- [1] G. W. Gribble, *Mesoionic Ring Systems*, in: A. Padwa and W. H. Pearson (Eds.), *Synthetic Applications of 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry Toward Heterocycles and Natural Products*, Wiley & Sons, INC, New Jersey, 2003, pp. 681-755.
- [2] a) K. Butković, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *Magn. Reson. Chem.* **42** (2004) 1053-1055; b) K. Butković, N. Basarić, K. Lovreković, Ž. Marinić, A. Višnjavec, B. Kojić-Prodić, M. Šindler-Kulyk *Tetrahedron Lett.* **45** (2004) 9057-9060.

**ANORGANSKI MODELI NUKLEINSKIH KISELINA:
SINTEZA & STRUKTURA Cu(dpa)₂ KOMPLEKSA**

**INORGANIC MODELS OF NUCLEIC ACIDS:
SYNTHESIS & STRUCTURE OF Cu(dpa)₂ COMPLEXES**

Post A29

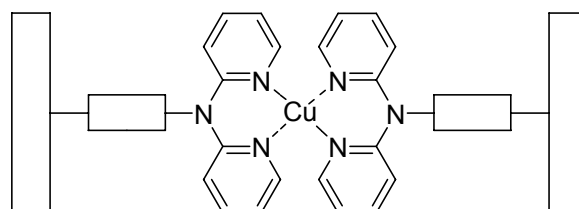
Srećko I. Kirin i Mary Elizabeth Williams

Department of Chemistry, Pennsylvania State University, University Park, 16802 PA, USA

Deoksiribonukleinska kiselina (DNA) služi kao skladište informacija i kalup za samoumnožavanje. Specifično stvaranje dvostruke uzvojnice temelji se na Watson-Crickovim vodikovim vezama između prirodnih parova baza. Prošireni genetska abecda, koja uključuje umjetne parove baze, može dovesti do oligomernih materija sa zanimljivim fizičkim i kemijskim svojstvima.

Posljednjih godina su pripravljene nukleinske kiseline koje sadrže različite prijelazne metale unutar dvostruke uzvojnice [1]. U našem laboratoriju su razvijeni anorganski modeli nukleinskih kiselina (iDNA), kod kojih su svi parovi baza zamjenjeni metalnim kompleksima [2].

U ovom radu opisana je sinteza anorganskih nukleinskih kiselina u nekoliko stupnjeva. Bidentatni ligand dipiridilamin (dpa) je prvo substituiran različitim poveznicama, a nakon toga derivatiziran α -amino kiselinama ili monomerima peptidnih nukleinskih kiselina (PNA). Odgovarajući Cu(II) kompleksi su pripravljeni u svakom stupnju, a njihova karakterizacija uključuje detaljnu kristalografsku analizu.



Slika 1. Dvolančani dpa - iDNA monomer (dikation): Cu(dpa)₂, poveznica, te amino kiselina ili PNA monomer.

- [1] M. Shionoya, K. Tanaka, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **8** (2004) 592-597.
 [2] B. P. Gilmartin, K. Ohr, R. L. McLaughlin, R. Koerner, M. E. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005) 9546-9555.

SINTEZA IZOMERA *N*-METILPANTOPRAZOLA SYNTHESIS OF *N*- METILPANTOPRAZOLE ISOMERS

Post A30

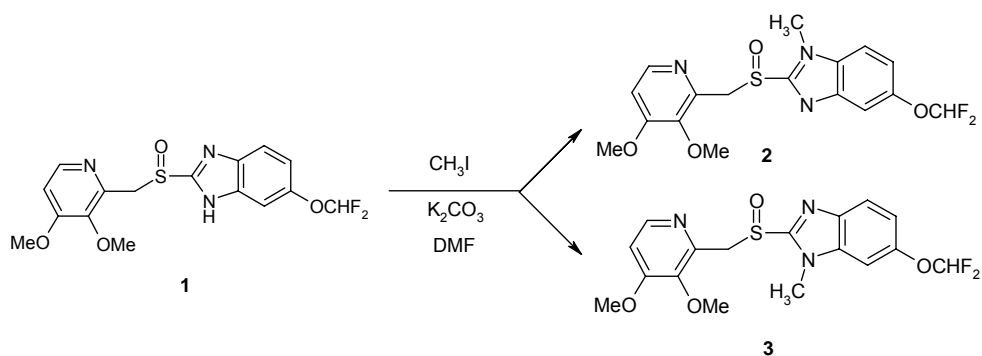
Dubravka Pavličić, Jasna Dogan Koružnjak, Goran Srečnik*, Lidija Pozaić
Frketić i Miljenko Dumić

PLIVA Istraživanje i razvoj d.o.o., Prilaz baruna Filipovića 29, 10000 Zagreb, Hrvatska

*Sadašnja adresa: KRKA Farma d.o.o., DPC Jastrebarsko, Cvetković bb, 10450

Jastrebarsko, Hrvatska

Identifikacija onečišćenja je jedan od najzahtjevnijih i najizazovnijih zadataka tijekom razvoja sintetskog postupka za pripremu ljekovite tvari. Tako je u okviru razvoja postupka za pripremu pantoprazola (**1**), inhibitora protonske pumpe koji regulira stvaranje želučane kiseline, pažnja usmjerena na pripremu njegovog potencijalnog onečišćenja 5-(difluormetoksi)-2-((3,4-dimetoksipiridin-2-il)metilsulfinil)-1-metil-1*H*-benzo[*d*]imidazola ili kraće *N*-metilpantoprazola.



N-Metilpantoprazol je sintetiziran kao smjesa dva izomera (**2** i **3**) reakcijom alkilacije pantoprazola (**1**) s metil-jodidom u prisustvu kalij-karbonata. Ista reakcija provedena je i u mikrovalnom reaktoru. U oba slučaja dobivena je smjesa oba izomera *N*-metilpantoprazola u 70-80 %-tnom iskorištenju. Za praćenje sinteze razvijene su pogodne TLC i HPLC metode te su oni odvojeni metodama preparativne HPLC i kolonske kromatografije.

Struktura oba izomera *N*-metilpantoprazola (**2** i **3**) određena je HPLC-MS, UV te jedno- i dvo-dimenzionalnom NMR spektroskopijom.

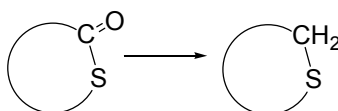
**PRVI PRIMJER USPJEŠNE REDUKCIJE TIALAKTONA
U CIKLIČKE TIAETERE****THE FIRST EXAMPLE OF SUCCESSFUL REDUCTION
OF THIALACTONES TO CYCLIC THIAETHERS**

Post A31

Ines Vujasinović, Ivona Fiamengo, Tea Hrgovan i Kata Mlinarić-Majerski
Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10002 Zagreb, Hrvatska

Priprava cikličkih etera, naročito etera srednjih i velikih prstenova, često je otežana uslijed nepovoljnih transanularnih interakcija i entropijskih faktora.¹ Stoga bi redukcija odgovarajućih estera i laktona, mogla biti pogodna metoda za pripravu cikličkih etera.

Poznato je nekoliko metoda koje se koriste za redukciju estera i laktona, međutim u literaturi nije poznat niti jedan primjer uspješne redukcije tialaktona u cikličke tiaetere.



U ovom radu prikazat ćemo redukciju tialaktona u cikličke tiaetere, pomoću LiAlH₄, NaBH₄ i Et₃SiH u prisutnosti TiCl₄ i TMSOTf. Isto tako, usporediti ćemo rezultate redukcija i uspješnost pojedinačne metode.

[1] L. Mandolini, *Adv. Phys. Org. Chem.* **22** (1986) 1-111.

FOTOREAKTIVNOST STIRILTIOFENA; SINTEZA NOVIH POLICIKLIČKIH STRUKTURA

PHOTOREACTIVITY OF STYRYLTHIOPHENES; SYNTHESIS OF NEW POLICYCLIC STRUCTURES

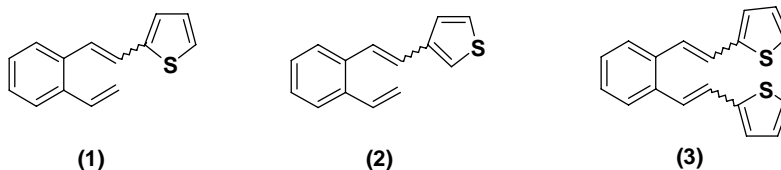
Post A32

Dragana Vidaković¹, Željko Marinić² i Marija Šindler-Kulyk¹

¹ Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10 000, Zagreb, Hrvatska

² Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10 000, Zagreb, Hrvatska

Prisutnost heterocikličkog prstena karakteristika je mnogih prirodnih i sintetskih bioaktivnih molekula [1]. Stoga su u cilju dobivanja novih policikličkih struktura, 2-[2-(2-etenilfenil)etenil]tiofen (1), 3-[2-(2-etenilfenil)etenil]tiofen (2) i 2,2'-(1,2-fenilendivinilen)ditiofen (3) sintetizirani te podvrgnuti fotokemijskom ispitivanju.



Priredeni derivati tiofena pokazali su visoku fotoreaktivnost, koja je nađena i kod prethodno istraživanih furanskih derivata [2]. Uz *cis/trans* izomerizaciju, nastaju novi intramolekulski, a kod ditiofenskog derivata i intermolekulski fotoprodukti, koji su interesantni za daljnja ispitivanja i studij odnosa strukture i biološke aktivnosti.

Mehanizam njihovog nastajanja biti će detaljno opisan.

[1] A. F. Pozharskii, A. T. Soldatenkov, A. R. Katritzky, *Heterocycles In Life And Society*, J. Wiley & Sons, West Sussex, 1997.

[2] (a) I. V. Cvijjin, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *Spectroscopy Letters* **31** (1998) 989-1000; (b) M. Šindler-Kulyk, I. Škorić, S. Tomšić, Ž. Marinić, D. Mrvoš-Sermek, *Heterocycles* **51** (1999) 1355-1369; (c) I. Škorić, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *Heterocycles* **53** (2000) 55-68; (d) I. Škorić, N. Basarić, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *Heterocycles* **55** (2001) 1889-1896; (e) I. Škorić, N. Basarić, Ž. Marinić, A. Višnjevac, B. Kojić-Prodić, M. Šindler-Kulyk, *Chem. Eur. J.* **11** (2005) 543-551.

**ODNOS STRUKTURE I SVOJSTAVA SCHIFFOVIIH
BAZA- NAFTIL vs. FENIL AROMATSKA JEDINICA**

**STRUCTURE-PROPERTY RELATIONSHIP IN SCHIFF'S
BASES-NAPHTHYL vs. PHENYL AROMATIC UNIT**

Post A33

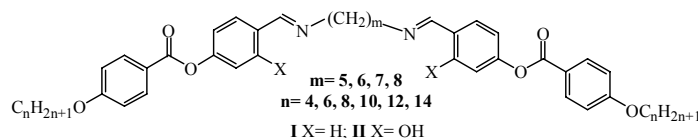
Maja Šepelj¹, Andreja Lesac¹, Ute Baumeister² i Duncan W. Bruce³

¹ Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10002, Zagreb, Hrvatska

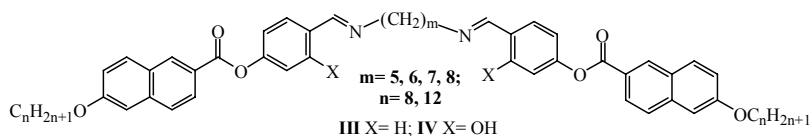
² Institute of Physical Chemistry, Martin-Luther Universität, Halle-Wittenberg,
Mühlepforte 1, 06108 Halle, Germany

³ Department of Chemistry, University of York, Heslington, York YO10 5DD, UK

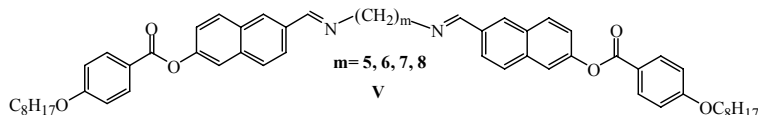
Naša dosadašnja istraživanja pokazala su da dimerne Schiffove baze **I** i **II** posjeduju svojstva tekućih kristala. Dimeri s parnim brojem C atoma u razmaknici ponašaju se karakteristično za mezogene štapićastog oblika. Kod neparnih dimera uočena je pojava mezofaza karakterističnih za mezogene svinute geometrije. Spojevi skupine **I** pokazuju interkalacijsku B₆ fazu dok spojevi skupine **II** formiraju kolonske mezofaze.^{1,2}



U svrhu istraživanja utjecaja proširenja aromatske jezgre u sastavu mezogenih jedinica, pripremljeni su naftilni derivati **III-V**. Iz literature je poznato da prisustvo naftilne jezgre promovira slaganje molekula u smektičke faze.³ Cilj je bio ispitati mogućnost stabilizacije smektičkih faza kod parnih dimera te mogućnost prelaska neparnih dimera iz područja interkalacijskih monoslojnih struktura u dvoslojne antiferoelektrične strukture.



Nadalje, derivati iz skupine **V** pripremljeni su kako bi se razjasnilo porijeklo kolonskih faza salicilaldiminskih derivata **II**.



[1] M. Šepelj, A. Lesac, U. Baumeister, S. Diele, H. L. Nguyen, D. W. Bruce, *J. Mater. Chem.* **16** (2006), poslano u tisak.

[2] M. Šepelj, A. Lesac, U. Baumeister, S. Diele, D. W. Bruce, Z. Hameršak, *Chem. Mater.* **18** (2006) 2050-2058.

[3] Y. González, M. B. Ros, J. L. Serrano, M. A. Perez-Jubindo, *Liq. Cryst.* **18** (1995) 751-760.

**SYNTHESIS OF BISBENZIMIDAZOLE DERIVATIVES
OF 3,4-ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE**
**SINTEZA BISBENZIMIDAZOLSKIH DERIVATA
3,4-ETILENDIOKSITIOFENA**

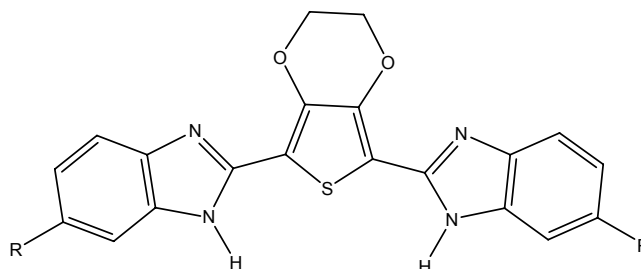
Post A34

Ivana Stolić i Miroslav Bajić

Sveučilište u Zagrebu, Veterinarski fakultet, Zavod za kemiju i biokemiju, Heinzelova 55,
10000 Zagreb, Hrvatska

Our interest in dicationic bisbenzimidazoles has been stimulated by the fact that bisbenzimidazoles have potent activity against a number of microorganisms. These dicationic molecules are thought to act by binding to the minor groove of DNA at AT-rich sites [1]. Therefore we have synthesized dicationic bisbenzimidazoles as experimental probes of minor groove recognition in which the nature of the cationic groups has been varied. New bisbenzimidazole derivatives of 3,4-ethylenedioxythiophene were prepared by multistep synthesis from diethyl oxalate and diethyl thiodiacetate, followed by oxidative coupling of a corresponding dialdehyde with the different 4-amidino substituted *o*-phenylenediamines.

All new compounds were characterized by means of IR, ^1H NMR, HPLC/MS and elemental analysis.



[1] M. Demeunynck, C. Bailly, and W.D. Wilson (Eds.), *DNA and RNA Binders: From Small Molecules to Drugs*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

**ASIMETRIČNA SINTEZA DISUPSTITUIRANIH *N*-SES
AZIRIDINA VISOKE ENANTIOMERNE ČISTOĆE**

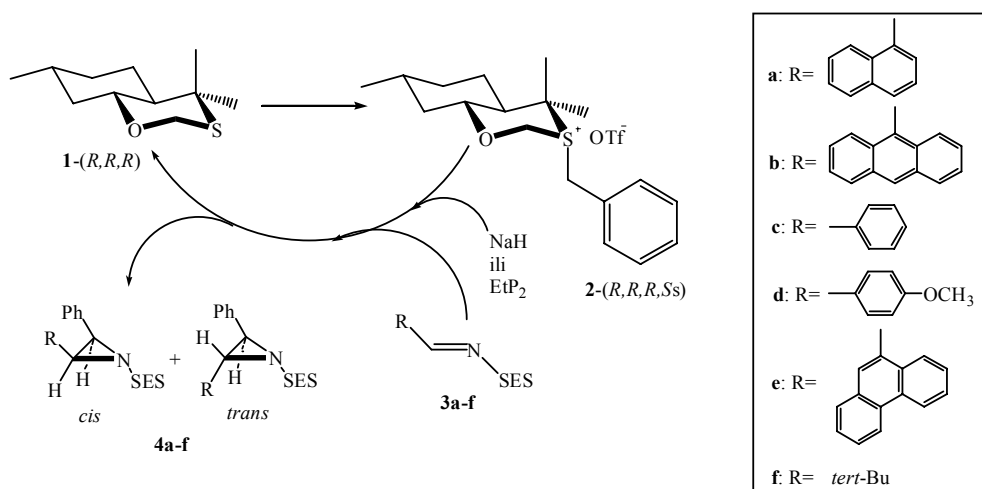
**ASYMMETRIC SYNTHESIS OF DISUBSTITUTED *N*-SES
AZIRIDINES HAVING HIGH ENANTIOMERIC PURITY**

Post A35

Irena Stipetić, Marin Roje i Zdenko Hameršak

Laboratorij za stereoselektivnu katalizu i biokatalizu, Zavod za organsku kemiju i biokemiju, Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

Aziridini predstavljaju zanimljivu skupinu organskih spojeva čiju primjenu nalazimo u sintezama raznih biološki aktivnih spojeva te spojeva korisnih u organskoj sintezi.^[1] U svrhu istraživanja uvjeta za otvaranje aziridinskog prstena i deprotekciju dušikovog atoma pristupilo se sintezi kiralnih aziridina. Dosad je uspješno provedena asimetrična sinteza različitih *N*-tozil-2,3-disupstituiranih aziridina uz vrlo visoke enantiomerne viškove (98,7%-99,9%).^[2] U nastavku istraživanja, primjenom benzil-sulfonijeve soli **2**^[3] izvedene iz Elielovog 1,3-oksatiana **1** iz *N*-SES zaštićenih imina priređeni su disupstituirani aziridini **4a-f** visokih enantiomernih čistoća (>98%). Osim fosfazenske baze EtP₂, korišten je i NaH.



[1] A.K. Yudin, *Aziridines and Epoxides in Organic Synthesis*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**

[2] A. Solladie-Cavallo, M. Roje, R. Welter, V. Šunjić, *J. Org. Chem.* **69** (2004) 1409

[3] A. Solladie-Cavallo, A. Adib, M. Schmitt, J. Fischer, A. DeCian, *Tetrahedron: Asymm.* **3** (1992) 1597

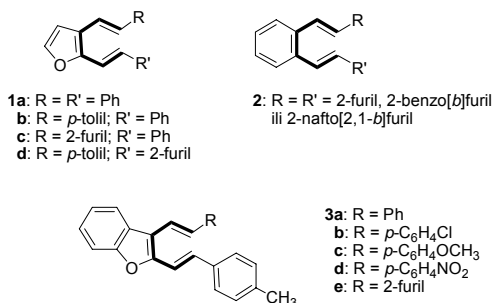
**SINTEZA I FOTOKEMIJSKA SVOJSTVA
2,3-DIVINILBENZO[*b*]FURANSKIH DERIVATA
SYNTHESIS AND PHOTOCHEMICAL BEHAVIOUR OF
2,3-DIVINYLBENZO[*b*]FURAN DERIVATIVES**

Irena Škorić¹, Željko Marinić² i Marija Šindler-Kulyk¹

¹Zavod za organsku kemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb, Hrvatska

²NMR Centar, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Konjugirani heksatrienski sustavi u kojima je središnja dvostruka veza dio furanske jezgre (**1a-d**) temeljito su istraženi [1]. Takvi sustavi ponašaju se potpuno suprotno, pod istim reakcijskim uvjetima, u usporedbi s heksatrienskim sustavima čija je središnja dvostruka veza dio benzenske jezgre (**2**) [2]. Suprotno diheteroarilnim sustavima (**2**), kod kojih su u fotokemijskim reakcijama intramolekularna cikloadicija i cis-trans izomerizacija bili kompetitivni procesi, 2,3-divinilfuranski derivati (**1a-d**) podliježu isključivo cis-trans izomerizaciji u *trans,trans*-izomere. Dienski karakter furanske jezgre i fiksirana konformacija dvostrukih veza furanskog prstena usmjeravaju reakciju u smislu [2+2] cikloadicije unutar furanskog prstena te ne dolazi do intramolekularne [2+2] cikloadicije etenskih veza.



U ovom istraživanju studiran je heksatrienski sustav čija je središnja dvostruka veza dio aneliranog furanskog prstena (**3a-e**). Time [2+2] cikloadicija unutar furanske jezgre, praćena daljnjim pregrađivanjem 2,3-divinilbenzo[*b*]furanskih derivata (**3a-e**), nije očekivani proces, pa bi se u ovom slučaju reakcijski put mogao odvijati u smislu [2+2] cikloadicije etenskih veza. Ovom prilikom bit će prikazana fotokemijska svojstva ovih novih spojeva.

[1] Škorić, I.; Flegar I.; Marinić, Ž.; Šindler-Kulyk, M. *Tetrahedron* 2006, 62, 7396-7407;

[2] Škorić, I.; Basarić, N.; Marinić, Ž.; Višnjevac, A.; Kojić-Prodić, B.; Šindler-Kulyk, M. *Chem. Eur. J.* 2005, 11, 543-551.

**REAKCIJE β -DIKETONATNIH KOMPLEKSNIH
SPOJEVA VANADIJA(IV) SA SALICILALDEHID-4-
FENILTIOSEMIKARBAZONOM****REACTIONS OF β -DIKETONATO COMPLEXES OF
VANADIUM(IV) WITH SALICYLALDEHYDE-4-
PHENYLTHIOSEMICARBAZONE**

Post A37

Mirta Rubčić¹, Marina Cindrić¹, Dalibor Milić¹ i Mihaela Tuksar²¹Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb, Hrvatska, mirta@chem.pmf.hr²Student dodiplomskog studija, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb, Hrvatska

β -diketoni kao *O,O*-liganadi zauzimaju značajno mjesto u razvoju koordinacijske kemije, a što je posljedica lakoće koordinacije ovih molekula na različite metalne ione. Međutim, s obzirom na relativno slabu metal-kisik vezu, ligandi s izrazitijim donorskim svojstvima mogu lako zamjeniti β -diketone u reakcijama supstitucije. Da li će te reakcije supstitucije rezultirati potpunom zamjenom liganda ovisi o mnogo čimbenika kao što su na pr. omjer liganda i metalnog β -diketonata, broja donorskih skupina kao i elektronskih i steričkih svojstava samog liganda. Upravo zbog svih spomenutih činjenica metalni β -diketonati predstavljaju dobre ishodne supstancije za sintezu raznovrsnih kompleksnih spojeva.^[1]

Ovo istraživanje predstavlja nastavak našeg rada na kemiji kompleksnih spojeva vanadija s tiosemikarbazonima kao *ONS*-donorima. Cilj je bio istražiti kako će različiti bis(β -diketonato)oksovanadij(IV) kompleksi utjecati na tijek reakcija. Ispitivane su reakcije bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptandionato)oksovanadija(IV), bis(1-fenil-1,3-butandionato)oksovanadija(IV) i bis(2,4-pentandionato)oksovanadija(IV) s tiosemikarbazonima. Sve reakcije provedene su pri aerobnim uvjetima što je u slučaju bis(1-fenil-1,3-butandionato)oksovanadija(IV) i bis(2,4-pentandionato)oksovanadija(IV) rezultiralo dvijema vrstama produkata: vanadijev(IV) tiosemikarbazonatnim kompleksom i tiazolinskim derivatima. U slučaju reakcije bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptandionato)oksovanadija(IV) i tiosemikarbazona nastao je samo kompleksni spoj vanadija(V).

Svi spojevi karakterizirani su na osnovi podataka IR spektroskopije, difrakcije rendgenskih zraka na monokristalnom i polikristalnom uzorku.

[1] M.R. Maurya, *Coord. Chem. Rev.* **237** (2003) 163-181

SINTEZA KOMPLEKSNIH SPOJEVA Mo(VI), Mo(V) I V(IV) S DERIVATIMA 3-ACETIL-4-HIDROKSI-6-METIL-2-PIRONA

Post A38

SYNTHESIS OF COMPLEXES OF DEHYDROACETIC ACID DERIVATIVES WITH Mo(VI), Mo(V) AND V(IV)

Krunoslav Užarević¹, Marina Cindrić¹, Ivica Đilović¹, Dubravka Matković-Čalogović¹ i Dubravka Šišak²

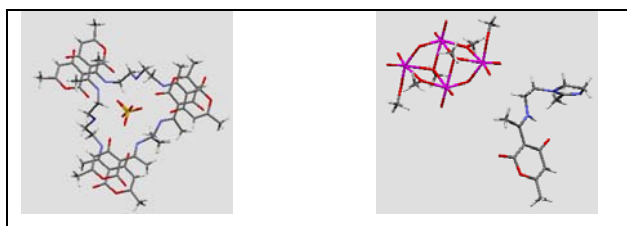
¹ Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 1000 Zagreb, Hrvatska

² Laboratorij za kristalografiju, Pliva-Istraživanje i razvoj, Baruna Filipovića, Zagreb

2- pironski prsten (2*H*-piran-2-on) je strukturna podjedinica koja se može pronaći u mnogim prirodnim spojevima,¹ a neki od njih pokazuju antimikrobnu, antibiotsku, fungicidnu, citotoksičnu i neurotoksičnu aktivnost.

Ovi se spojevi koriste i kao prekursori u sintezi derivata piridinona i piridopirimidina,² a njihovi metalni kompleksi su detaljno istraživani u području koordinacijske i bioorganske kemije. Dehidracetna kiselina (dha, 3-acetil-4-hidroksi-6-metil-2-piron), kao predstavnik spomenute skupine spojeva, istraživana je upravo zbog spomenutih antimikrobnih, fungicidnih ali i dobrih kompleksirajućih svojstava³.

U sklopu naših istraživanja, ispitivani su novi kompleksni spojevi *N,N'*-dietilenamin-diilbis [3-(1-aminoetil)-6-metil-2*H*-piran-2,4(3*H*)-diona, a koji sadrže različite okso jezgre molibdena(VI), molibdena(V) i vanadija(IV). Pokazalo se da priroda dobivenih produkata ovisi o reakcijskim uvjetima, upotrijebljenim omjerima reaktanata i vrsti korištenih metalnih prekursora. Svi su spojevi okarakterizirani elementnom analizom, infracrvenom spektroskopijom, difrakcijom rendgenskih zraka na polikristalu, termogravimetrijskom analizom, a nekima od njih određena je i kristalna struktura.



- [1] I. J. S. Fairlamb, L. R. Marrison, J. M. Dickinson, F.-J. Lu, J.P. Schmidt, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **12**, (2004), 4285-4299
- [2] B. Djerrari, El M. Essassi, J. Fifani, B. Garrigues, *Comptes Rendus Chimie* **5** (2002) 177-183
- [3] M. Cindrić, V. Vrdoljak, N. Strukan, P. Tepeš, P. Novak, A. Brbot-Šaranović, G. Giester, B. Kamenar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2128-2137

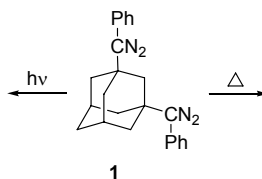
FOTOKEMIJA I PIROLIZA
1,3-BIS(DIAZOBENZOIL)ADAMANTANA
PHOTOCHEMISTRY AND PYROLYSIS OF
1,3-BIS(DIAZOBENZOYL)ADAMANTANE

Post A39

Marija Renić, Lada Klaić, Jelena Veljković i Kata Mlinarić-Majerski
 Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Diazo spojevi su česti prekursori za pripremu karbena, kratkoživućih vrsta koje sadrže vrlo reaktivni ugljikov atom. Mogućnost istodobnog generiranja dvaju karbenkih centara na pentaciklo[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.5^{5,9}]undekanu objavljena je nedavno [1].

Nastavljajući naš rad na divalentnim ugljikovim intermedijerima adamantan-1,3-dikarbenima pripremljen je 1,3-bis(diazobenzoil)adamantan (**1**) te je proučavano nastajanje i reaktivnost odgovarajućeg dikarbena. Teoretski računi pokazali su da uvođenje fenilnog supstituenta osim steričke osigurava i elektronsku stabilizaciju karbenkog centra [2].



U ovom radu biti će prikazana sinteza, te uspoređeni rezultati fotokemijske i pirolitičke dekompozicije diazo spoja **1**.

[1] J. Veljković, L. Klaić, K. Mlinarić-Majerski, *Tetrahedron Lett.* **43** (2002) 7573-7575.

[2] W. F. Maier, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1891-1900.

NSAID-HIDROKSAMSKE KISELINE: SINTEZA I ODREĐIVANJE pK_a VRIJEDNOSTI

NSAID HYDROXAMIC ACIDS: SYNTHESIS AND pK_a DETERMINATION

Post A40

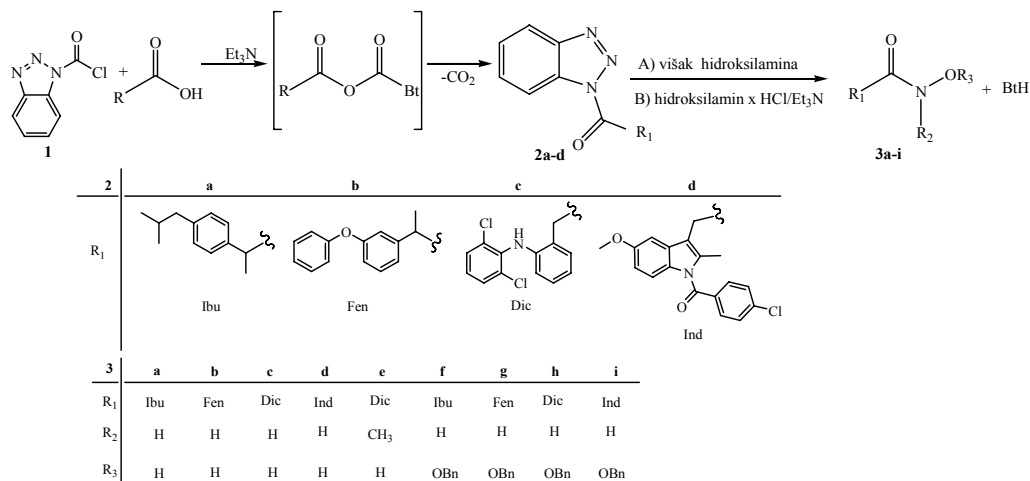
Zrinka Rajić¹, Ivan Butula¹, Monika Przyborowska², Tadeusz Ossowski² i
Branka Zorc¹

¹ Farmaceutsko-biokemijski fakultet, A. Kovačića 1, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

² Zavod za kemiju, Sveučilište u Gdanjsku, Sobieskiego 18/19, PO-80-852 Gdanjsk, Poljska

Razvijena je nova metoda za pripravu hidroksamskih kiselina nesteroidnih protuupalnih lijekova (NSAID-hidroksamske kiseline) ibuprofena, fenoprofena, diklofenaka i indometacina (**3a-i**) reakcijom benzotriazolida **2a-d** sa suviškom hidroksilamina (metoda A) ili smjesom hidroksilamin hidroklorida i trietilamina (metoda B). Benzotriazolidi **2a-d** sintetizirani su prema ranije opisanoj metodi iz klorida 1-benzotriazol karboksilne kiseline (**1**) odgovarajućih NSAID [1,2]. pK_a vrijednosti nesupstituiranih hidroksamskih kiselina **3a-e** bile su u rasponu od

9,91-10,97 (**3a**: 10,98, **3b**: 10,66, **3c**: 10,64, **3d**: 10,97 i **3e**: 9,91).



[1] B. Zorc, S. Antolić, I. Butula, *Acta Pharm.* **43** (1993) 127–133.

[2] B. Zorc, I. Butula, *Acta Pharm.* **44** (1994) 103–108.

**HIDANTOINSKI DERIVATI L- I D-AMINOKISELINA:
SINTEZA I ISPITIVANJE VIRUSTATSKOG I
CITOSTATSKOG DJELOVANJA**

**HYDANTOIN DERIVATIVES OF L- AND D-AMINO
ACIDS: SYNTHESIS, ANTIVIRAL AND ANTITUMORAL
ACTIVITY EVALUATIONS**

Post A41

Zrinka Rajić¹, Branka Zorc¹, Silvana Raić-Malić², Katja Ester³, Marijeta Kralj³, Krešimir Pavelić³, Jan Balzarini⁴, Eriq De Clercq⁴ i Mladen Mintas²

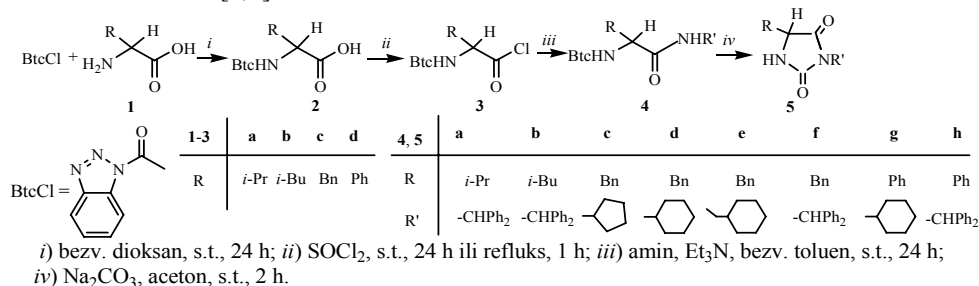
¹ Farmaceutsko-biokemijski fakultet, A. Kovačića 1, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

² Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 20, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

³ Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

⁴ Rega Institute for Medical Research, Minderbroeder straat 10, B-3000 Leuven, Belgija

Novi 3,5-disupstituirani hidantoini L- i D-aminokiselina **5a-h** pripremljeni su intramolekulskom ciklizacijom odgovarajućih amida *N*-(1-benzotriazolkarbonil)-L- i D-aminokiselina **4a-h** [1,2].



Virustatsko djelovanje novih spojeva **4** i **5** ispitano je na herpes simplex virusima 1 i 2 (HSV-1 soj KOS, ACV-resistantan soj KOS, HSV-2 soj G), virusima vaccinia, parainfluenca-3, Sindibis, Punta Toro, virusu vezikularnog stomatitisa, Coxsackie virusu B4, respiratornom sincicijskom virusu i reovirusu-1. Spoj **5a** pokazao je doduše slabo, ali selektivno inhibitorno djelovanje na vaccinia virus. Citostatsko djelovanje ispitano je na staničnim linijama zloćudnih tumora u čovjeka (L1210, zloćudno preobraženi humani T-limfociti (Molt4/C8 i CEM), karcinom grlića maternice (HeLa), dojke (MCF-7), gušterače (MiaPaCa-2), pluća (H 460), kolona (SW 620)) i na normalnim fibroblastima (WI 38). Spojevi **5g** i **5h** pokazali su inhibitorno djelovanje prema određenim tipovima karcinoma.

[1] N. Opačić, M. Barbarić, B. Zorc, M. Cetina, A. Nagl, D. Frković, M. Kralj, K. Pavelić, J. Balzarini, G. Andrei, E. De Clercq, S. Raić-Malić, M. Mintas, *J. Med. Chem.* **48** (2005) 475-482.

[2] B. Zorc, I. Butula, *Croat. Chem. Acta* **54** (1981) 441-449.

SINTEZA FEROCENSKOG DENDRIMERA KAO BOJILA U NIR-PODRUČJU

SYNTHESIS OF FERROCENE DENDRIMER AS A NEAR-INFRARED DYE

Post A42

Veronika Kovač¹, Carolina Villalonga-Barber², Barry R. Steele², Maria-Micha-Scretta² i Constantinos G. Screttas²

¹ Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Hrvatska

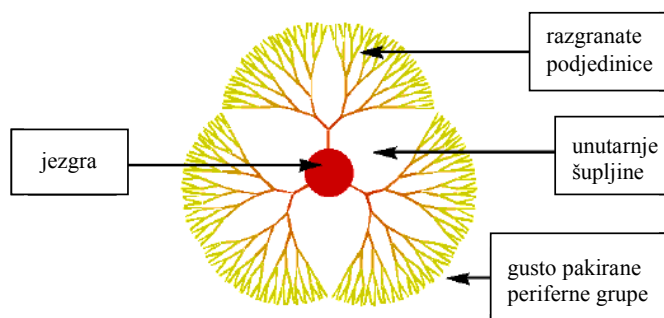
² Institute of Organic and Pharmaceutical Chemistry, National Hellenic Research Foundation, V. Konstantinou Av. 48, 11635 Atena, Grčka

Postoji vrlo veliki znanstveni i komercijalni interes za bojilima koji apsorbiraju zračenje u NIR-području ($\lambda_{\max} > 700$ nm) poradi njihove potencijalne primjene na području IR-fotografije, optičkih lasera, kao biološke sonde, a također i u medicini kao fotodinamičke terapije protiv tumorskih stanica.^[1]

Preduvjet za takovu apsorpciju je mali HOMO-LUMO razmak, koji se može postići uvođenjem konjugiranih kromofora sa snažnim elektron-donorskim i elektron-akceptorskim supstituentima na periferiju nekog makromolekuskog sustava, što omogućuje intramolekulski prijenos naboja.^[2] Do sada su istraženi stilbensi i slični sustavi takovih svojstava^[3] ali ne i dendrimeri.

U ovom izvješću bit će prikazana sinteza sustava u kojem su na obodu središnjeg benzil-eterskog dendrona vezane elektron-donorske ferocenske jezgre u konjugaciji s karbinolnim prekursorima trifenilmetilnih karbokationa.

DENDRIMERNA STRUKTURA



[1] J. Fabian, H. Nakazumi, M. Matsuoka, *Chem. Rev.* **92** (1992) 1197.

[2] H. Meier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 2482.

[3] C. Arbez-Gindre et al., *Tetrahedron Lett.* **40** (1999) 7413.; C. Arbez-Gindre et al., *J. Organomet. Chem.* **690** (2005) 1620.

**POLIMERIZACIJA N-*terc*-BUTILAKRILAMIDA S
ETILEN GLIKOL DIMETAKRILATOM**
**POLYMERIZATION OF N-*tert*-BUTYLACRYLAMIDE
WITH ETHYLENE GLYCOL DIMETHACRYLATE**

Post A43

Ana Erceg Kuzmić, Grozdana Bogdanić i Radivoje Vuković
INA-INDUSTRIJA NAFTE d.d., Sektor istraživanja i razvoja, Lovinčičeva
bb, POB 555, 10002 Zagreb

U radu je opisana sinteza kopolimera N-*terc*-butilakrilamida (t-BuAA) s etilen glikol dimetakrilatom (EDMA). Kopolimeri se koriste kao modelni spojevi kod ispitivanja mehanizma toplinske razgradnje kopolimera N-akril-N,N'-di-*terc*-butiluree (A-DitBuU) s EDMA, pri čemu nastaju molekularski tiskani kopolimeri t-BuAA s EDMA [1].

Sintetizirani su kopolimeri t-BuAA s EDMA različitog sastava, polimerizacijom u butanonu s benzoil peroksidom (Bz₂O₂), pri 70°C u struji dušika. Izvođenjem polimerizacije do konverzije ispod 20 % određeni su omjeri reaktivnosti komonomera i brzina polimerizacije. Na osnovi dobivenih rezultata određeni su uvjeti sinteze modelnih kopolimera poli(t-BuAA-ko-EDMA). Polimerizacijom do konverzije monomera u polimer od 97-100 % priređeni su umreženi kopolimeri različitog sastava. Ispitivanja toplinske stabilnosti (TGA rezultati) pokazala su da su kopolimeri stabilni do temperature od ~ 280°C, a zatim se razgrađuju u jednom stupnju u temperaturnom intervalu od 280-450°C. Usporedba toplinskih svojstava modelnih spojeva s molekularski tiskanim kopolimerima t-BuAA s EDMA, odgovarajućeg sastava, pokazuje neznatne razlike. Međutim, staklišta kopolimera se razlikuju. Naime, staklišta modelnih spojeva pri višim su temperaturama (DSC rezultati), što ukazuje na veću strukturnu sredenost modelnih kopolimera.

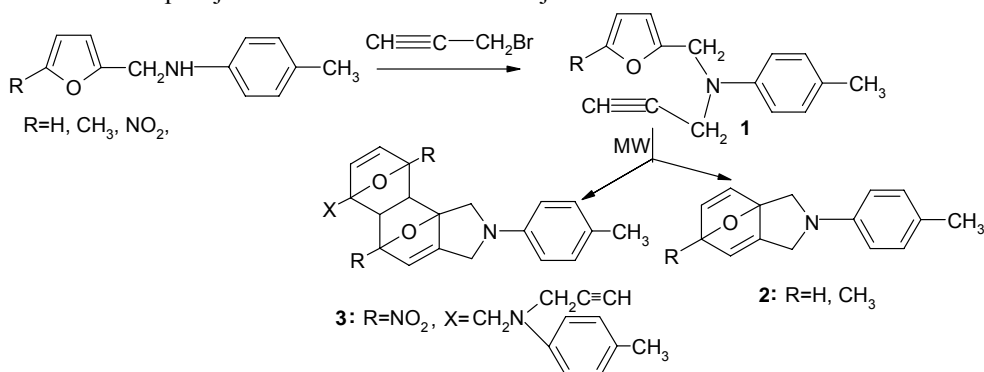
[1] A. Erceg Kuzmić, Š. Podolski, G. Bogdanić, R. Vuković, *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.*, **43** (2006) 875-881.

NOVI PRODUKT U REAKCIJI [4+2]CIKLOADICIJE *N*-PROPARGIL-*N*-*p*-TOLIL-*N*-2-FURFURILAMINA POSPJEŠENOJ MIKROVALNIM ZRAČENJEM
NEW COMPOUND IN [4+2]CYCLOADDITION OF *N*-PROPARGYL-*N*-*p*-TOLYL-*N*-2-FURFURYLAMINES PROMPTED BY MICROWAVE IRRADIATION

Ana Dunja Mance i Krešimir Jakopčić

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 20, 10000 Zagreb, Hrvatska

U okviru interesa za intramolekulske Diels-Alder-ove reakcije furana (IMDAF) odnosno tercijarnih *N*-alkenil- (ili *N*-alkinil-) supstituiranih *N*-aril-*N*-2-furfurilamina¹ kao i naših rezultata dobivenih primjenom mikrovalnog zračenja (MAOS)² na intramolekulsku [4+2]cikloadiciju, ponovo smo ispitali mogućnosti spomenutih sinteza pod utjecajem mikrovalnog zračenja. Dobiveni rezultati potvrdili su naša očekivanja o promociji IMDAF reakcije primjenom mikrovalnog zračenja, posebno ako je *N*-propargilna grupa prisutna kao interni dienofil.² Tako je u slučaju propargilnog derivata uspješno provedena [4+2]cikloadicija čak i sa vrlo nereaktivnom 5-nitro-2-furfurilnom grupom prisutnom kao "dienski dio" u molekuli tercijarnog amina. Ovdje bi željeli izvijestiti o novom produktu dobivenom uz primjenu MAOS na IMDAF reakciju:



Struktura produkta **3** potvrđena je nmr, ir i ms spektrima. Produkt je mogao nastati intermolekulskom reakcijom iz dijelom nastalog produkta **2** (R=NO₂) i neproreagirano amina **1** (R=NO₂).

- [1] A.D. Mance, B. Borovička, K. Jakopčić, *J.Heterocyclic Chem.* **39** (2002) 277-285. and references cited therein.
 [2] A. D. Mance, K. Jakopčić, *Molecular Diversity* **9** (2005) 229-232.

SYNTHESIS OF SOME NEW 4-PYRIDINYLLAMINO- AND 4-PYRIMIDINYLLAMINO-3-NITRO-2H-[1]- BENZOPYRAN-2-ONES AND THEIR ANTIBACTERIAL ACTIVITY

Post A45

Muhamet Bicaj, Ramiz Hoti, Idriz Vehapi*, A. Nura and H. Ismaili
Faculty of Nature Sciences – Department of Chemistry and Department of Biology*,
University of Prishtina, “Mother Teresa”street, 11000 Pristina, Kosovo

4-(3-Hydroxy-2-pyridinylamino)-3-nitro-2H-[1]-benzopyran-2-one **4a**, 4-(3,5-Dichlor-2-pyridinylamino)-3-nitro-2H-[1]-benzopyran-2-one **4b**, 4-(4-Methyl-2-pyrimidinylamino)-3-nitro-2H-[1]-benzopyran-2-one **4c** and 4-(4-Hydroxy-6-methyl-2-pyrimidinylamino)-3-nitro-2H-[1]-benzopyran-2-ones **4d** are synthesized by condensation of 4-Chlor-3-nitro-2H-[1]-benzopyran-2-one **2** and corresponding heteroarylamines **3(a-d)** under reflux reaction conditions. Alkaline hydrolysis of **4(a-d)** afforded the 2-hydroxy- ω -nitroacetophenone **5**. The antibacterial activity of products **4(a-d)** against *Staphylococcus aureus*, *Clebsiella* and *Escherichia coli* were investigated. Compounds **4(a-d)** showed light bactericide activity against *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* and *Clebsiella*. Compounds **4b** and **4c** and **4a** were more active against *Staphylococcus aureus*. Compounds **4b** and **4c** exhibited the strongest activity against *Clebsiella*, whereas **4c** was more active against *Escherichia coli*. In general there was a direct positive correlation between increasing concentration of the compound and antibacterial activity.

**SINTEZA I KRISTALNA STRUKTURA 3-
IZOBUTIRILOKSI-1-*p*-
METILBENZILKINUKLIDINIJEVA BROMIDA**
**SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF 3-
ISOBUTYRYLOXY-1-*p*-
METHYLBENZYLQUINUCLIDIUM BROMIDE**

Mislav Oršulić, Ivan Halasz i Srđanka Tomić

Zavod za organsku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu
Horvatovac 102 A, 10000 Zagreb, Croatia

Mnogi esteri kinuklidin-3-ola su testirani i prepoznati kao farmakološki aktivne supstancije i kao takvi su dostupni kao lijekovi.^[1] Budući da različiti enantiomeri iste bioaktivne supstancije mogu uzrokovati različite biološke efekte, odvajanje enantiomera je nužno.

Pripravljene su racemični, (*R*)- i (*S*)-estri kinuklidin-3-ola i izomaslačne kiseline, kao i njihovi racemični i enantiomerno čisti, kvaterni *N-p*-metilbenzilni derivati. Esterifikacijom kinuklidin-3-ola s anhidridom octene kiseline pripremljen je racemični kinuklidin-3-il acetat. Resolucijom racemata s L- i D-vinskom kiselinom, dobiveni su enantiomerno čisti acetati. Kiralni (*R*)- i (*S*)-kinuklidin-3-oli su dobiveni hidrolizom (*R*)- i (*S*)-acetata. U sljedećem su koraku pripremljeni racemični i enantiomerno čisti kinuklidin-3-il-izobutirati esterifikacijom s anhidridom izomaslačne kiseline. *N-p*-metilbenzilni derivati su dobiveni kvaternizacijom odgovarajućeg racemičnog ili kiralnog estera s *p*-metilbenzil bromidom.

Kristalne strukture racemičnog i (*R*)-enantiomera su određene difrakcijom rentgenskih zraka na jediničnom kristalu. Difrakcija na prahu (*S*)-enantiomera je pokazala da je kristalna struktura suprotne kiralnosti u odnosu na (*R*)-enantiomer. Budući da nema „dobrih“ donornih skupina za ostvarivanje vodikovih veza, bromidni ion u oba kristala tvori nekoliko C–H \cdots Br interakcija te je u blizini dva kvaternizirana dušikova atoma dviju susjednih molekula. U (*R*)-enantiomeru metilfenilni supstituenti ostvaruju C–H^(Me) \cdots π interakcije dok se u kristalu racemata povezuju π – π interakcijama.

[1] F. Nomoto, Y. Hirayama, M. Ikunaka, T. Inoue, K. Otsuka, *Tetrahedron: Asymmetry* **14** (2003) 1871-1877.

**PUTEVI PRIPRAVE KONJUGATA GALAKTOZE I
BIOLOŠKI AKTIVNIH MOLEKULA**
**SYNTHETIC PATHWAYS IN THE PREPARATION OF
CONJUGATES DERIVED FROM GALACTOSE AND
BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS**

Post A47

Željka Car, Rosana Golub, Vesna Petrović Peroković i Srđanka Tomić
Zavod za organsku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu
Horvatovac 102A, HR-10000 Zagreb

Ugljikohidrati su u biološkim sustavima uključeni u razne oblike specifičnog staničnog prepoznavanja. ^[1] Lektini su skupina raznolikih proteinskih obitelji koji imaju sposobnost specifičnog prepoznavanja određenih ugljikohidrata kao što su manoza, galaktoza, *N*-acetilglukozamin i *N*-acetilmanozamin. ^[1,2]

Derivati adamantana pobuđuju veliko zanimanje zbog svojih bioloških aktivnosti. Neki se od njih koriste kao terapeutici i to kao sedativi, antitumorska sredstva, antibiotici, hipoglikemici, antidepresivni agensi i antiparkinsonici. ^[3]

Cilj ovoga rada bio je pripremiti spojeve koji sadrže šećernu komponentu (galaktoza) povezanu na neku biološki aktivnu molekulu (npr. 1-aminoadamantan, AMA ili peptidoglikan-monomer, PGM) pomoću kiralne poveznice (metil-(*S*)-3-hidroksi-2-metilpropionat). Sintetski putevi započinju zaštitom šećernog dijela s participirajućom (acetil) ili neparticipirajućom skupinom (benzil). Stoga su za stvaranje *O*-glikozidne veze između hidroksilne skupine poveznice i samog monosaharida primijenjene trikloracetimidatna i Koenigs-Knorr metoda kao i direktni pristup. ^[2,4] Aktivacija karboksilne skupine poveznice nakon uklanjanja metilnog estera baznom hidrolizom provedena je uz kombinaciju reagenasa EDC / HOBt. Benzilna zaštita je na kraju uklonjena hidrogeniranjem.

Konačna svrha ovoga rada je proučavanje mogućih promjena i/ili poboljšanja biološke aktivnosti biomolekula vezanih pomoću šećernog dijela pripremljenih konjugata na staničnu površinu.

[1] R. Loris, *Biochimica et Biophysica Acta*, **1572** (2002) 198-208.

[2] T. K. Lindhorst, *Essentials of Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, 79-90.

[3] HAZU, *Zbornik radova posvećenih 60. obljetnici Prelog-Seiwerthove sinteze adamantana*, Zagreb, 2002, 35-45.

[4] R. R. Schmidt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 212-235.

SINTEZA I ANTITUMORSKA AKTIVNOST NOVIH 2-THIENIL SUPSTITUIRANIH DERIVATA BENZIMIDAZOLA

Post A48

SYNTHESIS AND ANTITUMOR EVALUATION OF NOVEL 2-THIENYL SUBSTITUTED BENZIMIDAZOLE DERIVATIVES

Marijana Hranjec¹, Marijeta Kralj², Lidija Šuman², Ivo Piantanida³
i Grace Karminski-Zamola^{1*}

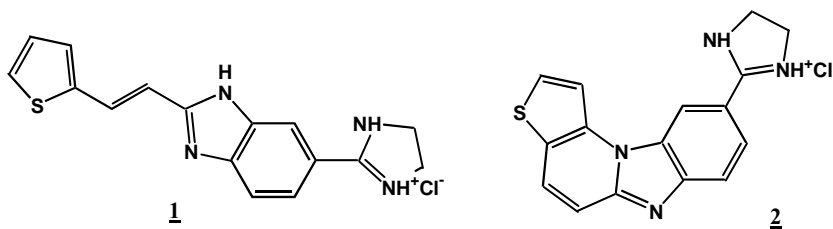
¹ Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zavod za organsku kemiju, 10000 Zagreb; ² Institut Ruđer Bošković, Zavod za molekularnu medicinu, Laboratorij za funkcionalnu genomiku, Bijenička 54, 10000 Zagreb; ³ Institut Ruđer Bošković, Zavod za organsku kemiju i biokemiju, Laboratorij za supramolekulsku i nukleozidnu kemiju, Bijenička 54, 10000 Zagreb; gzamola@fkit.hr

Supstituirani benzimidazoli i njihovi kondenzirani ciklički derivati zanimljivi su, kako medicinskim, tako i sintetskim organskim kemičarima zbog svojeg širokog spektra biološkog djelovanja kojeg posjeduju [1].

Novi derivati benzimidazola sintetizirani su kao dio našeg istraživanja temeljenog na pripravi potencijalnih bioloških, posebice antitumorskih, aktivnih supstancija [2], te je stoga ispitana njihova antitumorska aktivnost.

Za sintezu navedenih supstancija korištene su standardne kemijske reakcije kondenzacije, Pinnerova reakcija priprave amidina i fotokemijska dehidrociklizacija [3].

Provedena je i spektroskopska karakterizacija interakcije acikličkog **1** i njegovog cikličkog analoga **2** s *ct*-DNA te su dobiveni rezultati interakcija u dobroj korelaciji s rezultatima antitumorske aktivnosti.



- [1] M. Demeunynck, C. Bailly, W. D. Wilson; *DNA and RNA binders*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002; E. P. Vivas-Mejía et al, *Molecular and Cellular Biochemistry* **177** (1997) 69; M. Hranjec, M. Grdiša, K. Pavelić, D. W. Boykin, G. Karminski-Zamola, *Il Farmaco* **58** (2003) 1319-1324.
- [2] K. Starčević, G. Karminski-Zamola, I. Piantanida, M. Žinić, L. Šuman, M. Kralj, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005) 1074-1075; I. Jarak, M. Kralj, L. Šuman, J. Dogan, I. Piantanida, M. Žinić, K. Pavelić, G. Karminski-Zamola, *J. Med. Chem.* **48** (2005) 2346-2360.
- [3] G. V. Boyd, *Recent advances in the Synthesis of Amidines u The Chemistry of Amidines and Imidates*, John Willey&Sons New York, 1991, 339-366; K. Starčević, D. W. Boykin, G. Karminski-Zamola, *Heterocyclic Comm.*, **8** (2002) 221-226.

PRIPRAVA I BIOLOŠKA AKTIVNOST 2-SUPSTITUIRANIH-6-AMIDINO-BENZIMIDAZOLA
SYNTHESIS AND BIOLOGICAL EVALUATION OF 2-SUBSTITUTED-6-AMIDINO-BENZIMIDAZOLES

Post A49

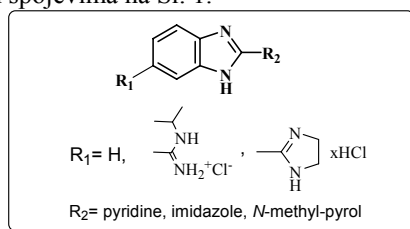
Kristina Starčević¹, Magdalena Grce², Marijeta Kralj² i
 Grace Karminski-Zamola^{1*}

¹Faculty of Chemical Engineering and Technology, Departement of Organic Chemistry, University of Zagreb, Marulićev trg 19, ² Rudjer Boskovic Institute, Division of Molecular Medicine, Bijenička 54, 10000 Zagreb

Benzimidazoli su važna grupa heterocikličkih spojeva koji se sastoje od imidazolskog prstena, poznate farmakoforne grupe, kondenziranog na benzensku jezgru. Interes za proučavanjem kemije benzimidazola rezultat je različite biološke aktivnosti iz literature od prije poznatih spojeva tog tipa.[1,2]

Pripravljen je čitav niz benzimidazolskih derivata kao dio istraživanja na području biološki aktivnih supstancija. [3]

Svi prezentirani spojevi (Sl. 1.) pripravljeni su reakcijom kondenzacije odgovarajućeg aldehida i različito supstituiranih 4-amidino-1,2-fenilendiamina. [4] Ispitana je biološka aktivnost svim priređenim spojevima na Sl. 1.



Slika 1.

- [1] A.R. Porcari, R.V. Devivar, L.S. Kucera, J.C. Drach, L.B. Townsend, *J. Med. Chem.* **41**(1998) 1252-1262
- [2] H. Göker, C. Kuş, D.W. Boykin, S.Yildiz, N. Altanlar, *Bioorg. Med. Chem.* **10** (2002) 2589-2596
- [3] K. Starčević, G. Karminski-Zamola, I. Piantanida, M. Žinić, L. Šuman, M. Kralj *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 1074-1075; I. Jarak, M. Kralj, L. Šuman, L.G. Pavlović, J. Dogan, I. Piantanida, M. Žinić, K. Pavelić, G. Karminski-Zamola, *J. Med. Chem.* **48** (2005) 2346–2360.
- [4] T. A. Fairley; R. R. Tidwell; I. Donkor; N. A. Naiman, K. A. Ohemeng; R. J. Lombardy; J. A. Bentley, *J. Med. Chem.* **36** (1993) 1746-1753.

**SINTEZA I ANTITUMORSKA AKTIVNOST NOVIH
2-AMINO-(HETERO)ARIL-BENZOTIAZOLA
SYNTHESIS AND ANTITUMOR ACTIVITY OF NOVEL
2-AMINO-(HETERO)ARYL-BENZOTHIAZOLES**

Irena Čaleta¹, Marko Marjanović², Marijeta Kralj² i Grace Karminski-Zamola^{1*}

¹Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za organsku kemiju, Marulićev trg 20, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

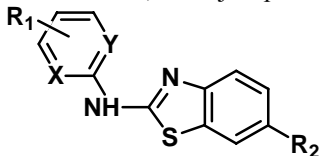
gzamola@fkit.hr

²Institut Ruđer Bošković, Zavod za molekularnu medicinu, Bijenička cesta 54, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

Bez obzira na napredak u dijagnostici i liječenju tumorske bolesti još uvijek zauzimaju drugo mjesto kao uzrok smrti u razvijenom svijetu. Zbog toga je razvoj malih molekula s antitumorskom aktivnošću područje od najvećeg interesa farmaceutske industrije u zadnjih nekoliko desetljeća [1].

Velik broj derivata benzotiazola pokazuje značajnu biološku aktivnost [2]. Objavljeni su 2-amino-supstituirani benzotiazoli koji su pokazali inhibitorsku aktivnost na Src proteine koji spadaju u porodicu tirozin kinaza [3]. Značajan broj tirozin kinaza povezan je s tumorskim oboljenjima [4].

U multistupnjevitoj sintezi od 4-aminobenzonitrila pripravljena je serija novih 2-amino-(hetero)aril-benzotiazola. Svi pripremljeni spojevi karakterizirani su s IR, ¹H- i ¹³C-NMR spektroskopijom i elementarnom analizom, te im je ispitano antitumorsko djelovanje.



$R_1 = \begin{matrix} -\text{CN}, -i\text{-propilni amidin,} \\ -\text{imidazolinski amidin} \end{matrix} \left. \vphantom{R_1} \right\} X=Y=-\text{CH}$
 $-CH_3, -Cl; X=-N, Y=-CH$
 $-H; X=Y=-N$

$R_2 = -\text{CN}; -i\text{-propilni amidin,}$
 $-imidazolinski amidin$

- [1] J. Das, J. Lin, R. V. Moquin, Z. Shen, S. H. Spergel, *et al.*, *Bioorg. & Med. Chem. Lett.*, **13** (2003) 2145-2149.
 [2] T. D. Bradshaw, F. G. Stevens, A. D. Westwell, *Current Med. Chem.*, **8** (2001) 203-208.
 [3] J. Das, R. V. Moquin, J. Lin, C. Liu, A. M. Doweyko, *et al.*, *Bioorg. & Med. Chem. Lett.*, **13** (2003) 2587-2590.
 [4] S. Madhusudan and T. S. Ganesan, *Clinical Biochem.*, **37** (2004) 618-635.

**NOVI C-5 ARILNI, ALKENILNI I ALKINILNI URACILNI
DERIVATI L-ASKORBINSKE KISELINE: SINTEZA,
CITOSTATSKA I ANTIVIRUSNA ISPITIVANJA**

**THE NOVEL C-5 ARYL, ALKENYL AND ALKYNYL
SUBSTITUTED URACIL DERIVATIVES OF L-
ASCORBIC ACID: SYNTHESIS, CYTOSTATIC AND
ANTIVIRAL ACTIVITY EVALUATIONS**

Post A51

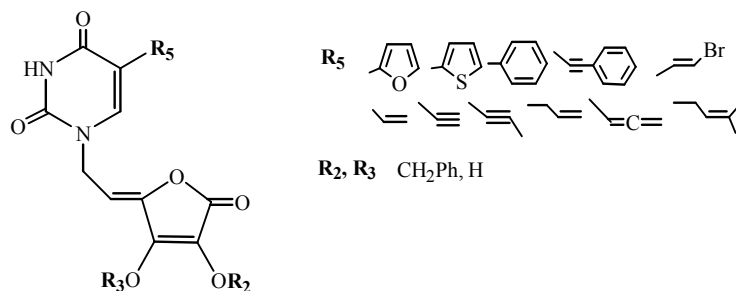
Tatjana Gazivoda¹, Đenana Korajac¹, Silvana Raić-Malić¹, Marko Marjanović², Marijeta Kralj², Krešimir Pavelić², Jan Balzarini³, Erik De Clercq³ i Mladen Mintas^{1*}

¹Zavod za organsku kemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska

²Zavod za molekularnu medicinu, Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, Zagreb, Hrvatska

³Rega Institute for Medical Research, Katholieke Universiteit Leuven, Minderbroedersstraat 10, Leuven, Belgija

Novi C-5 supstituirani uracilni derivati L-askorbinske kiseline sintetizirani su Stilleovom reakcijom 5-joduracil-4,5-didehidro-5,6-dideoksi-L-askorbinske kiseline [1,2] i nezasićenih organostanana. Novim je spojevima ispitana antitumorska i antivirusna aktivnost. Od svih ispitanih spojeva, uracilni derivat L-askorbinske kiseline supstituiran u položaju 5 propinilom pokazao je najizraženiju citostatsku aktivnost protiv svih tumorskih staničnih linija (IC₅₀: 0,2-0,78 μM), ali i citotoksičnost na normalne ljudske fibroblaste WI 38. Taj je spoj imao i specifičnu inhibicijsku aktivnost protiv virusa vezikularnog stomatitisa, Coxackie B4 virusa i Sindbis virusa (EC₅₀: 1,6 μM).



[1] S. Raić-Malić, D. Svedružić, T. Gazivoda, A. Marunović, A. Hergold-Brundić, A. Nagl, J. Balzarini, E. De Clercq, M. Mintas, S. Raić-Malić, *J. Med. Chem.* **43** (2000) 4806-4811.

[2] T. Gazivoda, M. Plevnik, J. Plavec, S. Kraljević, M. Kralj, K. Pavelić, J. Balzarini, E. De Clercq, M. Mintas, S. Raić-Malić, *Bioorg. Med. Chem.* **13** (2005) 131-139.

**SINTEZA, RENDGENSKA KRISTALNA STRUKTURNA
ANALIZA, ANTIVIRUSNA I CITOSTATSKA
ISPITIVANJA NOVIH NEZASIĆENIH ACIKLIČKIH I
EPOKSIDNIH NUKLEOZIDNIH ANALOGA**

**SYNTHESIS, X-RAY CRYSTAL STRUCTURAL STUDY,
ANTIVIRAL AND CYTOSTATIC EVALUATIONS OF
THE NOVEL UNSATURATED ACYCLIC AND EPOXIDE
NUCLEOSIDE ANALOGUES**

Vedran Krištafor¹, Silvana Raić-Malić¹, Mario Cetina², Marijeta Kralj³,
Lidija Šuman³, Krešimir Pavelić³, Jan Balzarini⁴, Erik De Clercq⁴ i Mladen
Mintas^{1*}

¹ Zavod za organsku kemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u
Zagrebu, Hrvatska

² Zavod za primijenjenu kemiju, Tekstilno tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu,
Hrvatska

³ Zavod za molekularnu medicinu, Institut Ruđer Bošković, Zagreb, Hrvatska

⁴ Rega Institute for Medical Research, Katholieke Universiteit Leuven, Belgija

Sintetizirana je serija novih purinskih i pirimidinskih nukleozidnih analoga u kojima je šećerni dio zamijenjen s 4-amino-2-butenilnim (**2-6** i **10-18**) i epoksidnim (**8** i **20**) lancima. *Z*- (**2-6**) i *E*-izomeri (**10-18**) nezasićenih acikličkih nukleozidnih analoga su sintetizirani kondenzacijom 2- i 6- supstituiranih purinskih i 5-supstituiranih uracilnih baza sa *Z*- (**1**) ili *E*-ftalimidnim (**9**) prekursorima. Epoksidni nukleozidni analozi (**8** i **20**) su dobiveni epoksidacijom spojeva **1** i **9** s *m*-klorperbenzojevom kiselinom, te zatim kondenzacijom s adeninom. Na novosintetiziranim spojevima provedena su antivirusna i antitumorska ispitivanja. Od nezasićenih nukleozidnih analoga najbolju citostatsku aktivnost je pokazao adeninski *Z*-izomer s 4-amino-2-butenilnim lancem (**6**), posebno protiv raka debelog crijeva (SW 620, IC₅₀ = 26 μM). Općenito, *Z*-izomeri su pokazali bolje citostatske aktivnosti od odgovarajućih *E*-izomera. (*Z*)-4-amino-2-butenil-adeninski nukleozidni analog je pokazao umjereno ali selektivno djelovanje protiv HIV-1 (EC₅₀ = 4.83 μgmL⁻¹).

[1] Z. Džolić; V. Krištafor; M. Cetina; A. Nagl; A. Hergold-Brundić; D. Mrvoš-Sermek; T. Burgemeister; M. Grdiša; N. Slade; K. Pavelić; J. Balzarini; E. DeClercq; M. Mintas; *Nucleosides, Nucleotides & Nucleic Acids* **2003**, 22, 373.

[2] V. Krištafor; S. Raić-Malić; M. Cetina; M. Kralj; L. Šuman; K. Pavelić; J. Balzarini; E. De Clercq; M. Mintas; *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, u tisku.

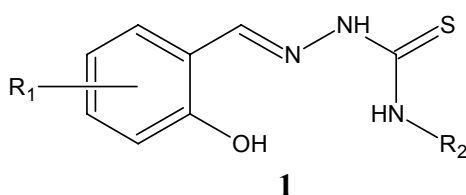
**VODIKOVE VEZE DERIVATA
SALICILALDEHIDTIOSEMİKARBAZONA
HYDROGEN BONDING IN SALICYLALDEHYDE
THIOSEMİKARBAZONE DERIVATIVES**

Post A53

Predrag Novak, Katarina Pičuljan, Tomica Hrenar, Tomislav Biljan,
Marina Cindrić i Zlatko Meić
Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu,
Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Vodikove veze, kao slabe međuatomske interakcije, od iznimne su važnosti u razmatranju strukture i reaktivnosti kako kemijskih tako i biokemijskih sustava. Budući da tiosemikarbazoni pripadaju razredu biološki aktivnih spojeva (antikancerogeno, antivirusno, antibakterijsko, antiupalno i fungicidno djelovanje), izučavanje prirode vodikovih veza u kojima oni sudjeluju značajno doprinosi razumijevanju njihove biološke aktivnosti.

Röntgenskom strukturnom analizom utvrđeno je postojanje intramolekulskih vodikovih veza u različitim derivatima salicilaldehidtiosemikarbazona **1** [1]. U ovome radu istražen je utjecaj otapala na prirodu i strukturu vodikovih veza supstituiranih salicilaldehidtiosemikarbazona kombinacijom NMR i DFT metoda. Korištena su otapala različitih polarnosti, odnosno različitih proton-donorskih i proton-akceptorskih svojstava. U svrhu potpune karakterizacije navedenih interakcija pripravljeni su odgovarajući deuterirani izotopomeri te su izmjereni i analizirani sekundarni deuterijski izotopni efekti na ^{13}C kemijske pomake [2].



[1] Predrag Novak *et. al.*, u pripremi.

[2] Predrag Novak, Katarina Pičuljan, Tomislav Biljan, Tomica Hrenar, Marina Cindrić, Mirta Rubčić, Zlatko Meić, *Croat. Chem. Acta*, poslano za publiciranje.

**KONFORMACIJSKA KIRALNOST U ČVRSTOM
STANJU**
**CONFORMATIONAL CHIRALITY IN THE SOLID
STATE**

Post A54

Krešimir Molčanov i Biserka Kojić-Prodić
Institut „Ruđer Bošković“ Bijenička cesta 54, 10000, Zagreb, Hrvatska

Molekule su dinamički objekti te rotacija ili geometrijske deformacije dovode do gubitka simetrije što može uzrokovati kiralnost. Kada su barijere rotacije visoke, javlja se postojana asimetrija molekule, pokatkad i u otopini, ali mnogo češće u čvrstom stanju. U kristalu dolazi do ograničene rotacije koja vodi ka konformacijski asimetričnom ugljikovom atomu. Takve molekule mogu kristalizirati kao ‘racemati’ ili kao enantiomeri (iz racematne otopine) u necentrosimetričnoj prostornoj grupi zbog spontane rezolucije.

Postoji veoma interesantno područje stereokemije vezano uz odnos hijerahije i kiralnosti, a temelji se na akiralnim molekulama. Smišljenim utjecajem na udruživanje ili razdvajanje molekula može se postići i ukloniti kiralnost, odnosno postići inverziju kiralnosti. ‘Pamćenje’ kiralnosti može se koristiti u pripravi novih bionanomaterijala, uglavnom oponašajući prirodu.

Prikazat ćemo primjere konformacijske kiralnosti iz vlastitog istraživanja kao i primjere izdvojene iz Cambridge Structural Database kako bismo ukazali na probleme definicija i nomenklature.

STRUKTURNO ISTRAŽIVANJE OTKRIVA ULOGU FENILALANINA-448 U TIROZIN FENOL-LIAZI IZ *CITROBACTER FREUNDII*

STRUCTURAL STUDY REVEALS THE ROLE OF PHENYLALANINE-448 IN *CITROBACTER FREUNDII* TYROSINE PHENOL-LYASE

Post A55

Dalibor Milić¹, Dubravka Matković-Čalogović¹, Tatyana T. Demidkina² i
Alfred A. Antson³

¹ Zavod za opću i anorgansku kemiju, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u
Zagrebu, Horvatovac 102a, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

² Engelhardt Institute of Molecular Biology, Russian Academy of Sciences, ul. Vavilova 32,
Moscow, 119991, Russia

³ Structural Biology Laboratory, University of York, Heslington, York, YO10 5YW, UK

Tirozin fenol-liaza (TPL; EC 4.1.99.2), homotetramerni enzim ovisan o piridoksal-5'-fosfatu (PLP), katalizira β -eliminaciju L-tirozina (reverzibilno hidrolitičko cijepanje L-tirozina na fenol i amonijev piruvat [1]). β -eliminacija se zbiva u nekoliko koraka, uključujući i cijepanje veze C_{β} - C_{γ} do kojega dolazi nakon nastanka kinonoidnog međuprodukta. Mutant F448H TPL iz *Citrobacter freundii* ima malu β -eliminacijsku aktivnost za supstrate L-tirozin i 3-fluor-L-tirozin, ali zato zadržava β -eliminacijsku aktivnost za neke druge aminokiseline koje nisu supstrati. Mutacija F448H ne utječe značajno na vezivanje L-tirozina i drugih aminokiselina koje nisu supstrati [2]. Kako bismo razumjeli strukturu osnovu značajnog smanjenja β -eliminacijske aktivnosti navedenog mutanta, odredili smo trodimenzijsku strukturu F448H TPL-a iz *C. freundii* u kompleksu s 3-fluor-L-tirozinom.

Jedan tetramer TPL-a sačinjava kristalografsku asimetričnu jedinicu F448H TPL-a iz *C. freundii* u kompleksu s 3-fluor-L-tirozinom. Sve četiri simetrijski neovisne podjedinice nalaze se u zatvorenoj konformaciji – gotovo istoj kakva je već opažena za TPL [3]. U svim aktivnim mjestima nalazi se kinonoidni međuprodukt.

Vezani ligandi su u “napetoj” konformaciji s kutem C_{α} - C_{β} - C_{γ} u rasponu vrijednosti 90–96°. Kad bi kinonoidni međuprodukt bio u “opuštenoj” konformaciji, ne bi se mogao smjestiti u šupljinu zatvorenog aktivnog mjesta. Dakle, predloženo zatvaranje aktivnog mjesta tijekom enzimske reakcije [3] “sili” kinonoidni međuprodukt u “napetu” konformaciju i tako olakšava cijepanje veze C_{β} - C_{γ} .

Fenolna skupina supstrata i bočni ogranak His448 međusobno tvore vodikovu vezu. Ova interakcija vjerojatno stabilizira zatvorenu konformaciju aktivnog mjesta. Kako do nje ne može doći u divljem tipu TPL-a iz *C. freundii* (koji na položaju 448 ima Phe umjesto His), ova bi vodikova veza mogla biti uzrokom opaženih razlika u β -eliminacijskim aktivnostima divljeg tipa TPL-a iz *C. freundii* i mutanta F448H [2].

[1] R. S. Phillips, T. V. Demidkina, N. G. Faleev, *Biochim. Biophys. Acta* **1647** (2003) 167–172.

[2] T. V. Demidkina, M. V. Barbolina, N. G. Faleev, B. Sundararaju, P. D. Gollnick, R. S. Phillips, *Biochem. J.* **363** (2002) 745–752.

[3] D. Milić, D. Matković-Čalogović, T. V. Demidkina, V. V. Kulikova, N. I. Sinitzina, A. A. Antson, *Biochemistry* **45** (2006) 7544–7552.

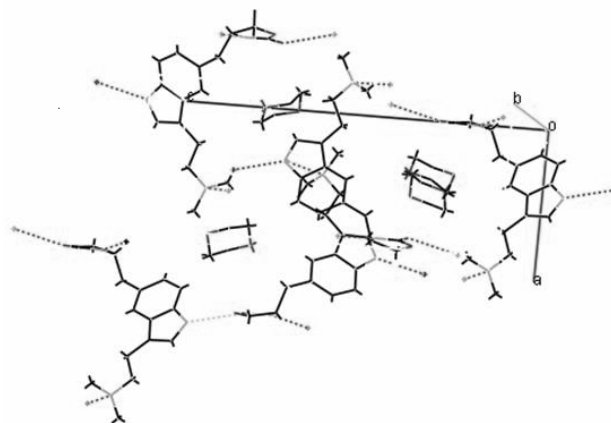
KRISTALNE FORME ZOLMITRIPTANA CRYSTAL FORMS OF ZOLMITRIPTAN

Post A56

Tina Mundorfer, Dubravka Šišak, Petar Tudja, Miroslav Žegarac i Ernest Meštrović

PLIVA Istraživanje i Razvoj d.o.o., Prilaz baruna Filipovića 29, 10000 Zagreb, Hrvatska

Budući da polimorfija igra važnu ulogu u farmaceutskoj industriji, aktivna farmaceutska supstancija zolmitriptan podvrgnuta je proučavanju čvrstih formi. Zolmitriptan, (4S)-4-[[3-[2-(dimetilamino)etil]-1H-indol-5-il]metil]-2-oksazolidinon je selektivni agonist serotonin 5-hidroksitriptamin (5-HT_{1B/1D}) receptora, koji se koristi za liječenje teških migrena stimuliranjem receptora serotonina u mozgu[1].



Slika 1. 1,4-dioksan solvat

Zolmitriptan je podvrgnut pretraživanju polimorfije korištenjem različitih organskih otapala s ciljem pronalaženja novih kristalnih formi. Rezultat pretraživanja polimorfije je dobivanje više od 15 izostrukturalnih solvata. U ovom radu biti će prikazane kristalne strukture solvata zolmitriptana, kao npr. 1,4-dioksanski solvat (Slika 1.). Sve kristalne forme zolmitriptana karakterizirane su termalnim metodama (DSC, TGA, HSM) i difrakcijom rentgenskih zraka na praškastom uzroku.

[1] M.K. Srinivasu, B. Mallikarjuna Rao, G. Sridhar, P. Rajender Kumbar, K. B. Chandrasekhar, Aminul Islam, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **37** (2005) 453-460.

KRISTALNE FORME INDAPAMIDA SOLID STATE FORMS OF INDAPAMIDE

Nada Košutić Hulita, Miroslav Žegarac, Ana Kwokal, Dubravka Šišak i
Ernest Meštrović

PLIVA, Istraživanje i razvoj d.o.o., Prilaz baruna Filipovića 29, Zagreb, Hrvatska

Post A57

Biološka aktivnost farmaceutski aktivnih tvari može biti usko povezana sa kristalnom formom u kojoj se spoj pojavljuje. U ovom radu prikazani su rezultati pretraživanja kristalnih formi indapamida. Indapamid (4-kloro-N-(2-metil-1-indolinil)-3-sulfamoilbenzamid) djeluje kao diuretik i koristi se u terapiji povišenog tlaka.

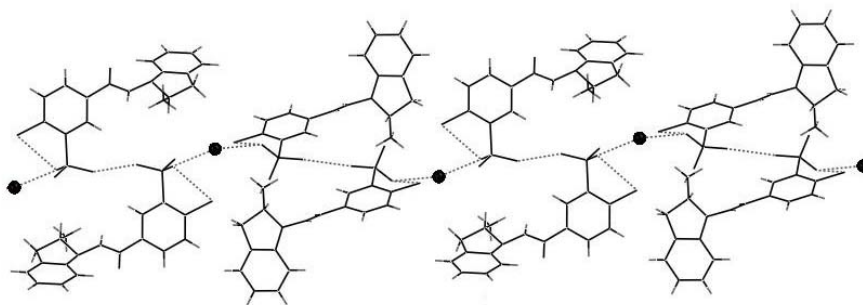
Ustanovljeno je da se indapamid pojavljuje u tri kristalne forme. Navedene forme su izolirane i opisane ne temelju kristalografskih, spektroskopskih, termičkih i morfoloških karakteristika.

Forma I je dobivena kristalizacijom iz sustava voda/2-propanol, etilacetat, 2-propanol, etanol/voda DMF/voda, octena kiselina/voda.

Forma II izolirana je iz čistog etanola a forma III iz metilen klorida.

Nađeno je da je forma I hemihidrat sa sljedećim parametrima kristalne rešetke: $a=27.8907(59)\text{Å}$, $b=9.7222(25)\text{Å}$, $c=15.0538(26)\text{Å}$, $\beta=121.107(20)^\circ$.

U navedenoj strukturi, molekule indapamida i vode su međusobno povezane vodikovim vezama tvoreći hemihidrat (Slika 1).



Slika 1. Lančasto povezivanje molekula indapamida i vode vodikovim vezama.

**IDENTIFIKACIJA ANTOCIJANA U VIŠNJAMA
PRIMJENOM BRIGGS-RAUSCHER METODE I NIR
SPEKTROSKOPIJE**

Post A58

**IDENTIFICATION OF CHERRY ANTHOCYANINS
USING BRIGGS-RAUSCHER METHOD COUPLED WITH
NIR SPECTROSCOPY**

Jasenka Gajdoš Kljusurić, Senka Đaković, Verica Dragović Uzelac, Branka
Levaj i Želimir Kurtanjek

Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, 10000, Zagreb, Hrvatska

Obzirom na uspješnost i laku primjenjivost Briggs-Rauscherove (BR) reakcije kao metode za određivanje antioksidacijske aktivnosti čija odlika je pH otopine (oko 2), što je i pH u želucu, te dobiveni rezultati mogu realnije pokazati djelotvornost antioksidansa u čovjekovom tijelu. Prate se oscilacije reakcije koje se prekidaju dodatkom uzorka koji sadrži antioksidanse (uzorci višnje), te se oscilacije nastavljaju nakon iscrpljivanja antioksidansa. Prati se vrijeme prekida oscilacija, koje se naziva vrijeme inhibicije (inhibition time, IT) koje je proporcionalno antioksidacijskoj aktivnosti ispitivanog uzorka. Sa ciljem klasifikacije uzoraka, sniman je i NIR spektar (900-1700 nm).

U radu su ispitani fenolni ekstrakti višanja primjenom Briggs-Rauscherove metode. Višnje su skladištene u različitim uvjetima (podrum-bez izvora svjetla, sobna temperatura, termostatirani uvjeti). Također su uzorci ispitani NIR spektrofotometrom s ciljem moguće identifikacije (razlikovanja) različito skladištenih uzoraka višnje prema absorpciji. U navedenim ekstraktima određeni su ukupni fenoli, flavonoidi i neflavonoidi primjenom metode koja se bazira na kolornoj reakciji Folin-Ciocalteu reagensa s fenolima. Rezultati ukupnih fenola izraženi su kao ekvivalent galne kiseline (mg GAE/L). Korelacije između ukupnih fenola i vremena inhibicije kreću se od 0,85 do 0,94. Predložen je model koji uključuje promatrane ukupne fenole kao ulazne veličine, a vrijeme inhibicije kao izlaznu veličinu koja ukazuje na antioksidacijsku aktivnost te pokazuje vrlo dobru korelaciju ($r = 0,98$). Vrijednosti dobivene za NIR spektre i antioksidacijsku aktivnost također su pokazale dobru korelaciju pri valnoj duljini XY.

- [1] J. Gajdoš Kljusurić, S. Đaković, I. Kruhac, K. Kovačević Ganić, D. Komes, Ž. Kurtanjek, *Acta Alimentaria*. **34** (2005) 483 – 492.
- [2] K. Höner and R. Cervellati, *European Eur. Food Res. Tech.* **215** (2002) 437-442.
- [3] T. Temma, K. Hanamatsu, F. Shinoki, *Optical Review*. **9** (2002) 40-44.

**VODIKOVE VEZE I DEUTERIJSKI IZOTOPNI EFEKTI
U ^{13}C NMR SPEKTRIMA *N,N'*-FENILEN-DIILBIS[3-(1-
AMINOETIL)-6-METIL-2H-PIRAN-2,4(3H)-DIONU]**

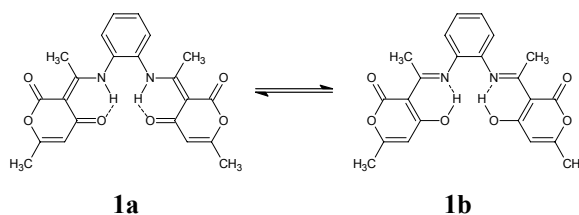
**HYDROGEN BONDING AND DEUTERIUM ISOTOPE
EFFECTS IN ^{13}C NMR SPECTRA OF *N,N'*-PHENYLENE-
DYILBIS[3-(1-AMINOETHYL)-6-METHYL-2H-PYRAN-
2,4(3H)-DIONE]**

Post A59

Katarina Pičuljan, Jelena Marković, Krunoslav Užarević, Tomica Hrenar,
Marina Cindrić, Zlatko Meić i Predrag Novak
Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu,
Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Hrvatska

U novije vrijeme enaminoni su tema opsežnih istraživanja s obzirom na široku mogućnost primjene u organskoj sintezi [1] i koordinacijskoj kemiji, kao i na njihovo potencijalno farmakološko djelovanje. Istraživanja su pokazala da različiti derivati enaminona posjeduju antiupalnu, antikonvulzivnu, antimalaričnu te kardiovaskularnu aktivnost.

Vodikove veze važan su čimbenik strukture, reaktivnosti, kao i biološke aktivnosti, pa je stoga cilj našega rada primjenom NMR i DFT metoda istražiti strukturu intra- i intermolekulskih vodikovih veza u otopini enaminona **1**. Röntgenskom difrakcijom utvrđeno je da **1** postoji u keto-aminskoj formi (**1a**) stabiliziranoj intramolekulskim H-vezama [2]. Temeljno je pitanje, dakle, kako će na prirodu intramolekulske H-veze $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ i prijenos protona (shema 1) utjecati otapala različitih proton-donorskih odnosno akceptorskih svojstava. U svrhu daljnje karakterizacije spomenutih interakcija pripremljen je i deuterirani izotopomer **1(ND)** te su izmjereni i analizirani sekundarni deuterijski izotopni efekti na ^{13}C kemijske pomake.



Shema 1.

[1] A. Z. A. Elassar, A. A. El-Khair, *Tetrahedron* **59** (2003) 8463-8480.

[2] M. Cindrić, T. Kajfež Novak, K. Užarević, *J. Mol. Struct.* **750** (2005) 135-141.

**SLOBODNI I GLIKOZIDNO VEZANI HLAPLJIVI
SPOJEVI STRIŽUŠE (*Sisymbrium officinale*) I ČEŠNJAČE
(*Alliaria petiolata*)**

Post A60

**FREE AND GLYCOSIDICALY BOUND VOLATILES OF
HEDGE MUSTARD (*Sisymbrium officinale*) AND GARLIC
MUSTARD (*Alliaria petiolata*)**

Ivica Blažević i Josip Mastelić

Zavod za organsku kemiju, Kemijsko tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu,
N. Tesle 10/V, HR-21000 Split, Hrvatska

Sisymbrium officinale i *Alliaria petiolata* su dvije biljke koje pripadaju *Brassicaceae* porodici i vrlo su poznate po svojim farmakološkim osobinama. Karakteristični okus i miris svih *Brassicaceae* biljaka (kupus, raštika, cvjetača, brokula, rotkva, hren, gorušica, uljana repica) je pripisan hlapljivim spojevima koje sadrže sumpor koji nastaju hidrolizom glukozinolata uz pomoć mirozinaze usljed oštećenja tkiva. Iako primarna biološka funkcija glukozinolata u biljkama je nepoznata, razgradni produkti glukozinolata kao što su izotiocijanati, organski cijanidi, oksazolidintioni, epitionitrili i ionski tiocijanati (SCN^-) su predloženi da djeluju kao alelokemikalije i da igraju ulogu u obrani biljke od štetočina i stoga smanjuju potrebu za sintetskim organskim pesticidima.[1]

Ovisno o sastavu glukozinolata i najčešćih hidrolitičkih produkata, konzumacija glukozinolata se povezuje s goitronim učinkom (5-viniloksazolidin-2-tioni, tiocijanati) ili smanjenim rizikom oboljenja od raka (izotiocijanati). Prirodni izotiocijanati nastali od aromatskih ili alifatskih glukozinolata su učinkoviti kemozaštitni agensi i sprečavaju nekoliko vrsta raka u glodavaca.

O-Glikozidno vezani hlapljivi spojevi (monoterpeni, norizoprenoidi, alifatski, fenolni, benzenski derivati) su pronađeni u mnogim biljkama. Ovi spojevi nisu istraživani u biljkama koji pripadaju ovoj važnoj porodici. [2]

Cilj ovog rada je bio istražiti slobodne, glikozidno i glukozinolatno vezane hlapljive spojeve navedenih biljaka.

[1] J.W. Fahey, A.T. Zalcman, P. Talalay, *Phytochemistry* **56** (2001) 5-51

[2] J.Mastelić, I.Blažević, I.Jerković, *Croat.Chem.Acta* (2006) in press

**ANTIOKSIDACIJSKA AKTIVNOST EKSTRAKATA
VRTNOG ČUBRA (*Satureja hortensis* L.) I MILODUHA
(*Hyssopus officinalis* L.)**

**ANTIOXIDATIVE ACTIVITY OF SUMMER SAVOURY
(*Satureja hortensis* L.) AND HYSSOP (*Hyssopus officinalis*
L.) EXTRACTS**

Post A61

Dajana Gašo-Sokač, Valentina Bušić, Rajna Hercog i Spomenka Kovač
Odjel za kemiju, Sveučilište J.J. Strossmayera, Kuhačeva 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Veliki broj aromatičnog i začinskog bilja sadrži kemijske spojeve koji posjeduju antioksidacijska svojstva. Brojna su istraživanja provedena na nekima od tih biljaka; ružmarin, kadulja, origano, mravinac, što je rezultiralo razvojem prirodnih antioksidacijskih preparata za hranu, kozmetiku i druge primjene. Međutim, znanstvene informacije o antioksidacijskim svojstvima različitog bilja, osobito onoga koje se rijede upotrebljava u kulinarstvu i medicini još su uvijek malobrojne. Iz tog razloga određivanje tih svojstava ostaje važan i koristan zadatak osobito u pronalaženju novih izvora prirodnih antioksidanasa i funkcionalne hrane.

Ispitana je antioksidacijska aktivnost vrtnog čubra (*Satureja hortensis* L.) i miloduha (*Hyssopus officinalis* L.). Obje biljke pripadaju porodici usnača (*Lamiaceae*) i odavnina su poznate u medicini i kulinarstvu, ali je njihova antioksidacijska aktivnost slabo ispitivana. Kao i druge biljke iz te porodice bogate su ružmarinskom i feruličnom kiselinom.

Aktivni su sastojci ekstrahirani uz uporabu različitih otapala: metanol, aceton i etilacetat s ciljem utvrđivanja koje je otapalo najpovoljnije. Estrakcije su provedene dvostepeno, miješanjem 5 g usitnjenog biljnog materijala sa 100 mL otapala (50 +50), u vremenu od 2 sata. Ekstrakti su filtrirani i upareni do suha u rotacijskom uparivaču na 40 °C. Nakon ekstrakcije i uparavanja aktivnih sastojaka ispitana je njihova antioksidacijska aktivnost. Ekstrakti su otopljeni u metanolu i pomoću DPPH slobodnog radikala, mjerenjem promjene apsorbancije na 515 nm, izmjerena je njihova antioksidacijska aktivnost.

Istraživanje je pokazalo da je najbolje otapalo za ekstrakciju aktivnih sastojaka iz navedenih biljaka metanol. Najbolju antioksidacijsku aktivnost pokazuje ekstrakt svježeg čubra, zatim miloduha, a najmanju suhog čubra.

[1] G. Zgorcka, K. Glowniak, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **26** (2002) 79-87.

[2] G. Miliuskas, P.R. Venskutonis, T.A. van Beek, *Food Chemistry* **85** (2004) 231-237.

**UTJECAJ RAZVOJNOG STADIJA NA HLAPLJIVE
KOMPONENTE KADULJE (*Salvia officinalis* L.) S
PROSTORA HERCEGOVINE**

Post A62

**THE IMPACT OF THE STAGES OF DEVELOPMENT ON
THE VOLATILE CONSTITUENTS OF *Salvia officinalis* L.
FROM HERZEGOVINA**

Stanislava Marić¹ i Mladen Miloš²

¹Fakultet prirodoslovno-matematičkih i odgojnih znanosti, Odjel kemije, Sveučilište u Mostaru, Matice hrvatske bb, 88000 Mostar, Bosna I Hercegovina

²Kemijsko-tehnološki fakultet, Zavod za biokemiju, sveučilište u Splitu, Teslina 10/V, 21000 Split, Hrvatska

Eterična ulja iz suhog biljnog materijala kadulje (*Salvia officinalis* L.) bila su predmet GC/MS analize u cilju određivanja utjecaja sezonskih varijacija na sastav hlapljivih komponenti.

Biljni materijal kadulje sakupljan je u središnjoj Hercegovini, u blizini Mostara. Kadulja je prikupljana u četiri različita razvojna stadija: vegetativni period (listovi i stabljika, siječanj), prije cvatnje (listovi i stabljika, travanj) u vrijeme cvatnje (listovi, cvjetovi i stabljika, svibanj) i nakon cvatnje (listovi i stabljika, kolovoz). Suhi biljni materijal (100g) podvrgnut je vodenoj destilaciji u aparaturi po Clevengeru u trajanju od tri sata. Uzorci eteričnog ulja kadulje analizirani su vezanim sustavom plinska kromatografija-masena spektrometrija.

Prinos eteričnog ulja varirao je od 1,0% do 2,4%. U istraživanom ulju ukupno je identificirano 28 sastojaka. Pojavljuje se konstantan kvalitativni sastav komponenti. Međutim, zabilježene su različitosti u sadržaju nekih komponenti ovisno o razvojnom stadiju biljke. Glavne sastojci su α -tujon (12,0-28,3%), kamfor (7,8-30,9%) i veridiflorol (5,9-15,4%). Ostale važne komponente su α -humulen (3,1-10,7%), manol (1,7-8,5%), 1,8-cineol (8,9-16,8%) i borneol (2,1-8,5%). Eterično ulje prikupljeno prije cvatnje (travanj) i u vrijeme cvatnje (svibanj) sadrže veće koncentracije α -humulena, manola, veridiflorola i kariofilena, dok ulje dobiveno nakon cvatnje (kolovoz) i u vegetativnom periodu (siječanj) ima veće koncentracije α -tujona i kamfora.

**STUDIJ OBRAZCA VODIKOVIH VEZA U
FEROCENSKIM PEPTIDIMA**

**STUDY OF HYDROGEN-BONDING PATTERNS IN
FERROCENE PEPTIDES**

Post A63

Lidija Barišić¹, Mojca Čakić Semenčić¹, S. I. Kirin², N. Metzler-Nolte²,
Hans Pritzkow³ i Vladimir Rapić¹

¹Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, Zagreb, Hrvatska

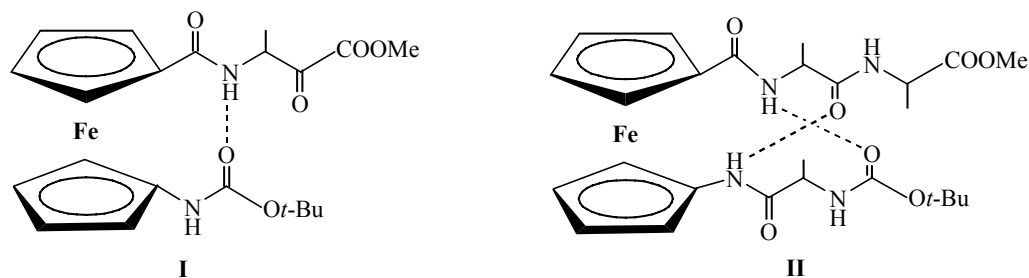
²Institute of Pharmacy and Molecular Biotechnology,
Im Neuenheimer Feld 364, Heidelberg, Germany

³Institute of Inorganic Chemistry, Im Neuenheimer Feld 270, Heidelberg, Germany

Ferocenski peptidi (FcP) **I** i **II**, pripremljeni kopuliranjem 1'-aminoferocen-1-karboksilne kiseline (Fca) [1] i D- i L-Ala HOBt/ EDC-postupkom, proučavani su u čvrstom stanju i u otopini.

Kristalografskom je analizom pokazano da su ti spojevi u čvrstom stanju stabilizirani intramolekulskim vodikovim vezama (IHB) između antiparalelnih peptidnih lanaca. Pri tome ferocenska podjedinica podržana s IHB inducira okrete i heličnu kiralnost [2,3].

Kiralno uređenje FcP zadržano je i u otopini. Rezultati NMR-*vr*-metode [4] bazirane na razlikama u kemijskim pomacima $\Delta\delta$ amidnih protona u CDCl_3 i $[\text{D}_6]$ -DMSO indiciraju jake IHB. Helična kiralnost FcP potvrđena je Cottonovim efektom u njihovim CD-spektrima.



[1] L. Barišić, V. Rapić, V. Kovač, *Croat Chem. Acta* **75** (1) (2002) 199-210.

[2] L. Barišić, M. Dropučić, V. Rapić, H. Pritzkow, S. I. Kirin, N. Metzler-Nolte, *Chem. Commun.* **17** (2004) 2004-2005.

[3] L. Barišić, M. Čakić, K.A. Mahmoud, Y. Liu, H.-B. Kraatz, H. Pritzkow, S. I. Kirin, N. Metzler-Nolte, V. Rapić, *Chem. Eur. J.* **12** (2006) 4965-4980.

[4] Y. Jin, K. Tonan, S. Ikawa, *Spectrochimica Acta Part A* **58** (2002) 2795-2802.

SUPRAMOLEKULSKO UDRUŽIVANJE U PIRIDOKSAL- OKSIM-SULFAT DIHIDRATU

SUPRAMOLECULAR ASSEMBLING IN PYRIDOXAL OXIME SULPHATE DIHYDRATE

Post A64

Mario Cetina¹, Spomenka Kovač², Dajana Gašo-Sokač² i Marijana Jukić³

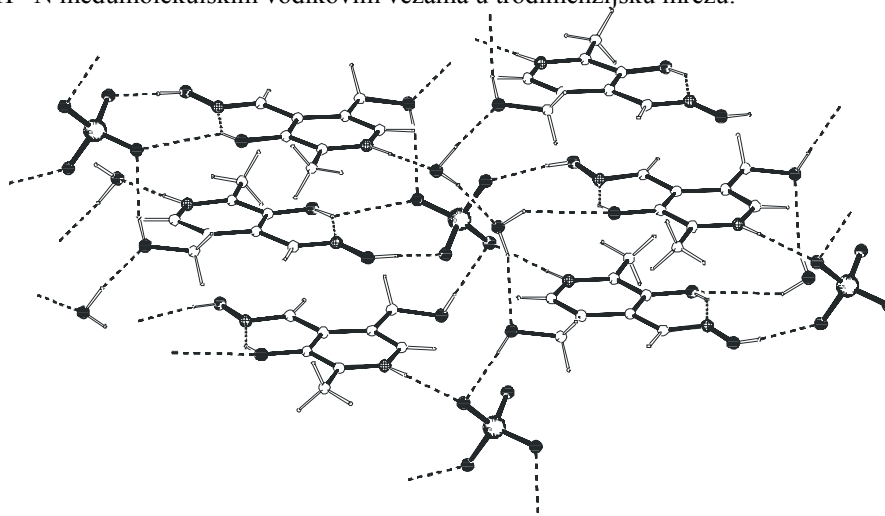
¹Tekstilno-tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Pierottijeva 6, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

²Prehrambeno-tehnološki fakultet, Sveučilište J. J. Strossmayer, Kuhačeva 18, HR-31000 Osijek, Hrvatska

³Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Pierottijeva 6, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

U nastavku pripreve derivata piridoksal oksima [1,2], potencijalnih antidota inhibirane acetilkolinesteraze, pripremljen je 3-hidroksi-4-hidroksiiminometil-5-hidroksimetil-2-metilpiridinijev sulfat.

Spoj kristalizira kao dihidrat s dvije neovisne molekule kationa u asimetričnoj jedinki. Molekule kationa, sulfatne skupine i molekule vode povezane su N-H...O, O-H...O i O-H...N međumolekulskim vodikovim vezama u trodimenzijsku mrežu.



[1] M. Jukić, A. Hergold-Brundić, M. Cetina, A. Nagl, J. Vorkapić-Furač, *Struct. Chem.* **14** (2003) 597-604.

[2] S. Kovač, M. Jukić, D. Gašo-Sokač, J. Vorkapić-Furač, *13th European Symposium on Organic Chemistry*, September 10-15, 2003, Cavtat, Dubrovnik, Croatia, P2-104.

SOLVATI CELECOXIBA SOLVATES OF CELECOXIB

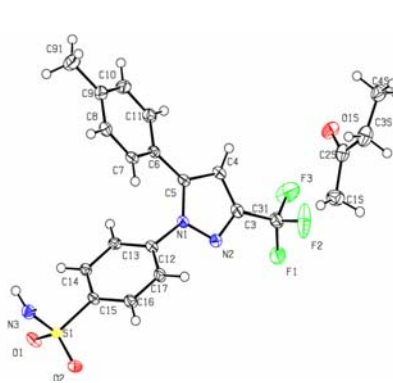
Post A65

Maja Devčić, Zvonimir Šiljković, Nada Košutić Hulita, Tina Mundorfer,
Dijana Škalec Šamec, Marina Marinković i Darko Filić*
PLIVA Research & Development Ltd., Prilaz baruna Filipovića 29, 10000 Zagreb, Croatia
*GlaxoSmithKline Istraživački Centar Zagreb d.o.o., Prilaz baruna Filipovića 29, 10000
Zagreb, Croatia

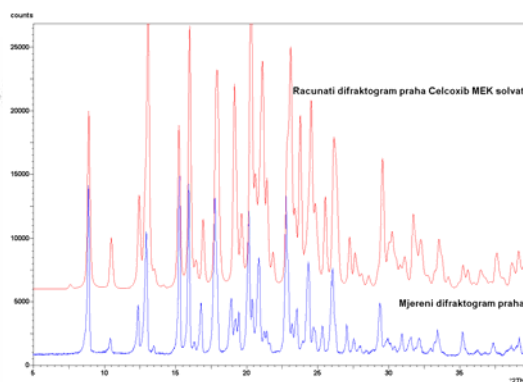
Kemijski naziv Celecoxiba (na tržištu prisutan kao Celebrex[®]) je 4-[5-(4-metilfenil)-3-(trifluorometil)pirazol-1-il]benzenesulfonamid. Ovaj lijek se koristi u liječenju artritisa.

Tema ovog rada je pronalaženje novih formi Celecoxiba s ciljem poboljšanja fizikalnih svojstava celecoxiba (topljivost, stabilnost itd.) Kristalizacija je provedena s velikim brojem otapala, od nepolarnih do polarnih. Prema rezultatima kristalizacijskih pokusa dobiveno je šest solvata Celecoxiba iz sljedećih otapala: 1,3-dimetilimidazolid-2-on (DMPU), dimetilformamid (DMF), dimetil-sulfoksid (DMSO), *N,N*-dimetilacetamid (DMA), *N*-metilpirolidon (NMP), etil-metil-ke-ton (MEK). Pripremljeni solvati su karakterizirani rentgenskom difrakcijskom analizom praškastog uzorka (XRPD) i potvrđeni riješenom kristalnom strukturom. Svih šest solvata Celecoxiba kristalizira u monoklinskoj prostornoj grupi $P2_1/c$.

Slika 1 prikazuje molekulsku strukturu Celecoxib MEK solvata određenu difrakcijom na monokristalu. Iz riješene kristalne strukture izračunat je difraktogram praha. Usporedba računatog i mjenog difraktograma praha pokazuje slaganje i potvrđuje da je kristalizacijskim eksperimentom dobiven čisti Celecoxib MEK solvat.



Slika 1



Slika 2.

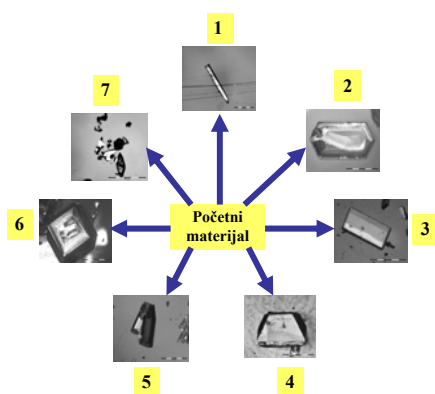
ISTRAŽIVANJE MORFOLOGIJE Z-IZOMERA ENTACAPONA

MORPHOLOGICAL STUDY OF Z-ISOMER OF ENTACAPONE

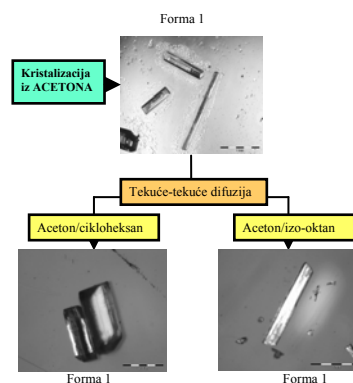
Post A66

Dijana Škalec Šamec, Tomislav Vrbanec, Ana Kwokal, Zvonimir Šiljković,
Dubravka Šišak i Ernest Meštrović
PLIVA Istraživanje i Razvoj d.o.o., Prilaz baruna Filipovića 29, 10000 Zagreb, Croatia

Ovaj rad predstavlja istraživanje utjecaja otapala na morfologiju i polimorfizam (Z) - 2 - cijano - 3 - (3,4- dihidroksi 5 - nitrofenil) - *N,N* - dietil - 2 - propenamida, poznatijim pod nazivom z-izomer entacapona. Entacapone ima dva stereoizomera (E)=trans – izomer i (Z)=cis-izomer



Slika 1. Različita morfologija iste polimorfne forme



Slika 2. Različita morfologija, iste polimorfne forme, dobivena difuzijom

Kristalizacija je provedena s velikim brojem otapala od nepolarnih do polarnih. Prikazati će se sedam različitih kristalnih oblika Z-izomera entacapona (Slika 1), iste polimorfne forme, ali dobivenih inicijalnom kristalizacijom iz različitih otapala.

Prema rezultatima inicijalne kristalizacije, odabran je sustav otapalo/anti-otapalo, te je provedena difuzija. Prikazat će se, kako kombinacijom istog otapala i različitog antiotapala dobiti drugačiju morfologiju, ali istu polimorfnu formu (Slika 2). Dobiveni kristali analizirani su optičkim mikroskopom i difrakcijom rentgenskih zraka na praškastom uzorku (XRPD).

Ovisnost morfologije kristala o svojstvima otapala uspoređena je metodom Analize glavnih komponenti (PCA).

**DICIKLOPALADIRANI KOMPLEKSI AZOBENZENA
S RAZLIČITIM BOČNIM LIGANDIMA**

**DICYCLOPALLADATED COMPLEXES OF
AZOBENZENES WITH VARIED ANCILLARY LIGANDS**

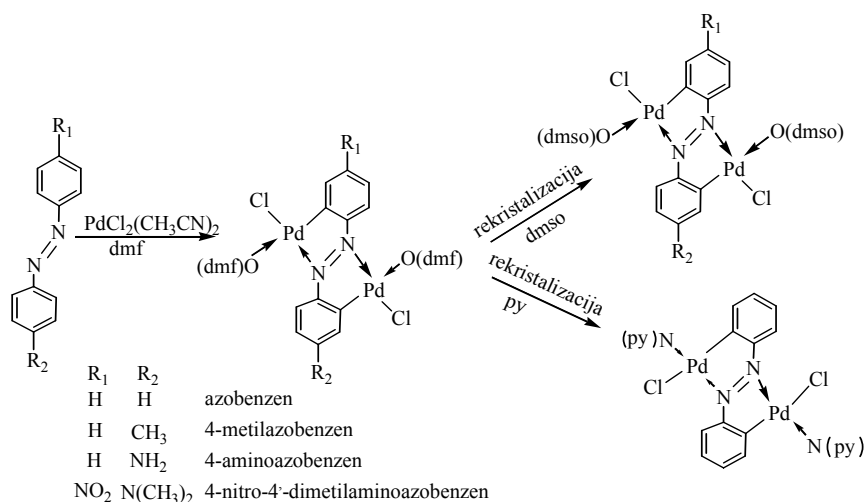
Post A67

Manda Ćurić,¹ Darko Babić,¹ Krešimir Molčanov¹ i Janez Plavec²

¹ Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, HR-10002 Zagreb, Hrvatska

²NMR centar, Kemijski institut, Hajdrihova 19, SI-1001 Ljubljana, Slovenija

Pripravljena je i strukturno karakterizirana nova klasa *orto*-ciklopaladiranih kompleksa koji sadrže i diciklopaladirane azobenzene i dvije labilne molekule otapala. Sinteza kompleksa temelji se na proceduri objavljenoj u literaturi koja je prikazana u shemi. [1]



Orto-ciklopaladacija javlja se na oba aromatska prstena azobenzena čak i u slučaju kad je kao ligand upotrijebljen 4-(*N,N*-dimetilamino)-4-nitroazобензен koji sadrži i elektron donorski i elektron akceptorski supstituent. Strukture kompleksa određene su na temelju elementarne analize, ¹H i ¹³C NMR spektroskopija te difrakcijom rendgenskih zraka. Produkti su dodatno karakterizirani pomoću UV-vis, IR i fluorimetrijske spektroskopije. Eksperimentalna istraživanja upotunjena su DFT (B3LYP/SDD,6-31G(d,p)) kvantno-kemijskim računima.

[1] M. Ćurić, D. Babić, A. Višnjavec, K. Molčanov, *Inorg. Chem.* **44** (2005) 5975.

STEREOKEMIJSKI UTJECAJ AROMATSKIH DIAMINA NA GEOMETRIJU SCHIFFOVIH BAZA

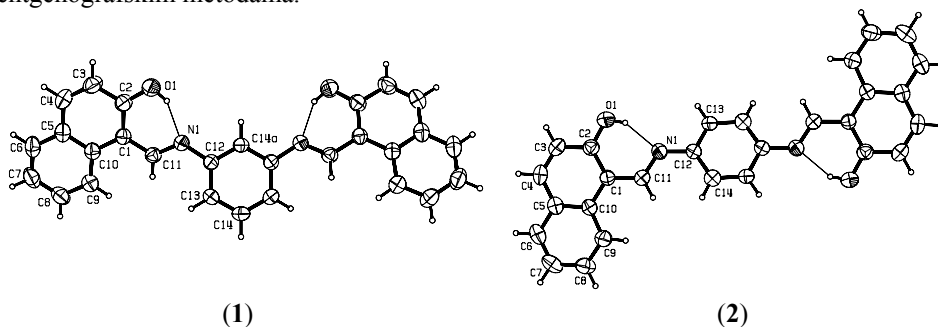
STEREOCHEMICAL EFFECT OF AROMATIC DIAMINES ON GEOMETRY OF SCHIFF BASES

Post A68

Anita Blagus¹ i Branko Kaitner²¹ Odjel za kemiju, Sveučilište J. J. Strossmayer, Franje Kuhača 20, 31 000 Osijek, Hrvatska² Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Potvrdili smo da položaji dušikovih atoma u aromatskom diaminu utječu na geometriju Schiffovih baza izvedenih iz *o*-hidroksiarilnih aldehida i aromatskih diamina. Sintetizirane su polidentatne naftaldiminske Schiffove baze iz 2-hidroksi-1-naftaldehida i *o*, *m* i *p*-fenilendiamina pri kondenzacijskim uvjetima 2:1. Prisutnost kinoidnog efekta kao i postojanje oba keto-amino i enol-imino tautomera u pripremljenim Schiffovim bazama dokazana je rentgenskom strukturnom analizom.¹ Ovisno o vrsti korištenog diamina dobivene ligandne molekule mogu biti planarne ili neplanarne geometrije. Schiffove baze izvedene iz *m*- i *p*-fenilendiamina (Slike 1 i 2) iskazuju težnju ka planarnosti što se objašnjava delokalizacijom π -elektrona preko cijelog liganda, dok *o*-fenilenski ligandi pokazuju odstupanje od planarnosti. Raspored dušikovih donorskih atoma u *meta* ili *para* položaju sprječava istodobnu koordinaciju metalnog iona što može dovesti do nastajanja bisbidentatnog binuklearnog kompleksa. Iminski derivati *o*-fenilendiamina mogu pri koordinaciji sudjelovati sa sva 4 koordinirajuća atoma *NNOO* stvarajući mononuklearne specije s većinom prijelaznih metala. Stereokemija uporabljenog diamina utječe ne samo na geometriju liganda, već i na termičku stabilnost, fotokromna odnosno termokromna svojstva kao i na pakiranje molekula u kristalnom stanju.

Pripremljeni spojevi istraživani su spektroskopskim (IR, NMR), termičkim (TG, DSC) i rentgenografskim metodama.



[1] T. Friščić, B. Kaitner i E. Meštrović, *Croat. Chem. Acta* **71** (1998) 87–98.

HETERODIMETALNI SUSTAV [Cu^{II}Zn^{II}] S PREMOSNOM OKSALATNOM SKUPINOM HETERODIMETALLIC OXALATE-BRIDGED [Cu^{II}Zn^{II}] SYSTEM

Post A69

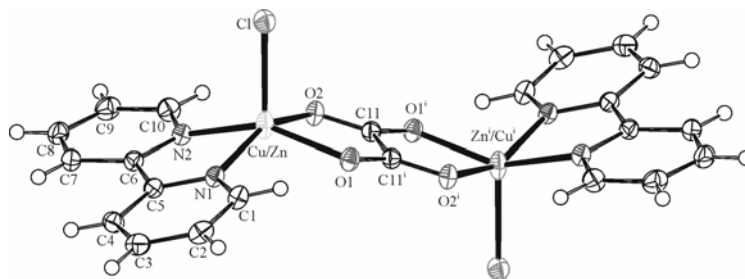
Marijana Jurić¹, Pavica Planinić¹, Nevenka Brničević¹,
Dalibor Milić² i Dubravka Matković-Čalogović²

¹ Institut "Ruđer Bošković", Zavod za kemiju materijala, Bijenička c. 54, Zagreb, Hrvatska

² Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Horvatovac 102a, Zagreb, Hrvatska

Oksalatna skupina, C₂O₄²⁻, ima vrlo važnu ulogu u dizajniranju homo- i heterovišenuklearnih kompleksnih spojeva, zbog njenog dikelatnog načina koordiniranja, te mogućnosti posredovanja u magnetskim interakcijama između paramagnetskih metalnih centara [1]. Za razliku od homometalnih, heterometalne sustave s premosnom oksalatnom skupinom znatno je teže dobiti, budući da tijekom pripreve često nastaju smjese homometalnih kompleksa [2].

U sklopu naših istraživanja višenuklearnih kompleksnih spojeva prijelaznih metala, pripremljen je novi heterodimetalni sustav [Cu/Zn(bpy)Cl(μ-C₂O₄)Zn/Cu(bpy)Cl] (bpy = 2,2'-bipiridin), čija su svojstva opisana temeljem kemijske i termogravimetrijske (TG/DTA) analize te infracrvene spektroskopije, a struktura određena metodom rentgenske difrakcije na monokristalu (Slika 1).



Slika 1. Molekulska struktura (hetero)dinuklearne jedinice
[Cu/Zn(bpy)Cl(μ-C₂O₄)Zn/Cu(bpy)Cl].

[1] M. Jurić, P. Planinić, N. Brničević, D. Milić, D. Matković-Čalogović, D. Pajić, K. Zadro, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 2701–2710.

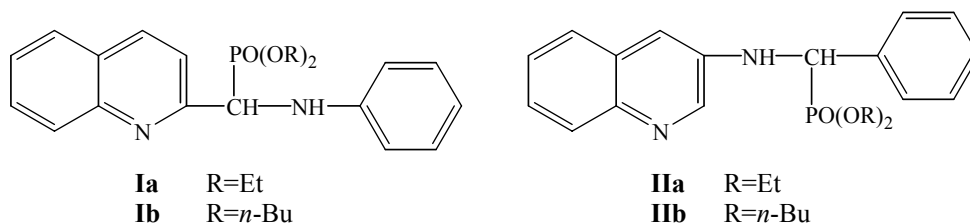
[2] O. Costisor, K. Mereiter, M. Julve, F. Lloret, Y. Journaux, W. Linert, M. Andruh, *Inorg. Chim. Acta* **324** (2001) 352–358.

**KOMPLEKSI PALADIJA(II) S KINOLINSKIM
DERIVATIMA AMINOFOSFONATA**
**PALLADIUM(II) COMPLEXES WITH QUINOLYNE-
BASED AMINOPHOSPHONATES**

Marina Juribašić i Ljerka Tušek-Božić
Zavod za fizičku kemiju, Institut "Ruder Bošković",
Bijenička cesta 54, 10002 Zagreb, Hrvatska

Aromatske fosfonske kiseline i njihovi derivati koji sadrže piridinski ili kinolinski prsten zanimljivi su zbog svojih antibakterijskih, herbicidnih i antiviralnih svojstava, pa nalaze primjenu u agrokemijskoj i farmaceutskoj industriji [1]. Zbog svojih sposobnosti da vežu prijelazne metale koriste se u analitici kao ekstraktanti i kompleksirajući agensi, dok su kompleksi platinske grupe metala veoma važni zbog svog antitumorskog djelovanja [2]. Naša višegodišnja istraživanja usmjerena su na komplekse paladija(II) i platine(II) s dialkil esterima α -aminofosfonskih kiselina te je pripremljen niz kompleksnih spojeva koji su pokazali visoku *in vitro* antitumorsku aktivnost [3].

U ovom je radu opisana sinteza niza halogenidnih i acetatnih kompleksa paladija(II) s dietil i dibutil esterima [α -anilino-(2-kinolilmetil)]fosfonske kiseline (**Ia** i **Ib**) i [α -(3-kinolilamino)-*N*-benzil]fosfonske kiseline (**IIa** i **IIb**). Identifikacija i karakterizacija novih kompleksnih spojeva izvršena je na osnovi kemijske i spektroskopske analize (IR, ^1H i ^{13}C NMR, spektri masa).



- [1] P. Kafarski, B. Lejczak, u: V. P. Kikhar, H. R. Hudson (Eds.). *Aminophosphonic and Aminophosphinic Acids. Chemistry and Biological Activity*, John Willey & Sons, Chichester, 2000, str. 407-442.
- [2] T. Klenner, P. Valenzuela-Paz, F. Amelung, H. Münch, H. Zahn, B. K. Keppler, H. Blum, *Platinum phosphonato complexes with particular activity against bone malignancies. An evaluation of an experimental model highly predictive for the clinical situation*, u: B. K. Keppler (Ed.), *Metal Complexes in Cancer Chemotherapy*, VCH, Weinheim, 1993, str. 85-127.
- [3] Lj. Tušek-Božić, V. Cmrečki, J. Balzarini, E. De Clercq, *Lett. Drug Des. Discovery*, **3** (2006) 528-533; i ovdje citirane reference.

**KOMPLEKSI METALA 12. SKUPINE S
2-SUPTITUIRANIM DERIVATIMA 1,3-BENZOTIAZOLA:
SINTEZA I KARAKTERIZACIJA**

**COMPLEXES OF THE 12th GROUP METALS WITH
2-SUBSTITUTED DERIVATIVES OF
1,3-BENZOTHAZOLE: SYNTHESIS AND
CHARACTERIZATION**

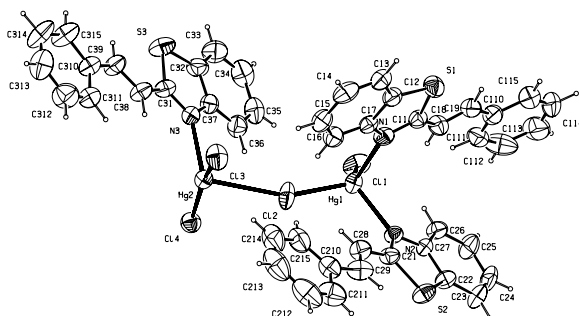
Post A71

Zora Popović¹, Gordana Pavlović², Željka Soldin¹ i Vesna Tralić-Kulenović²

¹Zavod za opću i anorgansku kemiju, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

²Zavod za primijenjenu kemiju, Tekstilno-tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Prilaz baruna Filipovića 30, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

U nastavku našeg opsežnijeg istraživanja na koordinacijskoj kemiji metala 12. skupine s raznovrsnim heterocikličkim spojevima, pripravili smo i karakterizirali komplekse Zn(II), Cd(II) i Hg(II) s 2-stiril-1,3-benzotiazolom (stiril=feniletenil) i njegovim derivatima zbog



njihovog biološkog i kemijskog značenja [1]. Kompleksi tipa ZnX_2L_2 ($X=Cl, Br, I$; $L=2$ -(4-metoksi)stiril-1,3-benzotiazol, 2-(4-dimetilamino)stiril-1,3-benzotiazol te $Hg_2Cl_4L_3$ ($L=2$ -stiril-1,3-benzotiazol) pripremljeni su i karakterizirani spektroskopskim i termogravimetrijskim metodama te rentgenskom strukturnom analizom.

Kristalna i molekulska struktura $Hg_2Cl_4L_3$ je dimerna s dva različito koordinirana Hg(II) iona. Jedan Hg(II) ion tetraedarski je koordiniran s dva Cl⁻ iona (jednim terminalnim i jednim prenosnim) i dva endociklička tiazolna dušikova atoma iz dvije molekule liganda, dok je drugi Hg(II) ion koordiniran s tri Cl⁻ iona (dva terminalna i jednim prenosnim) i jednim endocikličkim dušikovim atomom iz molekule liganda. Kompleksi tipa HgX_2L_2 ($X=Cl, Br, I$; $L=2$ -stiril-1,3-benzotiazol) su već ranije opisani u literaturi [2].

[1] J. V. Metzger, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. VI, Pergamon Press, Oxford (1984).

[2] L. P. Battaglia, A. Bonamartini Corradi, M. R. Cramarossa, I. M. Vezzosi, J. Gelsomini Giusti, *Polyhedron*, **12** (1993) 2235.

**GEOKEMIJSKA I IZOTOPNA ISTRAŽIVANJA
PODZEMNIH VODA U KRŠKOM PODRUČJU
HRVATSKE**

Post A72

**GEOCHEMICAL AND ISOTOPIC INVESTIGATIONS OF
GROUNDWATER IN THE KARST AREA OF CROATIA**

Nada Horvatinčić¹, Sanja Kapelj², Andreja Sironić¹ i Tamara Marković³

¹ Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, 10000 Zagreb

² Geotehnički fakultet, Hallerova aleja 7, 42 000 Varaždin, Sveučilište u Zagrebu

³ Geološki institut, Sachsova 2, 10000 Zagreb

U svrhu određivanja područja sanitarne zaštite izvora rijeke Gacke i područja prihranjivanja izvora na Vranskom polju (izvori vode biogradskog područja) napravljena su fizikalno-kemijska mjerenja izvorskih voda (temperatura, pH, vodljivost, alkalinitet, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, SO₄, Cl⁻, NO₃, NH₄, PO₄) te mjerenja radioaktivnog izotopa tricija, ³H. Oba istraživana područja hidrogeološki pripadaju Dinarskom kršu: sliv rijeke Gacke smješten je u zoni visokog krša s vrlo dubokom cirkulacijom podzemnih voda, dok prihranjivanje izvora Vranskog polja potječe iz nižih krških zona, djelomično pod utjecajem miješane zone podzemnih kopnenih voda i mora. Hidrogeokemijska istraživanja na istraživanim područjima radila su se mjesečno u razdoblju 2005-2006. godine. Osim podzemnih izvorskih voda sakupljani su i uzorci mjesečnih kišnica na oba područja u svrhu praćenja izotopa ³H u oborinama te za daljnju usporedbu sa ³H u izvorskim vodama. Na osnovu fizikalno-kemijskih mjerenja voda i sezonskih hidroloških variranja izvora rijeke Gacke uočene su 3 grupe izvora prema njihovim područjima prihranjivanja. Uvjeti prihranjivanja pojedinih grupa izvora su uspoređeni sa izvorima koji pripadaju susjednim slivovima.

Hidrokemijski sastav podzemnih voda koje istječu na području Vranskog polja također pokazuju sezonska i hidrološka variranja, ali usko povezana sa utjecajem mora. Također neadekvatna odvodnja otpadnih voda kao i poljoprivredne aktivnosti na tom području povremeno utječu na kvalitetu izvorskih voda, uglavnom u periodima nakon sušnih razdoblja, posebno kod prvih velikih kiša uslijed ispiranja tla i nezasićene zone.

Koncentracija ³H u mjesečnim oborinama na oba područja pokazuje sezonska variranja s nižim koncentracijama u zimskim mjesecima (2-5 T.U.) te maksimalnim vrijednostima u proljetnim, odnosno ljetnim mjesecima (10-12 T.U.). Koncentracija ³H u izvorskim vodama pokazuje slične vrijednosti u svim glavnim izvorima u oba područja, između 2-10 T.U., ali bez izražene sezonske fluktuacije. Na osnovu izmjerenih vrijednosti aktivnosti tricija u oborinama i izvorskim vodama korištenjem odgovarajućih modela pokušat će se odrediti srednje vrijeme zadržavanja vode u pojedinim izvorima.

Ova istraživanja su uključena u projekt Međunarodne agencije za atomsku energiju IAEA TCP CRO/8/006, Application of isotope techniques in investigation of water resources and water protection in the Karst area of Croatia.

**PSEUDOKATIONSKI KOMPLEKSI
POLIETOKSILIRANIH NEIJSKIH TENZIDA I
BARIJEVOG IONA**

**PSEUDOCATIONIC COMPLEXES OF
POLYETHOXYLATED NONIONIC SURFACTANTS AND
BARIUM ION**

Post A73

Dubravka Madunić-Čačić¹, Milan Sak-Bosnar² i Zorana Grabarić³

¹ Saponia, M. Gupca 2, 31000 Osijek, Hrvatska

² Odjel za Kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, F. Kuhača 20, 31000
Osijek, Hrvatska

³ Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Hrvatska

Neionski tenzidi su površinski aktivne tvari koje sadrže hidrofobne i hidrofilne dijelove. Komercijalni neionski tenzidi obično su smjese homolognih struktura koje se sastoje od alkilnih lanaca različitog broja ugljikovih atoma i hidrofilnih dijelova koji se razlikuju u broju jedinica etilen oksida (etoksilati, EO), propilen oksida (propoksilati, PO) i butilen oksida (butoksilati, BO).

Gotovo sve analitičke metode za određivanje polietoksiliranih neionskih tenzida bazirane su na stvaranju tetrafenilboratnih soli pseudokationskih kompleksa neionskih tenzida s nekim metalnim kationima (najčešće barijem) [1-2].

Barijev ion ion stvara pseudokationske komplekse s etoksiliranim neionskim tenzidima prema sljedećoj shemi:



Vrijednost "x" se mijenja ovisno o broju etoksi-jedinica (EO) u molekuli tenzida. Nađeno je da jedan barijev ion kompleksno veže 10-12 EO grupa. Tendencije kompleksiranja homolognog niza polietoksilata koji sadrže do 80 EO jedinica s barijevim ionom ispitivane su potencijometrijski. Reakcija stvaranja kompleksa praćena je novim potencijometrijskim senzorom za neionske tenzide [3]. Sastav kompleksa određivan je potencijometrijskom titracijom koristeći isti tenzidni senzor.

[1] P.H.V. Alexander, G.J. Moody, J.D.R. Thomas, *Analyst* **112** (1987) 113-120.

[2] E.G. Kulapina, R.K. Chernova, L.V. Apukhtina, S.A. Mitrokhina, E.A. Materova, *J. Anal. Chem.* **55** (2000) 1034-1039.

[3] M. Sak-Bosnar, D. Madunic-Cacic, R. Matesic-Puac, Z. Grabarić, *Anal. Chim. Acta*, in press.

NAČINI KOORDINIRANJA 3-HIDROKSIPIKOLINSKE
KISELINE U KOMPLEKSIMA KADMIJA(II)
COORDINATION MODES OF 3-HYDROXYPICOLINIC
ACID IN CADMIUM(II) COMPLEXES

Boris-Marko Kukovec¹, Zora Popović¹, Gordana Pavlović² i Marijana Vinković³

¹Zavod za opću i anorgansku kemiju, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

²Zavod za primijenjenu kemiju, Tekstilno-tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Prilaz baruna Filipovića 30, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

³NMR centar, Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

3-Hidroksipikolinska kiselina, 3-OHpicH je biološki aktivan spoj koji utječe na mnoge fiziološke procese u živim organizmima stvarajući komplekse s raznim metalnim ionima. U nastavku našeg dosadašnjeg rada na pripravi i karakterizaciji kadmijevih(II) [1] i niklovi(II) [2,3] kompleksa s 3-OHpicH, pripremili smo i karakterizirali dva nova kadmijeva(II) kompleksa. U pripremljenim kompleksima 3-hidroksipikolinska kiselina je koordinirana na tri načina: monodentatno, bidentatno *N,O* kelatno i premosno *N,O* kelatno.

[Cd(3-OHpic-*N,O*)(3-OHpicH-*O*)H₂O]₂, **1** je pripremljen reakcijom kadmijevog(II) jodida s 3-OHpicH u vodenoj otopini. Kompleks je izostrukturn s [CdX(3-OHpic-*N,O*)(3-OHpicH-*O*)H₂O]₂, X = Cl, Br [1]. Centrosimetrični dimer sadrži dva oktaedarski koordinirana Cd(II) iona premoštena s dva atoma joda. Svaki Cd(II) ion je također koordiniran s molekulom vode i dvije molekule 3-OHpic. Jedna od njih djeluje kao bidentatni ligand koji koordinira Cd(II) ion preko *N,O* donorskog seta atoma stvarajući peteročlani prsten. Druga je monodentatno vezana na Cd(II) ion preko karboksilatnog kisikovog atoma. Endociklički dušikov atom je protoniran.

[Cd(3-OHpic-*N,O*)₂]_n, **2** je pripremljen reakcijom kadmijevog(II) acetata s 3-OHpicH u vodenoj otopini i prekrizaliziran iz dimetilformamidne otopine. 3-Hidroksipikolinatni ion djeluje kao *N,O* kelatni ligand premošujući dva oktaedarski koordinirana Cd(II) iona preko karboksilatnog kisikovog atoma što rezultira nastajanjem polimerne strukture.

Pripremljeni kompleksi su također okarakterizirani termogravimetrijskim metodama u čvrstom stanju te ¹H i ¹³C NMR spektroskopijom u dimetilsulfoksidnoj otopini.

[1] Z. Popović *et al.*, *Polyhedron* **25** (2006) 2353.

[2] B. M. Kukovec *et al.*, Fifteenth Slovenian-Croatian Crystallographic Meeting, Book of Abstracts 57.

[3] Z. Popović *et al.*, First European Chemistry Congress, Abstract Book 368.

**UTJECAJ TRITONA X-100 NA NASTAJANJE
STRUVITA, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$
INFLUENCE OF TRITON X-100 ON THE FORMATION
OF STRUVITE, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$**

Post A75

Vesna Babić-Ivančić

Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Zbog važnosti i višestruke primjene struvita (obrada sustava otpadnih voda, kamen kotlova, geološki nalazi, česti sastojak mokraćnih infektivnih kamenaca) njegova istraživanja su bila usmjerena u različitim pravcima [1,2,3]. Taloženje struvita iz otpadnih voda se može koristiti kao jedna od metoda za simultano uklanjanje amonija i fosfora iz mulja tih otpadnih voda, pri čemu je moguće koristiti struvit kao umjetno gnojivo visoke kvalitete. Kod obrade industrijskog, agrikulturnog i gradskog otpada postoji mogućnost nalaza i detergenata u tom otpadu. Literaturni podaci o međusobnoj povezanosti i utjecaju površinski aktivnih tvari na nastajanje i transformaciju struvita su nedostatni te je dio istraživanja usmjeren i prema tom cilju.

U ovom je radu određena kritična micelarna koncentracija (cmc) pri $t=25$ °C za neionski surfaktant, Triton X-100, u vodenoj otopini $MgCl_2$, $5 \cdot 10^{-2}$ mol dm^{-3} , te $pH=8,5$. Istražen je utjecaj Tritona X-100 na nastajanje struvita i/ili smjesu struvit, njuberit u sustavima čije su početne koncentracije reaktanata iznosile: i) $c(PO_4)_i = c(NH_4)_i = 1 \cdot 10^{-1}$ mol dm^{-3} i $c(Mg)_i = 2,3 \cdot 10^{-1}$ mol dm^{-3} , ii) $c(PO_4)_i = c(NH_4)_i = c(Mg)_i = 4 \cdot 10^{-2}$ mol dm^{-3} , početni $pH_i=8,5$ pri 25°C. Tijek reakcije praćen je kontinuiranim mjerenjem pH vrijednosti sustava, oblik nastalih kristala promatran je svjetlosnim mikroskopom a u određenim vremenskim intervalima nastali talog je uzorkovan, filtriran, ispran s vodom, osušen i analiziran FT-IR spektroskopijom.

Izmjerena vrijednost cmc za Triton X-100 bila je nešto viša od literaturne vrijednosti u čistoj vodi ($2,2-2,4 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3}) i iznosila je $3,2 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3} . Triton X-100 dodan je u ovoj koncentraciji u ispitivane sustave. Rezultati su uspoređeni sa sustavima bez dodatka površinsko aktivne tvari. Preliminarni rezultati ukazuju da u oba sustava koja su sadržavala Tritona X-100 nastaju veći i agregirani kristali.

[1] V. Babić-Ivančić, J. Kontrec, D. Kralj, Lj. Brečević, *Croat. Chem. Acta*, **75** (2002) 89-106.

[2] V. Babić-Ivančić, J. Kontrec, L. Brečević, *Urol Res* **32** (2004) 350-356.

[3] V. Babić-Ivančić, J. Kontrec, Lj. Brečević, D. Kralj, *Water Res.* **40** (2006) 3447-3455.

**UGRAĐIVANJE OVALBUMINA U LIPOSOME – EFEKT
UVJETA UGRAĐIVANJA NA UČINKOVITOST
UGRAĐIVANJA, VELIČINU LIPOSOMA I ZETA
POTENCIJAL**

**ENCAPSULATION OF OVALBUMIN INTO LIPOSOMES
– THE EFFECT OF ENCAPSULATION CONDITIONS ON
ENTAPPMENT EFFICIENCY, LIPOSOMES SIZE AND
ZETA POTENTIAL**

Marija Brgles¹, Darija Jurašin², Maja Dutour Sikirić², Ruža Frkanec¹, Nada Filipović-Vinceković² i Jelka Tomašić¹

¹Imunološki zavod, Rockefellerova 10, 10 000 Zagreb, Hrvatska

²Institut "Rudjer Bosković", Bijenička 54, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Liposomi su vezikule načinjene od lipidnih dvosloja u čiji se vodeni dio mogu ugraditi hidrofilne molekule, a u lipidni dvosloj hidrofobne molekule. Često se koriste kao nosači za dostavu lijekova. Male molekule, proteini i nukleinske kiseline uspješno se ugrađuju u liposome. Fizikalno – kemijska svojstva kao što su veličina i naboj površine liposoma imaju veliki utjecaj na svojstva liposoma kao nosača lijekova *in vivo*. Također, visoka efikasnost ugrađivanja tj. visok omjer lijeka i lipida je iznimno važan za dostavu lijeka. Predmet naših prijašnjih ispitivanja bile su interakcije ovalbumina (OVA) s lipidima u liposomskoj membrani [1] i efekti OVA ugrađenog u liposome na imunoreakciju u miša [2]. Cilj ovog istraživanja bio je ispitati utjecaj količine OVA, metode ugradnje, sastava pufera i ionske jakosti na efikasnost ugrađivanja, veličinu liposoma i zeta potencijal.

Nađeno je da je učinkovitost ugrađivanja OVA u liposome (količina proteina ugrađenog u liposome/početna količina proteina) ista kad se ugrađuju različite količine OVA. U skladu s očekivanim učinkovitost ugrađivanja viša je u pozitivno nabijenim liposomima kod pH 7,4 (10 mM fosfatni pufer) obzirom da je izoelektrična točka za OVA 4,5 i može doći do elektrostatskih interakcija. Učinkovitost ugrađivanja ovisi o ionskoj jakosti pufera i smanjuje se povećanjem ionske jakosti vjerojatno zbog poništavanja elektrostatskih interakcija. Veličina liposoma određena je pomoću dinamičkog raspršenja svjetlosti. Opaženo je da se veličina kationskih liposoma povećava linearno s povećanjem količine OVA.

[1] M. Brgles, K. Miroslavljević, V. Noethig-Laslo, R. Frkanec, J. Tomašić, *Int. J. Biol. Macromol.* (2006) *u tisku*.

[2] L. Habjanec, R. Frkanec, B. Halassy, J. Tomašić, *J. Liposome Res.* **16** (2006) 1-16.

**UV SPEKTRI SOLVATNIH I ASOCIRANIH
NITRATNIH SPECIJA U VODENIM OTOPINAMA
NATRIJEVA NITRATA**

**UV SPECTRA OF SOLVATED AND ASSOCIATED
NITRATE SPECIES IN AQUEOUS SOLUTIONS OF
SODIUM NITRATE**

Post A77

Vjekoslav Butorac, Vladislav Tomišić i Vladimir Simeon¹
¹ Fizičko-kemijski zavod, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Utjecaj temperature na asocijaciju natrijevih i nitratnih iona istraživan je spektrometrijski praćenjem UV apsorpcijske vrpce NO_3^- (aq, $0,2 \leq c/c_1 \leq 4,2$) koja odgovara prijelazu $\pi^* \leftarrow n$. Pokusi su izvedeni u temperaturnom intervalu (15...70) °C s korakom od 5 °C. Utvrđeno je postojanje dobro definirane izosbestičke točke s položajem ≈ 264 nm. Budući da u razrijeđenim vodenim otopinama nitratâ postoje dva spektralno različita oblika nitratnog iona [^{1,2}], pri $c \geq 2 c_1$ oba oblika tvore ionske parove s Na^+ (aq). Pretpostavljene su četiri ravnotežne reakcije slobodnih iona i asociata te su s pomoću analize glavnih komponenata, evolucijske faktorske analize i nelinearnog programiranja procijenjeni termodinamički parametri tih reakcija.

[1] Vl. Simeon, V. Butorac, V. Tomišić, N. Kallay, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003) 2015-2019.

[2] V. Tomišić, V. Butorac, J. Viher, Vl. Simeon, *J. Sol. Chem.* **34** (2005) 613-616.

**INDEKSI FOTOKEMIJSKOG ONEČIŠĆENJA –
ANALIZA HRVATSKIH, SLOVENSКИH I EMEP
POSTAJA**

Post A78

**PHOTOCHEMICAL POLLUTION INDICES – AN
ANALYSIS OF CROATIAN, SLOVENIAN AND EMEP
STATIONS**

Tomislav Cvitaš¹, Nenad Kezele¹, Leo Klasinc¹, Glenda Šorgo¹, Elvira
Kovač-Andrić² i Matevž Pompe³

¹ Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, HR-10002, Zagreb, Hrvatska

² Sveučilište J.J. Strossmayera Osijek, Odjel za kemiju, Kuhačeva 20, 31000, Osijek,
Hrvatska

³ Fakultet za kemiju in kemijsko tehnologijo, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 5, SI-1000,
Ljubljana, Slovenija

Predloženi su indeksi fotokemijskog onečišćenja zraka pomoću kojih je moguće svrstavanje mjernih postaja koje mjere ozon u odgovarajuće klase. Indeksi se temelje na dva doprinosa: prvi je omjer dnevnih maksimuma i minimuma u satnim prosjecima volumnog udjela ozona, a drugi su opažene najviše vrijednosti. Oba doprinosa se kombiniraju množenjem. Vrsta postaje poglavito je opisana spomenutim omjerom i prekoračenjem granične vrijednosti od 80 ppb. Nekoliko hrvatskih, slovenskih i 12 EMEP (Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe) mjernih postaja su svrstane u skladu s indeksom u čistu, srednje onečišćenu i onečišćenu klasu, temeljem podataka tijekom sezone rasta (april do rujan).

**UTJECAJ SASTAVA MEMBRANE NA SVOJSTVA
pH OPTODE TEMELJENE NA FLUORESCENCIJI
OKTADECILAMIDA RODAMINA 19**

**EFFECTS OF THE MEMBRANE COMPOSITION ON
pH SENSOR BASED ON FLUORESCENCE OF
RHODAMINE 19 OCTADECYLAMIDE**

Post A79

Aida Dizdarević, Snežana Miljanić i Nives Galić

Zavod za analitičku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu
Horvatovac 102 a, 10000 Zagreb, Hrvatska

Hidroklorid oktadecilamida rodamina 19 primijenjen je kao fluoroionofor u membrani optičkog senzora za određivanje pH vodenih otopina u području 9,5 do 11,5. Spektralne promjene posljedica su reverzibilnog prijelaza fluorescentnog, protoniranog, ravnolančanog oblika boje u nefluorescentni, neutralni, ciklički oblik.

U ovom radu ispitan je utjecaj omekšivača, vrste i količine anionskog aditiva te količine boje na svojstva opisane optode. Sve membrane sadržavale su fluoroionofor, poli(vinil klorid) te odgovarajući omekšivač konstantnog masenog udjela od 33 % odnosno 66 %. Kao omekšivači ispitani su 2-nitrofenil oktil eter (o-NPOE), bis(2-etilheksil) sebacat (DOS), bis(2-etilheksil) adipat (DOA), tris(2-etilheksil) fosfat (TOP) i poli(propilen glikol) sebacat (PPGS), a kao anionski aditivi kalijev tetrakis(4-klorfenil)borat (KTCPB), kalijev tetrakis[3,5-bis(trifluormetil)fenil]borat (KTFPB) i natrijev tetrakis[3,5-bis(trifluormetil)fenil]borat (NaTFPB). Optimizirana membrana sadržavala je oktadecilamid rodamina 19, DOS i KTCPB. Koncentracije boje i aditiva bile su 10 mmol kg^{-1} . Membrana pobuđena pri 525 nm emitirala je pri 541 nm. Vrijeme odziva membrane pri protoku klorovodične kiseline bilo je 12 min, a pri protoku natrijeve lužine 3 min. Reproducibilan odziv membrane, ovisan o ionskoj jakosti, zabilježen je u puferiranim otopinama $8,6 < \text{pH} < 12,8$.

SORPCIJA TRIAZINSKIH SPOJEVA U MINERALNIM TVARIMA I TLU ODREĐENA MIKROEKSTRAKCIJOM NA ČVRSTOJ FAZI

Post A80

SORPTION OF TRIAZINE COMPOUNDS IN MINERAL SUBSTANCES AND SOIL DETERMINED BY SOLID-PHASE MICROEXTRACTION

Sanja Fingler, Sanja Stipičević, Nenad Benčić i Vlasta Drenvenkar
Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska c. 2,
10 000 Zagreb, Hrvatska

Sorpcija klor-, (atrazin i terbutilazin), metiltio- (ametrin i terbutrin) i metoksitriazina (atraton i terbumeton) u mineralnim tvarima i tlu istraživana je određivanjem koncentracije slobodnih spojeva u vodenim suspenzijama sorbensa mikroekstrakcijom na čvrstoj fazi (SPME). Postupak ekstrakcije optimiran je utvrđivanjem najprikladnijeg vremena ekstrakcije triazina iz vode polidimetilsiloksanskim (PDMS, 100 μm) ili poliakrilatnim (PA, 80 μm) vlaknom te vremena i temperature desorpcije spojeva s vlakna u injektoru plinskog kromatografa. Desorbirani spojevi analizirani su kapilarnom plinskom kromatografijom uz detektor selektivan za spojeve dušika. Površine kromatografskih pikova spojeva ekstrahiranih s PA vlaknom bile su do deset puta manje od površina pikova spojeva ekstrahiranih s PDMS vlaknom što je ukazalo na značajno manji afinitet PA vlakna za triazinske spojeve. Djelotvornost ekstrakcije triazina iz vode PDMS vlaknom bila je od 0,2 % za atrazin i atraton do 0,8 % za terbumeton uz relativne standardne devijacije u rasponu od 2,9 % za atrazin do 13,6 % za terbutrin. Pri pH vrijednosti otopine nižoj od 4 značajno se smanjuje djelotvornost ekstrakcije metiltio- i metoksitriazina, a pri pH vrijednosti nižoj od 2 i djelotvornost ekstrakcije klorotriazina.

Mikroekstrakcija s PDMS vlaknom primijenjena je za ispitivanje sorpcijskog ponašanja triazinskih spojeva u vodenim suspenzijama aluminijskog oksida, florisila (kao modelnog sorbensa za silikate u tlu) i površinskog šumskog tla (pH 3,93, sadržaj organske tvari 4,40 %). Intenzitet sorpcije i kapacitet sorbensa za sorpciju triazina određeni su prema modelu Freundlichove sorpcijske izoterme. Triazinski spojevi najbrže su se i najjače sorbirali na florisilu, a najslabije na aluminijskom oksidu. Intenzitet sorpcije triazina na florisilu ovisi o funkcionalnim skupinama i raste u nizu klorotriazini < metiltiotriazini < metoksitriazini. U skupini spojeva s istim supstituentom na položaju 6 triazinskog prstena (-Cl ili -SCH₃ ili -OCH₃), hidrofobniji spojevi s terbutilamino skupinom supstituiranom na položaju 4 (terbutilazin, terbumeton, terbutrin) sorbirali su se jače od onih s izopropilamino skupinom na istom položaju (atrazin, atraton, ametrin).

ASOCIACIJA NITRATA(1-) S METALNIM IONIMA NITRATE (1-) ASSOCIATION WITH METAL IONS

Vlatka Gvozdić¹, Vjekoslav Butorac², Vladislav Tomišić² i Vladimir Simeon²

Post A81

¹Odjel kemije, Sveučilište J.J. Strossmayera, Ul. F. Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Hrvatska

²Fizičko-kemijski zavod, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb, Hrvatska

Asocijacija iona u vodenim otopinama $Mn(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$, $AgNO_3$ i HNO_3 proučavana je UV-Vis spektrometrijom. Razlika u utjecaju kationa na spektar nitrata može se dobro vidjeti prati li se položaj minimuma na ≈ 265 nm i maksimuma na ≈ 301 nm [1, 2]. Spektri su bili proučavani metodama analize glavnih komponenata, evolucijskom faktorskom analizom i rojne analize. Pojava i broj spektrometrijski razlučivih vrsta u proučavanim elektrolitnim sustavima utvrđeni su analizom glavnih komponenata (PCA).

Uzastopnom analizom glavnih komponenata pojava je ionskih parova utvrđena pri koncentracijama od $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ do $2,0 \text{ mol dm}^{-3}$. Pojava asocijacije nije utvrđena u otopinama $Zn(NO_3)_2$ u proučavanom rasponu koncentracija. Koncentracijski i spektralni profili slobodnih iona i asocijata određeni su evolucijskom faktorskom analizom (EFA) [3]. Koncentracijski profili poslužili su za izračunavanje udjela ionskih parova (α) i njihovih koncentracijskih konstanti stabilnosti (K_c). Veličine konstanti asocijacije bile su ($\approx 10^{-3} \dots 10^{-1}$) $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3$. Vrijednosti α i K_c rastle su s porastom ukupne koncentracije soli. Sličnosti i razlike između spektara slobodnih iona i asociiranih ionskih parova utvrđene su metodom rojne analize.

[1] D. Mayerstein, A. Treinin, *Trans. Faraday Soc.* **57** (1961) 2104-2112.

[2] Vl. Simeon, V. Butorac, V. Tomišić, N. Kallay, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003) 2015-2019.

[3] V. Tomišić, Vl. Simeon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** (1999) 299-302.

**PRIMJENA DVODIMENZIONALNE FTIR
KORELACIJSKE SPEKTROSKOPIJE U ISTRAŽIVANJU
STRUKTURNIH PROMJENA TIJEKOM
ZAGRIJAVANJA TITANATNIH NANOCJEVČICA
APPLICATION OF TWO-DIMENSIONAL FTIR
CORRELATION SPECTROSCOPY FOR THE
INVESTIGATION OF STRUCTURAL CHANGES
DURING THE THERMAL TREATMENT OF TITANATE
NANOTUBES**

Damir Iveković¹, Boris Zimmermann² i Juraj Šipušić³

¹Laboratorij za opću i anorgansku kemiju i elektroanalizu, Prehrambeno-biotehnoški fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Hrvatska

²Institut 'Ruđer Bošković', Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

³Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

Generalizirana dvodimenzijnska (2D) korelacijska spektroskopija temelji se na konstrukciji 2D spektara iz niza spektara snimljenih sekvencijalno tijekom primjene vanjske perturbacije koja uzrokuje selektivne promjene u spektru promatranog uzorka. U usporedbi s metodama koje se temelje na analizi samo jednodimenzijnskih spektara, značajna prednost 2D korelacijske spektroskopije leži u činjenici da ona omogućuje poboljšanje spektralne rezolucije, pojednostavljuje analizu kompleksnih spektara te omogućuje otkrivanje specifičnog slijeda spektralnih promjena u dinamičkim sustavima.

U ovome je radu 2D FTIR korelacijska spektroskopija primijenjena u istraživanju strukturnih promjena tijekom zagrijavanja titanatnih nanocjevčica. Titanatne nanocjevčice sintetizirane su hidrotermalnim postupkom, zagrijavanjem TiO₂ (anatasa) u 30 %-tnom NaOH pri temperaturi od 390 K tijekom 24 sata. Dobivene nanocjevčice zagrijavane su u području temperatura od 25 do 250 °C, uz istovremeno snimanje FTIR spektra.

U FTIR spektrima titanatnih nanocjevčica uočljivo je nekoliko preklapljenih vrpca u području valnih brojeva koje odgovara vibracijama kristalne rešetke. Široka vrpca koja se javlja u području 2500 – 3650 cm⁻¹ i vrpca pri 1625 cm⁻¹ indikacija su prisustva strukturno vezanih OH-skupina i molekula vode u strukturi titanatnih nanocjevčica. Tijekom zagrijavanja opaženo je značajno smanjenje intenziteta obaju vrpca uslijed dehidracije nanocjevčica. Analizom 2D FTIR korelacijskih spektara ustanovljeno je da se u području temperatura između 25 i 250 °C odvijaju tri sekvencijalna dehidrationska procesa. Ta tri procesa interpretirana su kao gubitak vode adsorbirane na površinu nanocjevčica, gubitak vode vezane između slojeva koji formiraju strukturu nanocjevčica, te gubitak strukturno vezanih OH-skupina. Postojanje ta tri dehidrationska procesa potvrđeno je i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom, termogravimetrijom, te rendgenskom difrakcijskom analizom.

**MEĐUDJELOVANJA U SMJESI KATIONSKE DIMERNE
I ANIONSKE MONOMERNE POVRŠINSKI AKTIVNE
TVARI**

**INTERACTIONS IN MIXTURES OF CATIONIC
DIMERIC AND ANIONIC MONOMERIC SURFACTANTS**

Post A83

Darija Jurašin i Nada Filipović-Vinceković
Zavod za fizičku kemiju, Institut „Ruđer Bošković“, Zagreb, Hrvatska

Smjese površinski aktivnih tvari (PAT) suprotnog naboja, nazvane katanionske smjese, pružaju brojne mogućnosti pripreme strukture agregata variranjem molnog omjera i/ili ukupne koncentracije PAT. Osnovna značajka tih sustava je spontano nastajanje otvorenih i zatvorenih dvosloja (vezikula). Variranje geometrije i veličine molekula PAT dodatni su čimbenici koji utječu na nastajanje određene strukture agregata u katanionskim smjesama. U tom radu naglasak je dan na savijanju dvosloja/višesloja u cjevčice koje ne nastaju često u takvim smjesama. Pretpostavili smo da se variranjem elektrostaskh međudjelovanja na međupovršini crvolika micela/otopina mogu pripremiti cjevčice.

Za testiranje te hipoteze napravljen je djelomični fazni dijagram smjesa kationske dimerne (etandil-1,2-bis(dimetildodecilamonijev bromide, 12-2-12) i anionske monomerne PAT (natrijev dodecil sulfat), određena su područja nastajanja miješanih micela, vezikula i cjevčica. Nastajanje određene morfolgije agregata potvrdio je utjecaj specifične strukture agregata kationske dimerne PAT (agregira u crvolike micelle) i povećanja elektrostatskih međudjelovanja na međupovršini crvolika micela/otopina. Pretpostavljeni mehanizam nastajanja cjevčica uključuje savijanje crvolikih micela u vezikule, agregaciju vezikula u savitljive slojeve i njihovo uvijanje u cjevčice.

**SPEKTROSKOPSKI I TEORIJSKI PRISTUP
RAZMATRANJU DIBENZOIL-HALOMETANA I
HALOSUPSTITUIRANIH BENZOINA**

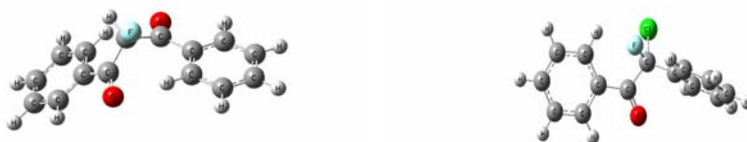
**A COMBINED SPECTROSCOPIC AND THEORETICAL
STUDY OF DIBENZOIL HALOMETHANES AND
HALOSUBSTITUED BENZOINS**

Branka Kovač,¹ Leo Klasinc,¹ Petra Galer,² Berta Košmrlj² i Boris Šket²

¹ InSTITUTE Ruđer Bošković, Bijenička 54, Zagreb, Hrvatska

² Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Aškerčeva 5,
Ljubljana, Slovenija

Snimljeni su HeI i HeI/HeII fotoelektronski spektri niza 2-halo-1,3-difenilpropan-1,3-diona i 2-halo te 2,2-dihalo-1,2-difeniletanona [ili benzoina]. Tumačenje njihove molekulske i elektronske strukture temelji se i na eksperimentalnim mjerenjima (HeI vs HeII spektri, usporedba s fotoelektronskim spektrima sličnih spojeva) i na kvantnokemijskim računima [teorija funkcionala gustoće (DFT), propagatorske metode (GF), tddft metode]. Na temelju ionizacijskih energija π -orbitala kao i slobodnih elektronskih parova na karbonilnoj i halogenoj skupini analizirali smo efekte supstituenata, opisujući ih pomoću rezonantnih i induktivnih interakcija. Rezultati su korelirani s podacima dobivenim iz njihovih UV spektara. Poznato je, naime, da dibenzoilmetani pokazuju veliku apsorbivnost u UV području, a skoro zanemarivu fluorescenciju, zbog čega su pogodni kao fotostabilizirajući agensi. Benzoini su, s druge strane, važni predstavnici "kavezastih" molekula, inertnih u mraku, no koje pod djelovanjem svjetla prelaze u aktivne kemijske vrste koje sudjeluju u kemijskim ili biokemijskim procesima. Očekujemo da će rezultati istraživanja dati uvid u mogući mehanizam njihove biološke aktivnosti kao djelotvornih fotolabilnih zaštitnih skupina za sve vrste amino kiselina, nukleozida i drugih biološki važnih molekula.



Slika 1. $(\text{PhCO})_2\text{CHF}$ i PhCOCFBrPh

MEĐUDJELOVANJE POLIELEKTROLITNIH LANACA I SOLI ALKALIJSKIH METALA U VODENIM OTOPINAMA

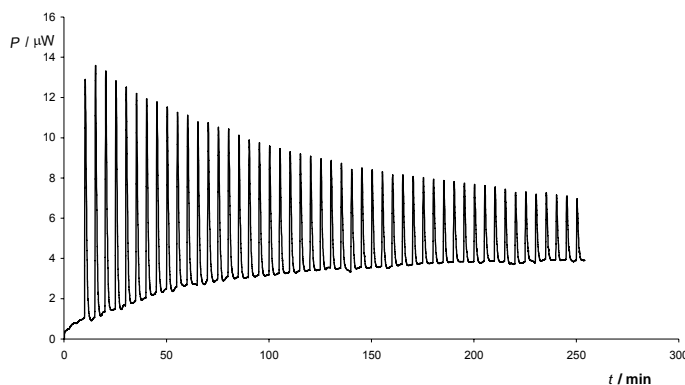
INTERACTIONS OF POLYELECTROLYTE CHAINS WITH ALKALI METAL SALTS IN WATER SOLUTIONS

Post A85

Davor Kovačević i Josip Požar

Fizičko-kemijski zavod, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska

Poznato je da, osim vrste polielektrolita, njegove gustoće naboja, pH vrijednosti otopine i temperature, i ionski uvjeti (vrsta dodanog elektrolita i njegova koncentracija) također značajno utječu na proces nastajanja polielektrolitnih kompleksa u otopini [1] i na proces nastajanja polielektrolitnih višeslojeva na površini [2]. U cilju razjašnjenja utjecaja dodane soli na navedene procese nastajanja izvedene su mikrokolorimetrijske titracije vodenih otopina dvaju jakih polielektrolita (poli(vinil-N-metilpiridinijev jodid), $PVP^{+}\Gamma^{-}$, i poli(natrijev 4-stirensulfonat), $Na^{+}PSS^{-}$) s vodenim otopinama soli različitih alkalijskih metala. Pokazano je da izmjerene promjene entalpije prilikom titracija oba ispitivana polielektrolita značajno ovise o vrste korištenog elektrolita i da trendovi uočeni kod izmjerenih promjena entalpije za različite korištene anione slijede Hoffmeisterov niz. Dodatne informacije o kondenzaciji protuiona na polielektrolitne lance dobivene su konduktometrijskim i potenciometrijskim titracijama otopina navedenih jakih polielektrolita.



[1] D. Kovačević, S. Borković, J. Požar, *Colloid Surf. A.*, predano za objavljivanje.

[2] D. Kovačević, S. van der Burgh, A. de Keizer, M.A. Cohen Stuart, *Langmuir*, 2002, 18:5607.

**UTJECAJ IONSKIH UVJETA NA TIP RASTA
POLIELEKTROLITNIH VIŠESLOJEVA**
**INFLUENCE OF IONIC CONDITIONS ON THE TYPE OF
POLYELECTROLYTE MULTILAYER GROWTH**

Davor Kovačević, Elena Primorac i Nina Štrbe

Fizičko-kemijski zavod, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska

Poznato je da je nastajanje polielektrolitnih višeslojeva moguće pratiti *in situ* pomoću metode optičke reflektometrije [1,2]. U ovom je istraživanju optička reflektometrija primijenjena za ispitivanje utjecaja ionskih uvjeta (tj. ionske jakosti i vrste elektrolita) na proces nastajanja višeslojeva. Ispitivana su dva para suprotno nabijenih polielektrolita poznatih po pretežito linearnom (poli(alilamin hidroklorid) / poli(natrijev 4-stirenesulfonat), PAH/PSS), odnosno po pretežito eksponencijalnom (poli-L-lizin hidroklorid / poli-L-glutaminska kiselina, PLL/PGA) rastu. Kao supstrat je korišten silicijev oksid. Istraživano je nastajanje polielektrolitnih višeslojeva u oba sustava, i to pri različitim ionskim jakostima i u prisutnosti različitih soli (KCl ili KNO_3). Uočeno je da ionska jakost značajno utječe na tip rasta višeslojeva. U sustavu PAH/PSS pri niskoj ionskoj jakosti (npr. 10 mM) rast je približno linearan, dok je pri višoj ionskoj jakosti (npr. 300 mM) eksponencijalan. S druge strane, analiziranjem rezultata dobivenih istraživanjem sustava PLL/PGA uočeno je da je pri svim korištenim ionskim jakostima nastajanje polielektrolitnih višeslojeva karakterizirano eksponencijalnim rastom. Također je, u sustavu PAH/PSS praćen i utjecaj pH na nastajanje višeslojeva. Zaključno su dobiveni rezultati uspoređeni s rezultatima dobivenim prilikom ranijih istraživanja polielektrolitnih višeslojeva u drugim sustavima.

[1] D. Kovačević, S. van der Burgh, A. de Keizer, M.A. Cohen Stuart, Langmuir, 2002, 18:5607.

[2] D. Kovačević, S. Glavanović, N. Peran, Colloid Surf. A., 2006, 277: 177-182.

**UTJECAJ PROMJENE STRUKTURE NA
ELEKTRONSKU VODLJIVOST ZINKOVIH ŽELJEZNIH
FOSFATNIH STAKALA**

**EFFECT OF STRUCTURAL CHANGES ON THE
ELECTRON CONDUCTIVITY OF ZINC IRON
PHOSPHATE GLASSES**

Post A87

Vesna Ličina¹, Andrea Moguš-Milanković¹, Signo T. Reis² i Delbert E.
Day²

¹Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, 10000 Zagreb, Croatia

²University of Missouri-Rolla, Graduate Center for Materials Research, Rolla, MO 65409,
USA

Električna svojstva cinkovih željeznih fosfatnih stakala, sastava $(40-x)\text{ZnO}-x\text{Fe}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ ($x=10, 20, 30$) istraživana su impedancijskom spektroskopijom mjerenjem admitancije u širokom frekvencijskom od 0,01 Hz do 4 MHz i temperaturnom području od 303 do 473 K. Ramanskom su spektroskopijom istražene strukturne promjene u staklima.

Ramanski spektri pokazuju promjenu strukture od metafosfatne do pirofosfatne kako se ZnO zamjenjuje s Fe_2O_3 od 10 do 30 mol%.

Dc provodnost u ovim staklima ovisi o molarnom udjelu Fe_2O_3 i koncentraciji Fe(II) iona. Porast dc provodnosti unutar serije stakala posljedica je povećanja udjela Fe_2O_3 od 10 do 30 mol% i povećanja koncentracije Fe(II) iona od 6 do 17 %. Drugim riječima provodnost je posljedica skokova između Fe(II) i Fe(III) iona, što potvrđuje elektronsku vodljivost ove serije stakala.

Frekvencijska ovisnost realnog dijela električne provodnosti, $\sigma'(\omega)$, na različitim temperaturama, tipična je za elektronsku vodljivost. Pri niskoj frekvenciji provodnost je neovisna o frekvenciji i odgovara dc provodnosti, σ_{dc} , stakla, dok pri visokoj frekvenciji ac provodnost, σ_{ac} , je frekvencijski ovisna i slijedi Joncherov zakon vodljivost. Primjenom Summerfield-ovog skaliranja frekvencijska ovisnost provodnosti pokazuje jednu "master" krivulju za svako staklo iz ove serije. S druge strane, skaliranje provedeno za sva tri stakla pokazuje odstupanje od jedinstvene "master" krivulje. Porast $\sigma(\omega)/\sigma_{dc}$ se smanjuje sa smanjenjem koncentracije polarona. Ovo odstupanje rezultat je porasta dc u ac provodnosti. Naime, staklo se može promatrati kao smjesa mikrofaza različitih sastava i različitih relaksacijskih vremena, τ . Električna struja teče kroz mikroheterogenu strukturu i dolazi do distribucije relaksacijskih vremena. To drugim riječima znači da odstupanje u skaliranju na višoj frekvenciji povezano sa strukturnom neuređenosti unutar stakla. Također je moguće da promjena iz metafosfatne u pirofosfatnu strukturu utječe na mobilnost nositelja naboja i time uzrokuje odstupanje u skaliranju.

OKSIDACIJSKA STABILNOST BIODIZELSKOG GORIVA

OXIDATION STABILITY OF BIODIESEL FUEL

Post A88

Jasenska Petran¹, Mladen Proštenik², Ljiljana Pedišić³, Ljerka Bičanić⁴ i
Milica Kopic¹

¹INA-Industrija nafte, d.d., Sektor istraživanja i razvoja, I. Lovinčića bb, 10000 Zagreb, RH

²INA-Industrija nafte, d.d., V.Holjevca 10, 10000 Zagreb, RH

³Maziva-Zagreb d.o.o. Član INA Grupe, Radnička c.175, 10000 Zagreb, RH

⁴INA-Rafinerija nafte Sisak. A. Kovačića 1, 44000 Sisak, RH

Pojava naslaga na sisaljka za ubrizgavanje goriva u dizelskom motoru uporabom biodizelskog goriva (smjesa metilnih estera masnih kiselina) nije bila predvidiva. Utvrđeni su razlozi stvaranja naslaga: povišen sadržaj ostatnog koksa (određuje se u 10%-tnom ostatku destilacije) te niska oksidacijska stabilnost biodizelskog goriva [1]. Vrijednosti parametara kvalitete propisane su dokumentom EN 14 214. Povišeni sadržaj ostatnog koksa je u nedostacima postupka proizvodnje. Postupkom razvijenim u INI [2] u poluindustrijskom razmjeru sintetizirano je biodizelsko gorivo čiji sadržaj ostatnog koksa nije upitan. Međutim, na nisku oksidativnu stabilnost utječu osim samog postupka proizvodnje i uvjeti skladištenja, manipulacije te pojava autooksidacije. Autooksidacijom nastali slobodni radikali u lančanoj reakciji stvaraju dugolančane i umrežene strukture, kidanjem lanaca nastaju stabilne molekule, a sve strukture uzrokuju stvaranje nepoželjnih naslaga. Oksidacijska stabilnost postiže se aditiviranjem. Izbor aditiva i metode ispitivanja oksidacijske stabilnosti [3] biodizelskog goriva te smjesa dizelskog i biodizelskog goriva teme su prezentacije.

[1] Stability of Biodiesel –BIOSTAB project results, EC 5th Framework programme Quality of Life and Management of Living Resources Key action Sustainable Agriculture, Fisheries and Forestry, Graz, July, 2003.

[2] HR P 20030177A

[3] S. R. Westbrook, An Evaluation and Comparison of Test Methods to Measure the Oxidation Stability of Neat Biodiesel, Report to National Renewable Energy Laboratory, U.S. Department of Energy, 1617 Cole Boulevard, Golden, CO 80401., 2005.

**UTJECAJ IONA ŽELJEZA(II) NA OKSIDACIJU
NEZASIĆENIH MASNIH KISELINA**
**INFLUENCE OF FERROUS ION ON THE OXIDATION
OF UNSATURATED FATTY ACIDS**

Post A89

Marijana Marković i Branka Mihaljević¹

¹ Institut Ruder Bošković, Bijenička 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

Poznato je da prijelazni metali kataliziraju reakcije peroksidacije lipida koja se općenito smatra glavnim mehanizmom nastajanja brojnih oštećenja u stanicama organizama izloženih oksidacijskom stresu [1].

U cilju pronalazjenja optimalnih eksperimentalnih uvjeta za selektivno istraživanje faze propagacije lipidne peroksidacije istraživana je peroksidacija nezasićenih masnih kiselina (LH) katalizirana ionima željeza(II). U ovom radu korišteni su modelni sustavi LH u kojima se ne odvija autooksidacija željeza(II) i time generiranje reaktivnih čestica kisika. U pronađenim uvjetima oksidacija željeza(II) odvija se samo s početno stvorenim hidroperoksidima nezasićenih masnih kiselina (LOOH) stvarajući alkoksil- i peroksilradikale, propagatore lipidne peroksidacije.

Peroksidacija LH pratila se određivanjem koncentracije LOOH metodom UV-dijske konjugacije, odnosno feritiocijanatnom metodom [2], s posebnim osvrtom na razradu metoda u cilju postizanja kvantitativnosti u primjenjenim uvjetima.

U modelnim sustavima LH priređenim u vodi i stabiliziranim s neionskom površinskom aktivnom tvari (Tween 20), pokazano je da peroksidacija LH u prisustvu željeza(II) koncentracije reda veličine 10^{-4} mol dm⁻³ opada kako s povećanjem pH, tako i s povećanjem koncentracije površinski aktivne tvari. Također je pokazano da je peroksidacija LH s više dvostrukih veza puno sporija od peroksidacije LH s manjim brojem dvostrukih veza. Primjenom dinamičke metode raspršenja svjetlosti utvrđena je inverzna ovisnost lipidne peroksidacije o veličini kapljica; u modelnim sustavima linolne kiseline priređenim u optimalnim uvjetima izmjeren je promjer kapljica (20 ± 5) nm.

Proučavajući peroksidaciju LH u ovisnosti o koncentraciji željeza(II) nađeno je da modelni sustavi LH koji su sadržavali odgovarajuću koncentraciju željeza(II) omogućavaju istraživanja faze propagacije, odnosno faze terminacije lipidne peroksidacije. Praćenjem peroksidacije LH kod pH $\leq 6,5$ određena je kritična koncentracija željeza(II) od oko $5,0 \times 10^{-5}$ mol dm⁻³; kod koncentracija većih od kritične prevladavaju reakcije terminacije.

[1]. B. Halliwell, J.M.C. Gutteridge, *Free Radicals in Biology and Medicine*, Oxford University Press Inc., New York, 1999.

[2]. B. Mihaljević, B. Katušin-Ražem, D. Ražem, *Free Radical Biol. Med.* **21** (1996) 53-63.

FLOW INJECTION ANALYSIS OF ANTIOXIDANTS CAPACITY BASED ON BIENZYMATIC PRODUCTION OF ABTS⁺ AND BIAMPEROMETRIC DETECTOR WITH INTERDIGITATED GOLD ELECTRODES

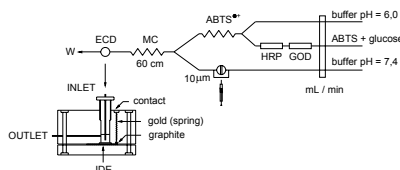
PROTOČNA METODA MJERENJA ANTIOKSIDATIVNOG KAPACITETA ZASNOVANA NA BIENZIMSKOM GENERIRANJU ABTS⁺ I BIAMPEROMETRIJSKOM DETEKTORU S INTERDIGITALIZIRANIM ZLATNIM ELEKTRODAMA

Stjepan Milardović¹, Irena Kereković¹ i Vlatko Rumenjak²

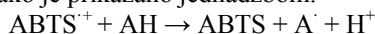
¹ Zavod za Opću i anorgansku kemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

² Opća bolnica Sveti duh, Sveti duh 64, 10000 Zagreb, Hrvatska

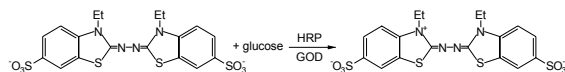
Opisana je primjena interdigitaliziranih mikroelektroda kao elektrokemijskih senzora za određivanje antioksidativnog kapaciteta. Elektrokemijska mjerenja s interdigitaliziranim elektrodama (IDE) provedena su u protočnom sustavu prikazanom na slici.



Metoda se temelji na biamperometrijskim mjerenjima uz ABTS⁺ | ABTS redoks par u fosfatnom puferu, pH = 7,40. U predloženoj biamperometrijskoj mjerenoj s IDE-om, intenzitet struje proporcionalan je preostaloj smanjenoj koncentraciji ABTS⁺ nakon reakcije s antioksidansom kako je prikazano jednadžbom.



ABTS radikal kation enzimski je produciran tijekom analize s glukozom oksidazom i peroksidazom imobiliziranim u dva zasebna protočna cijevna reaktora.



Učinak bioreaktora ispitan je s različitim koncentracijama imobiliziranih enzima, ABTS-a i glukoze. Također je ispitan i utjecaj protoka na rad bioreaktora. Antioksidativna aktivnost određena je uz Trolox kao standard. Uporabljena IDE postigla je dobru osjetljivost od 0,165 nA/µM i pokazala linearni odziv u rasponu od 5 µM do 1000 µM Trolox-a.

Usporedba rezultata antioksidativne aktivnosti ($R^2 = 0.9915$) između spektrofotometrijskih i protočnih biamperometrijskih mjerenja s interdigitaliziranom elektrodom, potvrdila je primjenjivost predložene metode za određivanje antioksidativnog kapaciteta.

**PROCIJENA KONSTANTI STABILNOSTI
BAKAROVIIH(II) I NIKLOVVIH(II) KOMPLEKSA S
PIRIDILSKIM DERIVATIMA α -AMINOKISELINA
TOPOLOŠKOM ANALIZOM**

Post A91

**ESTIMATION OF STABILITY CONSTANTS OF
COPPER(II) AND NICKEL(II) CHELATES WITH
PYRIDYL DERIVATIVES OF α -AMINO ACIDS BY
TOPOLOGICAL ANALYSIS**

Ante Miličević i Nenad Raos

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, HR-10001 Zagreb,
Hrvatska

Svrha ovog postera je vidjeti da je moguća procijena konstanti stabilnosti kompleksnih spojeva s pomoću indeksa povezanosti, koristeći se baždarnim modelom izvedenim iz strukturno različitih kompleksa. Radi toga procijenjene su konstante stabilnosti tri skupa bakrovih(II) i niklovih(II) kompleksa s 2-piridilskim derivatima α -aminokiselina (MLA). Korištene su eksperimentalne vrijednosti $\log K_2$ vezanja α -aminokiselina na monokomplekse (ML) *N*-karboksimetil- β -(2-piridil)-L- α -alanina (Cm-L-Pyala), *N*-(2-piridilmetil)-L-asparaginske kiseline (*N*-pyr-L-Asp) i *N*-(6-metil-2-piridilmetil)-L-asparaginske kiseline (*N*-mepyr-L-Asp).[1,2]

Baždarni modeli su izvedeni korelacijom vrijednosti $\log K_1$ bakrovih(II) i niklovih(II) monokompleksa (ML) prirodnih aminokiselina (*training set*), s indeksom povezanosti $^3\chi^v$ [3]. Za bakrove(II) komplekse izveden je dodatni baždarni model s $1/2 \log K_1$ kao zavisnom varijablom. U skupu za testiranje, kao nezavisnu varijablu, uz indeks $^3\chi^v$ 2-piridil derivata (MLA), uzeli smo i njegovu korigiranu vrijednost, varijablu $^3\chi^v(\text{MLA}) - ^3\chi^v(\text{ML})$. Izvedene su i bivarijatne regresije. U njih je uključena dodatna nezavisna tzv. indikatorska varijabla ($\text{In} = 1$ za Cu, $\text{In} = 0$ za Ni). Modeli su sveukupno dali osam skupova procijenjenih vrijednosti za bakrove(II) i šest skupova za niklove(II) komplekse.

Kako se nijedan od izvedenih modela nije pokazao najboljim, preporučujemo korištenje što više metoda i modela, da bi se konačna procijenjena vrijednost dobila njihovim usrednjenjem. Tako je moguće dobiti procijene s pogreškom *rms* u rasponu od 0.67 - 0.92 $\log K$ jedinica za Cu i 0.33 - 0.92 $\log K$ jedinica za Ni.

[1] R. Nakon, P. R. Rechani, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 2431-2435.

[2] S. A. Bedell, P. R. Rechani, R. J. Angelici, R. Nakon, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 972-973.

[3] A. Miličević, N. Raos, *Polyhedron* **25** (2006) 2800-2808.

**STVARANJE DOMENA U VIŠESLOJNIM LIPOSOMIMA
POD UTJECAJEM SFINGOMIJELINA I KOLESTEROLA**

Post A92

**FORMATION OF DOMAINS IN MULTILAMELLAR
LIPOSOMES BY SPHINGOMYELIN AND
CHOLESTEROL**

Krunoslav Mirosavljević i Vesna Nöthig-Laslo
Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

U svrhu ispitivanja mogućnosti stvaranja lipidnih domena u višeslojnim liposomima uslijed prisustva sfingomijelina i kolesterola pripremljeni su liposomi sastavljeni od jajčanog fosfatidilkolina, sfingomijelina, kolesterola i dipalmitoilfosfatidilglicerola. Istraživanja su rađena metodom elektronske paramagnetske rezonancije (EPR), s u liposome ugrađenim spinskom oznakama: dipalmitoilfosfatidilkolinom ili palmitoiloleoilfosfatidilkolinom. Spinska oznaka TEMPO kovalentno je vezana na amino-grupu (umjesto jedne od tri metilne skupine).

Iz EPR parametara^[1] određenih iz eksperimentalnih i simuliranih spektara liposoma sa različitim količinskim udjelom kolesterola (0, 8, 15, 22, 29, 38 i 45 %) dobiveni su podaci o uređenosti površine liposoma, a time indirektno i o stvaranju domena u liposomu kao modelnoj membrani. Temperaturna ovisnost parametara u EPR spektrima ukazuje na dinamičke karakteristike istraživanog sustava. Simuliranje spektara rađeno je EasySpin^[2] programskim paketom u okviru MatLaba.

[1] D. Marsh, Electron Spin Resonance (iz Membrane Spectroscopy), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1981, str. 51-142.

[2] S. Stoll, A. Schweiger, J. Magn. Reson. 178 (2006) 42-55.

UTJECAJ SVOJSTAVA EMULZIJA NA IZBOR KOMPONENATA

INFLUENCE OF EMULSION PROPERTIES ON COMPONENT SELECTION

Post A93

Ljiljana Pedišić, Irena Polenus i Anđelko Lepušić
MAZIVA-ZAGREB d.o.o. Član INA Grupe, Radnička cesta 175, 10000 Zagreb, Hrvatska

Emulzije tipa ulja u vodi kakve se upotrebljavaju pri obradbi metala odvajanjem čestica i sličnim primjenama, su kompleksni sustavi sastavljeni od tri osnovne komponente. To su ulje i voda koje veže emulgator svojim hidrofilnim odnosno lipofilnim dijelom molekule [1]. Funkcija emulzija je hlađenje i podmazivanje kontaktnih površina alata i obratka, te odnošenje čestica iz zone obradbe. Emulzije moraju zadovoljiti i ostala svojstva kao što su zaštita od korozije, nisko pjenjenje, otpornost na rast mikroorganizama i dr. Dodatno ne smiju biti štetne za ljude i okoliš [2]. Stoga su emulzije izvrnute kontinuiranom razvoju s ciljem zadovoljavanja sve strožih zahtjeva zaštite ljudi i okoliša a isto tako i povećanja ekonomičnosti proizvodnje.

Sastavu današnjih emulzija daje se osobita pozornost tako da se većina uobičajenih komponenti zamjenjuje novim manje štetnim komponentama. Kao uljna komponenta mogu se primijeniti mineralna, sintetička i prirodna ulja. Uljne komponente imaju različita svojstva te je izbor emulgatora ovisan prvenstveno o vrsti ulja, zatim o ostalim komponentama a također i o konačnim zadanim svojstvima emulzije.

Najznačajnije svojstvo emulzije jest njezina stabilnost koja je ovisna o samom sastavu, a tijekom primjene o različitim radnim uvjetima kao što su niska/visoka temperatura, visoke brzine, tlakovi, prisutnost metala, mikroorganizama i drugih zagađivala. Ispitivanjem svojstava emulzije u laboratoriju tijekom razvojnog procesa dolazi se do optimalnog odnosa svih potrebnih komponenti zadane vrste emulzije. Dugo godina kao emulgatori upotrebljavali su se alkilbenzen sulfonati, a sada se u modernim formulacijama upotrebljavaju ravnolančani sulfonati, fosfati, esteri dikarboksilnih kiselina, etoksilati i dr. Od konvencionalnih mineralnih ulja prednost imaju ulja parafinskog tipa koja sadrže manje aromatskih ugljikovodika. Od korozivskih inhibitora zabranjena je primjena dietanolamina [3] te se zamjenjuje drugim aminima, spojevima organskih kiselina i sl.

U ovome radu razmatra se mogućnost proizvodnje emulzija na osnovu mineralnog i biljnog ulja s potrebnim emulgatorima i ostalim komponentama a u ovisnosti o traženim svojstvima emulzije i najnovijim zahtjevima sigurnosti pri radu.

[1] M. J. Rosen, M. Dahanayake, Industrial utilization of surfactants: principles and practice, AOCS Press, Champaign, Illinois, 2000.

[2] S. G. Whittaker, SHARP, Technical Report Nr 46-2-1997, 1997.

[3] TRGS 611, 1993.

OKSIDACIJSKA STABILNOST BIODIZELSKOG GORIVA

OXIDATION STABILITY OF BIODIESEL FUEL

Post A94

Jasenska Petran¹, Mladen Proštenik², Ljiljana Pedišić³, Ljerka Bičanić⁴ i
Milica Kopic¹

¹INA-Industrija nafte, d.d., Sektor istraživanja i razvoja, I. Lovinčića bb, 10000 Zagreb, RH

²INA-Industrija nafte, d.d., V.Holjevca 10, 10000 Zagreb, RH

³Maziva-Zagreb d.o.o. Član INA Grupe, Radnička c.175, 10000 Zagreb, RH

⁴INA-Rafinerija nafte Sisak. A. Kovačića 1, 44000 Sisak, RH

Pojava naslaga na sisaljka za ubrizgavanje goriva u dizelskom motoru uporabom biodizelskog goriva (smjesa metilnih estera masnih kiselina) nije bila predvidiva. Utvrđeni su razlozi stvaranja naslaga: povišen sadržaj ostatnog koksa (određuje se u 10%-tnom ostatku destilacije) te niska oksidacijska stabilnost biodizelskog goriva [1]. Vrijednosti parametara kvalitete propisane su dokumentom EN 14 214. Povišeni sadržaj ostatnog koksa je u nedostacima postupka proizvodnje. Postupkom razvijenim u INI [2] u poluindustrijskom razmjeru sintetizirano je biodizelsko gorivo čiji sadržaj ostatnog koksa nije upitan. Međutim, na nisku oksidativnu stabilnost utječu osim samog postupka proizvodnje i uvjeti skladištenja, manipulacije te pojava autooksidacije. Autooksidacijom nastali slobodni radikali u lančanoj reakciji stvaraju dugolančane i umrežene strukture, kidanjem lanaca nastaju stabilne molekule, a sve strukture uzrokuju stvaranje nepoželjnih naslaga. Oksidacijska stabilnost postiže se aditiviranjem. Izbor aditiva i metode ispitivanja oksidacijske stabilnosti [3] biodizelskog goriva te smjesa dizelskog i biodizelskog goriva teme su prezentacije.

[1] Stability of Biodiesel –BIOSTAB project results, EC 5th Framework programme Quality of Life and Management of Living Resources Key action Sustainable Agriculture, Fisheries and Forestry, Graz, July, 2003.

[2] HR P 20030177A

[3] S. R. Westbrook, An Evaluation and Comparison of Test Methods to Measure the Oxidation Stability of Neat Biodiesel, Report to National Renewable Energy Laboratory, U.S. Department of Energy, 1617 Cole Boulevard, Golden, CO 80401., 2005.

**FUNKCIONALNI ORGANSKI FILMOVI: FORMIRANJE,
STRUKTURA I SVOJSTVA**
**FUNCTIONAL ORGANIC FILMS: FORMATION,
STRUCTURE, AND PROPERTIES**

Post A95

Željka Petrović, Mirjana Metikoš-Huković, Ranko Babić i Ivana Mišković
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za elektrokemiju, Savska c. 16, 10000
Zagreb, Hrvatska

Samoorganizirajući monoslojevi organskih molekula na anorganskim (čvrstim) supstratima su nanostrukturirani filmovi stabilne i dobro uređene strukture. Manipulacija kemijskim svojstvima i strukturom čini ih idealnim sustavima za fundamentalna istraživanja površinskih fenomena i međufaznih procesa te omogućava dizajniranje velikog broja novih funkcionalnih materijala: (bio)senzori, biomembrane, biočipovi, (bio)elektrokatalizatori, povećanje biokompatibilnosti metalnih implantata koji se ugrađuju u ljudski organizam, molekulske i biomolekulske prepoznavanje, molekulske žice, zaštitne prevlake i drugo.

U ovom radu praćena je *in situ* kinetika adsorpcije i formiranje samoorganizirajućih monoslojeva dva alkantiola na površini bakra. Karakterizacija površinskih, električkih, dielektričkih i elektrokemijskih svojstava formiranih monoslojeva provedena je sljedećim mjernim tehnikama: mjerenjem kontaktnog kuta, pretražnom elektronskom mikroskopijom, infracrvenom spektroskopijom, cikličkom voltametrijom i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Prisutnost defekata u samoorganizirajućim filmovima ispitivana je *in-situ* pretražnom elektrokemijskom mikroskopijom.

**BIOKOMPATIBILNI KOVINSKI MATERIJALI-
IMPLATATI: SPEKTRO-ELEKTROKEMIJSKA
ISTRAŽIVANJA U SIMULIRANOM OKOLIŠU**
**BIOCOMPATIBLE METALLIC MATERIALS –
IMPLANTS: SPECTRO-ELECTROCHEMICAL
INVESTIGATIONS IN SIMULATED SOLUTION**

Zora Pilić¹, Mirjana Metikoš-Huković², Ranko Babić² i Ingrid Milošev³

¹Fakultet prirodoslovno-matematičkih i odgojnih znanosti, Matice hrvatske bb,
88 000 Mostar, Bosna i Hercegovina

²Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Savska cesta 16,
10 000 Zagreb, Hrvatska

³Jožef Stefan Institut, Zavod za fizikalnu i organsku kemiju, Jamova 39,
1000 Ljubljana, Slovenija

CoCrMo legure imaju vrlo široku primjenu u medicini kao ortopedski implatati (nadomjestak kuku). Korozijska stabilnost tankog oksidnog filma spontano formiranog na površini kovinskih implatata osnovni je preduvjet biokompatibilnost ovih materijala u kontaktu s realnim biokolišem ljudskog organizma.

U ovom radu istraživana je utjecaj legirajućih elemenata kobalta, kroma i molibdena na svojstva pasivnih filmova formiranih na Co30Cr6Mo leguri u simuliranim fiziološkim otopinama (slina, pH 5,21 i Hankova otopina, pH 6,8) na temperaturi 37° C.

Potenciodinamičkim i potenciostatskim elektrokemijskim tehnikama i impedancijskom spektroskopijom istraživani su procesi na sučelju faza pasivni film/elektrolit, električka i dielektrička svojstva spontano i anodno formiranih pasivnih filmova. Kemijska analiza pasivnih filmova provedena je X-ray fotoelektronskom spektroskopijom (XPS).

**KRISTALIZACJA POLI(ETILEN OKSIDA)
OZRAČENOG γ -ZRAČENJEM
CRYSTALLIZATION OF γ -IRRADIATED
POLY(ETHYLENE OXIDE)**

Post A97

Irina Pucić¹ i Tanja Jurkin¹

¹ Institut "Ruđer Bošković", Zagreb, Bijenička 54, Hrvatska
e-mail: pucic@irb.hr

Poli(etilen oksid), (PEO), je semikristalinični polimer čija važnost raste, posebno za pripremu polielektrolita i hidrogelova. Ionizirajuće zračenje može poboljšati važna svojstva PEO ali neka se mogu pogoršati jer se PEO može umrežavati i degradirati, ovisno o uvjetima zračenja.

Ionizirajuće zračenje obično uzrokuje smanjenje stupnja kristaliničnosti polimera, i zbog umrežavanja i zbog degradacije, ali u nekim slučajevima stupanj kristaliničnosti raste jer dolazi do kristalizacije kraćih polimernih lanaca nastalih degradacijom u amorfnom dijelu koji je osjetljiviji na zračenje. Oblik termograma, temperature i topline faznih transformacija vrlo su osjetljivi na promjene stupnja kristaliničnosti pa je diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) pogodna metoda njegovog istraživanja. Iako se DSC često koristi za određivanje svojstava polielektrolita na bazi PEO, prema našim saznanjima nije provedeno DSC-istraživanje radijacijskih efekata u čistom PEO. Ovdje prikazujemo rezultate skupljene na uzorcima PEO različitih molekulskih masa, oblika (prah, pastile) ozračenih ⁶⁰Co γ -zračenjem do odabranih doza, na zraku i u atmosferi dušika. Topline kristalizacije rasle su kod nižih doza a onda se smanjivale s porastom doze, promjene su bile izraženije kod uzoraka ozračenih na zraku i pri većoj brzini doze. Širine maksimuma su rasle a temperature se smanjivale što je posljedica slabijih svojstava kristalita. Molekulska masa i oblik imali su manji utjecaj na toplinska svojstva ozračenih PEO uzoraka. Optičkom mikroskopijom utvrđene su zanimljive promjene morfologije povezane s promjenama toplinskih svojstava izazvanim ionizirajućim zračenjem.

U termogramima uzoraka ozračenih dozom od 100 kGy ili većom, naročito ako je zračenje provedeno na zraku, pojavljivali su se višestruki kristalizacijski maksimumi, vjerojatno kao posljedica različitog slaganja polimernih lanaca u novonastalim kristalima. Promjene oblika termograma, temperature i topline kristalizacije povećavale su se u postradijacijskom periodu. Iako mogu znatno utjecati na konačna svojstva ozračenog polimera, postradijacijske promjene rijetko se prate pa će se i nadalje istraživati u nastavku proučavanja utjecaja ionizirajućeg zračenja na PEO kako bi se proširilo poznavanje kompleksnih procesa kristalizacije PEO kao i olakšalo njegovo modificiranje za razne primjene.

UTJECAJ RAZLIČIH VRSTA SILIKE NA SVOJSTVA POLIPROPILENSKIH KOMPOZITA

THE EFFECT OF DIFFERENT SILICA GRADES ON POLYPROPYLENE COMPOSITES PROPERTIES

Post A98

¹Andela Pustak, ¹Ivan Šmit, ²Iztok Švab i ²Vojko Musil

¹Ruder Bošković Institute, Bijenička 54, P.O. Box 180, 10002 Zagreb, Croatia

²University of Maribor, FEB Maribor, Institute of Technology, Razlagova 14, 2000
Maribor, Slovenia

E-mail: Andjela.Pustak@irb.hr

Izotaktni se polipropilen (iPP) često modificira različitim punilima kako bi se poboljšala svojstva kompozita koji imaju širok spektar primjene. Odnos struktura-svojstva u iPP/silika kompozitima, bitan za modeliranje željenih svojstava kompozita, istraživao je optičkom i elektronskom mikroskopijom (SEM), rendgenskom difrakcijom (WAXD) te mjerenjem mehaničkih svojstava. Kompoziti polipropilena ojačani silikom pripremljeni su prešanjem taline u volumnom omjeru iPP/silica 92/8. Uspoređivan je utjecaj različitih vrsta silike, veličine čestica (mikrosilike i nanosilike) te obrađenosti površine silike (neobrađene ili hidrofilne i obrađene ili hidrofobne silike) na strukturu, faznu morfologiju, te na rastezna mehanička svojstva binarnih iPP/silika kompozita. Dodavanjem silika u polipropilensku matricu smanjuje se veličina sferulita, ali se i dalje održava jednolična morfologija polipropilenske matrice sa sferulitima ili sastavnim zrnima. Opažena je razvijenija sferulitna morfologija u kompozitima s hidrofobnom nego hidrofilnom silikom. Mikrografije pokazuju homogenost polipropilenskih kompozita bez neke posebne aglomeracije čestica punila u kompozitima s mikrosilikom i hidrofobnom nanosilikom. Dok su udarna žilavost i rastezne značajke na granici plastičnosti slične za sve uzorke, opažena je razlika u rasteznim svojstvima pri lomu među kompozitima s hidrofilnom i hidrofobnom silikom. Rezultati pokazuju da razlika u obradi površine punila (neobrađene ili hidrofilne i obrađene ili hidrofobne silike) jače utječe na faznu morfologiju i mehanička svojstva iPP/silika kompozita nego razlika u veličini punila (mikrosilike i nanosilike). Čini se da hidrofobna mikro- i nanosilika omogućuje bolju sferulitizaciju polipropilenske matrice pospješujući istežanje i smanjujući lomnu čvrstoću.

**POVRŠINSKA KARAKTERIZACIJA AKTIVIRANOG
BENTONITA GOŠICE**
**SUPERFICIAL CHARACTERIZATION OF ACTIVATED
GOSHICA'S CLAY**

Post A99

Makfire Sadiku¹, Ilo Mele², Mujë Rugova¹,
Magdalena Malaj² i Tahir Arbneshi¹

¹University of Prishtina, Faculty of Nature Science, Department of Chemistry,
10 000 Prishtinë, Kosovë

²University of Tirana, Faculty of Nature Science, Department of Chemistry,
35500 Tiranë, Shqipëri

The aim of this work was to study few Goshica's clay parameters and the possibility of changing this parameters through acid activation using sulfuric acid with concentration of 10%, 20% and 30% for two and three hours.

The specific surface area, pore volume and pore size distribution were measured for natural and treated clays. From amount of nitrogen adsorption at 78 K, are constructed adsorption - desorption isotherms, curves of integral and differential pore distribution and BET plot, from which is defined specific surface.

Results show that specific surfaces, cumulative volumes, pH and the chemical composition of the samples depend on concentration of the acid used during activation, and on activation time.

The clays activated with 10 % acid and 20% are alkaline whereas the clays activated with 30 % acid are acidic. For activation time of two hours maximal values of specific surface and cumulative volume of pores are obtained to the samples activated with 30 % sulfuric acid while optimal values of these parameters are attained at concentration of acid 20 % to the clays activated for three hours. The results provide that during activation were created new pores and there is no deepening of existing pores.

**TERMODINAMIČKI STUDIJ TROSTRUKIH IONA
U 90 % 2-BUTANOLU**
**THERMODYNAMIC STUDY OF TRIPLE IONS
IN 90 % 2-BUTANOL**

Post A100

Vesna Sokol, Renato Tomaš i Ivo Tominić
Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10, 21000, Split, Hrvatska

Konduktometrijskom metodom je istražena reakcija stvaranja trostrukih iona (K^+ , Rb^+ , Cs^+ i NH_4^+ s Br^-) u miješanom otapalu 2-butanol – voda s 90 mas. % alkohola pri pet temperatura u području od 288,15 K do 308,15 K. Pretpostavljena je jednaka vjerojatnost formiranja trostrukih kationa i aniona, što ima za posljedicu i jednakost konstanti ravnoteže: $K_T^+ = K_T^- = K_T$. Eksperimentalni podaci su obrađeni Beroniusovim modelom trostrukih iona koji je korigiran na efekte ionske atmosfere jednadžbom Fuoss-Hsia, odnosno Lee-Wheaton. Određene su vrijednosti granične molarne provodnosti trostrukih iona (Λ_o^T) i konstante K_T , te su izračunane termodinamičke veličine za reakciju nastajanja trostrukih iona. Osim za NH_4Br , rješenja u Λ_o^T obiju inačica modela veoma se dobro slažu. Pri stalnoj temperaturi vrijednosti tog parametra rastu u slijedu: $CsBr < RbBr < KBr < NH_4Br$. Rješenja u konstanti ravnoteže K_T znatno se više razlikuju; slaganje među inačicama u tom parametru zadovoljavajuće je jedino za $CsBr$. Inačica Lee-Wheaton daje bliske vrijednosti termodinamičkih veličina za prva tri elektrolita; ΔG^o se mijenja u skladu sa solvatacijom kationa.

**RAVNOTEŽE I STRUKTURA KOMPLEKSA U SUSTAVU
5,6-FENANTROLIN/TRIKLOROCTENA KISELINA
CHEMICAL EQUILIBRIUM AND STRUCTURE OF
COMPLEXES IN THE
5,6-PHENATHROLINE/TRICHLOROACETIC ACID
SYSTEM**

Post A101

David Sović¹, Krešimir Molčanov² i Goran Baranović²

¹ Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb, Hrvatska

² Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Fenantrolinski sustavi imaju veliku primjenu pri kompleksometrijskim reakcijama. Njihovi kompleksni spojevi se koriste u velikom području istraživanja, od kvantitativne analitičke kemije do izučavanja reakcija u živom organizmu. Zbog svojih konjugiranih veza pokazuju jake apsorpcijske signale u IR i UV spektrima te su zbog toga pogodni za proučavanje pomoću spektroskopskih metoda. Kako su u strukturi prisutni i dušikovi atomi u reakciji s kiselinama ponašaju se kao slabe baze. Proučavan je sustav između 5,6-fenantrolina (5,6-FEN) i trikloroctene kiseline (TCA) u diklormetanu (DCM) kao nepolarnom otapalu pomoću IR i UV spektroskopije. Primarno su praćene vrpce karboksilnih skupina TCA na oko 1700 cm^{-1} , a UV spektri su pokazali promjenu u spektrima 5,6-FEN ovisno o tome u kojem su omjeru bili kiselina i baza. Pokazalo se da dimerni oblik TCA ne reagira s 5,6-FEN dok se intenziteti monomernog oblika smanjuju. Kada je kiselina prisutna u suvišku (5,6-FEN:TCA = 1:2; 1:4) dolazi do intenzivne promjene u boji otopine 5,6-FEN. Protoniranje 5,6-FEN je potvrđeno rentgenskom difrakcijom. Kompleks 5,6-FEN:TCA = 1:2 u stvari je sol čiji je kation fenantrolin s jednim dušikovim atomom protoniranim, a anion trikloracetat. Druga je molekula TCA nedisocirana.

STRUKTURNA I ELEKTRIČNA SVOJSTVA Nb₂O₅-K₂O-P₂O₅ STAKALA

STRUCTURAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF Nb₂O₅-K₂O-P₂O₅ GLASSES

Post A102

Ana Šantić¹, Andrea Moguš-Milanković¹ i Luciana Ghussn²¹ Ruder Bošković Institute, Bijenička c. 54, Zagreb, Croatia² Energy and Nuclear Research Institute, Sao Paulo, Brazil

Fosfatna stakla koja sadrže niobij pokazuju mogućnost široke primjene, od imobilizacije nuklearnog otpada do optičkih leća i elektroda. Dodatkom alkalijских iona ova stakla postaju ionski vodiči koji se primjenjuju u električnim uređajima.

U ovom su radu istraživana strukturalna i električna svojstva stakala molarnog sastava $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x)[45\text{K}_2\text{O}-55\text{P}_2\text{O}_5]$, ($10 \leq x \leq 50$, mol%). Ramanskom je spektroskopijom istraživana struktura, a impedancijskom spektroskopijom (IS) i metodom termički stimulirane polarizacijske struje (TSPC) istraživana su električna svojstva. Impedancija je mjerena u širokom frekvencijskom (0.01 Hz – 3 MHz) i temperaturnom području (303 – 473 K). Impedancijski su spektri analizirani modeliranjem ekvivalentnih krugova korištenjem kompleksne nelinearne metode najmanjih kvadrata. Termički stimulirana polarizacijska struja mjerena je u temperaturnom području od 293 do 480 K uz brzinu grijanja 5 K min^{-1} i dc napon 100 V.

Ramanski spektri stakala pokazuju da povećanjem udjela Nb₂O₅ dolazi do zamjene tetraedarskih fosfatnih jedinica (PO₄)³⁻ s oktaedarskim (NbO₆)⁷⁻ grupama i nastaje mješana fosfatno-niobatna mreža s O-P-O-Nb-O-Nb-O-P lancima. Unatoč činjenici da Nb₂O₅ nije klasični staklotvorac, kod stakala s ≥ 40 mol% Nb₂O₅ formirana je niobatna mreža. Dc provodnost, σ_{dc} , raste s povećanjem udjela K₂O od 23 do 45 mol% i smanjenjem udjela Nb₂O₅ s 50 na 10 mol%. S druge strane, stakla koja sadrže 23 i 27 mol% K₂O pokazuju izrazito niske vrijednosti σ_{dc} ($\sim 10^{-12} \Omega \text{ m}^{-1}$ na sobnoj temperaturi) iako je udio K₂O relativno visok. Takovo se ponašanje povezuje sa strukturom stakla. Naime, u ovim su staklima K⁺ ioni zarobljeni u (NbO₆)⁷⁻ K⁺ stupice što rezultira smanjenjem el. provodnosti. Osim toga, pokretljivost K⁺ iona manja je kod stakla sa strukturom građenom od oktaedarskih grupa kao što je (NbO₆)⁷⁻ nego kod stakla s uglavnom tetraedarskim (PO₄)³⁻ jedinicama.

**POVRŠINSKI POTENCIJAL NA GRANICI FAZA
KRUTINA/ELEKTROLIT**
**SURFACE POTENTIAL AT THE
METAL OXIDE/ELECTROLYTE SOLUTION
INTERFACE**

Post A103

Filip Šupljika, Tajana Preočanin i Nikola Kallay
Fizičko-kemijski zavod, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Konstruirane su elektrode od monokristala kovinskih oksida (hematit [1], anatas [2]) što je omogućilo određivanje površinskog potencijala. Površinski potencijal nešto je niži od Nernstovog potencijala i ovisi o ionskoj jakosti otopine. Rezultati su interpretirani upotrebom modela električkog međusloja (*Electrical Interface Layer*) i modela površinskog kompleksiranja (*Surface Complexation Model*) te su određene ravnotežne konstante površinskih reakcija i električni kapacitet međusloja [2].

Električna površinska svojstva silicijevog dioksida razlikuju se od ostalih metalnih oksida te je konstruirana elektroda od monokristala kvarca i izmjeren je površinski potencijal SiO₂ u natrijevom i kalijevom kloridu. Površinski potencijal je također niži od Nernstovog potencijala i znatno ovisi o ionskoj jakosti i sastavu otopine. Ioni natrija jače utječu na snižavanje površinskog potencijala od iona kalija.

Također je konstruirana elektroda od monokristala srebrova klorida i određen je površinski potencijal u prisustvu alkalijskih i zemnoalkalijskih nitrata. Istovremeno je mjeren elektrodni potencijal srebro/srebro klorid elektrode. Površinski potencijal izmjeren na monokristalu srebrova klorida nešto je niži od Nernstovog potencijala i ne ovisi o ionskoj jakosti i sastavu otopine.

[1] N. Kallay, Z. Dojnović, A. Čop, *J. Colloid Interface Sci.* 286(2005)610.

[2] T. Preočanin, W. Janusz, N. Kallay, *Colloids Surfaces A.*, u tisku

**UTJECAJ DULJINE ALKILAMONIJEVOG LANCA I pH
NA STVARANJE KATANIONSKIH POVRŠINSKI
AKTIVNIH ALKILAMONIJEVIH KOLATA**
**INFLUENCE OF THE ALKYLAMMONIUM
CHAIN LENGTH AND pH ON THE FORMATION OF
ALKYLAMMONIUM CHOLATE CATIONIC
SURFACTANTS**

Vlasta Tomašić i Zoran Štefanić
Zavod za fizičku kemiju, Institut "Ruder Bošković",
p.p. 180, 10002 Zagreb, RH
E-mail: vlasta.tomasic@irb.hr

Alkilamonijevi kolati su katanionske površinski aktivne tvari dobivene iz ekvimolarnih smjesa natrijevog kolata i alkilamonijevih klorida. Istraživan je efekt duljine alkilnog lanca (broj C-atoma je variran i iznosi 10, 12, 14 ili 16) i pH otopine, na sastav, morfologiju i strukture novih tvari. Pri tome su korištene metode elementarne analize, infracrvene spektroskopije, nuklearne magnetske rezonancije i metoda raspršenja rendgenskih zraka na monokristalu.

Sastav alkilamonijevih kolata izrazito zavisi o pH. U neutralnoj sredini molarni omjer kationske i anionske površinski aktivne tvari u krutoj fazi iznosi 1:1, u slabo kiselj sredini uz 1:1 raste udio komponente s molarnim omjerom 1:2, dok u još kiselijoj otopini taloži kolna kiselina.

Svi ispitivani alkilamonijevi kristali pripadaju prostornoj grupi $P 2_1$. Jediničnu ćeliju 1:1 kompleksa grade četiri ($Z = 4$), a onog 1:2 šest molekula ($Z = 6$). Produženje alkilnog lanca rezultira povećanjem kristalografskih osi a i c , te pripadnog kuta β . Duljina b stranice jedinične ćelije je konstantna (približno 7.9 Å) i karakteristična je za cijelu grupu ispitivanih tvari, nezavisno također o Z . Sve strukture 1:1 kompleksa pokazuju slično pakiranje: amfifacijalni kolatni anioni međusobno povezani H-vezama tvore karakteristične slojeve s hidrofobnim dijelovima izloženima prema van. Između tih slojeva, u hidrofilnoj unutrašnjosti su uklopljeni dugi alifatski alkilamonijevi dijelovi, čije NH_3^+ skupine stvaraju H-veze s OH i COO^- skupinama molekula kolne kiseline i s kristalnom vodom (*sendvič* tip strukture). Kompleksi 1:2 pokazuju sasvim različit i posve nov način kristalnog pakiranja: hidrofobna područja su razdvojena u slojeve koji nisu paralelni, sijeku se međusobno i stvaraju hidrofilne kanaliće koji ugošćuju alkilamonijeve katione (*ukrštene dvoslojne* strukture)

**NATRIJEV BENZENAZOFOSFONATNI KOMPLEKS S
DIOKSA-DIAZA MAKROCIKLOM**

**SODIUM BENZENEAZOPHOSPHONATE COMPLEX
WITH DIOXA-DIAZA MACROCYCLE**

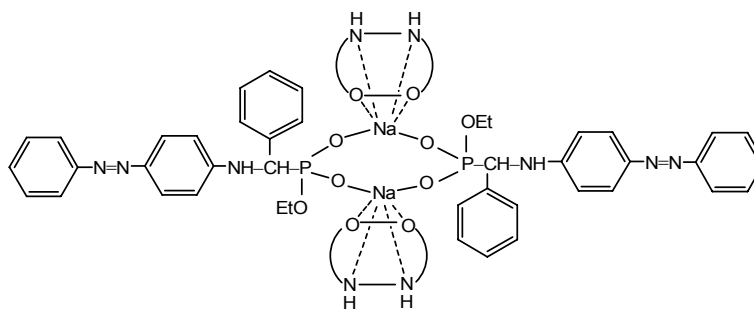
Post A105

Ljerka Tušek-Božić¹, Ester Marotta² i Pietro Traldi²

¹ Zavod za fizičku kemiju, Institut "Ruđer Bošković", Bijenička cesta 54, 10002 Zagreb, Hrvatska

² CNR, Istituto di Scienze e Tecnologie Molecolari, Sezione di Padova, Corso Stati Uniti 4, 35100 Padova, Italija

Opisan je prvi primjer sinteze kompleksnog spoja dobivenog reakcijom jedne alkalne soli i heteromakrocikličkog spoja primjenom mikrovalnog zračenja u čvrstom stanju. Jednostavnom i ekološki prihvatljivom (eco-friendly) reakcijom bez otapala natrijevog etil [4-benzenazoanilino)-*N*-benzil]fosfonata (NaEP·1.5H₂O) i petnaesteročlanog dioksa-diaza makrocikličkog spoja 5,6,14,15-dibenzo-1,4-dioksa-8,12-diazaciklopentadeka-5,14-diena (L) dobiven je dinuklearni kompleks, [Na(L)(μ-EP)·H₂O]₂, u kojemu su dva atoma natrija premoštena s kisikovim atomima dviju fosfonatnih skupina. Natrij je vezan i na sva četiri donorna atoma makrocikla. Naša ranija istraživanja su pokazala da reakcijom makrocikličkog liganda L i niza natrijevih soli NaX (X = pikrat, ClO₄, BF₄, PF₆, SCN i BPh₄) u metanolu i acetonitrilu ne dolazi do stvaranja natrijevih kompleksa već nastaju soli koje uz anion natrijeve soli sadrže kao kation protonirani makrociklički ligand [1,2]. Odnos makrocikličkog liganda i protona ovisi o anionu natrijeve soli i otapalu, i određuje položaj protona unutar ili izvan makrocikličke šupljine te sustav vodikovih veza u tim spojevima.



Natrijev kompleks je identificiran i karakteriziran na osnovi elementarne i termičke (TG, DTA) analize te spektroskopskih metoda (IR, ¹H i ¹³C NMR, ESI i LDI MS). Reakcija kompleksiranja uz mikrovalno zračenje uspoređena je s reakcijama provedenih uz klasično zagrijavanje u čvrstom stanju i u otopini.

[1] Lj. Tušek-Božić, A. Višnjevac, E. Marotta, B. Kojić-Prodić, *Polyhedron* **24** (2005) 97-111.

[2] Lj. Tušek-Božić, *Vibr. Spectrosc.* u tisku.

**UTJECAJ STEARATA
NA TALOŽENJE KALCIJEVA KARBONATA**
**THE INFLUENCE OF STEARATE
ON CALCIUM CARBONATE PRECIPITATION**

Post A106

Marko Ukrainczyk, Vesna Babić-Ivančić, Jasminka Kontrec, Damir Kralj i
Ljerka Brečević
Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Brojne industrije poput papirne, prehrambene, farmaceutske, tekstilne i plastične koriste kalcijev karbonat točno određenih fizičko-kemijskih karakteristika kao punilo. Zbog problema nekompatibilnosti kalcijeva karbonata kao punila, uzrokovane njegovom hidrofilnom površinom, sve su raširenija istraživanja modifikacije površine pomoću neke hidrofobne tvari. Proces modifikacije mineralne površine može se provesti ili na već istaloženim česticama ili tijekom procesa njihova taloženja. Dva su osnovna načina kristalizacije kalcijeva karbonata: (1) taloženje iz vodenih otopina i (2) karbonatizacija, t.j. upuhivanje CO₂ u suspenziju Ca(OH)₂.

U ovom je radu proučavan utjecaj stearata na taloženje kalcijeva karbonata procesom karbonatizacije. Pritom su primijenjena dva postupka: šaržni i semikontinuirani. Eksperimenti su rađeni u uvećanom mjerilu, u reaktoru radnog volumena 5 dm³. Za oba je postupka izvedena automatizacija, a proces taloženja je praćen mjerenjem električne provodnosti i volumnog udjela CO₂ tijekom vremena. Istraživanja su provedena u temperaturnom području od 20 °C do 50 °C. Varirana je koncentracija aditiva koji je dodavan u obliku natrijeva stearata u fazi pripreme vodene otopine Ca(OH)₂ polazeći od CaO tehničke čistoće (Kamen Sirač). U analizi uzoraka taložnog kalcijeva karbonata korištene su FT-IR spektroskopija i optička mikroskopija, a određena je specifična površina taloga.

Na temelju eksperimentalnih rezultata je nađeno da je kalcit jedini nastali polimorf u ispitivanim uvjetima. Uspoređena su fizičko-kemijska svojstva taložnog kalcita pripremljenog u šaržnom i semikontinuiranom procesu bez, odnosno uz dodatak natrijeva stearata. Najveća specifična površina, $\delta = 52 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, izmjerena je za kalcit istaložen šaržnim postupkom pri 20 °C bez dodatka aditiva. Dodatak natrijeva stearata uzrokovao je smanjenje specifične površine kalcita iz šaržnog postupka, odnosno njezino povećanje kod kalcita pripremljenog semikontinuiranim postupkom. Kod oba postupka pripreme, s povećanjem temperature specifična površina taloga se smanjuje.

**UTJECAJ KATIONSKE POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI
NA GELIRANJE KARAGENANA**
**INFLUENCE OF CATIONIC SURFACTANT ON THE
CARRAGEENAN GELLATION**

Post A107

Marko Vinceković¹, Marija Bujan¹, Ivan Šmit², Ljerka Tušek Božić³,
Dimitris Tsiourvas⁴ i Maja Dutour Sikirić³

Department of Chemistry, Faculty of Agriculture¹, Department of Material Science² and
Department of Physical Chemistry³, Ruđer Bošković Institute, Zagreb Croatia
Department of Chemistry, Demokritos, Atena, Greece⁴

Utjecaj dodecilamonijevog klorida (DDACl) na geliranje karagenana (κ - i ι -karagenan) istražen je različitim tehnikama i metodama (reološka mjerenja, konfokalna laserska pretražna mikroskopija i difrakcija X-zraka). Dodatak DDACl mijenja strukturu gela od nano do makro razine. Na makroskopskoj razini razlikuju se dva koncentracijska područja; područje ispod kritične micelarne koncentracije u kojem nastaju mutni gelovi i micelarno područje u kojem dolazi do razaranja strukture gela i taloženja. Utjecaj monomerne koncentracije DDACl na strukturu gela na nano razini istražen je reološkim mjerenjima. Svi uzorci gela pokazuju pseudoplastična svojstva, slična karagenanima bez površinski aktivne tvari. Promjene parametara tečenja s rastućom koncentracijom DDACl posljedica su nastalih domena površinski aktivne tvari unutar strukture gela, tj. stvara se bikontinuirano fazno uređenje. Porastom koncentracije DDACl postepeno se razara struktura gela i povećava uredenost domena površinski aktivne tvari. U blizini micelnog područja odvajanje faza na mikrorazini, vizualizirano konfokalnom laserskom pretražnom mikroskopijom, upućuje na izrazite strukturne promjene gela.

Talozi nastali u micelarnom području istraženi su difrakcijom X-zraka. Analiza difraktograma je pokazala da nastaju lamelarne stukture DDACl povezane lancima karagenana. Bolja lokalna uredenost i pravilnije slaganje lamela uočeno je kod karagenana veće gustoće naboja na lancima, tj. kod ι -karagenana.

**SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE
KONCENTRACIJE ISPARIVOG INHIBITORA
KOROZIJE U ANTIKOROZIJSKIM POLIMERNIM
FOLIJAMA**

**SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF
VAPOR PHASE CORROSION INHIBITOR
CONCENTRATION IN ANTICORROSION POLYMER
FILMS**

Irina Pucić¹, Branka Mihaljević¹ i Milko Jakšić¹
¹Institut "Ruđer Bošković", Zagreb, Bijenička 54, Hrvatska
e-mail: pucic@irb.hr

Antikorozijske polimerne folije, koje se proizvode koekstruzijom polimera i isparivog inhibitora koroziije (vapor phase corrosion inhibitor, VCI), široko se upotrebljavaju za zaštitu različitih predmeta. Prethodno [1] smo analizirali folije različite starosti, odredili da je polimerni nosač polietilen niske gustoće a da je VCI organomolibdatna sol. Također smo potvrdili da VCI štiti tako da migrira iz folije što dovodi do smanjenja njegove koncentracije u foliji i ograničava trajanje antikorozijske zaštite koja traje 6-7 godina, ovisno o početnoj koncentraciji VCI u foliji.

Opisano identificiranje i određivanje koncentracije VCI provedeno je PIXE (particle induced X-Ray emission) spektroskopijom, mjerenjem intenziteta karakterističnog X-zračenja koje atomi uzorka emitiraju nakon bombardiranja protonima. Nedostatak te metode je njena ograničena dostupnost. Zbog toga je trebalo pronaći metodu koja omogućava brzo i pouzdano određivanje promjene koncentracije VCI s vremenom kako bi se moglo utvrditi kada prestaje antikorozijska zaštita. Oblik uzorka i niska koncentracija VCI u njemu onemogućavali su korištenje uobičajenih metoda određivanja koncentracije molibdena.

Kako su UV-VIS spektrofotometri mnogo dostupniji, cilj ovog istraživanja bio je da se utvrdi postoji li korelacija između PIXE intenziteta i UV-VIS apsorpcija antikorozijskih folija. Snimljeni su UV-VIS spektri odabranih antikorozijskih folija s različitom koncentracijom VCI koji su pokazali dvije izrazite apsorpcije pri oko 710 i 610 nm. Korelacija između intenziteta apsorpcija pri 710 nm i koncentracija molibdena određenih PIXE spektroskopijom bila je vrlo visoka pa je zaključeno da se UV-VIS spektroskopija može uspješno koristiti za praćenje promjene koncentracije VCI. Time se ostvaruje kontrola svojstava antikorozijski filmova pod uvjetom da se prethodno odredi početna koncentracija molibdena metodom koja daje apsolutnu koncentraciju u uzorku.

[1] I. Pucić, T. Madžar, M. Jakšić, *Monatshefte fuer Chemie* **137**(7) (2006) 953-961.

FOSFINI – NAJJAČE SUPERBAZE U PLINSKOJ FAZI I ACETONITRILU

PHOSPHINES – THE STRONGEST SUPERBASES IN THE GAS PHASE AND ACETONITRILE

Post A109

Borislav Kovačević i Zvonimir Maksić

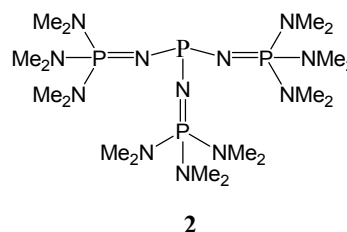
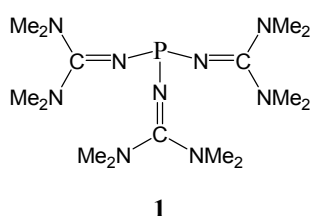
Grupa za kvantnu organsku kemiju, Institut Ruder Bošković, 10000 Zagreb, Croatia

Računalni dizajn i sinteza jakih organskih baza u posljednje vrijeme postaju sve zanimljivije područje istraživanja prvenstveno zbog praktičnih razloga -organske baze koriste se kao katalizatori u nekim kemijskim reakcijama.

Schwesingerovi P3, P4 i P5 fosfazeni najjače su dosad sintetizirane superbaze, s bazičnošću u acetonitrilu od 33 do 45 pKa jedinica.¹

U Schwesingerovim fosfazenima dolazi do protoniranja P=N skupine na dušikovom atomu, a središnji fosforov atom na kojeg su vezane ostale fosfazenske skupine služi kao jaki elektron donor.

Ovdje je prikazano da taj centralni fosforov atom u nekim slučajevima može biti još bazičniji od P=N skupine u fosfazenu, odnosno da fosfini **1** i **2** predstavljaju vrlo jake superbaze u plinskoj fazi, te posebno u acetonitrilu, pri čemu je spoj **2** bazičniji čak i od P4-tBu Schwesingerovog fosfazena.²



[1] Schwesinger R., Hasenfratz, C., Schlemper H., Walz H., Peters, E. M., Peters K., von Schnering H. G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **32**, (1993) 1361.

[2] Kovačević B., Maksić, Z. B., *Chem. Commun.* (2006)1524.

PREDVIĐANJE NOVIH ORGANSKIH SUPERKISELINA PRIMJENOM RAČUNALNE KEMIJE

PREDICTION OF NEW ORGANIC SUPERACIDS BY COMPUTATIONAL CHEMISTRY

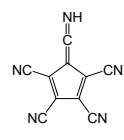
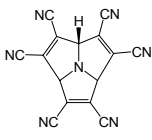
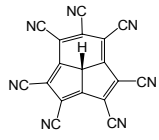
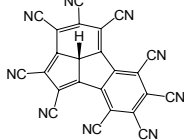
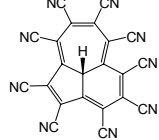
Post A110

Robert Vianello i Zvonimir B. Maksić

Grupa za kvantnu organsku kemiju, Institut Ruđer Bošković, Zagreb, Hrvatska

Prema općeprihvaćenoj definiciji superkiselina je svaka kiselina jača od 100%-tne sulfatne kiseline. U kemiji postoji velik interes za spojeve koji pokazuju izuzetnu kiselost, jer su neutralne kiseline najvažniji i nezamjenjivi katalizatori u kemijskim transformacijama. U većini takvih reakcija vrijedi pravilo da je jača kiselina i bolji katalizator. Pored toga, stabilni anioni dobiveni deprotoniranjem jakih kiselina pokazali su se korisnim pri izolaciji kemijski važnih i vrlo reaktivnih kationa, kao što su to HC_{60}^+ , C_6H_7^+ , Me_3C^+ , Bu_3Sn^+ and Xe^{2+} . Imajući to na umu, dizajn novih neutralnih organskih kiselina je važan zbog praktičnih i znanstvenih razloga.

Razvili smo korisnu strategiju za predviđanje iznimno jakih neutralnih kiselina[1] koja se sastoji od: (a) izbora poznatih organskih molekula koje služe kao kosturi i (b) supstitucije vodikovih atoma sa pažljivo odabranim elektron-odvlačećim skupinama na strateškim pozicijama u molekuli. Spomenuta strategija dovela je do teorijskog predviđanja čitave serije molekula, koje pokazuju svojstvo superkiselosti. Prema odgovarajućim entalpijama deprotoniranja u plinskoj fazi (ΔH_{acid}) ili prema $\text{p}K_{\text{a}}$ vrijednostima u DMSO otopini, spomenute molekule nadmašuju kiselost sulfatne kiseline za 30–50 redova veličine [$\Delta H_{\text{acid}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 306.3 \text{ kcal mol}^{-1}$; $\text{p}K_{\text{a}}(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{DMSO}} = 1.99$]. Neki od predloženih sistema prikazani su na slici 1.

sistem					
ΔH_{acid}	263.5	255.1	247.0	237.1	223.9
$\text{p}K_{\text{a,DMSO}}$	-20.2	-26.5	-20.5	-30.4	-36.7

Slika 1

Kako su odabrani kosturi dugo poznati u kemiji, a sintetski putevi policijaniranja dobro dokumentirani u literaturi može se očekivati da su neki od tih spojeva podložni pripremi u laboratoriju, pa se njihova sinteza preporuča.

[1] R. Vianello, Z. B. Maksić, *Chem. Commun.* (2005) 3412–3414; *Tetrahedron* **61** (2005) 9381–9390; *Eur. J. Org. Chem.* (2004) 5003–5010

**TRIHOTOMNA ANALIZA HIDRIDNIH AFINITETA
NEKIH ALKENA, ALKINA I KARBONILA**
**TRIADIC ANALYSIS OF HYDRIDE AFFINITIES OF
SOME ALKENES, ALKYNES AND CARBONYLES**

Post A111

Nena Peran¹, Robert Vianello¹ i Zvonimir Maksić^{1,2}

¹ Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, 10002 Zagreb, Hrvatska

² Prirodoslovno-matematički fakultet, Horvatovac 102A, 10000 Zagreb, Hrvatska

Hidridni afiniteti etena[1], etina[2], metanala i njihovih derivata izračunati su B3LYP/6-311+G(2df,p)//B3LYP/6-31G(d) metodom. Razmatran je širok spektar supstituenata s vrlo različitim svojstvima otpuštanja i primanja elektrona. Za niz promatranih molekula dostupni su eksperimentalni hidridni afiniteti i oni su u dobrom slaganju s izračunanim vrijednostima (s regresijskim koeficijentom $R^2 = 0.99$ i prosječnim apsolutnim odstupanjem $AAD = 1.36 \text{ kcal mol}^{-1}$). Izračunane vrijednosti mogu stoga pouzdano zamijeniti eksperimentalne hidridne afinitete za molekule koje još nisu mjerene, zbog eksperimentalnih poteškoća. Također je utvrđeno energetski najpovoljnije mjesto za vezanje hidridnog iona te hidridni afiniteti za alternativne položaje vezivanja.

Trihotomna analiza[3] pokazala se vrlo dobrom metodom u racionalizaciji dobivenih rezultata. Utvrđeno je da promatrani sustavi sa supstituentima koji jako privlače elektrone, poput CN, NO₂ i CF₃ grupa, imaju pozitivne vrijednosti elektronskih afiniteta. Pokazano je, također, da postoji dobra korelacija elektronskih afiniteta i hidridnih afiniteta, te da je početno stanje, predstavljeno Koopmansovim članom, najvažniji doprinos u trihotomnoj analizi hidridnih afiniteta. Najveće vrijednosti hidridnih afiniteta dobivene su za dvostuku supstituciju s NO₂ i CN skupinama.

[1] R. Vianello, N. Peran, Z. B. Maksić, *J. Phys. Chem. A*, accepted

[2] R. Vianello, N. Peran, Z. B. Maksić, *Eur. J. Org. Chem.*, accepted

[3] R. Vianello, Z. B. Maksić, *J. Phys. Chem. A*, **2002** 106 419-430

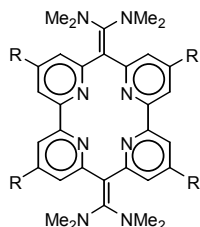
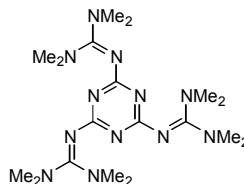
**U POTRAZI ZA NOVIM ORGANSKIM SUPERBAZAMA
– PIRIDIN I TRIAZIN KAO GRAĐEVNI ELEMENTI**

**IN PURSUIT OF THE NEW ORGANIC SUPERBASES -
PYRIDINE AND TRIAZINE AS A BUILDING BLOCKS**

Post A112

Ines Despotović¹, Borislav Kovačević¹ i Zvonimir B. Maksić^{1,2}¹Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, 10002 Zagreb, Hrvatska²Prirodoslovno-matematički fakultet, Horvatovac 102A, 10000 Zagreb, Hrvatska

Neutralne organske superbaze posjeduju određene prednosti u usporedbi sa ionskim anorganskim analogima. Tako su, na primjer, topljivije u većini organskih otapala, manje su osjetljive na vlagu i CO₂, stabilnije su na niskim temperaturama pa se stoga mogu koristiti u kemijskim reakcijama u blagim uvjetima[1]. Postojećem popisu nenabijenih organskih superbaza[2-4] pridodali smo sustave sa piridinom i triazinom kao građevnim elementima. Korištenjem B3LYP/6-311+G(2df,p)//B3LYP/6-31G* metode pokazano je da makropusten **1** supstituiran sa NMe₂ skupinama posjeduje visok apsolutni protonski afinitet (APA) u plinskoj fazi od 291.4 kcal mol⁻¹, bazičnost u plinskoj fazi od 283.7 kcal mol⁻¹ i pK_a u acetonitrilu od 30.0 jedinica[5], što je posljedica kationske rezonancije i intramolekularne vodikove veze u konjugiranoj kiselini. Triazin supstituiran sa tri gvanidinske jedinice **2** posjeduje APA u plinskoj fazi od 271.3 kcal mol⁻¹ i bazičnost u plinskoj fazi od 264.3 kcal mol⁻¹, što je također posljedica rezonancijskih efekata i intramolekularne vodikove veze.

**1****2**[1] H.Oediger, F. Möller, K. Eiter, *Synthesis* (1972) 591.[2] Z. B. Maksić, B. Kovačević, *New. J. Chem.* **11** (2002) 1324.[3] R. Vianello, B. Kovačević, Z. B. Maksić, *J. Phys. Chem. A* **106** (2002) 419-430[4] V. Raab, E. Gauchenova, A. Merkoulou, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovačević, Z.B. Maksić, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 15738.[5] B. Kovačević, I. Despotović, Z. B. Maksić, *Tetrahedron Lett.*, prihvaćeno.

**RAČUNALNO PROUČAVANJE PINNEROVE SINTEZE
AMIDINA**

**COMPUTATIONAL INVESTIGATION OF THE PINNER
SYNTHESIS OF AMIDINES**

Post A113

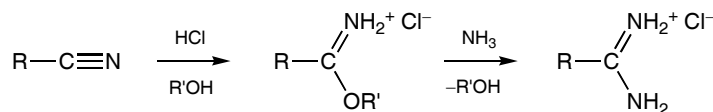
Zlatko Mihalić¹, Livio Racané² i Vesna Tralić-Kulenović²

¹ Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Sveučilište u Zagrebu,
Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska

² Tekstilno-tehnološki fakultet, Zavod za primijenjenu kemiju, Sveučilište u Zagrebu,
Baruna Filipovića 30, 10000, Zagreb, Hrvatska

Amidinsku podstrukturu nalazimo u brojnim važnim kemijskim spojevima koji posjeduju različita zanimljiva svojstva.¹ Njihova sinteza može se provesti aminiranjem imidata, adicijom amina na ketenimine ili adicijom amonijaka ili amina na nitrile.²

*Pinnerova sinteza*³ amidina sastoji se od dva koraka. Uvođenjem suhog HCl u smjesu nitrila i alkohola u odsutnosti vode nastaje hidroklorid imino estera, koji u drugom koraku reagira s amonijakom ili aminom dajući amidin ili njegovu sol.



U ovom radu opisana su proučavanja mehanizma Pinnerove sinteze amidina (R = fenil, R' = CH₃) metodama računalne kemije. Geometrije svih mogućih reakcijskih međuprodukata i odgovarajućih prijelaznih struktura u potpunosti su optimizirane na različitim *ab-initio* i DFT razinama teorije. Utjecaj otapala na strukturu i energiju stacionarnih točaka proučavan je uključivanjem diskretnih molekula otapala, metodom polarizabilnog kontinuuma (PCM), hidridnom kvantno-mehaničko-molekulska-mehaničkom metodom (QM/EFP),⁴ te, na kraju, složenom QM/EFP/PCM metodom.

[1] (a) *The Chemistry of Amidines and Imidates*, Vol. 1; Patai, S., Ed.; Wiley & Sons, New York, 1975. (b) *The Chemistry of Amidines and Imidates*, Vol. 2; Patai, S., Rappoport, Z., Eds.; Wiley & Sons: New York, 1991.

[2] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4th ed., Wiley & Sons: New York, 1992.

[3] A. Pinner, F. Klein, *Chem. Ber.* **10** (1877) 1889.

[4] (a) P. N. Day, J. H. Jensen, M. S. Gordon, S. P. Webb, W. J. Stevens, M. Krauss, D. Garmer, H. Basch, D. Cohen, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 1968-1986. (b) M. S. Gordon, M. A. Freitag, P. Bandyopadhyay, J. H. Jensen, V. Kairys, W. J. Stevens, *J. Phys. Chem. A* **105** (2001) 293-307.

**MEHANIZAM NEADIJABATSKE DEAKTIVACIJE
PIROLA
THE NONADIABATIC DEACTIVATION PATHS OF
PYRROLE**

Post A114

Mario Vazdar¹, Mirjana Eckert-Maksić¹

Mario Barbatti², Adélia J. A. Aquino² i Hans Lischka²

¹Institut „Rudjer Bošković“, Bijenička cesta 54, 10000, Zagreb, Hrvatska;
mmaksić@emma.irb.hr

²Institute for Theoretical Chemistry, University of Vienna, Waehringerstrasse 17, 1090-
Vienna, Austria; hans.lischka@univie.ac.at

Multireferentni računi s konfiguracijskom interakcijom (MRCI) izvedeni su za molekulu pirola s ciljem pružanja objašnjenja eksperimentalno opaženog procesa fotokemijske deaktivacije. Krivulje potencijalnih energija i minimumi na hiperlinijama konusnih presjeka, određeni su pomoću analitičkih MRCI gradijenata i neadijabatskih vektora sparivanja koji su dio programskog paketa COLUMBUS. Predložen je novi mehanizam deaktivacije pirola zasnovan na izvijanju pirolskog prstena van ravnine [1]. Ovaj mehanizam direktno sparuje pobuđena ${}^1\pi\pi^*$ stanja s osnovnim stanjem pirola, a mogao bi biti odgovoran za više od 50 % primjećениh fotofragmenata pirola u ${}^1\pi\pi^*$ pobuđenom stanju. Nadalje, valja istaknuti da je komplementaran ranije predloženom mehanizmu deaktivacije koji uključuje istežanje N-H veze [2,3], i na taj način pruža potpuniji opis fotodinamike pirola.

- [5] M. Barbatti, M. Vazdar, A. J. A. Aquino, M. Eckert-Maksić, H. Lischka, *J. Chem. Phys.*, in press.
- [6] A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002) 1093.
- [7] V. Vallet, Z. G. Lan, S. Mahapatra, A. L. Sobolewski, W. Domcke, *J. Chem. Phys.*, **123** (2005) 144307.

**EKSPERIMENTALNA I RAČUNSKA STUDIJA
PIRAMIDALIZACIJE DVOSTRUKE VEZE U 7-SILA I
7-GERMANORBORNENIMA**

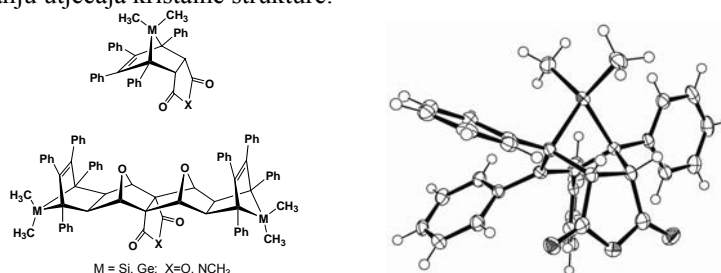
**EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL
INVESTIGATION OF DOUBLE BOND
PYRAMIDALIZATION IN 7-SILA- AND 7-
GERMANORBORNENES**

Post A115

Davor Margetić^A, Mirjana Eckert-Maksić^A, Yasujiro Murata^B, Koichi
Komatsu^B, Dalibor Milić^C, Dubravka Matković-Čalogović^C, Biserka
Prugovečki^C i Ivica Đilović^C

^A Department of Organic Chemistry and Biochemistry, Institute Ruđer Bošković, Zagreb, Croatia; ^B Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Japan; ^C Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Croatia

Diels-Alderovi adukti 1-sila-2,3,4,5-tetrafenil-1,1-dimetil-2,4-ciklopentadiena i 1-germa-2,3,4,5-tetrafenil-1,1-dimetil-2,4-ciklopentadiena s N-metilmaleimidom, maleinskim anhidridom i 7oxanorbornenima su pripremljeni u reakcijama pod visokim tlakom.[1] Njihove kristalne strukture su određene i uspoređene s literaturnim podacima.[2-4] Kristalografska analiza je pokazala vrlo malu ili zanemarivu piramidalizaciju dvostruke veze u svim proučavanim spojevima.[5] Opaženo je da piramidalizacija jako ovisi o prirodni supstituentata, kao i efektima u kristalnom pakovanju. Eksperimentalna mjerenja su upotpunjena DFT (B3LYP/6-31G*) kvantno-kemijskim računima. B3LYP/6-31G* računi predviđaju veću piramidalizaciju od eksperimentalno određene, što je pripisano zanemarivanju utjecaja kristalne strukture.



- [1] Matsumoto, K.; Acheson, R. M. (eds.), *Organic Synthesis at High Pressures*, Wiley, N.Y. 1990.
- [2] Kirin, S. I.; Vikić-Topić, D.; Meštrović, E.; Kaitner, B.; Eckert-Maksić, M. *J. Organomet. Chem.* 1998, 566, 85.
- [3] Eckert-Maksić, M.; Margetić, D.; Kirin, S.; Milić, D.; Matković-Čalogović, D. *Eur. J. Org. Chem.* 2005, 21, 4612.
- [4] Margetić, D.; Prugovečki, B.; Đilović, I.; Eckert-Maksić, M., *Struct. Chem.* 2006, 17, 301.
- [5] Margetić, D.; Williams, R. V.; Warrenner, R. N. *J. Org. Chem.* 2003, 68, 9186.

INTRAMOLEKULSKA VODIKOVA VEZA – GRAĐEVNI BLOK U DIZAJNU SUPERBAZA

Post A116

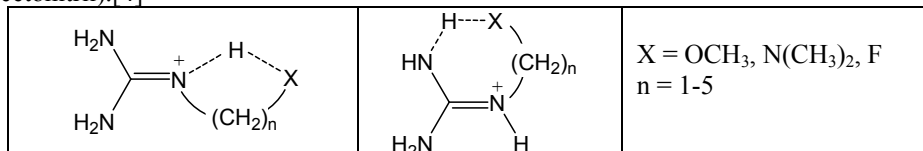
INTRAMOLECULAR HYDROGEN BOND – BUILDING BLOCK IN SUPERBASES DESIGN

Zoran Glasovac i Mirjana Eckert-Maksić

Zavod za organsku kemiju i biokemiju, Institut "Ruđer Bošković", p.p. 180, HR-10002 Zagreb, Hrvatska, e-mail: mmaksic@emma.irb.hr

Vodikova veza je sastavni dio mehanizma organizacije živih organizama, ali isto tako i važan element u dizajnu tehnološki interesantnih materijala. Počevši od 1968 g. kada je pripremljen 1,8-bis(dimetilamino)naftalen - prva protonska spužva, [1] proveden je niz istraživanja utjecaja intramolekulske veze (IHB) na bazičnost raznih spojeva, a prvenstveno dušikovih baza. Međutim, dušikove baze koje posjeduju mogućnost stvaranja fleksibilnih intramolekulskih vodikovih veza nisu detaljno razmatrane. Dosadašnja istraživanja protoniranja poliamina i sličnih spojeva u plinskoj fazi pokazala su značajan porast bazičnosti spojeva u kojima je moguće stvaranje IHB u odnosu na spojeve kod kojih to nije moguće.[2]

Nedavna istraživanja trisupstituiranih derivata gvanidina pokazala su da su višestruke IHB važan građevni element u dizajnu jakih baza.[3] Primjećena je aditivnost njihovog utjecaja obzirom na broj IHB po jednoj strukturnoj podjedinici. Mjerenja pK_a vrijednosti niza gvanidina ukazuju na značajan doprinos IHB i u polarnim neprotičnim otapalima (acetonitril).[4]



U ovom radu biti će prikazani rezultati MP2/6-311+G(d,p)//HF/6-31G(d) i B3LYP/6-311+G(2df,p)//B3LYP/6-31G(d) istraživanja nastajanja jedne ili više IHB u supstituiranim derivatima gvanidina. Također, biti će razmatran utjecaj broja ugljikovih atoma u pokrajnjem lancu supstituiranom proton akceptorskom skupinom na jakost vodikove veze. Ukratko će se diskutirati i utjecaj različitih proton-akceptorskih skupina na jakost vodikove veze u navedenim sustavima.

- [1] R. W. F. Alder, P.S. Bowmann, W. R. S. Steele, D.R. Winterman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1968), 723.
 [2] Z. Wang, I. K. Chu, C. F. Rodriguez, A. C. Hopkinson, K. W. M. Siu, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 8700-8705; D. H. Aue, H. M. Webb, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 2699-2701; R. Yamdagni, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 3504-3510.
 [3] B. Kovačević, Z. Glasovac, Z. B. Maksić, *J. Phys. Org. Chem.* **15** (2002) 765-774.
 [4] M. Eckert-Maksić, Z. Glasovac, P. Trošelj, I. Koppel, u pripremi

**AB INITIO MR-AQCC STUDIJ “BOND STRETCH”
IZOMERIZACIJE [2.2.2]PROPELANA**

**AB INITIO MR-AQCC STUDY OF THE BOND STRETCH
ISOMERISM IN [2.2.2]PROPELLANE**

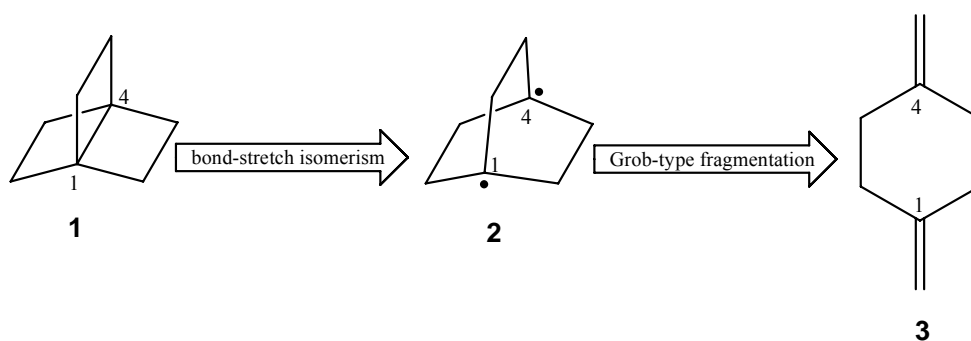
Post A117

Ivana Antol,¹ Mirjana Eckert-Maksić,¹ Hans Lischka² i Zvonimir B. Maksić¹

¹ Institut Ruđer Bošković, P.P. 108, HR-10002 Zagreb, Hrvatska; mmaksic@emma.irb.hr

² Institut za teorijsku kemiju i strukturnu biologiju, Währingerstrasse 17, A-1090, Beč, Austria; hans.lischka@univie.ac.at

U okviru šireg programa [1,2] istraživanja “bond-stretch” izomerizacije [3] ispitali smo pregradnju [2.2.2]propelana (**1**) u diradikal **2**, te fragmentaciju **2** u 1,4-dimetilencikloheksan (**3**). Studij je proveden primjenom MR-AQCC računske metode.



Nađeno je da je diradikal **2** stabilniji od početnog propelana **1** za 3.6 kcal mol⁻¹. Iako su strukture **1** i **2** razdvojene barijerom od 26.3 kcal mol⁻¹ **2** se ne može smatrati “bond-stretch” izomerom budući da se gotovo bez barijere pregrađuje u termodinamički stabilniji 1,4-dimetilencikloheksan **3**. Duž reakcijskog puta koji opisuje “bond-stretch” izomerizaciju izračunane su razlike energija osnovnog singletnog i prvog tripletnog stanja. Pokazano je da se može očekivati intersistemska križanje u blizini prijelazne strukture s iste strane potencijalne krivulje na kojoj se nalazi struktura **2**. Zbog toga je fotokemijsko zatvaranje centralne veze manje vjerojatno od geometrijske relaksacije u strukturu **2** na singletnoj plohi potencijalne energije.

[1] I. Antol, M. Eckert-Maksić, H. Lischka, Z. B. Maksić, *ChemPhysChem*, **5** (2004) 975.

[2] M. Eckert-Maksić, M. Vazdar, M. Barbatti, H. Lischka, Z. B. Maksić, *J. Chem. Phys.*, **125** (2006) 64310.

[3] W. D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972) 779.

DFT ISTRAŽIVANJE RADIKALA FLAVONOIDA DFT STUDY OF SOME FLAVONOID RADICALS

Post A118

Snježana Kazazić i Leo Klasinc
Institut "Ruđer Bošković", Bijenička 54, HR-10002 Zagreb, Hrvatska

Flavonoidi imaju izraženu antioksidacijsku i antiradikalnu aktivnost. Pritom se njihovo zaštitno djelovanje odvija predajom elektrona ili atoma vodika. Istraživani su radikali iz 3 grupe flavonoida: flavona (apigenin i luteolin), flavonola (kempferol, kvercetin i miricetin) te flavanona (naringenin). DFT B3LYP metodom izračunata je elektronska struktura radikala, energije disocijacije fenolne O-H veze i energije ionizacije flavonoida, a dobivena raspodjela spinske gustoće radikala pokazuje lokalizaciju radikalnog mjesta na kisiku 4'-položaja prstena B. Delokalizacija mu raste s konjugacijom. Važni parametri koji određuju kojim će mehanizmom flavonoid "uhvatiti" slobodni radikal jesu energija disocijacije veze za mehanizam prijenosa vodika i energija ionizacije za mehanizam prijenosa elektrona. Energija disocijacije O-H veze za istraživane flavonoide pokazuje da je kateholna struktura važan faktor u antioksidacijskom djelovanju koje 2,3-dvostruka veza još poboljšava. Trend izračunatih energija ionizacije se nešto razlikuje od trenda energija disocijacije veze. Pretpostavlja se da je sposobnost doniranja elektrona u flavonoida povezana s delokalizacijom radikala.

**UTJECAJ IRIDIJA NA FLUORESCENCIJU SALICILNE
KISELINE**
**EFFECT OF IRIDIUM ON THE FLUORESCENCE OF
SALICYLIC ACID**

Post A119

Vlasta Vojković, Ivana Tartaro i Dijana Maljevac

Zavod za analitičku kemiju, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu,
Horvatovac 102a, 10000 Zagreb

Vežanje metalnih iona s huminskim supstancijama (HS) ima značajnu ulogu u razumijevanju prijenosa tragova metalnih iona i njihovu specijaciju u prirodnim vodama i tlima. Teški metali i radionuklidi formiraju stabilne kompleksne vrste s HS pri čemu se mijenjaju njihova geokemijska svojstva uključujući mobilnost, topljivost i oksidacijsko stanje.¹ Zbog vrlo niskih koncentracija iona mnogih prijelaznih metala (10^{-10} – 10^{-7} mol dm^{-3}) značajnih u prirodnom sustavu za njihovu detekciju potrebne su selektivne, osjetljive brze i ekonomski prihvatljive metode. Gašenje fluorescencije huminskih supstancija u prisutnosti paramagnetskih metalnih iona dobro je poznat fenomen koji se često koristi za dobivanje kvalitativnih i kvantitativnih informacija o efektu ovih supstancija na sudbinu metalnih iona u prirodi.²

Salicilna kiselina (SA) je jednostavniji analog huminske kiseline (HA) i često se pri istraživanjima koristi kao modelna supstancija za HA. U ovom radu studirana je mogućnost primjene fluorescencije salicilne kiseline za određivanje iridija u tragovima.

Iridij(IV) snažno gasi fluorescenciju salicilne kiseline u neutralnim otopinama (pH = 7, kontrolirano fosfatnim puferom), pri $\lambda_{\text{ex}} = 290$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 409$ nm. Smanjenje intenziteta fluorescencije je proporcionalno koncentraciji iridija(IV) u području od 0,81–12,5 $\mu\text{g cm}^{-3}$ iridija, ako je koncentracija salicilne kiseline 3×10^{-5} mol dm^{-3} . Relativno standardno odstupanje pri određivanju 7,69 $\mu\text{g cm}^{-3}$ i 17,29 $\mu\text{g cm}^{-3}$ iridija(IV) je 1,04 odnosno 0,5% (n=6).

U usporedbi s drugim, u literaturi opisanim metodama za određivanje iridija, opisana fluorimetrijska metoda spada u grupu osjetljivijih.

[1] P. R. Wittbrodt, C. D. Palmer, *Environ Sci. Technol.* 29 (1995) 255–263.

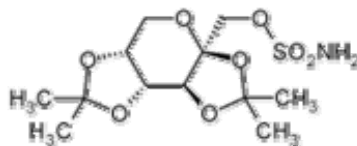
[2] Joaquim C. G. Esteves da Silva, Adelio A. S. C. Machado, Cesar J. S. Oliveira, Marta S. S. D. S. Pinto, *Talanta* 45 (1998) 1155–1165.

**RAZVOJ I VALIDACIJA HPLC METODE ZA
ODREĐIVANJE SADRŽAJA TOPIRAMATA U
POKUSIMA ISPITIVANJA BRZINE OSLOBAĐANJA
AKTIVNE TVARI IZ TOPIRAMAT TABLETA**

**DEVELOPMENT AND VALIDATION OF HPLC
METHOD FOR DETERMINATION OF TOPIRAMATE
ASSAY AFTER DISSOLUTION TEST OF TOPIRAMATE
TABLETS**

Anita Nestić, Snježana Vodopija Mandić i Tomislav Madić
Pliva-Istraživanje i razvoj, Prilaz baruna Filipovića 29, 10000 Zagreb, Hrvatska

Topiramata je monosaharid supstituiran sulfamatom, točnije 2,3:4,5-di-*O*-izopropiliden-β-D-fruktopiranozil-sulfamat. Ima antikonvulzivno djelovanje (smanjuje pojačane živčane aktivnosti u mozgu). Koristi se za liječenje epilepsije i migrene [1]. Strukturna formula topiramata je sljedeća:



Cilj rada bio je dobiti stabilitetno indikativnu metodu za određivanje sadržaja oslobođenog topiramata iz Topiramata tableta u pokusima ispitivanja brzine oslobađanja aktivne tvari. Razvijena je HPLC metoda u kojoj se za analizu uzoraka koristi RI detektor [2] i Zorbax SB-CN kolona (250 x 4,6 mm) punjena česticama veličine 5 μm. Elucija je izokratna s protokom 1,5 ml/min. Mobilna faza sastoji se od smjese acetontrila i puferske otopine 0.016 mol dm⁻³ natrijevog dihidrogen fosfata u omjeru 40:60 v/v.

Pri validaciji su ispitani sljedeći parametri: selektivnost, utjecaj filtriranja, stabilnost standarda i uzoraka, linearnost, točnost, preciznost i robusnost [3].

Na temelju dobivenih validacijskih rezultata, moguće je zaključiti da metoda zadovoljava zadane kriterije, te je prikladna za određivanje sadržaja topiramata u pokusima ispitivanja brzine oslobađanja aktivne tvari iz Topiramata tableta.

[1] K. Parfitt, ed. *Martindale: The complete drug reference*, Pharmaceutical Press: Tauton, 1999; p. 360.

[2] *Pharmacopoeial Forum*, **30(4)** (2004) 1308-1312.

[3] ICH Guideline 3 AQ14a, Validation of Analytical Procedure.

NIR SPEKTROSKOPIJA: ODREĐIVANJE OPTIMALNOG VREMENA HOMOGENIZACIJE

NIR SPECTROSCOPY: DETERMINATION OF OPTIMAL HOMOGENISATION TIME

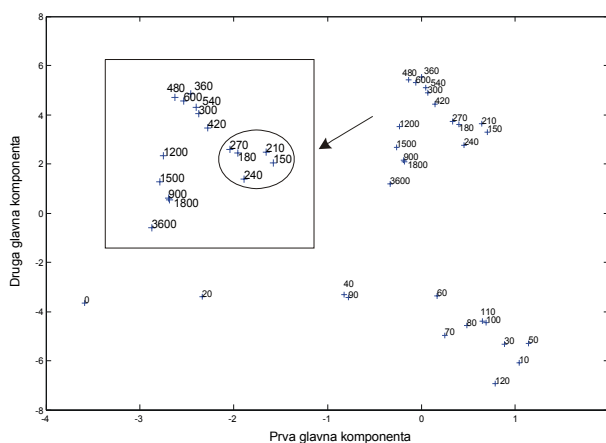
Post A121

Ana Kwokal¹, Tomislav Vrbanec¹, Dražen Čavuzić² i Ernest Meštrović¹

¹ PLIVA, Istraživanje i razvoj, Prilaz baruna Filipovića 29, Zagreb, Hrvatska

² PLIVA Hrvatska, Razvoj analitike Kemije, Prilaz baruna Filipovića 25, Zagreb, Hrvatska

Idealna homogena smjesa praškastih tvari model je kojem teže analitičari i tehnolozi koji se bave čvrstim višekomponentnim sustavima. Primjerice, u istraživanju, razvoju i proizvodnji ljekovitih pripravaka teži se potpunoj homogenizaciji svih komponenata u smjesi. Tijekom procesa homogenizacije čimbenici kao što su oblik, veličina, površina te morfologija čestica utječu na međusobne agregacije čestica što može imati kao posljedicu nehomogenost priređene smjese. Jednom pokrenute čestice uzrokuju homogenizaciju ili segregaciju smjese, ovisno o uspostavljenom putanju i fizičkim karakteristikama sastojaka. Proces optimiranja miješanja uključuje način homogenizacije te određivanje optimalnog vremena homogenizacije. Postupci analize koji bi pratili miješanje u realnom vremenu (određivanje sastava smjese s obzirom na koncentraciju određene tvari) tek su u začetku. U ovom radu biti će prikazani rezultati dobiveni praćenjem miješanja višekomponentnih sustava primjenom NIR («near infrared») spektroskopije. FTNIR spektroskopija zbog brzine snimanja omogućuje praćenje brzih promjena tijekom cijelog procesa homogenizacije. Osnovni parametri prilikom razvoja metode su odabir načina uzorkovanja, te snimanja i obrade spektralnih podataka. Rezultati istraživanja su pokazali da je optimalno vrijeme homogenizacije moguće odrediti «in-line» mjerenjem te faktorskom analizom podataka.



Slika: Odnos dviju glavnih komponenti izračunati PCA analizom NIR spektara snimljenih u toku homogenizacije, brojke označavaju vrijeme homogenizacije.

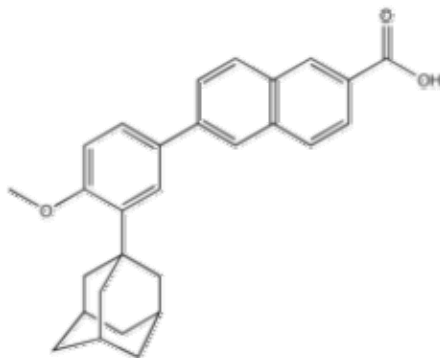
VALIDACIJA HPLC METODE ZA ODREĐIVANJE ONEČIŠĆENJA U ADAPALEN GELU, 0.1 %

Post A122

Anita Čalušić i Snježana Jurlina

PLIVA-Research and Development, Ltd., Prilaz baruna Filipovića, 25, Zagreb, Hrvatska

Adapalen (6-[3-(1-adamantil)-4-metoksi-fenil]naftalen-2-karboksilna kiselina) (1) je topički retinoid primarno korišten u liječenju akna te se može koristiti za liječenje keratoze kože kao i drugih kožnih . Američka savezna agencija za hranu i lijekove 1996. godine odobrila je Adapalen za upotrebu pri liječenju akni te je dostupan u četiri različita oblika: gel, losion, flaster i krema.



(1)

Razvijena je stabilitetno indikativna metoda za određivanje onečišćenja A (6-bromo-2-metil naftoat), onečišćenja B (Metil ester 6-[3-(1-adamantil)-4-metoksifenil]-2-naftalna kiselina) te nepoznatih onečišćenja u Adapalene gelu, 0.1% [1].

Metoda je validirana kroz sljedeće parametre: selektivnost, linearnost, točnost, preciznost, robustnost, stabilnost, granica detekcije i granica kvantifikacije [2].

Cilj validacije je potvrditi da je predložena HPLC metoda stabilitetno indikativna i prikladna za određivanje onečišćenja u Adapalen Gelu, 0.1% po svim relevantnim parametrima.

[1] US Pharmacopoeia 29th edition.

[2] ICH Guideline 3 AQ14a, Validation of Analytical procedures.

**MEĐULABORATORIJSKA PROVJERA
I VALIDACIJA SEC METODE
INTERLABORATORY CROSSOVER STUDY
AND VALIDATION OF SEC METHOD**

Post A123

Tatjana Tomić¹, Nada Uzorinac Nasipak¹, Nikola Šegudović¹
i Ante Jukić²

¹ INA d.d, Lovinčičeva bb, 10000 Zagreb, Hrvatska

² Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

Kromatografija isključenjem po veličini (SEC) jedna je od tehnika tekućinske kromatografije u kojoj se, u idealnom stanju, molekule separiraju u skladu s njihovom veličinom u odgovarajućoj otopini. SEC tehnika nezaobilazna je u karakterizaciji i određivanju prosjeka i raspodjele molekulskih masa uzoraka polimera.

Kao u svim drugim kromatografskim tehnikama, separacijske kolone su "srce" SEC sistema i one diktiraju efikasnost, rezoluciju i točnost mjerenja. Izbor kolona ovisi da li se radi o analitičkom ili preparativnom nivou separacije. Veća efikasnost i bolja rezolucija postiže se separacijom na manjim česticama i analitičkom matricom s većim brzinama difuzije. Veličina pora separacijskog gela jedan je od najvažnijih parametara koji diktira područje separacije molekulskih masa (veličina) [1]. Za separaciju komponenata čiji su rasponi molekulskih masa širi od dvije dekade koristi se set kolona bimodalne raspodjele veličine pora ili kolona sa širokom raspodjelom veličine pora (kolone s heterogenom poroznošću). Iako se SEC koristi niz godina u karakterizaciji polimera, njezine metode pokazuju značajno rasipanje rezultata među različitim laboratorijima, kao što su pokazali rezultati IUPAC Round Robin Testa [2].

Cilj je ovog rada načiniti međulaboratorijsku provjeru i odrediti neke validacijske parametre SEC metode. U tu svrhu načinjeno je mjerenje u dva različita laboratorija na tri seta instrumentalne opreme, tri seta kolona i tri analitičara. Poroznost korištenih kolona pokrivalo je široko područje molekulskih masa ($10^3 - 10^7$ Da). Za provjeru je korišten niz polistirenskih standarda uske raspodjele i širokog područja molekulskih masa, standard polistirena široke raspodjele molekulskih masa te niz komercijalnih uzoraka polistirena i nekih kopolimera. Definirani su validacijski parametri: ponovljivost mjerenja, ponovljivost pripreme standarda, intermedijarna preciznost, točnost i selektivnost. Na osnovi kriterija prihvatljivosti, validacijske vrijednosti unutar su dozvoljenog područja i upućuju na zaključak da je metoda prihvatljiva za karakterizaciju (ko)polimera, imajući u vidu odnos područja raspodjele molekulskih masa i odgovarajuće veličine pora separacijskog gela.

[1] W.W.Yau, J.J.Kirkland, D.D.Bly; *Modern size-exclusion liquid chromatography*, John Wiley & Sons, 1997.

[2] D.Berek; *Results of molecular characterization of commercial polymers*, IUPAC Working Party IV-2.2 1997, private communication.

**HPLC-ESI-MS ODREĐIVANJE VETERINARSKIH
ANTIBIOTIKA U OTPADNIM VODAMA**
**HPLC-ESI-MS DETERMINATION OF VETERINARY
ANTIBIOTICS IN WASTEWATERS**

Danijela Ašperger, Dragana Mutavdžić, Sandra Babić, Alka J. M. Horvat i
Marija Kaštelan-Macan
Zavod za analitičku kemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg
19, 10000, Zagreb, Hrvatska

Novije studije ukazuju da se u vodenom sustavu nalaze velike količine lijekova, uključujući i antibiotike, koji se ubrajaju u tzv. nova zagađivala. Za većinu novih zagađivala vrlo su manjkavi podaci o njihovom pojavljivanju, rizičnom i ekotoksikološkom utjecaju. Sve veća potreba za analizom antibiotika u okolišu proistekla je iz činjenice da oni mogu uzrokovati otpornost bakterijskih vrsta na antibiotike, što dovodi do problema u liječenju niza ozbiljnih infekcija [1-3].

U ovomu radu razvijena je SPE-HPLC analiza veterinarskih antibiotika iz različitih grupa u vrlo složenom uzorku otpadne vode. Ispitivani su lijekovi iz skupine sulfonamida (sulfagvanidin, sulfadiazin i sulfametazin), sulfonamidni sinergist iz diaminopirimidinske grupe (trimetoprim), tetraciklina (oksitetraciklin), fluorokinolona (ciprofloksacin, enrofloksacin i norfloksacin) i β -laktama (penicilin G/prokain). Metoda uključuje koncentriranje i pročišćavanje uzoraka ekstrakcijom čvrstom fazom (SPE). Antibiotici su ekstrahirani iz 100 mL otpadne vode (pH=4) metanolom, a njihova analiza provedena je tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti (HPLC) uz gradijent pokretne faze (0,1% mravlja kiselina u acetonitrilu i 0,1% mravlja kiselina u vodi) na C18 i CN modificiranim kolonama uz detekciju masenim spektrometrom (MS) uz pozitivnu elektronsku ionizaciju snopom elektrona (ESI). Validacija radnog područja metode te linearnosti, iskoristivosti, granice dokazivanja (LOD) i granice kvantifikacije (LOQ) potvrdila je da je metoda prikladna za željenu namjenu.

- [1] R. Hirsch, T.A. Ternes, K. Haberer, A. Mehlich, F. Ballwanz, K.L. Kratz, *J. Chromatogr. A* **815** (1998) 213-223
[2] M.S. Díaz-Cruz, M.J. López de Alda, D. Barceló, *Trends Anal. Chem.* **22** (6) (2003) 340-351
[3] M.J. Gómez, M. Petrović, A.R. Fernández-Alba, D. Barceló, *J. Chromatogr. A* **1114** (2006) 224-233

HEAVY METALS CONCENTRATION (Pb, Cd, Zn and Cu) IN WATER SAMPLES OF IBER RIVER

Liridon Berisha, Tahir Arbneshi, Mujë Rugova and Hilmi Hasimja
University of Prishtina, Faculty of Nature Science, Department of Chemistry, 10 000
Prishtinë, Kosovë

Post A125

The aim of this study was to determine the level of concentrations of heavy metals such as lead, cadmium, zinc and copper in Ibër River. The water samples were taken in five different water flows of the river. Sampling and preservation of samples were performed based on standard methods for the water sampling. The level concentration of heavy metals was determined by DPASV (Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry). Experimental results showed that concentration of heavy metals, especially lead concentration exceeds the maximum permitted values for surface waters. It is worth mention that concentration level of heavy metals (Pb, Cd, Zn and Cu) in river Ibër is higher than measurements performed in years 1975/76, but lower than measurements that have been performed in year 1989. Therefore, the concentration level decreased when Mineral and Metallurgic Complex "TREPÇA" closed down all its activities.

**HPTLC ODREĐIVANJE AMINOKISELINA U NEKIM
SVOJTAMA RODA *STACHYS* IZ HRVATSKE**
**HPTLC DETERMINATION OF AMINO ACIDS IN SOME
STACHYS TAXA FROM CROATIA**

Vjera Bilušić Vundać¹, Željko Maleš¹ i Miško Plazibat²

¹ Zavod za farmaceutsku botaniku, Farmaceutsko-biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Schrottova 39, 10000 Zagreb, Hrvatska

² Botanički zavod, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 20/II, 10000 Zagreb, Hrvatska

Rod *Stachys* L. predstavlja jedan od najvećih rodova porodice *Lamiaceae*. Kao i kod mnogih drugih pripadnika ove porodice nadzemni dijelovi i podzemni gomolji nekih biljaka koje pripadaju ovom rodu se koriste u narodnoj medicini i fitoterapiji tijekom niza godina [1, 2].

Cilj ovog rada bio je odrediti sadržaj aminokiselina u sedam hrvatskih svojti roda *Stachys* (*S. alpina*, *S. officinalis*, *S. palustris*, *S. recta* subsp. *recta*, *S. recta* subsp. *subcrenata*, *S. salviifolia* i *S. sylvatica*). Navedeno istraživanje je omogućeno razvojem odgovarajućeg ekstrakcijskog postupka te analizom uzoraka HPTLC metodom uz denzitometrijsku procjenu. Biljni ekstrakti i standardne otopine aminokiselina su nanešeni na celulozne HPTLC ploče kao 10 mm široke trake. Ploče su razvijane u staklenim kadicama, koje su prethodno zasićene s mobilnom fazom n-butanol-aceton-ledena octena kiselina-voda (35:35:10:20 V/V/V/V). Nakon prskanja ninhidrinskim reagensom i grijanja na 100 °C kroz 20 min, razdijeljene sastavnice su vizualizirane pod VIS svjetlom [3]. Boja i R_F vrijednosti pojedinih sastavnica su određene uporabom otopina standarda, čije su koncentracije usklađene s količinom istraživanih uzoraka, te je kromatografski postupak ponovljen. Za kvantitativnu analizu upotrebljen je Camag Reprostar 3 videosistem.

Najrasprostranjenije aminokiseline u istraživanim uzorcima su bile treonin i gaba, dok je u nekim uzorcima uočena i prisutnost asparagina, asparaginske kiseline, alanina, leucina i serina. Vrste *S. sylvatica* i *S. alpina* su bile najbogatije aminokiselinama čija je prisutnost utvrđena. Opisana metoda se pokazala jednostavnom i učinkovitom za brzi screening i kvantifikaciju aminokiselina u *Stachys* svojttama.

[1] W.H. Lewis, M.P.F. Elvin-Lewis, *Medical botany: Plants affecting man's health*, Wiley, New York, 1977, str. 389-390.

[2] A.J. Duke, *Handbook of Medicinal Herbs*, CRC Press, Boca Raton, 1986, str. 457.

[3] Ž. Maleš, M. Plazibat, V. Bilušić Vundać, I. Žuntar, K. Hazler Pilepić, *J. Planar Chromatogr.* **17** (2004) 280-285.

**HPLC UV-DAD ODREĐIVANJE
(+)-KATEHINA I (-)-EPIKATEHINA U SJEMENKAMA
GROŽĐA SORTE BABIĆ I PLAVAC MALI**

**HPLC UV-DAD DETERMINATION OF (+)-CATECHINS
AND (-)-EPICATECHINS IN GRAPE SEEDS OF THE
BABIĆ AND PLAVAC MALI VARIETIES**

Post A127

Irena Budić-Leto, Ivan Pezo i Goran Zdunić

Institut za jadranske kulture i melioraciju krša-Split, Put Duilova 11, 21000 Split, Hrvatska

Flavan-3-oli, pripadnici velike porodice biljnih polifenola, sastojak su grožđa, gdje se nalaze kao monomeri ili služe kao prekursorske jedinice za polimerne molekule. Najznačajniji flavan-3-oli u grožđu su diastereoizomerni par: (+)-katehin i (-)-epikatehin [1]. Tijekom maceracije crnog grožđa u vino se selektivno ekstrahira samo dio polifenola iz čvrstih dijelova grožđa [2].

U ovom je radu provedena ekstrakcija flavan-3-ola, u uvjetima koji simuliraju proces maceracije [3], iz sjemenki grožđa autohtonih hrvatskih sorata Babić i Plavac mali s dva područja uzgoja sorte. HPLC metodom direktnog injektiranja, bez prethodne pripreme uzorka, na reverzno-faznoj koloni razdvojeni su (+)-katehin i (-)-epikatehin. Identifikacija kromatograma obavljena je pomoću retencijskih vremena i potvrđena karakterističnim UV-Diode Array spektrima. Analizirani su prostorni kromatogrami (218.55-400.26 nm), UV spektri i određena čistoća pika. Kvantitativno određivanje napravljeno je pomoću kalibracijskih krivulja.

Utvrđeno je da su maseni udjeli (+)-katehina i (-)-epikatehina s različitih položaja unutar iste sorte značajno različiti u sjemenkama grožđa sorte Plavac mali ($p < 0.01$), dok p-vrijednost (0.078) za (+)-katehin upućuje na moguću razliku kod sorte Babić. Za (-)-epikatehin naznake o mogućoj razlici nema ($p = 0.639$).

[1] E. Haslam, *Practical Polyphenolics: From structure to molecular recognition and physiological action*, Cambridge University Press, New York, 1998 str. 25.

[2] B. S. Sun, T. Pinto, M. C. Leandro, J. M. Ricardo da Silva, M. I. Spanger, *Am. J. Enol. Vitic.* **50** (1999) 179-184.

[3] F. Mattivi, C. Zulian, G. Nicolini, *Ann N. Y. Acad. Sci.* **957** (2002) 1-20.

ODREĐIVANJE SADRŽAJA BAKRA U TLU GRADA TUZLE I OKOLICE

DETERMINATION OF CUPRUM CONTENT IN SOIL OF TUZLA TOWN AND SURROUNDING AREA

Post A128

Aida Crnkić¹, Benjamin Čatović¹ i Snježana Mićević²

¹ Prirodno-matematički Fakultet, Univerzitetska 2, 75000, Tuzla, Bosna i Hercegovina

² Rudarsko geološko građevinski fakultet, Univerzitetska 2, 75000, Tuzla, Bosna i Hercegovina

Industrijska područja u Federaciji Bosne i Hercegovine su pod stalnim uticajem različitih antropogenih emisija. Ovo se naročito odnosi na tuzlansku regiju koja je pod stalnim uticajem visokih emisija različitih polutanata koji potiču iz niza industrijskih postrojenja kao i cestovnog prometa. Dominantni zagađivači su prostorno i ekološki snažno vezani sa gradom i okolnim naseljima, a rezultat su višestruke posljedice na okolinu.

U gradu Tuzli do sada nisu vršena integralna istraživanja sadržaja i uticaja teških metala na okoliš, odnosno na tlo i biljke

Cilj ovog istraživanja jeste utvrđivanje sadržaja bakra na dvadeset lokaliteta u samom gradu Tuzli i njegovoj bližoj okolini radi procjene stupnja zagađenja tla koje uzrokovano prvenstveno antropogenim faktorom. Rezultati su pokazali da je na 15 lokaliteta koncentracija bakra veća nego što su dozvoljene količine ovog metala u tlu pri čemu je na tih 15 lokaliteta najmanja koncentracija bakra 66 mg/kg a najveća 121 mg/kg.

Valorizacija dobivenih rezultata izvršena je prema kriterijumima i metodologiji koja se koriste u zemljama Europske unije.

Rezultati su pokazali da je neophodan regularan i konstantan monitoring teških metala u tlu na području istraživanja i šire radi uvida u stupanj zagađenosti tla na ovoj regiji.

[1] Alloway; Heavy metals in soils; Blackie; John Wiley & Sons

[2] Keegan TJ et al. Sci Total Environ. 1;358(1-3), (2006 Apr), 61-71

[3] P. Alumaa, Proc. Estonian Acad. Sci. Chem, 50,2, (2001), 104-115

[4] E. Martley et al. Sci Total Environ. 5;325(1-3) (2004 Jun), 113-27

**KARAKTERIZACIJA BUČINIH ULJA ANALIZOM
ELEMENATA U TRAGOVIMA**
**TRACE ELEMENTAL CHARACTERIZATION OF
PUMPKIN SEED OIL**

Post A129

Iva Juranovic-Cindric¹, Michaela Zeiner² i Ilse Steffan²

¹Laboratory of Analytical Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb,
Strossmayerov trg 14, HR-10000 Zagreb, Croatia

²Department of Analytical Chemistry and Food Chemistry, University of Vienna,
Währingerstr. 38, 1090 Vienna, Austria

Karakterizacija jestivih ulja važna je ne samo zbog prehrambenog aspekta već i u kontroli proizvodnje hrane. Jedan od primjera je otkrivanje razrijeđivanja relativno skupljih ulja jeftinijima, drugi primjer, isto interesantan i važan, je problematika potvrde autentičnosti jestivih ulja određene regije. Bučino ulje je štajerski (Austrija) nacionalni specijalitet i proizvodi se prešanjem najčešće prženih bučinih sjemenki, svrstava se u skupinu skupljih ulja pa se radi toga često razrijeđuje jeftinijim suncokretovim ili mu se krivotvori porijeklo.

Po svojim karakteristikama, bučino je ulje vrlo viskozno, obično tamnozelene do tamnosmeđe boje, tamnosmeđe ulje je gorkog okusa, općenito ima pikantan, orašast okus i zbog velike količine nezasićenih masnih kiselina smatra se vrlo zdravim. Bučino ulje se proizvodi iz nekoliko različitih vrsta buča. U Austiji se najčešće koristi tzv. "štajerska buča" (lat. Cucurbita pepo, podvrsta styriaca ili oleifera).

Za pripremu uzorka prije mjerenja s ICP-OES i GFAAS korišten je uređaj za mikrovalno razaranje. Osjetljivost ICP-OES tehnike dovoljna je za određivanje Ca, Fe, Mg, Na i Zn dok je za određivanje Al, Cu, Co, Cr, K, Ni, Mn i Pb korištena GFAAS. Koncentracije elemenata u tragovima u štajerskim bučnim uljima značajno se razlikuju od koncentracija elemenata u tragovima u ostalim jestivim uljima. Stoga je određivanje elemenata u tragovima prisutnih u bučinom ulju, temelj za daljnja proučavanja nepoželjnog razrijeđivanja jeftinijim uljima ali u isto vrijeme i za geografsku karakterizaciju kako bučinog tako i ostalih jestivih ulja.

**KEMIJSKI SASTAV I ANTIOKSIDACIJSKI UČINAK
HLAPLJIVIH AGLIKONA ZAČINSKIH BILJAKA
BOSILJKA (*Ocimum basilicum* L.), LOVORA (*Laurus
nobilis* L.) I KLINČICA (*Syzygium aromaticum* L. Merrill et
Perry)**

**THE CHEMICAL COMPOSITION AND VOLATILE
AGLYCONES ANTIOXIDANT CAPACITY OF SPICE
PLANTS BASIL (*Ocimum basilicum* L.), LAUREL (*Laurus
nobilis* L.) AND CLOVE (*Syzygium aromaticum* L. Merrill et
Perry)**

Olivera Politeo, Mila Jukić i Mladen Miloš
Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10, 21000 Split, Hrvatska

Cilj ovog rada bio je istražiti kemijski sastav i antioksidacijski učinak hlapljivih aglikona začinskih biljaka bosiljka (*Ocimum basilicum* L.), lovora (*Laurus nobilis* L.) i klinčića (*Syzygium aromaticum* L. Merrill et Perry). Hlapljivi aglikoni su iz svojih nehlapljivih glikozidno vezanih spojeva oslobođeni procesom enzimske hidrolize uz pomoć enzima β -glikozidaze. Kemijski sastav oslobođenih hlapljivih aglikona određen je koristeći se veznim sustavom plinska kromatografija-masena spektrometrija (GC-MS) na dvije kolone različite polarosti. Analize su pokazale da je riječ o aglikonskim frakcijama složenih sastava s identificiranim alifatskim, monoterpenskim, seskviterpenskima, fenilpropanskim i norizoprenoidnim spojevima, odnosno njihovim alkoholima, eterima, kiselinama, esterima i karbonilnim spojevima. Glavni hlapljivi aglikoni su fenilpropanski spojevi. Kod bosiljka to su eugenol (44,0 %) i kavikol (29,5 %), kod lovora benzil-alkohol (63,4 %), te eugenol (80,5 %) kod klinčića. Antioksidacijski učinak frakcija oslobođenih hlapljivih aglikona odabranih začinskih biljaka testiran je dvjema metodama: TBARS metodom (metoda s tiobarbiturnom kiselinom) i Rancimat metodom (metoda određivanja oksidativne stabilnosti lipida). Ove dvije metode su odabrane iz razloga što za testiranje koriste realni lipidni medij, što je osobito bitno radi pravilne procjene antioksidacijskih učinaka potencijalnih antioksidansa. Dobiveni rezultati uspoređeni su s onim dobivenim za često korištene komercijalne antioksidanse, BHT (betahidroksitoluen) i vitamin C. Rezultati su pokazali da frakcije hlapljivih aglikona bosiljka i lovora pokazuju slab ili ne pokazuju antioksidacijski učinak mjeren TBARS metodom. Za razliku od njih, antioksidacijski učinak aglikonske frakcije klinčića mjeren ovom metodom bitno je bolji: komparabilan s onim za vitamin C, a tek nešto slabiji od onog za BHT. Slični rezultati za bosiljak i lovor dobiveni su i testiranjem Rancimat metodom. Antioksidacijski učinak aglikonske frakcije klinčića mjeren Rancimat metodom komparabilan je ili pak bolji od BHT-a, te nešto lošiji od vitamina C. Ovo je još jedna potvrda značajnog mjesta klinčića u svijetu začina i smjernica njegove primjene u ishrani, kao i zamjene komercijalnih antioksidansa onim prirodna podrijetla.

**ANTIOKSIDACIJSKA AKTIVNOST ANTOCIJANINA IZ
VIŠANJA ODREĐENA FOTOKEMILUMINISCENCIJOM**
**ANTIOXIDATIVE ACTIVITIES OF SOUR CHERRY
ANTHOCYANINS EVALUATED WITH PCL METHOD**

Post A131

Spomenka Kovač, Valentina Bušić i Dajana Gašo-Sokač
Odjel za kemiju, Sveučilište J.J. Strossmayera, Kuhačeva 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Fotokemiluminiscentna metoda korištena je za određivanje antioksidacijske aktivnosti metanolnih antocijaninskih ekstrakata izoliranih iz pet različitih sorti višanja; Petrovaradinske, Oblačinske, Erdy Jubileum, Maraske i Cigančice kod koje je ispitano šest različitih genotipova sorte. Za mjerenje je korišten fotokem – mjerni instrument koji mjeri sposobnost hvatanja superoksidnog radikal aniona nastalog iz luminola, fotosenzibilizatora, izloženog UV svjetlu. Antioksidacijska je aktivnost mjerena pomoću ACW kita dizajniranog za mjerenje antioksidacijske aktivnosti hidrofilnih antocijaninskih spojeva. Antioksidacijska su svojstva antocijaninskih spojeva određena pomoću dvaju indikatora; trajanja lag faze (u sekundama) i antioksidacijske aktivnosti (izražene u ekvivalentima askorbinske kiseline) kao parametra hvatanja slobodnog radikala. Metanolni antocijaninski ekstrakt izoliran iz sorte višnje Cigančice pokazao je slabu antioksidacijsku aktivnost (0,001 do 0,030 μmolg^{-1} askorbinske kiseline), lag faza (10,47 do 73,42 s) i antioksidacijski indeks (0,1 do 7,18). Metanolni antocijaninski ekstrakti izolirani iz sorti višnja Petrovaradinske i Maraske pokazali su vrlo snažnu antioksidacijsku aktivnost (1,89 i 1,82 μmolg^{-1} askorbinske kiseline), s najkraćim lag fazama (9,11 i 5,61 s) i vrlo visokim antioksidacijskim indeksima (207,08 i 324,30). Najniža antioksidacijska aktivnost te antioksidacijski indeks bili su zabilježeni kod jednog genotipa (VN 2-26-11) sorte Cigančice. Utvrđeno je da postoji negativna korelacija između antioksidacijske aktivnosti i trajanja lag faze.

[1] B. Dave Oomah, N. Tiger, M. Olason, P. Balasubramanian, *Plant Food for Human Nutrition*, **61** (2006) 91-97.

MJERENJA HLAPLJIVIH UGLJIKOVODIKA NA MALOM LOŠINJU

VOC MEASUREMENTS AT MALI LOŠINJ

Post A132

Elvira Kovač-Andrić¹, Glenda Šorgo², Nenad Kezele² i Matevž Pompe³

¹ Sveučilište J.J. Strossmayera Osijek, Odjel za kemiju, Kuhačeva 20, 31000, Osijek, Hrvatska

² Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, HR-10002, Zagreb, Hrvatska

³ Fakultet za kemiju in kemijsko tehnologiju, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 5, SI-1000, Ljubljana, Slovenija

Antropogeni i prirodni hlapljivi ugljikovodici značajni su za fotokemijske reakcije u atmosferi. Za istraživanje njihovog utjecaja na reakcije stvaranja ozona potrebno im je znati koncentraciju koristeći neke od analitičkih metoda za određivanje hlapljivih ugljikovodika u zraku. Najčešće korištena je plinska kromatografija uz razne detektore npr. plamenoionizacijski detektor (FID), detektor apsorpcije elektrona (ECD), detektor selektivan za mase (MSD). Uzorkovanje se vrši prikupljanjem uzorka zraka u posudama ili predkoncentracijom u apsorpcijskim cjevčicama ili hladnim klopama.

Za analizu uzoraka prikupljenih u cjevčicama na meteorološkoj postaji na Malom Lošinju koristila se plinska kromatografija. Cjevčice su sadržavale apsorbenze Tenax, Carbotrap i Carbosieve za vezanje ugljikovodika s dva do deset ugljikovih atoma (C2-C10). Nakon termalne desorpcije sadržaja cjevčice i kriofokusiranja uzorka ovaj je injektiran u kapilarnu Al₂O₃/KCl kolonu uz FID detekciju. Ovaj postupak omogućio je određivanje dnevnog ciklusa lakohlapljivih ugljikovodika na Malom Lošinju.

**ODREĐIVANJE 4-HIDROKSIBENZOJEVE KISELINE U
ONDANSETRON INJEKCIJAMA**
**DETERMINATION OF 4-HYDROXYBENZOIC ACID IN
ONDANSETRON INJECTIONS**

Post A133

Mislav Runje i Silvana Malčić

Pliva-Research and Development Ltd., Prilaz baruna Filipovića 29, 10000 Zagreb, Croatia

Ondansetron injekcije koriste se za sprečavanje mučnina i povraćanja nakon kirurških operacija odnosno kemoterapije. Princip djelovanja se temelji na blokiranju hormona (serotonin) koji uzrokuje povraćanje.

Metilparahidroksibenzoat i n-propilparahidroksibenzoat su konzervansi sa širokom primjenom u farmaceutskim, kozmetičkim i prehrambenim pripravcima. Povećanjem dužine alkilnog lanca konzervansa povećava se bakteriostatska aktivnost i stabilnost u vodenoj otopini ali se istovremeno smanjuje topljivost u vodenoj otopini, da bi se postiglo efektivno očuvanje konzervansi se često upotrebljavaju u kombinacijama. Cilj ovog rada je razvoj i validacija stabilitetno indikativne metode za određivanje 4-hidroksibenzojeve kiseline u Ondansetron injekcijama, 4-hidroksibenzojeva kiselina je degradacijski produkt metilparahidroksibenzoata i n-propilparahidroksibenzoata.

Kromatografska separacija je postignuta u sljedećim uvjetima: fosfatnom puferu (pH 3.5) acetonitrilu(75:25 v:v) kao mobilnoj fazi, koloni LiChrospher100-CN (250x4.6 mm), valna duljina snimljena je na 254 nm. Vrijeme analize je 20 minuta pri protoku 0.75 mL/min. Pri validaciji su ispitani sljedeći parametri: selektivnost, linearnost, točnost, granica kvantifikacije, granica detekcije, preciznost i stabilnost otopina standarada i uzoraka. Opisana metoda je jednostavna, selektivna, pogodna za rutinske i stabilitetne analize.

- [1] A. Kamadaa, N. Yata, K. Kubo, A. Arakawa, Chem. Pharm Bull 21(1973) 2073- 2076.
- [2] ICH Guidline 3 AQ14a, Validation of Analytical Procedures.
- [3] L. Snyder, J. Rockland Kirkland, Practical HPLC method developmet, 2nd edition, John Wiley&Sons Inc, June 1997.

**POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE
N-(2-MERCAPTOPROPIONYL)-GLYCINA PRIMJENOM
INDIKATORSKE ELEKTRODE S MEMBRANOM NA
OSNOVI AgI**

**POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF
N-(2-MERCAPTOPROPIONYL)-GLYCINE USING
ELECTRODE WITH AgI-BASED MEMBRANE**

Lea Kukoč Modun i Njegomir Radić

Zavod za analitičku kemiju, Kemijsko tehnološki fakultet u Splitu, Sveučilište u Splitu,
Teslina 10/V, 21000 Split, Hrvatska

N-(2-Mercaptopropionyl)-glycine (MPG), poznat i pod nazivom tiopronin, sintetski je aminotiolni antioksidans. Zbog njegove terapijske primjene poželjna je osjetljiva metoda za određivanje koncentracije MPG-a u biološkim uzorcima i farmaceutskim pripravcima. U ovoj prezentaciji predstavljene su potenciometrijske metode kojima se brzo, jednostavno i ekonomično može određivati koncentracija MPG-a. Odziv indikatorske elektrode, s membranom na bazi AgI, prema MPG temeljen je na reverzibilnim kemijskim reakcijama koje uključuju formiranje spoja $RSAg$ na površini elektrode izloženoj otopini. Kod izravnog potenciometrijskog mjerenja ravnotežni potencijali, zabilježeni pri uzastopnim dodacima standardne otopine MPG u $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ otopinu, prikazani su u odnosu prema pMPG. Linearni odziv s nagibom od $59 \pm 0,7 \text{ mV}$ dobiven je u koncentracijskom području od $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Primjenom kinetičke potenciometrijske metode, moguće je odrediti MPG u rasponu koncentracija od $5,0 \times 10^{-3}$ do $7,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Najbolja pouzdanost i ponovljivost postignuta je metodom potenciometrijske titracije. Ova metoda u $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$ otopini koristila se za određivanje MPG u farmaceutskim pripravcima.

**KARAKTERIZACIJA PIGMENATA U ZAŠTITNIM
SREDSTVIMA ZA SUNČANJE AKUSTIČNOM
SPEKTROSKOPIJOM**

**ACOUSTIC SPECTROSCOPY IN CHARACTERIZATION
OF PIGMENTS FOR SUNSCREEN FORMULATIONS**

Post A135

Berislav Marković

Odjel za kemiju, Sveučilište J.J. Strossmayera, Kuhačeva 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Nanometarske čestice titanovog dioksida, TiO_2 i cinkovog oksida, ZnO dobro raspršuju i apsorbiraju ultraljubičasto zračenje zbog njihovog velikog indeksa loma. Ove anorganske čestice moraju biti jednolično raspršene u sredstvu za sunčanje kako bi se postigla željena zaštita. Nakupljanje primarnih čestica ne samo da dovodi do neželjenog bijelila prilikom upotrebe, nego i smanjuje djelotvornost zaštite (zaštitni faktor – SPF). Stoga su neophodna mjerenja veličine čestica kako tijekom razvoja tako i u kontroli kvalitete proizvodnje zaštitnih sredstava za sunčanje.

Cilj je ovog istraživanja bio ispitati mogućnost korištenja akustične spektroskopije za mjerenje veličine čestica u nekoliko različitih sustava [1]. Različite količine praškastih uzoraka hidrofilnih i hidrofobno modificiranih TiO_2 i ZnO raspršeni su u: vodi, organskom otapalu i organskom UV-apsorberu. Mjereni su veličina i naboj (u vodenim suspenzijama) čestica te određen međusobni odnos sa reologijom. Napokon, pripremljeno je nekoliko probnih formulacija sredstava za sunčanje i određena veličina čestica bez razrjeđivanja.

Izmjerene su veličine čestica u rasponu od 70 - 150 nm za dobro raspršene sustave, a njihova reologija je jasno potvrdila stanje stabilnosti (dispergirane ili flokulirane suspenzije). Istraživanje je pokazalo da se akustična spektroskopija (atenuacija ultrazvuka) može uspješno koristiti za ispitivanja koncentriranih suspenzija, kao i da se odabirom i korištenjem prikladnog sredstva za dispergiranje mogu pripremiti stabilne suspenzije zaštitnih sredstava koje sadrže čestice željenih veličina.

[1] A.S. Dukhin, P.J. Goetz, *Concentrated Dispersions*, ACS Symposium Series, Oxford University Press, Washington, DC, 2004, str. 91-120

KINETIČKO POTENCIOMETRIJSKO I SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE TIOLA I ASKORBINSKE KISELINE

KINETIC POTENTIOMETRIC AND SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF THIOLS AND ASCORBIC ACID

Anita Martinović¹, Lea Kukoč-Modun² i Njegomir Radić²

¹ Fakultet prirodoslovno-matematičkih i odgojnih znanost, Sveučilište u Mostaru, Matice hrvatske bb, 88 000 Mostar, B&H

² Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Sveučilište u Splitu, Teslina 10/V, 21 000 Split, Hrvatska

U ovoj prezentaciji istražena je mogućnost određivanja tiola, RSH, (*N*-acetil-L-cistein, NAC; D-penicilamin, pen; L-cistein, cis; L-glutation, glu) i L-askorbinske kiseline (AK) primjenom kinetičke potenciometrijske i spektrofotometrijske metode. Kinetička potenciometrijska metoda određivanja temelji se na nastajanju teško topljive soli, RSAg, reakcijom između RSH i Ag⁺ iona. Promjena potencijala kontinuirano je mjerena korištenjem elektrokemijskog članka s komercijalnom jodid ion selektivnom elektrodom. Linearnost između potencijala zabilježenog u određenom vremenu i koncentracije tiola ostvarena je u koncentracijskom području od $1,0 \times 10^{-5}$ do $1,0 \times 10^{-3}$ M. Kinetička spektrofotometrijska metoda temelji se na redoks reakciji AK ili RSH s Fe(III)-fenantrolin kompleksom pri pH = 2,8. Apsorbancija Fe(II)-fenantrolin kompleksa koji nastaje tijekom reakcije kontinuirano je mjerena UV-Vis spektrofotometrom s protočnom ćelijom pri 510 nm. Pri određivanju pen, cis i glu korišten je katalitički utjecaj iona Cu²⁺. Linearnost između apsorbancije zabilježene u određenom vremenu i koncentracije analita ostvarena je u koncentracijskom području od $4,0 \times 10^{-6}$ do $4,0 \times 10^{-5}$ M za AK, te od $8,0 \times 10^{-6}$ do $8,0 \times 10^{-5}$ M za tirole.

Kod primjene kinetičke spektrofotometrijske metode određivanja u cilju optimiziranja metode ispitan je utjecaj pH, koncentracije reagensa, različitih interferencija te katalitički efekt iona Cu²⁺ na reakcijski sustav. Rezultati dobiveni analizom komercijalno dostupnih farmaceutskih pripravaka pokazuju odličnu primjenjivost kinetičke spektrofotometrijske metode pri analizi realnih uzoraka [1].

[1] A. Martinović, L. Kukoč-Modun, N.J. Radić, *Anal. Lett.* **40** (2007) xxx-xxx

**MIKROBIOGENI ELEMENTI ŽELJEZO, BAKAR I CINK
U MEDU**

**MICROBIOGEN ELEMENTS FERUM, CUPRUM AND
ZINC IN HONEY**

Post A137

Munira Mazalović i Aldina Kesić

Ul.Univerzitetska br.4: JU Univerzitet u Tuzli, 75 000, Tuzla, Bosna i Hercegovina

U radu je istražen sadržaj mikrobiogenih elementa željeza, bakra i cinka u medu sa područja Tuzlanskog kantona. Željezo, bakar i cink igraju značajne uloge u metabolizmu ljudskog organizma, te je sa tog aspekta njihov sadržaj u medu veoma značajan.

Materijal potreban za eksperimentalni rad sakupljan je u suradnji sa Savezom pčelara Tuzlanskog Kantona. Analizirani uzorci meda grupirani su po vrstama, kao i po geografskoj lokaciji sa koje med potječe. Za određivanje sadržaja ispitivanih elemenata korištena je metoda plamene atomske apsorpcijske spektrofotometrije. Prosječan sadržaj željeza je 1,605 mg/kg; bakra 1,024 mg/kg a cinka 4,990 mg/kg.

Na osnovu dobivenih rezultata može se zaključiti da med sa područja Tuzlanskog kantona sadrži, za ishranu, značajne količine ispitivanih mikroelemenata.

[1] N. Matei, S. Birghila, S. Dobrinas and P. Capota, *Acta Chimica Slovenica* **51** (2004) 169-175.

[2] N. Gheldof, X. Wang and N. I. Engeseth, *J Agric and Food Chem.* **50**(21) (2002) 5870-5877.

[3] K. S. Mikota and D. C. Plumb, Ascorbic Acid. *Elephant Care International.* 2003.

**VIŠEGODIŠNJE ISKUSTVO U INTERKALIBRACIJSKIM
ANALIZAMA KLORIRANIH UGLJIKOVODIKA U
RAZNYM UZORCIMA IZ OKOLIŠA**

Post A138

**SEVERAL - YEARS EXPERIENCE OF
INTERCALIBRATION THE ANALYSIS OF
CHLORINATED HYDROCARBONS IN THE VARIOUS
ENVIRONMENT SAMPLES**

Mladen Picer, Nena Picer i Vedranka Hodak Kobasić
Bijenička cesta 54, Institut "Ruđer Bošković", 10000 Zagreb, Hrvatska

Primjenjivost monitoring podataka ovisi o njihovoj kvaliteti mjerenja u smislu pouzdanosti koja se oslanja na preciznost (reproduktivnost) i točnost (prave vrijednosti). Točnost rezultata može se ocijeniti sudjelovanjem u međusporedbama koja se provode na uzorcima sastava sličnog uzorcima iz okoliša. Od 1973, Laboratorij iz Monaka, IAEA organizira uobičajene vježbe međusporedbe u cijelom svijetu kao i na Mediteranu. Od 1974. godine i Institut Ruđer Bošković (IRB) sudjeluje u interkalibracijskim vježbama koje je organizirala IAEA. Na temelju učestalosti sudjelovanja i kvaliteti saopćenih podataka, IAEA je objavila listu odabranih laboratorija na području Mediterana za ispitivanje tragova organokloriranih spojeva. Od ukupno 56 laboratorija iz 14 mediteranskih zemalja koji su sudjelovali u interkalibracijama u određivanju kloriranih ugljikovodika u uzorcima iz mora, samo šest laboratorija bilo je ocijenjeno za izvanrednu analitičku izvedbu. Među njima je bio jedino laboratorij IRB-a s područja bivše Jugoslavije. Laboratorij IRB-a je i nakon ovih izvrsnih rezultata nastavio sudjelovati u interkalibracijskim vježbama koje je organizirala IAEA za određivanje organokloriranih spojeva u sedam različitih vrsta uzoraka (sediment – dva uzorka, dagnje – tri uzorka, alge i tuna) u periodu od 1995. do 2005. godine. U tim vježbama sudjelovalo je od 14 do 87 laboratorija iz 8 do 43 zemlje. Osim u IAEA međusporedbama laboratorij IRB-a sudjelovao je i u sljedećim interkalibracijskim vježbama: 1) QUASIMEME Laboratory Performance Studies (Round 26 and Round 28) – ukupno tri uzorka sedimenta i tri uzorka biote).

2) QualcoDanube intercomparison study (ekstrakti otpadnih voda i uzorci sedimenata) ukupno sedam uzoraka

3) Evropska Komisija – Peti okvirni program - (Call Identifier INCO-COPERNICUS - ICFP501A2PR02) APOPSBAL projekt. Vježbe su izvedene na dva referentna uzorka (standardi i tlo) i na "home made" veoma zagađenim homogenim uzorcima tla s PCB-ima. One su bile na međunarodnoj razini u kojem su sudjelovali mnogi laboratoriji iz zemalja podunavske regije i pet laboratorija partnera APOPSBAL projekta. U ovom će radu biti prikazani i raspravljeni svi prije spomenuti rezultati laboratorija IRB-a.

UV/VIS USPOREDBA NEKIH TEKSTILNIH BOJILA UV/VIS COMPARISON OF SOME TEXTILE DYES

Iva Rezić¹, Michaela Zeiner² i Ilse Steffan²

¹ Tekstilno tehnološki fakultet, Prilaz Baruna Filipovića 30, 10 000 Zagreb, Hrvatska

² Kemijski fakultet, Sveučilišta u Beču, Währingerstrasse 38, A-1090, Beč, Austrija

Post A139

U ovom je istraživačkom radu UV/VIS spektrometrijska metoda primjenjena za testiranje nekoliko tekstilnih bojila, od kojih su mnoga bila metalo-kompleksna bojila. Istraživanje je provedeno kao dio projekta u sklopu znanstveno bilateralne suradnje između Hrvatske i Austrije pod naslovom "Utjecaj teških metala prisutnih na tekstilnom materijalu na ljudsko zdravlje". Svrha ovog istraživanja bila je potreba za razvojem brze i pouzdane analitičke metode za ispitivanje različitih tekstilnih bojila, jer te tvari mogu biti ekstrahirane sa tekstilija tokom svakodnevne uporabe i zatim absorbirane preko kože. Alergijske reakcije na koži povezane sa tekstilom danas dobivaju sve veću pažnju, pogotovo u slučajevima dječjih odjevnih predmeta te za materijale koji dolaze u direktan kontakt sa kožom [1]. Poznata je činjenica da su mnoga od danas široko primjenjivanih tekstilnih bojila klasificirana kao kontaktni alergeni, što je vezano uz čestu pojavu kontaktnog dermatitisa. Također su vrlo često različiti metali koje klasificiramo kao kancerogene ili toksične važan dio molekule mnogih tekstilnih bojila; krom, nikal i kobalt su najučestaliji predstavnici metala koji tvore spomenuta metalo-kompleksna bojila. Sve navedene tvari potrebno je pratiti pomoću različitih analitičkih procesa. U tu se svrhu mogu upotrebiti različite instrumentalne metode [2].

Za potrebe ovog rada uzorci tekstilnih bojila (0.1 g) su pripremljeni za analizu otapanjem u 10 mL odgovarajućeg otapala. Preliminarna istraživanja sastojala su se od ispitivanja ponašanja različitih bojila tankoslojnom kromatografijom [3]. Nakon toga je UV/VIS ispitivanje različitih uzoraka provedeno skeniranjem u ultraljubičastom (UV) i vidljivom području (VIS) (200 do 900 nm). UV/VIS spektrometrija je jednostavna metoda koja ima niske troškove analize, a istovremeno pruža mogućnost brze obrade velikog broja uzoraka. Rezultati su pokazali da se mnoga bojila mogu lako okarakterizirati i odrediti pomoću UV/VIS spektrometrije, naročito nakon povezivanja ove instrumentalne metode sa prethodnim kromatografskim razdvajanjem komponenata. Zbog toga se primjena ovih metoda preporuča različitim laboratorijima u kojima se ispituju tekstilni materijali i tekstilna pomoćna sredstva.

[1] Öko Tex Standard 100 and 200

[2] CAMAG applications notes A-79.1 and A -64.5

[3] M. Zeiner, I. Rezić, I. Steffan *Toxicology Letters* **164** (2006) S184

**ODREĐIVANJE PIGMENTATA U SOKU, ČAJU I VOĆU
JAGODE**

Post A140

**DETERMINATION OF PIGMENTS IN STRAWBERRY
JUICE, TEA AND FRUITS**Iva Rezić¹, Michaela Zeiner² i Ilse Steffan²¹ Tekstilno tehnološki fakultet, Prilaz Baruna Filipovića 30, 10 000 Zagreb, Hrvatska² Kemijski fakultet Sveučilišta u Beču, Waehringerstrasse 38, A-1090, Beč, Austrija

Jagode (*Fragaria* × *ananassa*) su odličan izvor askorbinske kiseline, antocijanina i flavonola i imaju jedno od najvećih antioksidativnih sposobnosti među voćem. Posljednjih se godina antioksidantima u voću i povrću pridaje mnogo pažnje, a naročito se istražuju pigmenti koji potječu od antocijanina. Smatra se da su te komponente odgovorne za smanjenje rizika od nastanka nekoliko kroničnih bolesti, kao što su diabetes tipa 2, srčano oboljenje, rak, hipertenzija i katarakt (mrena). U pokusima koji su provedeni na životinjama potvrđena su ova pretpostavljena djelovanja –pomoću jagoda je uspješno inhibirano nastajanje raka kod štakora te je usporen tok njihovog neuralnog i farmakološkog starenja. Antioksidativno djelovanje jagoda potvrđeno u “*in vitro*” oksidacijskim ispitivanjima povezuje se uz sadržaj antocijanina u voću. Glavni antocijanini u jagodama identificirani su u prethodnim istraživanjima kao 3-glukozid, 3-arabinoza i 3-(6"-ramnozilglukozid) iz pelargonidina i cijanidina [1]. Smanjivanje antioksidacijske aktivnosti tokom procesiranja i skladištenja ovih prehrambenih voćnih proizvoda može umanjiti dobre učinke na zdravlje. Utjecaj kisika, svjetla i topline, te poticanje enzimske aktivnosti mogu umanjiti antioksidacijska svojstva, pa je obično pri tome slabo obojenje indikacija i ukupnog niskog antioksidativnog kapaciteta proizvoda [2].

U ovom su radu istraživani i međusobno uspoređeni uzorci svježeg voća jagoda, te njihovih prerađenih sokova i čajeva iz Hrvatske, Austrije i Slovenije. Preliminarni eksperimenti su uključivali razdvajanje i određivanje pigmenata pomoću tankoslojne kromatografije (TLC). Ekstrakti voća priređeni su na slijedeći način: svježe voćno tkivo (1 mg) je kroz nekoliko minuta mljeveno u miješalici u 1 mL metanola te je odmah nakon toga analizirano tankoslojnom kromatografijom, jednako kao i uzorci voćnih sokova. TLC istraživanja provedena su na gotovim celuloznim i silikagelnim F_{254s} podlogama (proizvođača MERCK, Njemačka) u različitim sustavima za razvijanje uz KOH reagens za vizualizaciju. Nakon toga je provedeno UV/VIS spektrometrijsko određivanje komponenata: uzorci sokova, čajeva i svježeg voća skenirani su u području od 200 do 900 nm. Voćni sokovi su bili filtrirani prije UV/VIS ispitivanja. Uzorci voćnih čajeva i sokova su uspoređeni sa uzorcima svježeg voća jagoda. Također su međusobno uspoređeni uzorci koji potječu od proizvođača iz različitih zemalja.

[1] O. M. Andersen et al: *Phytochemistry* **65** (2004) 405-410[2] T. Wicklund et al: *LTW* **38** (2005) 387-391

CD AND FTIR SPEKTROSKOPSKA ISTRAŽIVANJA GLIKOKONJUGATA OPIOIDNIH PEPTIDA

CD AND FTIR SPECTROSCOPIC STUDIES OF CARBOHYDRATE-MODIFIED OPIOID PEPTIDES

Post A141

Maja Roščić¹, Elemér Vass², Miklós Hollósi² i Štefica Horvat¹

¹ Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10002 Zagreb, Hrvatska

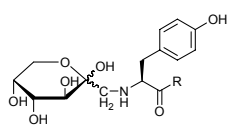
² Eötvös Loránd University, P.O. Box 32, H-1518 Budapest 112, Hungary

Važnost i raznolikost funkcija glikoproteina u mnogim fiziološkim i patološkim procesima potakla nas je da dizajniramo nove tipove glikopeptidnih molekula.

U našim ranijim istraživanjima priredili smo dvije klase linearnih i cikličkih glikokonjugata **3-8**, derivata opioidnih peptida Leu-enkefalina (H-Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu-OH, **1**) i Leu-enkefalin amida (**2**). Prvu klasu spojeva predstavljaju peptidi alkilirani na N-terminusu 1-deoksi-D-fruktozom (**3**, **4**). Zatvaranjem esterske veze između C-6 hidroksilne skupine šećerne komponente i C-terminalne karboksilne skupine peptida, dobiven je ciklički analog **5** s 1-deoksi-D-fruktofuranosnom prenosnicom. Rigidni 5-člani imidazolidinonski prsten glavno je obilježje druge klase spojeva pri čemu imidazolidinonska jedinica povezuje šećernu komponentu u acikličkom obliku s peptidnim lancem (**6**, **7**). Stvaranjem esterske veze između primarne hidroksilne skupine *D*-gluko-pentitolnog ostatka i C-terminusa peptida zatvara se 19-člani makrociklički prsten te nastaje odgovarajući biciklički imidazolidinonski spoj **8**.

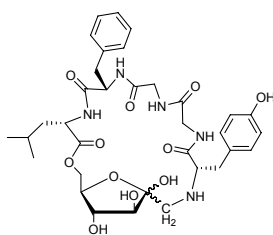
1 (H-Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu-OH)

2 (H-Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu-NH₂)

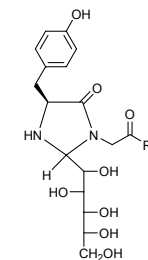


3 (R = -Gly-Gly-Phe-Leu-OH)

4 (R = -Gly-Gly-Phe-Leu-NH₂)

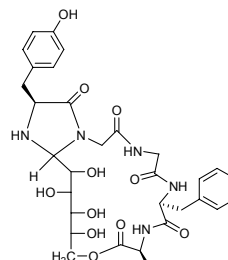


5



6 (R = -Gly-Phe-Leu-OH)

7 (R = -Gly-Phe-Leu-NH₂)



8

U ovom radu će biti prikazani rezultati CD i FTIR spektroskopskih istraživanja priređenih glikopeptida **3-8** te uspoređeni sa spektroskopskim svojstvima nemođificiranih ishodnih peptida **1** i **2**. CD i FTIR mjerenja provedena su u različitim otapalima u nastojanju da se utvrde utjecaji keto-šećera, rigidnog 5-članog imidazolidinonskog prstena i/ili ciklizacije na strukturna i konformacijska obilježja peptida.

NOVI OSJETLJIVI POTENCIOMETRIJSKI SENZOR ZA KATIONSKE TENZIDE

Post A142

A NEW SENSITIVE POTENTIOMETRIC SENSOR FOR CATIONIC SURFACTANTS

Milan Sak-Bosnar¹, Dubravka Madunić-Čačić², Ružica Matešić-Puač³ i
Zorana Grabarić⁴

¹Odjel za Kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, F. Kuhača 20, 31000
Osijek, Hrvatska

²Saponia, M. Gupca 2, 31000 Osijek, Hrvatska

³Prehrambeno-tehnološki fakultet, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, F.
Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska

⁴Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Hrvatska

Kationski tenzidi koriste se najviše u omekšivačima tekstila, regeneritorima i drugim preparatima za njegu kose. Ostale primjene uključuju dezinficijense i biocide, emulgatore, okvašivače i aditive u procesnoj industriji.

Kationski tenzidi obično se određuju titracijom u dvije faze [1] čiji je glavni nedostatak nemogućnost primjene u jače obojenim i zamućenim uzorcima. Drugi je nedostatak te metode što koristi otrovna klorirana organska otapala. Korištenje ionsko-selektivnih metoda prevladava ta ograničenja i nedostatke [2-3].

U ovim je ispitivanjima priređen novi visokoosjetljivi potenciometrijski senzor, baziran na novom ionskom paru 1,3-didecil-2-metilimidazolijevom tetrafenilboratu kao senzorskom materijalu ugrađenom u plastificiranu PVC-membranu, koristeći o-nitrofeniloktiletar kao plastifikator. Senzor je pokazao pozitivan linearni približno nernstovski odziv prema različitim kationskim tenzidima do 10^{-6} mol L⁻¹. Ispitivan je i interferirajući učinak odabranih anorganskih i organskih kationa te iskazan kao potenciometrijski koeficijent selektivnosti. Koeficijenti selektivnosti određeni su prilagodbom Nikolskii-Eisenmanove jednadžbe eksperimentalnim podacima dobivenim metodom miješanih otopina. Standardna otopina natrijevog dodecilsulfata korištena je kao anionski titrant. Senzor je primijenjen za potenciometrijsko određivanje kationskih tenzida u otopinama čistih tenzida i tenzida tehničke kvalitete, kao i u komercijalnim proizvodima. Rezultati određivanja uspoređeni su s rezultatima dobivenim titracijom u dvije faze.

[1] V.W. Reid, G.F. Longman, E. Heinerth, *Tenside* **4** (1967) 292-304.

[2] R. Matešić-Puač, M. Sak-Bosnar, M. Bilic, B.S. Grabarić, *Electroanalysis* **16** (2004) 843-851.

[3] M.A. Plesha, B.J. Van Wie, J.M. Mullin, D.A. Kidwell, *Anal. Chim. Acta* **570** (2006) 186-194.

**MIKROVALNA I ULTRAZVUČNA EKSTRAKCIJA
POSTOJANIH ORGANOKLOROVIH SPOJEVA IZ TLA**
**MICROWAVE-ASSISTED AND ULTRASONIC
EXTRACTION OF PERSISTENT ORGANOCHLORINE
COMPOUNDS FROM SOIL**

Post A143

Želimir Vasilić, Sanja Fingler, Jasmina Turkalj i Vlasta Drevenkar
Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska c. 2,
10 000 Zagreb, Hrvatska

Optimirani su uvjeti mikrovalne ekstrakcije organoklorovih pesticida: alfa-, beta- i gama-heksaklorcikloheksana (alfa-, beta- i gama-HCH), heksaklorbenzena (HCB), 1,1,1-triklor-2,2-di(4-klorfenil)etana (*p,p'*-DDT), 1,1-diklor-2,2-di(4-klorfenil)etana (*p,p'*-DDE) i 1,1-diklor-2,2-di(4-klorfenil)etana (*p,p'*-DDD) te sedam indikatorskih kongenera polikloriranih bifenila (PCB): PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-118, PCB-138, PCB-153 i PCB-180 iz tla. Uzorci su pripremljeni dodatkom acetonske otopine spojeva površinskom šumskom tlu, osušenom na zraku i prosijanom (≤ 1 mm). Nakon što je otapalo otpareno na sobnoj temperaturi uz potresanje uzorka radi postizanja homogenosti, suhi je uzorak ekstrahiran smjesom otapala aceton:*n*-heksan 1:1. Ekstrakti su čišćeni izmućkavanjem bakrenim prahom, živom i sumpornom kiselinom i analizirani kapilarnom plinskom kromatografijom uz detektor zahvata elektrona (GC/ECD) i uz detektor stupicu iona (GC/MS). Optimalni uvjeti mikrovalne ekstrakcije organoklorovih spojeva iz tla bili su: masa uzorka tla 2 g, volumen otapala 15 ml, temperatura 80 °C i vrijeme 10 min.

Pri masenim udjelima spojeva u tlu od 0,2 ng g⁻¹ do 10,6 ng g⁻¹ srednje vrijednosti povrata analita bile su u rasponu od 78 % za beta- i gama-HCH do 99 % za PCB-138, a pripadne relativne standardne devijacije od 14 % za alfa-HCH i PCB-138 do 20 % za HCB. Djelotvornost i ponovljivost mikrovalne ekstrakcije za većinu se spojeva nisu značajno razlikovale od djelotvornosti i ponovljivosti višestruke ultrazvučne ekstrakcije spojeva iz tla istom smjesom otapala. Dva se postupka ne razlikuju po utrošku otapala, potrebnoj masi uzorka i trajanju.

Granice detekcije organoklorovih spojeva u tlu, akumuliranih mikrovalnom ekstrakcijom i određenih GC/ECD analizom, bile su u rasponu od 0,1 ng g⁻¹ do 0,2 ng g⁻¹ za organoklorove pesticide te od 0,1 ng g⁻¹ do 0,4 ng g⁻¹ za kongenere PCB-a. Granice detekcije organoklorovih spojeva u tlu, akumuliranih istim postupkom i određenih GC/MS analizom, bile su u rasponu od 0,6 ng g⁻¹ do 2,0 ng g⁻¹ za organoklorove pesticide te od 0,3 ng g⁻¹ do 0,6 ng g⁻¹ za kongenere PCB-a. GC/ECD analiza osjetljivija je od GC/MS analize, ali je selektivnija GC/MS analiza nužna za nedvojbenu identifikaciju spojeva.

**PROMJENE U TEŽINI TKIVA FIKSIRANOG
FORMALINOM**
**CHANGES IN THE WEIGHT OF FORMALIN FIXED
TISSUE**

Post A144

Michaela Zeiner i Ilse Steffan

Department of Analytical Chemistry and Food Chemistry, University of Vienna,
Währingerstr. 38, 1090 Vienna, Austria

Provedeno istraživanje se temelji na određivanju promjena u težini različitih vrsta tkiva do kojih dolazi kroz njihovo fiksiranje u formalinu. Očuvanje tkiva je neophodno u histologiji i forenzici radi sprječavanja samorazgradnje i očuvanja morfološke građe stanica. Ovisno o trajanju procesa fiksiranja, u uzorcima tkiva dolazi do promjena u sadržaju vlage uzrokovanih osmozom. Niz analitičkih metoda kao na primjer elementarna analiza zahtjevaju poznavanje točne težine uzorka kako bi analitički rezultati bili ispravni i usporedivi. Zbog toga su u ovom radu jednake količine uzoraka tkiva različitih organa (jetre, srca, mozga, mišića, pluća i bubrega) fiksirani u 50 mL formalina i vagani kroz određeno vrijeme fiksiranja (0 do 760 dana). Sva su tkiva osim plućnoga izgubila na svojoj težini. Redukcija težine, jetrenog i mišićnog tkiva te povećanje težine plućnog tkiva postigle su graničnu vrijednost nakon 300 do 400 dana. Nakon 750 dana težina uzoraka tkiva srca i bubrega približava se asimptotski graničnoj vrijednosti, dok za uzorke moždanog tkiva nije bilo moguće odrediti vrijeme stabilizacije težine tijekom trajanja cjelokupnog istraživanja (760 dana).

Nakon procesa fiksiranja svi su uzorci podvrgnuti liofilizaciji. Omjer rezultirajućih težina suhog i svježeg tkiva je za svako od ispitivanih tkiva konstantan. Zbog toga je izrazito važno podvrgnuti sva fiksirana i svježa tkiva procesu liofilizacije prije daljnjih analiza, kako bi se osigurali pouzdani i usporedivi rezultati.

U slučajevina analize fiksiranih tkiva, težina svježeg tkiva može biti procjenjena proračunom preko prosječnog sadržaja vlage svakog pojedinog tkiva, čime se omogućuje usporedba rezultata, sa rezultatima dobivenim analizom svježih uzorka tkiva.

ODREĐIVANJE KONSTANTI DISOCIJACIJE VETERINARSKIH LIJEKOVA KAPILARNOM ELEKTROFOREZOM

DETERMINATION OF IONISATION CONSTANTS OF VETERINARY DRUGS BY CAPILLARY ELECTROPHORESIS

Post A145

Mirta Zrnčić, Sandra Babić, Alka J.M. Horvat i Marija Kaštelan-Macan
Zavod za analitičku kemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg
20,10000, Zagreb, Hrvatska

Konstanta disocijacije (pK_K) je temeljna veličina koja opisuje kiselo-bazna svojstva lijekova. Poznavanje pK_K vrijednosti omogućuje određivanje stupanja ionizacije. To svojstvo je izuzetno važno obzirom da su fizikalno-kemijska svojstva neutralnog i ioniziranog oblika bitno drugačija. Ionizirani oblik je uobičajeno bolje topljiv u vodi, dok je neutralni oblik lipofilniji. Poznavanje stupnja ionizacije je vrlo korisno pri procjeni apsorpcije, raspodjele, metabolizma te izlučivanja lijekova u biološkim sustavima i okolišu. Ova svojstva su kritična u razvoju novih humanih i veterinarskih lijekova [1]. U literaturi postoji vrlo malo podataka o pK_K vrijednostima i to samo za neke lijekove. Međutim, ti podaci se vrlo često ne podudaraju.

Konstante disocijacije lijekova se uobičajeno određuju potenciometrijskim titracijama ili UV-VIS spektrometrijom. Iako su ove metode vrlo korisne, one zahtijevaju veliku količinu uzorka (nekoliko mg) za analizu. Unazad nekoliko godina, kapilarna elektroforeza počela se koristiti kao tehnika za određivanje konstanti disocijacije [2]. Princip metode temelji se na mjerenju elektroforetske pokretljivosti (m_{eff}) pojedinih analita u ovisnosti o pH vrijednosti elektrolita.

Prednosti kapilarne elektroforeze u odnosu na potenciometrijske i spektrometrijske metode su: potrebna je mala količina uzorka, nečistoće ne smetaju pri mjerenju, nije potrebno poznavati točnu koncentraciju uzorka, nego samo vremena putovanja analita [3].

U ovom radu određene su konstante disocijacije nekih veterinarskih lijekova (sulfonamidi, kinoloni, tetraciklini,...) kapilarnom elektroforezom. Iz dobivenih parova eksperimentalnih podataka (m_{eff} -pH) određene su pK_K vrijednosti pronalaženjem matematičke funkcije koja na zadovoljavajući način opisuje promjenu elektroforetske pokretljivosti analita s promjenom pH vrijednosti.

[1] S.K. Poole, S. Patel, K. Dehring, H. Workman and C.F. Poole, *J. Chromatogr. A*, **1037** (2004) 445–454.

[2] E. Ørnskov, A. Linusson and S. Folestad, *J. Pharm. Biomed. Analysis*, **33** (2003) 379–391.

[3] O. A. H. Jones, N. Voulvoulis and J. N. Lester, *Wat. Res.* **36** (2002) 5013–5022.

CONCENTRATION OF NICKEL AND CADMIUM IN SOIL SAMPLES TAKEN FROM BATTERY FACTORY IBG GJILAN - KOSOVË

Post A146

Islam Zuzaku, Merita Shehdula and Tahir Arbneshi
University of Prishtina, Faculty of Nature Science, Department of Chemistry,
10 000 Prishtinë, Kosovë

The aim of this work was to see the impact of the IBG factory on soil pollution. Samples were taken from dump side of the solid waste in an area of 850 m². Initially we have taken three samples in 10 cm depth and found high concentration of nickel and cadmium. After that, we have taken five more samples in 50 cm depth and also found concentration of nickel and cadmium which is still higher comparing to allowed concentration. All determinations were done by using a graphite furnace atomic absorption method.

Because of careless and non professional solid waste management, the IBG factory for twenty years had polluted the environment. It is necessary to mention that the factory is no longer in business.

The area around the factory has become to be urbanized which directly jeopardizes residents' health. This area urgently needs to be cleaned up. It is government's big challenge to invest when it comes to cleaning up of the area being mentioned.

Up-to-date technologies, including an electrokinetic remediation method can be suitable and feasible to remove heavy metals, in this case nickel and cadmium.

**GRADIJENTNE ELUCIJE KORIŠTENJEM
IZOKRATIČNIH INFORMACIJA**

**DEVELOPMENT OF AN ION CHROMATOGRAPHIC
GRADIENT ELUTION MODEL BY CROSSING THE
INFORMATION FORM ISOCRATIC ELUTION MODE**

Post A147

Tomislav Bolanča, Štefica Cerjan Stefanović, Šime Ukić, Marko Rogošić i
Melita Luša

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 20,
10000, Zagreb, Hrvatska

Gradijentna elucija u ionskoj kromatografiji ima nekoliko prednosti: skraćeno ukupno vrijeme analize, povećano razlučivanje između sastojaka uzorka, poboljšanje oblika pika (smanjeno širenje zone) te povećanje ukupne osjetljivosti (smanjenje varijacija oblika pika). Međutim, možda najvažnija prednost je što omogućuje dobivanje maksimalnog razlučivanja u jedinici vremena. Razvoj zadovoljavajućeg gradijentnog profila je izuzetno kompleksan, te se u pravilu izvodi pomoću računalom potpomognutih metoda.

U ovom radu je opisan razvoj ionskog kromatografskog modela gradijentne elucije korištenjem izokratičnih informacija. Model izokratične elucije je razvijen na osnovi polinomske ovisnosti logaritma faktora zadržavanja i koncentracije kompeticijskog iona u eluensu. Model gradijentne elucije je razvijen na temelju numeričke integracije odgovarajućih diferencijalnih jednadžbi. Dokazano je da se razvijeni model odlikuje visokom točnošću (RSMPE = 0,086 – 0,702) i brzinom predviđanja (567 predviđanja u 2,70 sekundi), dok je za njegovu izradu moguće koristiti samo 10 eksperimentalnih podataka. Prijenos informacija iz izokratične u gradijentnu eluciju ne utječe značajno na radna svojstva razvijenog modela.

OPTIMIZATION OF THE METHOD FOR DETERMINATION OF LEAD IN BLOOD

Post A148

Sadik Mehmeti¹, Hysen Reçi², Tahir Arbneshi², Isa Elezaj², Selim Jusufi², Tahire Maloku¹, Afërdita Zuka¹ and Lirije Sefaja¹

¹National Institute of Public Health, 10 000 Prishtinë, Kosovë

²University of Prishtina, Faculty of Natural Science, 10 000 Prishtinë, Kosovë

Lead is an environmental pollutant, and human exposure as evaluated by monitoring of lead concentration in blood. Therefore, validated analytical method for the determination of lower lead concentrations in blood is needed.

Graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) is increasingly becoming the method of choice for the determination of Pb in blood (Subranian, K.S.) We have examined and proved feasible the transfer of method for blood lead determination, developed and optimized for Zeeman-corrected instrument, to a continuum-corrected furnace atomic absorption spectrophotometer.

We have validated the method for determination of lead in blood by GFAAS with Zeeman background correction. Blood samples were diluted (1:9) by 0.5% Triton X-100, 0.5% NH₄H₂PO₄ and 0.2% HNO₃. Matrix-matched standards were used for calibration. 12 µl of the blood samples is injected into a pyrolytically coated graphite-tube wall atomization. The sample is dried from 85-120 °C, 55 min with Ar flowing through the tube at 300 ml/min and the residue is ashed at 450-800 °C 30 s for 10 s in a stream of O (0.1 ml/min) at 450-480 °C. The Ar flow is restored and the temp. of the tube is raised to 800 °C. to remove chemisorbed O. The Ar flow is stopped and, after 11 s, the residue is atomized for 1.7 s at 2350 °C and absorbance was measured at 283.3 nm. The calibration graphs were prepared from standards in a blood matrix. We assessed true-ness by use of certified reference materials, by recovery tests therefore, we have used five of certified reference materials (CRM) and two humane blood samples. The certified reference materials of 34 ±3.5 µg/l (Potnr 5762) is +5.88%, Lot 039, 71 ±5 µg/l (Wadsworth Center) recovery is found +1.27%, Lot 047; 145 ±6 µg/l (Wadsworth Center) is -0.97%, 401 ±32 µg/l, (Potnr. 5791 Seronorm™), was found -0.3%, Lot 049; 422 ±18 µg/l, (Wadsworth Center) was found +1.21%.

The accuracy of the method was also monitored by Centers for Disease Control (CDC), Atlanta, GA. Result from the blood sample of 410 µg/l is 402.7 ±9.8 µg/l (-1.8 %) and of 480 µg/l is 502.9 ±40.8 µg/l (+4.7 %).

There were found excellent correlation between our results and the target values of several proficiency testing samples, with correlation coefficient value of 0.9979. LOD is ~0.65 µg/l Pb. Calibration range is to 80 µg/l Pb. Repeatability is < 5% at 34 µg/l Pb.

ANALIZA Cu(II) ISE NA BAZI BAKAR-SREBROVIH SULFIDA U MORSKOJ VODI

ANALYSIS OF COPPER-SILVER SULFIDES Cu(II) ISE IN SEA WATER

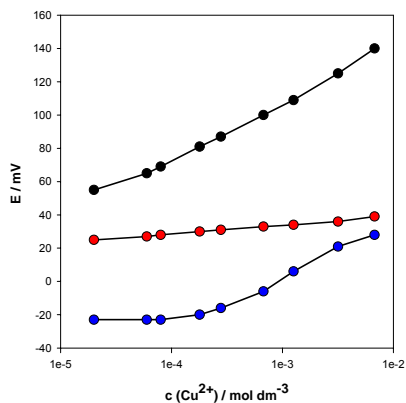
Post A149

Mario Buzuk¹, Slobodan Brinić, F. Caktaš, M. Bralić i S. Krka
¹Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10/V, 21 000, Split, Hrvatska

Određivanje bakra u prirodnim vodama (posebno u morskoj vodi) je vrlo važno osobito ako uzmemo u obzir toksična djelovanja bakra. Ion-selektivne elektrode (ISE) kao jeftine jednostavne i praktične naprave omogućuju brzo i precizno određivanje Cu(II) iona u vodenom mediju. Kao osjetljivi materijal pri pripravi bakar ion-selektivne elektrode su uglavnom korišteni miješani metalni sulfidi kao što su bakrovi sulfidi i srebrov sulfid. Ovi miješani sulfidi mogu biti pripremljeni koprecipitacijom pri različitim uvjetima, pri kojima se mogu dobiti različiti materijali koji imaju različite elektrokemijske osobine. Mjerenja koncentracije Cu(II) iona u morskoj vodi su limitirana ponašanjem elektroaktivnog materijala u prisustvu klorida.

U konvencionalnim ISE električni kontakt između membrane i unutarnje referentne elektrode je uspostavljen preko unutarnje referentne otopine. Ovakva izvedba kontakta je nepraktična pri upotrebi elektrode u rigoroznijim uvjetima npr. pri višem tlaku i temperaturi, kao i pri samom rukovanju s ISE. Čvrsti kontakt s membranom preko metalne pločice znatno pojednostavljuje izvedbu cijelog senzora i nudi rješenje za gore navedene probleme.

Miješani sulfidi pripremljeni kod različitih omjera natrijevog sulfida i bakrovog(II) nitrata imaju različite elektrokemijske osobine koje su analizirane impedancijskom spektroskopijom i cikličkom voltametrijom. Potenciometrijski odziv u kloridnom mediju je također različit za različito pripravljene materijale što nudi rješenje za određivanje bakrovih iona u morskoj vodi. Na slici.: potenciometrijski odziv različito pripremljenih membrana u 0.5 M KCl.



**FLUORESCENCIJSKE KARAKTERISTIKE
AZULENSKIH DERIVATA**
**THE FLUORESCENCE CHARACTERISTICS OF
AZULENE DERIVATIVES**

Post A150

Vlasta Vojković,^a Vesna Gabelica^b, Dijana Pešić^b i Milan Mesić^b

^aZavod za analitičku kemiju, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu,
Horvatovac 102a, 10000 Zagreb

^bGlaxoSmithKline Research Centre Zagreb Ltd., Prilaz baruna Filipovića 29, 10000 Zagreb

Prirodni i neki sintetski azulenski derivati imaju protuupalna svojstva,¹ i antikanceroznu aktivnost.² Supstancije s fluorescencijskim karakteristikama mogu se u nekim slučajevima koristiti kao markeri skrivenih struktura u citodijagnostici luminiscentnom mikroskopijom. Stoga je s praktične strane od interesa pronalazak novih markera.

Sintetizirani su novi azulenski derivati 1-H-1-aza-8-oksodibenzo[e,h]azulen-2-karbaldehid (PN-2) i 1-H-1-aza-8-tiodibenzo[e,h]azulen-2-karbaldehid (PS-3). Proučavana su spektralna svojstva i stabilnost otopina PN-2 i PS-3 u različitim otapalima. Oba derivata posjeduju značajnu fluorescenciju: Maksimalni intenzitet fluorescencije u etanolnoj otopini PS-3 je pri 503 nm ako je pobuda pri 340 nm. Intenzitet fluorescencije PN-2 derivata je oko 3 puta veći u odnosu na PS-3. Postoji zadovoljavajući odnos između efikasnosti fluorescencije i koncentracije PN-2 odnosno PS-3. Kalibracijski dijagram ima linearni tijek u rasponu koncentracija od 1×10^{-7} do 3×10^{-6} mol dm⁻³ za PN-2 a za PS-3 od 1×10^{-6} do 1×10^{-5} mol dm⁻³. Detekcijski limiti (S/N=3) su $2,5 \times 10^{-8}$ mol dm⁻³ za PN-2 te 4×10^{-8} mol dm⁻³.

Ispitano je kako prisutnost većeg broja kationa i aniona utječe na relativni intenzitet fluorescencije oba derivata. Konačno, ova metoda je jednostavna, praktična i dovoljno osjetljiva za kvantitativno određivanje PS-3 i PN-2.

[1] M. Kleerekorper, *Endocrinol. Metab. Clin. North Am.* **27** (1998) 441–452.

[2] H. Wakabayashi i dr, *Anticancer Research*, **25** (2005) 305–312.

**NOVI VIŠENUKLEARNI SUSTAV NIKLA(II) S
PREMOSNIM OKSALATNIM SKUPINAMA**
**A NEW POLYNUCLEAR NICKEL(II) SYSTEM WITH
BRIDGING OXALATE GROUPS**

Post A151

Pavica Planinić¹, Marijana Jurić¹, Nevenka Brničević¹, Dalibor Milić²,
Dubravka Matković-Čalogović² i Damir Pajić³

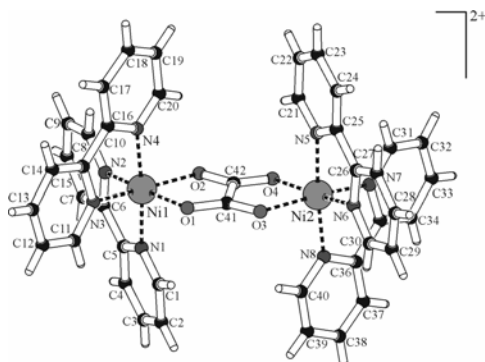
¹Zavod za kemiju materijala, Institut "Ruđer Bošković", Bijenička c. 54, Zagreb, Hrvatska

²Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Horvatovac 102a, Zagreb, Hrvatska

³Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Bijenička c. 32, Zagreb, Hrvatska

U ciljanom pristupu dobivanju različitih anorgansko-organskih koordinacijskih polimera kao materijala koji bi imali poželjne kemijske i fizikalne značajke, priroda metalnog iona te geometrija, savitljivost i koordinacijske sklonosti premosnih liganada imaju izuzetno značajnu ulogu. Višenuklearni koordinacijski sustavi temeljeni na spojevima prijelaznih metala s premosnim oksalatnim skupinama područje su intenzivnog istraživanja, jer predstavljaju vrlo djelotvoran put za pripremu funkcionalnih materijala specifičnih magnetskih svojstava [1–3].

U ovom će radu biti prikazan jedan novi heterometalni kompleksni sustav s dinuklearnom jedinicom Ni^{II}Ni^{II} u kojoj su niklovi(II) atomi premošteni oksalatnom skupinom, empirijske formule [Ni₂(μ-C₂O₄)(bpy)₄]₃[NbO(C₂O₄)₃]₂·7H₂O (bpy = 2,2'-bipiridin).



Spoj je opisan temeljem kemijske i termogravimetrijske analize (TG/DTA), infracrvene spektroskopije, mjerenja magnetske susceptibilnosti, te određivanjem kristalne i molekulske strukture (Slika 1).

Slika 1. Molekulska struktura dinuklearne jedinice [Ni₂(μ-C₂O₄)(bpy)₄]²⁺

- [1] E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. Gimenez-Saiz, C. J. Gómez-García, J. M. Martínez-Agudo, E. Martínez-Ferrero, *Polyhedron* **22** (2003) 2381–2386.
[2] J.-H. Yu, Q. Hou, M.-H. Bi, Z.-L. Lü, X. Zhang, X.-J. Qu, J. Lu, J.-Q. Xu, *J. Mol. Struct.* **800** (2006) 69–73.
[3] M. Jurić, P. Planinić, N. Brničević, D. Milić, D. Matković-Čalogović, D. Pajić, K. Zadro, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 2701–2710.

**AMONIJAK I AMONIJUM U ATMOSFERI NA
PODRUČJU SJEVERNOG JADRANA**

**AIRBORNE AMMONIA AND AMMONIUM WITHIN THE
NORTHERN ADRIATIC AREA, CROATIA**

Post A152

Ana Alebić-Juretić

Teaching Institute of Public Health, Kresimirova 52a HR-51000 Rijeka, Croatia

Određivanje amonijaka u zraku za počelo je početkom osamdesetih godina prošlog stoljeća kao dio programa monitoringa ončišćenja zraka u okolini industrijskih objekata: rafinerije nafte na staroj lokaciji u širem centru grada (Postaja 1) te nove industrijske zone gdje su izgrađeni novi pogoni rafinerije, termoelektrana i koksara istočno od grada (Postaja 2). Zbog visokih emisija iz tih industrijskih postrojenja, Rijeka je sredinom osamdesetih bila jedan od najzagadenijih u Hrvatskoj. Smanjenje industrijske aktivnosti nakon rata, uporaba kvalitetnijeg goriva te bolje održavanje industrijskih postrojenja dovelo je do 70%-tnog smanjenja emisija SO₂ i NO_x (približno 70% i 40%) što je rezultiralo manjim imisijskim koncentracijama tih polutanata. Unatoč zatvaranju koksare 1994., imisijske koncentracije amonijaka jedva da pokazuju trend pada u proteklih 25 godina (1980-2005), s prosječnim godišnjim vrijednostima u rasponu 12-20 µg/m³ na Postaji 1 te 6-28 µg/m³ na Postaji 2.

Slično je ponašanje uočeno i kod koncentracija amonijum iona u uzorcima oborina od 1996, ukoliko se isključe rezultati iz 2002 na koje je utjecala povećana učestalost pojave «žutih kiša». Iako nema istaknutih točkastih izvora, amonijum u ukupnm taloženju dušika sudjeluje s oko 2/3. Kao i kod PWA koncentracija nitrata, povišene koncentracije (45-70µM) amonijuma nađene su u uzorcima oborina sa Postaje 1, potvrđujući tako lokalno ispiranje atmosfere, dok su na Postaji 3 (otok Cres) te koncentracije niže (30-40 µM). PWA koncentracije amonijuma na Postaji 4 nalaze se unutar tih vrijednosti. Najniže taloženje N-NH₄ opaženo je na Postaji 3 (cca 300-400 eq/ha god), dok su više vrijednosti registrirane na urbanoj Postaji 1 i na gorskoj Postaji 4.

**TIOCIANATNI KOMPLEKSI METALA 12. SKUPINE S
NIKOTINAMIDOM I PIKOLINAMIDOM**

**THE THIOCYANATE COMPLEXES OF 12TH GROUP
METALS WITH NICOTINAMIDE AND PICOLINAMIDE**

Post A153

Marijana Đaković¹, Zora Popović¹ i Gerald Giester²

¹Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Chemistry Department, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia

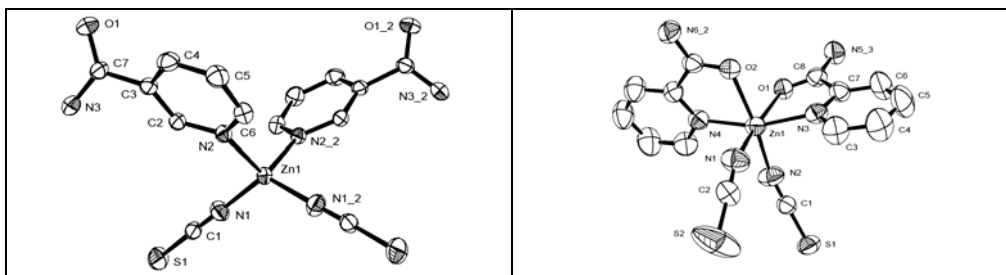
²Institut for Mineralogy and Crystallography, Faculty of Earth Science, Geography and Astronomy, University of Vienna, Althanstrasse 14, Vienna, Austria

Poznato je da na način koordiniranja u homoleptičkim metalnim tiocianatima utječe priroda centralnog atoma, dok u heteroleptičkim utječe više faktora, kao što su sterički faktori, polarizacijska aktivnost metalnog iona, simbioza tvrdih i mekih liganada u koordinacijskoj sferi, otapalo itd.

Cilj ovog rada je pronaći koordinacijske preferencije i vezna svojstva tiocianatne skupine prema metalima 12. skupine elemenata i dati potpuniji uvid u interakcije u Zn, Cd, Hg homeostazi.

Kao dio tog rada, priredili smo više novih spojeva $M^{II}(\text{SCN})_2(\text{pia}/\text{nia})_x$ tipa ($x = 1$ ili 2 ; pia = pikolinamid, nia = nikotinamid). Spojevi su priređeni reakcijom $M(\text{NO}_3)_2$, KSCN i nikotinamida ili pikolinamida u 1:2:2 molarnom omjeru u vodenoj otopini iz koje su dobiveni bezbojni jedinični kristali. Molekulske i kristalne strukture kompleksa određene se difrakcijom rentgenskih zraka na jediničnom kristalu. Za cink su ustanovljene monomerne jedinice u kristalnoj strukturi s tiocianato-*N* načinom koordiniranja, dok je u slučaju polimernih kadmijevih i živinih kompleksa, ustanovljeno μ -tiocianato-*N,S* vezanje. Za dodatne ligande, nikotinamid i pikolinamid, pronađena je nia-*N* i pia-*N,O* koordinacija.

Kompleksi su okarakterizirani i termičkim (TGA/DTA), te spektroskopskim metodama (FTIR, ¹H and ¹³C NMR).



[1] G. Yang *et al.*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2001) 580-585.

**ANALIZA SUMPORNIH SPOJEVA U NAFTAMA I
NAFTNIM FRAKCIJAMA POMOĆU GC/PFPD
ANALYSIS OF SULPHURS COMPOUNDS IN CRUDE
OILS AND OILS FRACTIONS BY USING GC/PFPD**

Sanda Telen, Maja Fabulić Ruszkowski i Štefica Podolski
INA - Industrija nafte, d.d., Sektor istraživanja i razvoja

Međunarodni zahtjevi prema kvaliteti motornih goriva postaju sve stroži, posebice vezano uz sadržaj sumpora. Količina sumpora u naftama određuje način njene prerade kao i njenu cijenu. Danas je na tržištu prisutno sve manje nisko sumpornih nafti i prerađuju se sve teže nafte. Kako bi se što uspješnije pristupilo uklanjanju sumpornih spojeva koji su nepoželjni, potrebno je dobro poznavati detaljni sastav sumpornih spojeva u nafti, odnosno u naftnim frakcijama.

U radu su analizirane nafte i naftne frakcije koje su dobivene frakcionom destilacijom (lako i teški benzin, petrolej, lako i teško atmosfersko plinsko ulje, vakuum plinsko ulje te atmosferski i vakuum ostatak). Frakciona destilacija provedena je pomoću ASTM D 2892 i ASTM 5236 metoda. Određen je grupni sastav aromatskih sumpornih spojeva (alkil-BT i alkil-DBT) svakog uzorka. Svakom uzorku određena je također i krivulja simulirane destilacije detektiranih aromatskih sumpornih spojeva te su uspoređeni rezultati. Svakom uzorku je određen sadržaj ukupnog sumpora sukladno ISO 20884 standardnoj metodi.

**KARAKTERIZACIJA RAZLIČITIH FORMI IZOTOPNO
OBILJEŽENE LAKTOZE**
**CHARACTERISATION OF DIFFERENT FORMS OF
ISOTOPICAL LABELED LACTOSE**

Post A155

Petar Tudja i Ernest Meštrović

PLIVA-Istraživanje i razvoj d.o.o., Prilaz baruna Filipovića 29, 10000 Zagreb, Hrvatska

Laktoza je šećer koji se koristi kao punilo u farmaceutskoj industriji te je uz mikrokristaliničnu celulozu najčešće prisutna pomoćna tvar u farmaceutskim pripravcima. Poznati su α i β izomeri koji tvore bezvodne, monohidratne i amorfne forme.¹ Ovisno o proizvođaču kao i o procesu koji se koristi moguće je prirediti točno određenu fazu, ali nerijetko se isporučuju kao smjesa različitih formi. Brojna tehnološka svojstva tijekom pripreme gotovih dozirnih oblika ovise upravo o fizikalno kemijskim svojstvima laktoze, te se s time različitost u svojstvima laktoze prenosi na gotovi dozirni oblik. Od bitnih parametara vrijedi istaknuti stlačljivost i higroskopsnost. U ovom radu naglasak je na higroskopsnosti.

Proces pripreme tableta uključuje niz tehnoloških procesa u kojima se nerijetko koristi voda, (vrijedi istaknuti postupke vlažne granulacije). Također tijekom skladištenja može doći do kontakta s vlagom iz okoline ili od drugih komponenata iz pripravka (nerijetko aktivne tvari) što uzrokuje nestabilnost ili fazne transformacije pojedinih komponenata.

U svrhu praćenja izmjene molekula vode unutar ljekovitog pripravka potrebno je okarakterizirati kako polaznu tako i izotopno obilježenu tvar. Obilježavanje laktoze odnosno vode koja se u njoj nalazi obavljeno je uporabom deuterijeva oksida (teške vode). Cilj ovog rada je ukazati na razliku u fizikalno-kemijskim svojstvima koja su nastala kao posljedica uvođenja teške vode u kristalnu strukturu. U tu svrhu korištene su tehnike: DVS (dinamičke sorpcije vlage), termičke metode (TG, DSC), spektroskopske (FTIR, Raman) te elektronska mikroskopija (SEM). Krajnji cilj je korištenje ovako priređene laktoze kao obilježivača za praćenje izmjene vode unutar višekomponentnog sustava .

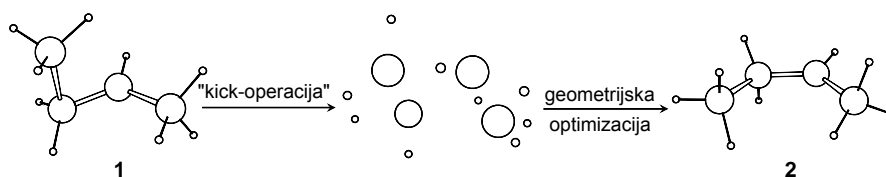
[1] A.Wade, P.J.Weller *Handbook of Pharmaceutical Excipients* Second Ed.American Pharmaceutical Association Washington and The Pharmaceutical Press London, 1994 str.252-261

STOHAŠTIČKO PRETRAŽIVANJE IZOMERA 2-BUTILNOG KATIONA**STOCHASTIC SEARCH FOR ISOMERS OF THE 2-BUTYL CATION**

Post A156

Valerije Vrček¹, Olga Kronja¹, Željka Gjuranović¹ i Martin Saunders²¹ Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, A. Kovačića 1, Zagreb² Zavod za kemiju, Sveučilište Yale, New Haven, CT 06520, SAD

Stohastička metoda pretraživanja struktura energetskih minimuma primijenjena je za 2-butilni kation. Tom je metodom na različitim teorijskim razinama (HF, B3LYP i MP2) otkrivena, dosada nepoznata, struktura **2** koju karakterizira snažna H-hiperkonjugacijska stabilizacija karbokationskog centra.



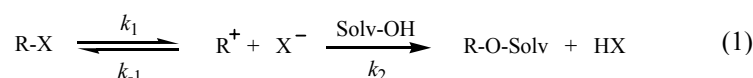
NUKLEOFUGALNOST NEKIH IZLAZNIH SKUPINA NUCLEOFUGALITY OF SOME LEAVING GROUPS

Bernard Denegri, Sandra Jurić i Olga Kronja

Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Ante Kovačića 1, 10000 Zagreb,
Hrvatska

Post A157

Heterolitičke reakcije koje slijede S_N1 mehanizam (1) okarakterizirane su pomoću troparametarske LFER jednadžbe (2).



$$\log k (25 \text{ }^\circ\text{C}) = s_f (N_f + E_f) \quad (2)$$

Parametri nukleofugalnosti N_f i s_f definiraju reaktivnost izlazne skupine u kombinaciji s otapalom. Parametar elektrofugalnosti E_f definira reaktivnost alkilnog (ili arilnog) dijela supstrata i neovisan je o otapalu.

Za definiranje nukleofugalnosti izlaznih skupina širokog područja reaktivnosti koristi se referentna ljestvica supstituiranih benzhidrilnih elektrofuga, koja prekriva područje reaktivnosti od 13 redova veličine. Primjenljivost LFER jednadžbe 2 već je potvrđena kod solvolitičkih reakcija benzhidrilnih halogenida i estera u raznim otapalima.

Ovaj je pristup sada primijenjen na istraživanje reaktivnosti raznih tipova supstrata poput organskih karbonata i soli (nenabijene izlazne skupine).

- [1] B. Denegri, S. Minegishi, O. Kronja, H. Mayr, *Angew. Chem.* **116** (2004) 2353; *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 2302.
- [2] B. Denegri, A. Streiter, S. Jurić, A. R. Ofial, O. Kronja, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **12** (2006) 1648.
- [3] B. Denegri, A. R. Ofial, S. Jurić, A. Streiter, O. Kronja, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **12** (2006) 1657.

GAS CHROMATOGRAPHY HYPHENATED WITH TIME-OF-FLIGHT MASS SPECTROMETRY: POTENTIAL FOR INDUSTRIAL AND ENVIROMENTAL APPLICATIONS

Tomáš Kovalczuk and Jitka Zrostlíková

LECO Corporation, Application laboratory Prague, Sokolovská 219, 190 00 Prague 9-
Vysočany, Czech Republic tomas.kovalczuk@leco.cz

1. Time-of-flight mass spectrometry (TOF)

In the last decades, quadrupoles and ion traps have been used as routine MS detectors for gas chromatography, whereas other types of mass analyzers were standing aside, mostly considered being scientific instruments, with high demands on operator skills as well as high price. The situation has changed in recent years, when time-of-flight mass spectrometry has become an affordable technique both in terms of price and ease of operation.

Unlike quadrupoles and ion traps, time-of-flight is a non-scanning mass spectrometer, i.e. mass analysis is performed simultaneously for all ions, one primary spectrum - transient - being collected in 200 μ s. By summing at least 10 primary spectra, acquisition rates up to 500 full spectra/second can be obtained, which is cca 50 x higher rate when compared to scanning instruments.

The techniques of fast gas chromatography and comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC) have attained a lot attention in recent years and many practical applications have been reported. The enormously high acquisition speed of TOF and its ability to accurately describe narrow chromatographic peaks match well to the needs of the above techniques. Therefore TOF MS is recently the detector of choice, where mass spectral identification is desirable after fast or comprehensive 2D GC separation, see Figure 1. Coupling of GCxGC with TOF-MS detection for the analysis of complex petrochemical samples will be discussed in the presented paper.

Besides fast acquisition rates, TOF MS can offer other advantages such as full mass spectral information at trace level sensitivity. Also, unlike scanning instruments, spectral skew is absent with TOF MS and hence mass spectra across a chromatographic peak are consistent. This hardware feature enables the application of unique software algorithm, so called peak finding and deconvolution, which enables to detect peaks of analytes hidden under TIC baseline and separate mass spectra of overlapped peaks. Also other unique software algorithms such as automated sample comparison can have significant benefits in practical applications industrial and environmental analyses will be shown in this presentation.

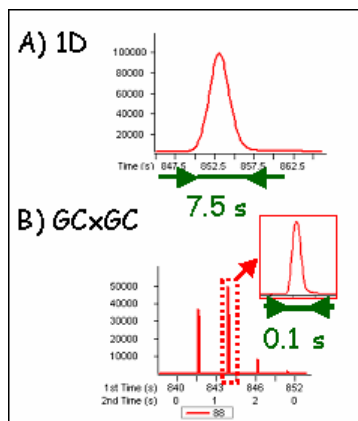


Figure 1. Comparison of conventional GC separation and GCxGC separation with respect to peak width.

A - conventional analysis, peak width 7.5 s
scanning MS instrument are fast enough to describe a chromatographic peaks

B - GCxGC, peak width 0.1 s
Need for fast acquisition rates of TOF MS

Post A158

2. Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC)

In GCxGC, the components are separated on a first (typically non-polar) column and enter a thermal modulator, which cuts small portions (several seconds) of effluent, focuses them into sharp zones and releases them onto the second column of different selectivity (typically polar phase). Each pulse generates its own very fast chromatogram (see Figure 2). A suitable computer program has to be used to generate a two-dimensional chromatogram. For visualizing the GCxGC data, contour plots, representing the “bird-eye view” of the chromatogram, are often used. In GCxGC, every compound is subjected to two independent separation mechanisms, therefore the technique has enormous potential to resolve very complex mixtures.

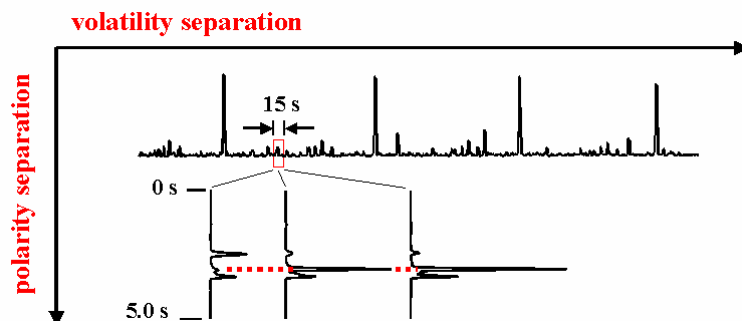


Figure 2. Graphic description of GCxGC principle

FAST GCxGC-TOF MS ANALYSIS OF PESTICIDE RESIDUES IN FRUITS

Post A159

Jitka Zrostlíková¹, Tomáš Kovalczuk¹, Jana Hajšlová² and Jakub Schurek²
¹LECO Corporation, Application and Demonstration Centre Prague, Sokolovská 219, 190 00 Prague 9-Vysočany, Czech Republic

²Institute of Chemical Technology Prague, Department of Food Chemistry and Analysis, Technická 5, 166 28 Prague 6-Dejvice, Czech Republic

The demands on the analysis of pesticides residues have been increasing recently, taking into account the number of compounds analysed in a single run, number of matrices handled within one method, requirements on detection limits as well as requirements on the analysis speed. Accordingly, considerable progress in both sample preparation techniques and in the instrumentation has been done recently. As for the instrumental part, gas chromatography is still a leading separation technique in pesticide residue analysis, thanks to its high separation potential and wide range of applicability. Mass spectrometry is becoming to be used more as primary detection technique in GC, instead of being a confirmatory tool only.

Time-of-flight mass spectrometry offers several important benefits over conventional (scanning) MS detectors: (i) With TOF MS full mass spectral information is available across the whole chromatogram, while the achieved detectability is comparable to the one typical for conventional MS detectors. Therefore, unambiguous confirmation of analyte identity is possible according to full mass spectrum. (ii) The absence of spectral skewing and the constant ratios of ions across a chromatographic peak allow the application of software algorithms of peak finding and spectral deconvolution. This enables the applications for non-target screening analysis. (iii) Being the fastest MS detector, time-of-flight can be used for the applications in fast GC and comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC), as discussed below.

Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC) has been a subject of attention in recent years, because of its enormous separation ability. In GCxGC, two columns of different selectivity are connected via a thermal modulator, which cuts small portions of the first column eluate, focuses them to sharp zones and sends them onto the second column, where a very fast “flash” separation is performed. Each compound of a sample is therefore subjected to two independent separation mechanisms. Despite classic GCxGC methods have long run-times, as a matter of fact, GCxGC analysis can be developed as a fast method.

In the presented study we focused on the development and evaluation of a fast GCxGC-TOF MS method for multiresidue analysis of pesticides in fruits. A mixture of 98 pesticides has been analyzed in cca 15 mins run on a column set HP-5MS (10 m x 0.18mm, 0.18 μ m) and BPX-50 (1 m x 0.1 mm, 0.1 μ m). One-dimensional and two-dimensional setups have been compared under the same conditions and analysis speed. In 1D setup, many critical

coelutions were resolved by deconvolution algorithm, however some critical pairs of fully overlapped compounds still remained. Most of these coelutions were chromatographically separated by GCxGC and clean spectra without interfering ions were obtained. Even more improvement was observed with respect to the separation of target analytes from sample matrix.

To assess the routine applicability of the suggested method, its performance characteristics have been determined and automated peak finding, calibration and quantification functions of the software have been used for analysis of the set of real-life samples.

Post A159

**NASTAJANJE I ANALITIČKA PRIMJENA
KOMPLEKSA NIOBIJA(V) SA KSILENOL-ORANŽOM
FORMATION AND ANALYTICAL APPLICATION OF
NIOBIUM(V) COMPLEXES WITH XYLENOL ORANGE**

Astrid Gojmerac Ivšić i Irena Crnogaj

Zavod za analitičku kemiju, Prirodoslovo matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu,
Horvatovac 102.a, 10000 Zagreb, Hrvatska

Ksilenol-oranž (XO) izvrstan je kompleksometrijski indikator i spektrofotometrijski reagens za određivanje mnogih metalnih iona.

Podaci o svojstvima crveno obojenog kompleksa koji nastaje između niobija(V) i XO su kontradiktorni. Smatrali smo da je potrebno provesti detaljno proučavanje niobijeva(V)-XO kompleksa kako bi se razjasnila spektroskopska svojstva ovog obojenog sustava.

Za spriječavanje stvaranja hidroliziranih vrsta niobija (V) u vodi potrebna je prisutnost kompleksirajućih tvari. Dobiveni rezultati pokazuju da optimalni uvjeti za nastajanje niobijeva(V)-XO kompleksa ovise o vrsti i koncentraciji kompleksirajućih reagensa koji su prisutni u analiziranoj otopini.

Provedeno proučavanje pokazuje da sastav i stabilnost Nb(V)-XO kompleksa ovisi i o sastavu upotrebene standardne otopine. U nekim slučajevima prisutnost više kompleksirajućih reagensa može rezultirati nastajanjem mješovitih Nb(V)-XO kompleksa koji se mogu ekstrahirati u organsku fazu.

Na temelju dobivenih rezultata može se predložiti metoda za spektrofotometrijsko određivanje tragova niobija.

B

**KEMIJSKO, BIOKEMIJSKO I
EKOINŽENJERSTVO**

HOMOGENIZACIJA KAPLJEVITE FAZE U MIJEŠALICI U PRISUSTVU SUSPENDIRANIH PLUTAJUĆIH ČESTICA

HOMOGENIZATION OF THE LIQUID PHASE IN THE PRESENCE OF SUSPENDED FLOATING PARTICLES IN AN AGITATED VESSEL

Post B1

Nenad Kuzmanić, Edita Mitrović-Kessler i Marija Akrap
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Zavod za kemijsko inženjerstvo,
Teslina 10/V, 21000 Split, Hrvatska

Primjenom konduktometrijske metode ispitivao se utjecaj suspendiranih plutajućih čestica na vrijeme homogenizacije kapljevite faze u posudi za miješanje. Postupak se provodio u miješalici standardnih dimenzija uz uporabu turbinskog miješala s četiri ravne lopatice nagnute pod kutem od 45° (4-PTD). Polietilenske čestice ($\rho_{\text{HDPE}} = 840 \text{ kg m}^{-3}$) korištene su kao disperzna faza, dok se kao kontinuirana faza koristila obična voda ($\rho_{\text{L}} = 996 \text{ kg m}^{-3}$). U prvom dijelu rada sagledavao se utjecaj mjesta injektiranja i količine traserske otopine, kao i pozicije konduktometrijske ćelije na vrijednost vremena homogenizacije. Potom se ispitivao utjecaj veličine i srednje koncentracije suspendiranih plutajućih čestica na bezdimenzijsko vrijeme homogenizacije kapljevite faze, Nt_m , na vrijednost broja okretaja miješala potrebnog za postizanje stanja potpune suspenzije plutajućih čestica, N_{JS} , te na utrošak snage miješanja po jedinici mase suspenzije pri tom stanju, $(P/m)_{JS}$. Također je analiziran i utjecaj površinske napetosti na granici faza kapljevinazrak.

Rezultati ispitivanja ukazuju da prisustvo plutajućih čestica ima značajan utjecaj na vrijeme homogenizacije kapljevite faze. Ono se povećava s povećanjem koncentracije i veličine suspendiranih čestica, kao i s povećanjem napetosti površine na granici faza kapljevinazrak. Navedene veličine također utječu i na vrijednosti broja okretaja miješala potrebnog za postizanje stanja potpune suspenzije, kao i na utrošenu snagu miješanja.

Na osnovu eksperimentalnih podataka i njihove usporedbe s rezultatima dobivenim Joostenovom metodom utvrđeno je da određivanje vremena homogenizacije u ovisnosti o broju okretaja miješala može poslužiti kao metoda za određivanje stanja potpune suspenzije plutajućih čestica.

- [1] N. Kuzmanić, M. Akrap and A. Kovačević, *J. Chem. Eng. Japan*, **39** (9) (2006) 932-939.
- [2] E.L. Paul, V.A. Atiemo-Obeng, S.M. Kresta, *Handbook of Industrial Mixing*, John Wiley and Sons, 2004.
- [3] N. Kuzmanić and B. Ljubičić, *Chem. Eng. J.* **84** (2001) 325-333.

**MATEMATIČKO ISTRAŽIVANJE EFEKTA
HETEROGENOSTI U XRF ANALIZI UZORKA PRAHA**
**MATHEMATICAL INVESTIGATION OF
HETEROGENEITY EFFECTS IN XRF ANALYSIS OF
POWDER SAMPLES**

Post B2

Nikol Radović¹, Vjera Novosel – Radović², Franjo Šafar² i Katica Dužić²
¹Geodetski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 10000 Zagreb, Hrvatska
²Željezara Sisak, 44000 Sisak, Hrvatska

U analizi uzorka praha XRF analizom na točnost analize izravno utječe efekt heterogenosti kao efekt veličine i raspodjele zrna i/ ili mineraloški i/ ili površinski efekt. Za uklanjanje efekta veličine zrna Hoynska i Markowicz [1] uvode metodu matematičke korekcije. Ona, prema Van Grickenu [2] ima ograničenu uporabljivost na uzorke ujednačene veličine i raspodjele zrna te poznatog kemijskog sastava. U uzorcima neujednačenog mineraloškog i faznog sastava, te neujednačene veličine, oblika i raspodjele zrna utjecaj efekata veličine zrna za svaku vrstu uzorka treba istražiti posebno. Na ovo upućuju i dobiveni rezultati istraživanja uzorka sintera neujednačenog faznog sastava i veličine zrna. Za istraživanje su uporabljeni realni uzorci sintera dobiveni usitnjavanjem u kugličnom i vibracionom mlinu od 2 do 10 minuta. Usitnjeni uzorci su analizirani sitenom analizom. Separirane frakcije izravno su istraživane na uređaju za difrakciju, tipa Philips, tehnikom brojenja uz uporabu CoK_α zračenja i/ ili poluautomatskom rentgenskom spektrometru, tipa Philips (anoda Cr, 20 mA/ 45 KV) u obliku briketa pripremljenih uporabom Al – posudice, tipa Spex i tlaka 195.06 MPa uz 1 minutu zadržavanja. Prije svakog mjerenja uporabom referentnog uzorka obavljene su korekcije za učinak aparature. Izmjerene vrijednosti relativnog intenziteta analitičkih linija FeK_α , CaK_α i SiK_α refleksa difrakcijske linije 211 Fe_3O_4 , 200 FeO , 012 α Fe_2O_3 i 101 SiO_2 sukcesivno 10 puta, obrađene su matematički uz uporabu programa Statistica. Neki od uzoraka su istraženi i na pretražnom elektronskom mikroskopu, tipa Joel.

Prema literaturnim podacima nastala odstupanja u izračunatim vrijednostima su posljedica efekta veličine i raspodjele zrna, mineraloškog efekta [2] te nastalih aglomerata i naljepaka [3, 4] zapaženih pretražnom elektronskom mikroskopijom.

[1] B. Holinska, A. Markowicz, X – Ray Spectrum. 11(1982) 117 – 120.

[2] R. V. Grieken, A. A. Markowicz, Handbook of X – Ray Spectrometry, Marcel Dekker, Inc. New York, 2002, 933 – 976.

[3] Vj. Novosel – Radović, Da. Maljković, Metalurgija, 31(1992) 111 – 115.

[4] Vj. Novosel – Radović, N. Radović, M. Balen, MBCAC IV, M. Veber (edit.) Slovenian Chemical Society, Ljubljana, 2002, 134.

DESTILACIJA I ANALIZA NAFTI

THE DISTILLATION AND ANALYSES OF CRUDE OILS

Maja Fabulić Ruszkowski¹, Marko Radošević¹, Zoran Marić¹, Ivana Čović¹,
Milorad Đukić², Sanda Telen¹, Vlasta Srića¹, Štefica Podolski¹ i
Vinko Rukavina¹

INA industrija nafte d.d

¹ Sektor istraživanja i razvoja, Lovinčićeva bb, 10002 Zagreb, Hrvatska

² Rafinerija nafte Sisak, A. Kovačića 1, 44000 Sisak, Hrvatska

Post B3

Po kemijskom sastavu nafta je kompleksna smjesa ugljikovodika koja sadrži spojeve sumpora, dušika i kisika te metale. Fizikalno-kemijske karakteristike te iskorištenja i svojstva proizvoda koji se iz nje dobivaju variraju od sirovine do sirovine, ovisno o tipu i koncentraciji ugljikovodika te udjelu heterogenih spojeva. Za ocjenu nafte kao potencijalne sirovine za preradu veoma je važno upoznati se s fizikalno-kemijskim karakteristikama.

Podaci dobiveni destilacijom sirove nafte omogućavaju optimalni izbor nafte pri kupnji te procjenu prinosa i kvalitete produkata koji će biti dobiveni u preradi, prvenstveno goriva i motornih ulja.

U radu su okarakterizirana četiri uzorka nafte. Atmosferska i vakuum destilacija provedene su po ASTM D 2892 metodi te po ASTM D 5236 metode. Nakon debutanizacije do 50 °C, nastavljena je destilacija uzoraka nafte do 390 °C na TBP uređaju, tj. do 550 °C na Podsttil uređaju. Frakcije destilacije uzimane su svakih 20 °C i analizirane (količina sumpora, ugljikovodični sastav i sumporni spojevi). Na osnovu dobivenih podataka načinjene se destilacijske krivulje te su određeni randmani nafte.

Dobiveni niz podataka o fizikalnim i kemijskim svojstvima, destilaciji pravog vrelišta te iskorištenju i karakteristikama frakcija nafte daje dovoljno informacija koje se mogu korisno upotrijebiti kod vrednovanja nafte i izbora preradbenih shema.

USPOREDBA I KARAKTERIZACIJA FCC KATALIZATORA

THE COMPARATION AND CHARACTERIZATION OF FCC CATALYSTS

Post B4

Maja Fabulić Ruszkowski i Ivana Čović

INA industrija nafte d.d., Sektor istraživanja i razvoja, Lovinčičeva bb, 10002 Zagreb,
Hrvatska

Proces fluid katalitičkog krekiranja (FCC) glavni je konverzijski proces u kojem se teške frakcije nafte koje sadrže velike količine sumpornih i dušikovih spojeva konvertiraju u lakše frakcije. FCC katalizatori komercijalni su zeolitni katalizatori velike specifične površine u čijim porama dolazi do reakcija krekiranja.

U radu je ispitano i uspoređeno tri uzorka FCC katalizatora. Usporedba katalizatora provedena je na osnovu postignute aktivnosti, prinosa i raspodjele produkata testom mikroaktivnosti te na osnovu fizikalnih svojstava. Ispitivanjem fizikalnih značajki katalizatora - specifične površine i volumena pora, uočava se promjena aktivnosti katalizatora te se može kontrolirati stupanj deaktivacije katalizatora.

Katalitičko krekiranje plinskog ulja provedeno je u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora na MAT uređaju pomoću testa mikroaktivnosti (ASTM D 3907 metoda).

Fizikalne karakteristike katalizatora određene su pomoću adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma na uređaju ASAP-2020 prema ASTM D 4365 metodi. Prije početka pokusa provedeno je otplinjavanje uzorka pri povišenim temperaturama (200°C) i pod visokim vakuumom (20 μmHg) kako bi se uzorci katalizatora očistili od prisustva drugih nepoželjnih plinova.

**PRIMJENA SIMULTANE HIDRODESTILACIJE-
ADSORPCIJE ZA IZOLACIJU ETERIČNIH ULJA S
VODOTOPLJIVIM SPOJEVIMA**

**APPLICATION OF SIMULTANEOUS
HYDRODISTILLATION-ADSORPTION TO THE
ISOLATION OF ESSENTIAL OILS CONTAINING
WATER SOLUBLE COMPOUNDS**

Post B5

Josip Mastelić, Igor Jerković i Ani Radonić

Zavod za organsku kemiju, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, Split, N.
Tesle 10/V, HR-21000 Split, Hrvatska

Istraživane su razlike u prinosima i kemijskom sastavu eteričnog ulja ploda rogača (*Ceratonía siliqua* L.) izoliranog dvjema metodama: simultana hidrodestilacija-ekstrakcija (Likens–Nickerson metoda) [1] i simultana hidrodestilacija-adsorpcija (predložena metoda). Polarni spojevi ovog ulja (uglavnom niže i srednje masne kiseline) na povišenoj temperaturi imaju veliku topljivost u vodi te polako i nepotpuno destiliraju s vodenom parom. Nakon kondenzacije, dio ovih spojeva zaostaje otopljen u destilacijskoj vodi koja se vraća u tikvicu za destilaciju. Ekstrakcija destilacijske vode s organskim otapalima (Likens–Nickerson metoda) nije kvantitativna. Izolacija je nekompletna, a prinos nizak. S druge strane adsorpcija na stupcu aktivnog ugljena je bolja metoda za uklanjanje spojeva iz destilacijske vode. Poslije destilacije-adsorpcije nepolarni spojevi su odijeljeni od vode (gornji sloj), a polarni su adsorbirani na ugljenu. Oni se izoliraju ekstrakcijom ugljena s organskim otapalima u istoj aparaturi.

Glavne prednosti ove metode nad metodom simultane hidrodestilacije-ekstrakcije su veći prinos, istovremena separacija izolata u dvije frakcije i kompletnija analiza ulja. Destilacija, adsorpcija, ekstrakcija i koncentracija su provedene samo u jednom aparatu, Clevenger aparatu s dvije tikvice, velika za hidrodestilaciju-adsorpciju, a mala za ekstrakciju i koncentraciju polarne frakcije.

Nedostaci predložene metode su produženo vrijeme izolacije i mogućnost nastanka artefakata na aktivnom ugljenu.

[1] G. Mcleod, M. Forcen, *Phytochemistry* **31** (1992) 3113-3119.

**OBRADA NAFTOM ONEČIŠĆENIH VODA METODOM
ELEKTROKOAGULACIJE**
**TREATMENT OF OIL CONTAMINATED WATERS
BY ELECTROCOAGULATION**

Post B6

Helena Fajdić¹, Tamara Kusin¹, Ante Jukić¹, Vedranka Bobić² i
Katica Sertić-Bionda¹

¹Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, HR-10000 Zagreb

²INA d.d., Lovinčićeva b.b., HR-10000 Zagreb

Elektrokoagulacija (EC) je jedan od obećavajućih procesa pročišćavanja vode u kojem dolazi do odvajanja nečistoća koagulacijom, odnosno flotacijom, dok se koagulant dodaje *in situ* elektrokemijskom oksidacijom odgovarajuće anode. EC proces nudi alternativu dodavanju metalnih soli ili polimera i polielektrolita za apsorpciju i razbijanje stabilnih emulzija, uklanjanje metala, koloidnih krutina i čestica, te topljivih anorganskih zagađivala [1].

U ovom radu ispitana je učinkovitost odvajanja ugljikovodika iz vodene otopine procesom elektrokoagulacije. Kao modelna otopina upotrebljena je emulzija dieselskoga goriva u destiliranoj vodi uz sorbitan monooleat kao emulgator. Proces se provodio šaržno u reaktoru s aluminijskim elektrodama i uz dodatak NaCl zbog povećanja električne provodnosti otopine. Ulazni parametri procesa bili su jakost (gustoća) struje, početne koncentracije NaCl i dieselskog goriva, te vrijeme trajanja reakcije. Izlazni parametri bili su ukupni organski ugljik (TOC), volumen filtrata i gubitak mase aluminijskih elektroda. Provedeno je dva skupa po 16 pokusa prema statističkoj metodi dvofaktorskog planiranja eksperimenata [2]. Postupkom optimizacije dobiven je kvantitativan utjecaj pojedinih djelatnih faktora, ulaznih veličina i njihovih međudjelovanja na glavne izlazne veličine procesa, iskazan matematičkim korelacijama.

Dobiveni rezultati pokazali su visoku učinkovitost procesa elektrokoagulacije za odvajanje ugljikovodika iz vodene emulzije, u rasponu od 98,9 do 99,5 %, izraženo prema sadržaju ukupnih organskih ugljikovodika u vodi, pri čemu je iskorištenje struje bilo od 17 do 78 %. Vodena otopina po završetku procesa bila je bistra, bezbojna i bezmirisna. Očekivano, nađeno je da se iskorištenje struje povećava s povećanjem električne provodnosti otopina i smanjenjem gustoće struje. Visoka učinkovitost dobivena je već i za vrlo kratko vrijeme provedbe procesa od 5 minuta, iz čega se može zaključiti da se iskorištenje struje dodatno može povećati provedbom elektrokoagulacije kroz duže vrijeme trajanja procesa uz niže gustoće struje.

[1] X. Chen, G. Chen, P.L. Yue, *Separation and Purification Technology* **19** (2000) 65–76.

[2] D.C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley & Sons, New York, 2001.

ODSUMPORAVANJE DIESELSKOG GORIVA ADSORPCIJOM NA AKTIVNOM UGLJENU DESULPHURIZATION OF DIESEL FUEL VIA ADSORPTION ON ACTIVATED CARBON

Katica Lesar¹, Marko Mužić¹, Katica Sertić-Bionda¹, Zoran Gomzi¹ i
Štefica Podolski²

¹Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska
²INA – Sektor istraživanja i razvoja, Lovinčićeva bb, 10002 Zagreb, Croatia

Post B7

Alternativni procesi odsumporavanja motornih goriva dobivaju sve više na važnosti i u posljednje vrijeme se intenzivno istražuju uslijed sve strožih propisa koje uvode mnoge zemlje glede zaštite okoliša. Obradom dizelskih frakcija primjenjujući trenutno dostupne tehnologije teško se postiže sadržaj od 15 mg/kg sumpora, jer su sumporovi spojevi koji zaostanu u frakcijama s 500 mg/kg sumpora u obliku tzv. refraktornih spojeva koje većinom čine alkil-dibenzotiofeni s jednom ili dvije alkilne skupine na 4. i/ili 6. mjestu te one značajno inhibiraju procese hidrodeshulfurizacije. Adsorpcija je proces kojim se može provesti odsumporavanje motornih goriva a temelji se na principu razdvajanja manje od 1 % m/m ulazne količine goriva pri čemu se ostatku mase goriva, odnosno 99 % m/m goriva koji ne sadrži sumpor, omogućuje nesmetan prolazak kroz sustav [1]. Aktivni ugljen poznat je kao vrlo svestrani adsorbens za različite kapljevite i plinovite tvari. Aktivni ugljen ima veliki adsorpcijski kapacitet za određene organske i anorganske spojeve uslijed velike specifične površine, velike fizikalno kemijske privlačnosti tvari koja se adsorbira i površine adsorbensa i pravilne ravnoteže između makro-, mezo- i mikroporoznosti pri čemu su prostorne smetnje međučestičnoj difuziji minimizirane s obzirom na veličinu molekula tvari koja se želi adsorbirati [2,3]. U radu je provedeno uklanjanje organskih sumporovih spojeva iz dieselskog goriva primjenom selektivne adsorpcije na više tipova aktivnog ugljena. Adsorpcijski eksperimenti provedeni su šaržnim postupkom u kotlastom adsorberu. Ukupni sadržaj sumpora u uzorcima određivan je pomoću valno disperzivnog rendgenskog fluorescentnog spektrometra. Provedeno je modeliranje procesa metodom frakcijskog faktorskog plana varirajući pet parametara procesa na dva nivoa. Aktivni ugljeni Chemviron Carbon SOLCARB™ C3, SüdChemie G-32H i Norit® RGM3 pokazali su najbolja svojstva glede uklanjanja sumpora u ovisnosti o vremenu. Ispitivanjem ta tri aktivna ugljena s obzirom na promjenu mase adsorbensa SOLCARB™ C3 pokazao se kao najbolja opcija za snižavanje sadržaja sumpora u komercijalnom dieselskom gorivu. Dobiveni model dobro opisuje ispitivani proces u danom radnom području što je potvrđeno statističkom provjerom modela.

[1] X. Ma, L. Sun, C. Song, *Catalysis Today* **77** (2002) 107–116.

[2] A. Bagreev, J. A. Menendez, I. Dukhno, Y. Tarasenko, T. J. Bandosz, *Carbon* **42** (2004) 469–476.

[3] M. M. Johns, W. E. Marshall, C. A. Toles, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **74** (1999) 1037-1044

**UTJECAJ PROFILA HLAĐENJA NA
GRANULOMETRIJSKA SVOJSTVA
PENTAERITRITOLA KOD ŠARŽNE KRISTALIZACIJE**

**EFFECT OF COOLING MODE ON THE
GRANULOMETRIC PROPERTIES IN BATCH
CRYSTALLIZATION OF PENTAERYTRITOL**

Post B8

Jasna Prlić Kardum, Aleksandra Sander i Martina Kirinčić
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 20, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Pentaeritritol je organska sol koja se koristi u proizvodnji visoko kvalitetnih alkidnih smola, lakova i dodataka mazivima. Budući da brojni faktori utječu na granulometrijska svojstva kristala o kojima ovisi kvaliteta nastalih proizvoda, vrlo je bitno odrediti procesne uvjete koji će dati kristale željene kvalitete. Kod necijepljene kristalizacije uobičajeno je kontrolirati raspodjelu veličina kristala odabirom odgovarajućeg režima hlađenja otopine.

Šaržna kristalizacija iz vodene otopine pentaeritritola provodila se pri različitim brzinama hlađenja. Korištena su četiri različita temperaturna profila: linearni, kontrolirani, stupnjeviti i prirodni. Mjerenjem promjene vodljivosti i temperature omogućeno je kontinuirano praćenje promjene koncentracije i prezasićenosti otopine u reaktoru.

Objašnjenje za dobivene raspodjele može se tražiti u načinu promjene prezasićenosti tijekom provedbe eksperimenata. Kod prirodnog i linearnog hlađenja prezasićenost se povećava naglo do nukleacije, a potom nakon postignute maksimalne vrijednosti pada. Postignute visoke vrijednosti prezasićenosti dovode do nekontrolirane nukleacije što rezultira velikim brojem nukleusa i sitnijim česticama. Kod kontroliranog hlađenja, proces se vodi tako da se prezasićenost održava na nižim vrijednostima duže vrijeme, a onda se i postižu jednolikije raspodjele, pomaknute u grublja područja.

KRISTALIZACIJA HLAĐENJEM UZ DODATAK CJEPIVA

SEEDED COOLING CRYSTALLIZATION

Aleksandra Sander, Jasna Prlić Kardum i Mirela Kalšan
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 20, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post B9

Istraživan je utjecaj veličine i količine dodanog cjepiva na konačnu raspodjelu veličina kristala pentaeritritola dobivenih šaržnom kristalizacijom hlađenjem iz vodene otopine. U tu svrhu prvo je određena krivulja topljivosti i širina metastabilne zone kako bi se definiralo područje provedbe procesa kristalizacije. Naime, da se izbjegne nastajanje novih nukleusa sekundarnom nukleacijom potrebno je bilo proces cijepljene kristalizacije provoditi unutar metastabilnog područja. Raspodjela veličina i oblik dobivenih kristala, te udio sitnih čestica iznimno su značajni za procese koji slijede nakon kristalizacije (filtriranje, sušenje). Kako bi se dobila željena, jednolika (unimodalna) raspodjela veličina kristala, osim režima hlađenja (temperaturni profil) i miješanja, vrijeme zadržavanja u kristalizatoru, količina i veličina cjepiva moraju biti pažljivo odabrani.

Mjerenja su provedena u šaržnom laboratorijskom kristalizatoru, pri definiranom, vođenom režimu hlađenja. Koncentracija i temperatura otopine mjerene su pomoću konduktometra.

Rezultati su pokazali da ako se koristi cjepivo manje veličine nastaju veći kvalitetniji kristali. Povećanjem količine cjepiva, smanjuje se prezasićenost otopine, te je moguće održati niži nivo prezasićenosti unutar metastabilne zone, čime je spriječena sekundarna nukleacija, te omogućen rast kristala. Dobivena raspodjela veličina kristala je jednolika i pomaknuta u područje većih kristala.

**MOKRO USITNJAVANJE DOLOMITA U
PLANETARNOM MLINU**
**DOLOMITE WET COMMINUTION IN PLANETARY
BALL MILL**

Post B10

Gordana Matijašić i Antun Glasnović

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 20,
10000 Zagreb, Hrvatska

Proces mokrog usitnjavanja često se koristi kako bi se u procesu usitnjavanja spriječilo aglomeriranje materijala. To će rezultirati znatnom uštedom energije i povećanjem učinka procesa. Reološko ponašanje suspenzija dobivenih u procesu mokrog usitnjavanja ovisi o nizu čimbenika: procesnim uvjetima (broj okretaja mlina, broj tijela za usitnjavanje, volumen posude mlina), udjelu čvrstog u suspenziji, temperaturi, pH i dr. Pravilan odabir procesnih uvjeta rezultirat će željenim svojstvima produkta usitnjavanja kao što je npr. viskoznost suspenzije koja se smatra jednim od najbitnijih svojstava u operacijama s heterogenim sustavima.

Dolomit ima niz primjena u industriji od kojih su najznačajnije one u poljoprivredi, proizvodnji čelika, stakla, keramičkoj i farmaceutskoj industriji, te je zbog toga vrlo značajan i interesantan za istraživanje. U ovom je radu istraživano reološko ponašanje suspenzija dolomita dobivenih tijekom mokrog usitnjavanja u laboratorijskom planetarnom mlinu.

U tu je svrhu zasebno usitnjavano dvanaest jednoveličinskih frakcija, te pet polidisperznih uzoraka različitog stupnja polidisperznosti. Reološko ponašanje svih dobivenih suspenzija opisano je kao izrazito pseudoplastično gdje su stupanj pseudoplastičnosti i viskoznost suspenzije posljedica postignute raspodjele veličina čestica. Reološka svojstva produkta usitnjavanja postaju jednaka nakon tzv. "efektivnog vremena" usitnjavanja bez obzira na primarna svojstva čestica prije usitnjavanja. Pri navedenim se uvjetima, bez obzira na početnu veličinu prije usitnjavanja, mogu zamijetiti samo neznatne razlike u reološkim svojstvima suspenzija. Postizanje većih vrijednosti viskoznosti iziskuje duže vrijeme usitnjavanja ili povećanje broja okretaja mlina. Dakle, usitnjavanje u visokoenergetskom mlinu kao što je planetarni, u kratkom će vremenu dovesti do stvaranja sustava jednakih granulometrijskih, a time i reoloških svojstava bez obzira na primarna svojstva sustava prije usitnjavanja.

**TOPOLOŠKI INDEKSI U PREDVIĐANJU VREMENA
ZADRŽAVANJA RAVNOLANČANIH I RAZGRANATIH
ALKENA U BENZINIMA IZ FCC PROCESA**

**USE OF TOPOLOGICAL INDICES IN PREDICTION OF
RETENTION TIMES OF STRAIGHTCHAINED AND
BRANCHED ALKENES IN FCC GASOLINES**

Post B11

Sanda Telen i Maja Fabulić Ruszkowski
INA - Industrija nafte, d.d., Sektor istraživanja i razvoja

Korelacije kromatografskih podataka o vremenu zadržavanja sa fizikalno-kemijskim i strukturnim karakteristikama komponenata (QSAR) od velikog su značenja u rješavanju problema identifikacije komponenata u složenim smjesama ugljikovodika kao što su benzini i benzinske frakcije.

Benzin iz procesa fluid-katalitičkog krekinga od iznimnog je značaja kao komponenta za namješavanje motornih benzina a poznavanje pojedinačnog sastava bitno je za postavljanje korelacija sa primjenskim svojstvima i praćenjem procesa prerade. Poseban problem u benzinima iz FCC procesa predstavljaju nezasićeni ugljikovodici kojih ovisno o sirovini može biti i do 35 % (m/m).

U radu su prezentirane korelacije molekularnih indeksa povezanosti sa Kovàts-evim indeksima zadržavanja homolognih serija ravnolančanih i razgranatih alkena identificiranih u FCC benzinima. Relativno visok stupanj dobivene korelacije ukazuje na njenu sposobnost u predviđanju vremena zadržavanja članova homolognih nizova koji nedostaju.

Potvrda predviđanja provedena je ciljanom identifikacijom pomoću vezanog sustava plinska kromatografija-spektrometrija masa.

**MECHANISM AND KINETICS OF THE ISOTHERMAL
DEGRADATION OF PHB/OMMT NANOCOMPOSITES****MECHANISM AND KINETICS OF THE ISOTHERMAL
DEGRADATION OF PHB/OMMT NANOCOMPOSITES**

Post B12

Matko Erceg, Tonka Kovačić, Ivka Klarić i Davor Vojvodić
Kemijsko-tehnološki fakultet, Zavod za organsku tehnologiju, Teslina 10/V, 21 000 Split,
Hrvatska

Kinetički parametri procesa izotermne termogravimetrijske (TG) razgradnje polimernih materijala (aktivacijska energija E , predeksponencijalni faktor A) mogu se pouzdano izračunati samo bez pretpostavljanja kinetičkog modela, $g(\alpha)$ i to na osnovi nekoliko eksperimentalnih TG krivulja. Budući je određivanje tih kinetičkih parametara međusobno povezano, bitno je započeti kinetičku analizu određivanjem jednog parametra s visokom točnošću, a to je E . U tu svrhu primjenjuje se integralna izokonverzijska metoda, koja za određivanje E ne zahtijeva pretpostavljanje $g(\alpha)$. Međutim, ta metoda ne daje informacije o stvarnom $g(\alpha)$ kao ni o A . Za određivanje $g(\alpha)$, a posljedično i A , koriste se tzv. izvorne krivulje (e. master plots) [1]. Usporedbom eksperimentalnih izvornih krivulja s teorijskim i empirijski određenim izvornim krivuljama i primjenom određenih kriterija točnosti može se odrediti stvarni $g(\alpha)$ procesa. Iz nagiba pravca $g(\alpha)$ nasuprot $1/t$ odrede se konstante brzine reakcije, k , za svaku izotermu. Crtanjem ovisnosti $-\ln k$ nasuprot $1/T$ dobije se pravac čiji je odsječak na ordinati $\ln A$. Istovremeno, ovako se provjerava točnost određivanja $g(\alpha)$, budući se iz nagiba pravca $-\ln k$ nasuprot $1/T$ dobije vrijednost E koja se u slučaju ispravno određenog $g(\alpha)$ mora podudarati s vrijednošću E dobivenom integralnom izokonverzijskom metodom.

Metodom interkalacije iz otopine pripremljeni su polimerni nanokompoziti poli(3-hidroksibutirata) (PHB) s organski modificiranim montmorilonitom, Cloisite 30B (OMMT) sastava PHB/OMMT 100/0, 100/1, 100/3, 100/5, 100/7 i 100/1. Uzorci su razgrađivani 120 minuta pri 230, 235, 240 i 245°C u struji dušika (30 cm³/min).

Primjenom integralne izokonverzijske metode određena je E procesa. U cilju određivanja mehanizma procesa testirani su teorijski $g(\alpha)$ koji odgovaraju najčešćim mehanizmima reakcija u krutom stanju [2]. Ispitana je i mogućnost primjene empirijskih $g(\alpha)$ razvijenih za dinamičke uvjete u izotermnim uvjetima. Rezultati pokazuju da su empirijski $g(\alpha)$ razvijeni za dinamičke uvjete slični teorijskom Avrami-Erofeevom kinetičkom modelu ($n=4$) te da vrlo dobro opisuju izotermni eksperiment, što ukazuje na nepromijenjen mehanizam razgradnje PHB/OMMT pri izotermnim i dinamičkim uvjetima. Nadalje, izračunate su i vrijednosti A .

[1] L. A. Pérez-Maqueda i sur., *J. Phys. Chem. A* **106** (2002) 2862-2868.

[2] K. Pielichowski, J. Njuguna, *Thermal Degradation of Polymeric Materials*, Rapra Technology, Shawbury, 2005, str. 40.

OČVRŠĆIVANJE NEZASIĆENE POLIESTERSKE SMOLE U KALUPU GRIJANIM TOPLIM ZRAKOM

CURING OF AN UNSATURATED POLYESTER RESIN IN THE MOULD HEATED BY HOT AIR

Post B13

Vanja Kosar i Zoran Gomzi

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Savska c. 16, 10000 Zagreb, Hrvatska

U ovom radu analiziran je prijenos topline i kinetika reakcije očvršćivanja nezasićene poliesterske smole sa i bez punila grijanjem kalupa vrućim zrakom. Kinetika reakcije očvršćivanja određena je diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), a prijenos topline kroz kalup pločastog oblika mjerenjem temperature u središtu uzorka.

Izveden je matematički model reakcije očvršćivanja koji se sastoji od sustava parcijalnih diferencijalnih jednadžbi, koje opisuju bilancu tvari i topline kao i reaktorski model za kotlasti reaktor i kinetički model autokatalitičke reakcije. Prijenos topline sa zraka na stijenku klupa odigrava se konvekcijom, a kroz uzorak unutar kalupa vođenjem što je definirano u modelu kroz rubne uvijete i bilancu topline. Dani model riješen je uz definirane rubne uvjete numeričkom metodom linija za rješavanje sustava PDJ uz istovremenu procjenu parametara modela. Matematički model dan je sljedećim jednadžbama:

$$-\frac{\partial P}{\partial t} = r_A \quad (1)$$

$$r_A = A_r \exp(-E_A / RT) P^n (1 - P)^m \quad (2)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{(-\Delta H_r)}{c_p} r_A \quad (3)$$

Na temelju provedenih eksperimenata u kalupu i provedene matematičke analize dobivena je potpunija slika reakcije očvršćivanja u modelnim kalupima, a stečene spoznaje mogu se primijeniti pri izradi konstrukcijskih materijala na bazi nezasićenih poliesterskih smola kao i pri modeliranju proizvodnih kalupa.

AKTIVNOST I STABILNOST Cu/ZSM5 I Cu/Y5 KATALIZATORA U REAKCIJI OKSIDACIJE FENOLA VODIKOVIM PEROKSIDOM

ACTIVITY AND STABILITY OF Cu/ZSM5 AND Cu/Y5 CATALYSTS IN THE CATALYTIC OXIDATION OF PHENOL WITH HYDROGEN PEROXIDE

Post B14

Karolina Maduna Valkaj i Stanka Zrnčević

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

Konverzija štetnih organskih tvari prisutnih u otpadnim vodama različitih industrijskih procesa u manje toksične i/ili ekološki prihvatljive spojeve osnova je "end of pipe" tehnologija. Uz klasične postupke obrade otpadnih voda, selektivna oksidacija uz heterogeni katalizator pokazala se djelotvornom metodom, kako sa ekonomskog, tako i sa ekološkog stajališta. Uporabom pogodnog katalizatora reakcija se može provoditi pri atmosferskom tlaku i temperaturama nižim od 353 K pri čemu je moguće u potpunosti ukloniti toksični spoj i zamjetno smanjiti TOC opterećenje otopine.

Zbog svoje specifične mikroporozne strukture te termičke i kemijske stabilnosti, zeoliti su se pokazali izuzetno podesnim katalizatorima u ovim procesima [1]. Stoga se ovaj rad bavi proučavanjem aktivnosti i stabilnosti Cu/ZSM5 i Cu/Y5 zeolita u katalitičkoj oksidaciji fenola vodikovim peroksidom. Katalizatori su pripremljeni nanošenjem katalitički aktivne tvari (bakra) na zeolitni nosač ionskom izmjenom protonskog oblika komercijalnih zeolita. Karakterizacija katalizatora obuhvaćala je XRD, SEM, AAS i ICP-MS elementarnu analizu, te određivanje specifične površine, volumena pora i raspodjele volumena pora katalizatora standardnom BET metodom.

Reakcija je provedena u šaržnom Parrovom reaktoru pri atmosferskom tlaku i temperaturama od 323 do 353 K. Koncentracija bakra na zeolitima bila je 3,52 mas.% na Cu/ZSM5 katalizatoru, odnosno 3,54 mas.% na Cu/Y5 katalizatoru. Početna koncentracija fenola je iznosila 0,01 mol dm⁻³, a vodikovog peroksida od 0,01 mol dm⁻³.

Dobiveni eksperimentalni podaci su testirani slijedećim kinetičkim modelima [2]

$$r_F = k_1 c_F c_{VP}$$

$$r_{VP} = k_2 c_{VP}^2$$

a kinetički parametri su procijenjeni Nelder-Meadovom metodom nelinearne regresije.

[1] S. Zrnčević, Z. Gomzi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** (2005) 6110-6114.

[2] K. Maduna Valkaj, A. Katović, S. Zrnčević, *J. Hazard. Mater.*, in press (2007).

**FOTOKATALITIČKA OKSIDACIJA TOLUENA NA TiO₂
KATALIZATORU**
**PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF TOLUENE ON
TiO₂ CATALYST**

Franjo Jović i Vesna Tomašić

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Savska cesta 16, 10040 Zagreb, Hrvatska

Post B15

Fotokatalitička oksidacija (*eng.* photocatalytic oxidation, PCO) predstavlja jedan od postupaka za uklanjanje hlapljivih organskih komponenata (VOC-a) iz plinske faze, a posjeduje brojne prednosti u odnosu na klasične oksidacijske procese. Općenito, postupak se zasniva na apsorpciji svjetlosti niske valne duljine u UV dijelu spektra, pri čemu fotokatalizator generira parove elektron – šupljina, što ga čini jakim oksidansom. PCO u plinskoj fazi obično se upotrebljava pri pročišćavanju zraka, odnosno za uklanjanje onečišćenja unutar zatvorenih prostorija, a provodi se pri sobnoj temperaturi.

U radu je istraživana fotokatalitička oksidacija toluena (kao modelne lakohlapljive organske komponente) na komercijalnom TiO₂ katalizatoru (Degussa, AEROXIDE TiO₂ P25). U tu svrhu je korišten laboratorijski cijevni fotokemijski reaktor volumena 0,5 dm³, koji je opremljen centralno postavljenom UV svjetiljkom snage 8 W (niskotlačna fluorescentna lampa crne svjetlosti). Ispitan je utjecaj načina nanošenja sloja katalizatora na stjenke reaktora na ukupnu učinkovitost procesa, te utjecaj različitih reakcijskih parametara na brzinu reakcije.

Cilj rada je razvoj detaljnog matematičkog modela fotokemijskog reaktora, uključujući i odgovarajući kinetički model. Na temelju usporedbe teorijskih rezultata dobivenih primjenom pretpostavljenog modela i eksperimentalnih rezultata provest će se ocjena prihvatljivosti modela te odrediti ključni parametri potrebni za izvedbu reaktora i razvoj procesa fotokatalitičke oksidacije toluena.

**PREESTERIFIKACIJA OTPADNOG JESTIVOG ULJA U
METILNE ESTERE MASNIH KISELINA-BIODIZEL I
USPOREDBA KEMIJSKE STRUKTURE I SVOJSTAVA S
MINERALNIM DIZELOM**

Post B16

**TRANSESTERIFICATION OF WASTE COOKING OIL
IN FATTY ACID ALKYL ESTERS-BIODIESEL AND
CORRELATION OF CHEMICAL STRUCTURE AND
PROPERTIES WITH DIESEL FUEL**

Milica Kopic, Jasenka Petran, Vinko Rukavina i Zoran Marić
INA d.d.Sektor istraživanja i razvoja,Lovinčićeva b.b.,10000 Zagreb,Hrvatska

Biodizelsko gorivo privuklo je značajnu pozornost u zadnjem desetljeću. Priređuje se iz biljnog ulja, masti i loja, a može se upotrebljavati kao alternativa za mineralno dizelsko gorivo. Kemijski gledano, biodizel je smjesa monoalkilnih estera dugolančanih masnih kiselina i u potpunosti je obnovljivo tekuće gorivo. U ovom radu priređeni su metilni esteri masnih kiselina –biodizel preesterifikacijom otpadnog jestivog ulja.Priprema i izolacija provedena je prema vlastitom,INI-nom postupku P20030177A. Dobivenom biodizelskom gorivu ispitana su svojstva i analize su pokazale da je kvalitetom zadovoljio EU EN 14214. Kemijska struktura i svojstva biodizela uspoređena su s mineralnim dizelom [1-3]

- [1] E.van Thuijl, C.J.Roos, L.W.M-Beurskens, Energy research Centre of the Netherlands, report, ECN-C-03-008 (2003).
- [2] J.Van Gerpen, B.Shanks, R.Pruszko, D.Clements, G.Knothe, National Renewable Energy Laboratory, U.S.A., report NREL/SR-510-36240 (2004).
- [3] G.Knote, Fuel Processing Technology. **86** (2005) 1059.

IONSKA IZMJENA NA ZEOLITU ION EXCHANGE ON ZEOLITE

Sandra Svilović i Davor Rušić
Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10/V, 21000, Split, R. Hrvatska

Post B17

Konstruiran je uređaj za eksperimentalno praćenje ionske izmjene u kinetičkom i difuzijskom području. Sastoji se od dvanaest kotlastih reaktora koji su koncentrično raspoređeni u dva kruga oko centralne pogonske osovine. Ova osovina ima zadatak pokretanja dvanaest osovine postavljenih na svakom od reaktora. Reaktori u vanjskom krugu su suspenzijski s turbinskim miješalom, a namijenjeni su ispitivanju ionske izmjene u kinetičkom području. Za ispitivanje difuzijskog područja adsorpcije metala pri ionskoj izmjeni konstruiran je kotlasti reaktor u kojem je miješalo također turbinsko. Međutim, izvedeno je tako da se čestice zeolita nalaze u sredini miješala. Ovo se konstruktivno riješilo postavljanjem dvije osovine na vanjskom obodu miješala. Osovine su jednim konstruktivnim elementom povezane za osovinu reaktora. Isto tako miješalo ima mogućnost vertikalnog pomicanja uzduž rubnih osovine. Postavljanjem miješala u središte ispitivanog sustava voda-zeolit dobili su se jednaki i simetrični hidrodinamički tokovi u odnosu na poprečni presjek cilindričnog volumena sadržaja u reaktoru. Ovim se postiglo jednako opstrujavanje čestice s dna i vrha reaktora. Važno je naglasiti da su se ovakvom konstrukcijom čestice zeolita locirale na mjestu gdje se susreću tokovi fluida. Ovako konstruirani uređaj onemogućio je greške pri ispitivanju utjecaja temperature i brzine miješanja na kinetiku ionske izmjene, a ujedno se značajno skratilo vrijeme trajanja eksperimenta.

Rad uređaja ispitan je kod praćenja ionske izmjene Cu^{2+} na zeolitu 13X. Smjesa 1 g zeolita i 200 mL pripravljene otopine bakra, različitih koncentracija, miješana je pri 250 okr/min na $28 \pm 1^\circ\text{C}$. Miješanje je prekidano u određenim vremenskim intervalima pri čemu je uzet uzorak koji se filtrirao i analizirao UV- Vis spektrofotometrom.

**SMANJENJE OTPADNIH VODA PRIMJENOM
GRAFIČKIH METODA INTEGRACIJE PROCESA**
**WASTEWATER MINIMIZATION USING GRAPHICAL
METHODS OF PROCESS INTEGRATION**

Post B18

Igor Dejanović, Zrinka Kauzlarić i Ljubica Matijašević
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

Integracija procesa, kao novi pristup projektiranju ili rekonstrukciji procesnih postrojenja, počela se razvijati osamdesetih godina prošlog stoljeća i danas je u širokoj uporabi. Pri tome se koriste vještine i alati za bolje iskorištenje tvari i energije unutar procesa, kako bi proces bio ekonomski i ekološki opravdan. Vrlo bitan dio Integracije procesa, predstavlja minimizacija otpadnih voda. S obzirom da su u nekim granama industrije godišnja davanja za vodu veća od davanja za toplinsku i električnu energiju zajedno, zbog stalnog porasta cijene svježe vode kao i troškova obrade otpadnih voda, razvoju ovih metoda se pridodaje veliki značaj. U ovom radu dan je pregled nekih heurističkih grafičkih metoda i ispitana mogućnost njihove primjene na primjeru iz prakse.

**RAZVOJ SOFTVERSKIH SENZORA
ZA RAFINERIJSKU PRIMJENU**
**DEVELOPMENT OF SOFT SENSORS
FOR REFINERY APPLICATIONS**

Nenad Bolf¹, Ivica Jerbić², Katarina Jerbić¹ i Tomislav Baksa¹
¹Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb
²INA Rafinerija Nafte Sisak, A. Kovačića 1, 44 000 Sisak,

Post B19

Prikazano je projektiranje softverskog senzora primjenom neuronske mreže za nadgledanje kvalitete produkta i vođenje procesa u debutanizerskoj koloni tijekom rafinerijske prerade nafte na temelju raspoloživih procesnih mjerenja. Vođenje procesa u debutanizerskoj koloni vrlo je važno u rafinerijskoj proizvodnji zbog održanja kvalitete proizvoda.

Razrađena je metoda predviđanja sadržaja C₅ frakcije u UNP-u i RVP vrijednosti u stabiliziranom FCC benzinu primjenom inferencijskih modela. Softverski senzor rješava problem vremenske zadržke zbog laboratorijske analize, što omogućuje «on-line» nadziranje i praćenje kvalitete produkta. Svrha je voditi debutanizer tako da udio C₅ frakcije u UNP-u bude manji od 1% , a RVP bude na definiranoj željenoj vrijednosti. Dinamičko vladanje procesa istraživano je i simulacijski, a dobiveni rezultati validirani su usporedbom s eksperimentalnim podacima.

POLIKETIDNI GENI U GENOMU AMEBE
Dictyostelium discoideum

POLYKETIDE GENES IN *Dictyostelium discoideum*
GENOME

Post B20

Jurica Zucko¹, Nives Skunca¹, Richard H. Kessin² i Daslav Hranueli¹¹ Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Hrvatska² Sveučilište Columbia, 630 West 168th St., 10032 New York, SAD

Ameboidna protozoa *Dictyostelium discoideum* je važan modelni organizam za istraživanje razvoja, komunikacije između stanica i evolucije [1]. Međutim, zanemaren je jedan dio životnoga ciklusa tog organizma. Kao i drugi mikroorganizmi koji žive u tlu, vrste roda *Dictyostelium* vjerojatno sintetiziraju veliki broj kemijskih supstancija. Nedavno završeno sekvenciranje genoma amebe *D. discoideum* (6 kromosoma - 34 Mb) pokazalo je oko 12.500 gena, među kojima je više od 40 s genetičkom uputom za poliketid sintaze (PKS) [2]. Nije nam poznat ni jedan drugi organizam s toliko mnogo gena PKS [3]. Zbog toga smo bioinformatičkim pristupom započeli analizu gena PKS. Da bismo prepoznali gene PKS, upotrijebili smo verziju 2.5 baze podataka dicyBase [<http://dictybase.org/>]. Geni PKS u početku su prepoznati pomoću programa BLAST [<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/blast/>]. Kao upit poslužila je sekvencija proteina domene KS4 gena PKS, što sudjeluje u biosintezi eritromicina [3], prema cjelovitom proteomu amebe *D. discoideum*. Za pripremu vlastitih profila-HMM, sekvencije domena gena PKS preuzete su iz baze podataka gena PKSDB [<http://linux1.nii.res.in/~pkfdb/DBASE/>]. Analiza profila-HMM obavljena je pomoću programa HMMER [<http://hmm.wustl.edu/>] i baze podataka Pfam [<http://www.sanger.ac.uk/Software/Pfam/>]. Sve su sekvencije proteina PKS, preuzete iz baze podataka dicyBase, poslužile za pretraživanje cjelovite baze podataka Pfam na osobnom računaru. Od 45 prepoznatih gena PKS, 29 se nalazi unutar 12 potencijalnih genskih nakupina, i to svaka po 2-5 gena, koje možda odgovaraju biosintetskim putovima za različite prirodne produkte. Svi su geni po strukturi slični genima PKS tipa I, osim što sadržavaju dvije dodatne sačuvane regije aminokiselina (450-1500 i 300-600 aminokiselina) nepoznatih funkcija koje ne pokazuju sličnost ni s jednim poznatim proteinom. Nije prepoznata niti jedna domena odgovorna za početak sinteze poliketida, što upućuje na mogući novi mehanizam početka sinteze. Šesnaest je gena PKS nalik fungalnim genima PKS tipa I koji se uzastopno ponavljaju, ali nije prepoznat niti jedan gen PKS tipa II. Na ovom će posteru biti prikazan bioinformatički pristup za detaljnu analizu dviju sačuvanih regija aminokiselina nepoznatih funkcija i anotaciju primjenom programa Artemis [<http://www.sanger.ac.uk/Software/Artemis/>]. Opsežna je anotacija svih gena PKS pokazala da se oni sastoje od tipičnih domena: β -ketoacilsintaze (KS), aciltransferaze (AT), dehidrataze (DH), metiltransferaze (MT), alkenreduktaze (ER), ketoreduktaze (KR) i maloga polipeptida nosača acila (ACP) prisutnih u svim genima PKS [3].

[1] R.H. Kessin, *Dictyostelium* - evolution, cell biology, and the development of multicellularity, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2001, str. 1-294.

[2] L. Eichinger, J.A. Pachebat, G. Glockner, M.A. Rajandream, R., Sugang *i sur.*, *Nature* **435** (2005) 43-57.

[3] D. Hranueli, J. Cullum, B. Basrak, P. Goldstein, P.F. Long, *Curr. Med. Chem.* **12** (2005) 1697-1704.

FUNKCIJA EPIMERIZACIJE U MODULARNIH POLIKETIDA

EPIMERISATION FUNCTION IN MODULAR POLYKETIDES

Antonio Starcevic¹, Daslav Hranueli¹, Marcel Jaspars² i Paul F. Long³

¹ Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Hrvatska

² Sveučilište u Aberdeenu, Old Aberdeen AB24 3UE, Škotska, Velika Britanija

³ Sveučilište u Londonu, 29/39 Brunswick Square, London WC1N 1AX, Velika Britanija

Post B21

Modularne poliketidsintaze (PKS) multifunkcionalni su kompleksi enzima koji kataliziraju sintezu strukturno različite skupine metabolita, poliketida. Poliketide uglavnom sintetiziraju bakterije roda *Streptomyces*, poput antibiotika eritromicina A i rifamicina, imunosupresora rapamicina i citostatika mitramicina. Budući da te supstancije imaju veliku farmakološku vrijednost, intenzivno se istražuje kemija i molekularna biologija biosinteze tih multifunkcionalnih kompleksa [1]. Modularni PKS koji dovodi do sinteze poliketidne okosnice eritromicina (6-deoksieritronolid B sintaza - DEBS) vrste *Saccharopolyspora erythraea* jedan je od najbolje istraženih [2], posebno s gledišta stereokemije. Biosinteza poliketida je rezultat Claisenove kondenzacije jednostavnih karboksilnih kiselina s inverzijom konfiguracije kako bi se dobio metilni centar (2R) [3]. Međutim, stereokemija metila u okosnici poliketida eritromicina, tj. (2R), (4R), (6S), (8R), (10R) i (12S), podrazumijeva dva koraka epimerizacije. Primijenili smo bioinformatički pristup da bismo prepoznali potencijalnu funkciju epimeraze u odgovarajućim domenama analizom pomoću profila-HMM. Za tu je analizu upotrijebljen program HMMER [<http://hmmer.wustl.edu/>] i baza podataka Pfam [<http://www.sanger.ac.uk/Software/Pfam/>]. Za pretraživanje cjelovite baze podataka Pfam na osobnom računalu poslužile su sekvencije svih triju proteina DEBS, preuzete iz baze podataka GenBank. Preklapanje poznatih kristalnih struktura obavljeno je pomoću alata na serveru za usklađivanje sekundarnih struktura proteina [<http://www.ebi.ac.uk/msd-srv/ssm/>]. Višestruko poravnavanje sekvencija proteina provedeno je pomoću programa ClustalW [<http://www.ebi.ac.uk>]. Najprije su profilirane porodice proteina da bi se predvidio mogući položaj njihovih dijelova odgovornih za epimerizaciju unutar domena proteina DEBS. Sekvencije su zatim uspoređene radi prepoznavanja određenih aminokiselina koje bi mogle sudjelovati u tom katalitičkom svojstvu. Profiliranje porodica proteina, unutar domena proteina DEBS, potvrdilo je položaj sekvencija svih poznatih katalitičkih domena. Međutim, kada je porodica NAD ovisnih epimeraza/dehidrataza upotrijebljena kao predložak za pretraživanje baze podataka Pfam, prepoznat je potencijalni epimerizacijski motiv proteina unutar granica domena KR. Prema tome, pretpostavljamo da su C2 epimerizacija i C3 ketoredukcija koordinirani proces, pa bi se domene KR modularnih multifunkcionalnih kompleksa enzima PKS trebale smatrati izomerazama/reduktazama, te bi se tako istaknula njihova bifunkcionalna priroda.

[1] J. Staunton, K.J. Weissman, *Nat. Prod. Rep.* **18** (2001) 380-416.

[2] D. Hranueli, J. Cullum, B. Basrak, P. Goldstein, P.F. Long, *Curr. Med. Chem.* **12** (2005) 1697-1704.

[3] A. Siskos, A. Baerga-Ortiz, S. Bali, V. Stein, H. Mamdani, D. Spiteller, B. Popovic, J. Spencer, J. Staunton, K. Weissman, *Chem. Biol.* **12** (2005) 1145-1153.

**UTJECAJ MUTACIJA NA DODIRNOJ POVRŠINI
PODJEDINICA NA KINETIČKA SVOJSTVA ALKALNE
FOSFATAZE IZ *E. coli***

**EFFECT OF THE MUTATIONS AT THE SUBUNIT
INTERFACE ON KINETIC PROPERTIES OF ALKALINE
PHOSPHATASE FROM *E. coli***

Post B22

Stjepan Orhanović, Matilda Šprung, Viljemka Bučević-Popović i
Maja Pavela-Vrančić

Fakultet prirodoslovno-matematičkih znanosti i kineziologije, N.Tesle 12, 21 000 Split,
Hrvatska,

Iako alkalna fosfataza (ALP, E.C.3.1.3.1.) iz *Escherichia coli* kristalizira kao simetrični dimer ipak pokazuje odstupanja od Michaelis-Menten kinetike koja se mogu opisati modelom dimernog enzima s konformacijski i kinetički različitim podjedinicama. Predloženi model mehanizma hidrolize supstrata uključuje konformacijsku promjenu posredovanu interakcijama između podjedinica. U odsustvu velikih konformacijskih promjena, konformacijska informacija može se prenositi između aktivnih mjesta i preko dodirne površine podjedinica putem krutih dijelova u polipeptidnoj strukturi, kao što je β -nabrani list koji se proteže ispod aktivnog mjesta do dodirnih površina podjedinica. β -nabrani listovi susjednih podjedinica su u kontaktu preko vodikovih veza između aminokiselinskih parova Thr81 i Gln83 koji se nalaze na susjednim podjedinicama. Značaj interakcija na dodirnoj površini podjedinica i uloga β -nabranog lista u katalitičkom mehanizmu ispitani su usmjerenom mutagenozom. Konstruirana je mutirana ALP koja mjesto Thr81 sadrži alanin te dvostruko mutirana ALP koja sadrži alanin umjesto Thr81 i leucin umjesto Gln83. Ove mutante analizirane su usporedno s proteinom divljeg tipa. Stabilnost proteina testirana je termičkom denaturacijom. Afinitet prema metalnim ligandima i njihov utjecaj na kvarternu strukturu ispitan je promatranjem inaktivacije enzima u prisustvu EDTA. Kinetička svojstva ispitana su u 1 M Tris/HCl pH 8.0 i u 0.35 M 2A2MIP pH 10.5. Mutirani enzim pokazao je veću osjetljivost na inaktivaciju s EDTA i na termičku denaturaciju. Oba mutirana enzima imaju izrazito promijenjena kinetička svojstva što ukazuje na značaj podjediničnih interakcija u katalitičkom procesu.

[1] S. Orhanović, M. Pavela-Vrančić, *Eur. J. Biochem.* **270** (2003) 4356-4364.

[2] E. E. Kim, H. W. Wyckoff, *Clin. Chim. Acta*, **186** (1990) 175-187.

**ANALIZA DINAMIKE METABOLIČKIH REAKCIJA
DEKOMPOZICIJOM I GLAVNIM KOMPONENTAMA**
**DYNAMIC METABOLIC FLUX ANALYSIS BY
DECOMPOSITION AND PRINCIPAL COMPONENTS**

Post B23

Želimir Kurtanjek

Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet,
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Metabolički putovi bioloških stanica su vrlo kompleksni samoregulirajući reakcijski sustavi koji omogućavaju svrhovitu prilagodbu živih sustava na promjene u okolini. Modeliranje i analiza ovih sustava ima za svrhu unapređenje upravljanja biotehnoloških procesa na molekularnoj razini primjenom genetičkog inženjerstva ali i na makroskopskoj razini unapređenjem procesa u bioreaktoru. Osnova analize metaboličkih reakcija u stacionarnom stanju zasniva se na svojstvima stehiometrijske matrice, ali dinamička analiza koja otkriva mehanizme enzimske regulacije je bitno složenija zbog nepouzdanosti kinetičkih modela. U svrhu pojednostavljena dinamičke analize u radu je primijenjen postupak dekompozicije reakcijskog sustava i određivanje glavnih komponenata. Za dekompoziciju i određivanje glavnih komponenata primijenjen je numerički postupak dekompozicije singularnih vrijednosti (SVD) dinamičkih bilanci. Postupak je primijenjen za eksperimentalne vrijednosti odaziva koncentracija metabolita središnjeg metabolizma tijekom 20 sekundi u stanici *E. coli* potaknutog impulsnom promjenom ekstracelularne koncentracije glukoze [1]. Dekompozicijom izvornog modela [2] od 14 bilanci s 160 kinetičkih parametara u obliku sustava jako spregnutih i krutih nelinearnih diferencijalnih jednadžbi dobivene su četiri glavne komponente koje pokrivaju 85 % varijacije dinamičkih promjena svih metabolita. Statistička analiza pogrešaka modela i eksperimentalnih podataka nakon dekompozicije ukazuje na znatno unapređenje slaganja u usporedbi s kompleksnim izvornim modelom. Rezultati dekompozicije omogućuju znatno jednostavniji naknadni postupak kinetičkog modeliranja, jasniji uvid u mehanizme enzimske regulacije, a s time i pouzdaniju procjenu mogućih učinaka modifikacije metabolizma primjenom genetičkog inženjerstva.

- [1] D. Degenring, C. Froemel, G. Dikta, R. Takors, *J. Process Control*, **14** (2004) 729-745.
[2] S. Čerić, Ž. Kurtanjek, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **20** (3) (2006) 243-253.

**MATEMATIČKO MODELIRANJE BIOLOŠKIH
SUSTAVA PRIMJENOM SBML (SYSTEMS BIOLOGY
MARKUP LANGUAGE)**

**MATHEMATICAL MODELLING OF BIOLOGICAL
SYSTEMS BY SBML (SYSTEMS BIOLOGY MARKUP
LANGUAGE)**

Post B24

Ana Tušek i Želimir Kurtanjek

Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet,
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Prikazana je suvremena računalna podrška, SBML (Systems Biology Markup Language), za razvoj i analizu matematičkih modela bioloških sustava. Osnovna svrha SBML podrške je standardizacija matematičkih modela, integracija s bazama podataka genoma i proteoma, povezivanje s numeričkim algoritmima za analizu sustava, i brojne mogućnosti grafičkih prikaza. Standardizacijom modela ostvarene su mogućnosti prijenosa i razmjene modela, podataka i rezultata između raznorodnih operativnih sustava (UNIX, Windows, etc.), i programskih jezika (MatLab, *Mathematica*, etc.). Analiza sustava zasniva se na numeričkim algoritmima linearne algebre za određivanje stacionarne raspodjele metaboličkih fluksova, simulaciju dinamičkih odziva, procjenu kinetičkih parametara, ispitivanje dinamičkih značajki stacionarnih stanja, analizu bifurkacije, simulaciju stohastičkih procesa na molekularnoj razini, i druge.

Metodologija i mogućnosti modeliranja sa SBML računalnom podrškom prikazana je na primjeru dinamičke analize signalnih sustava modela adaptivnog imunog odgovora.

- [1] H. Schmidt, M. Jirstrand, "Systems Biology Toolbox for MATLAB: a computational platform for research in systems biology", *Bioinformatics*, **22** (4), (2006) 514.
- [2] Z. Zi, E. Klipp, "SBML-PET: a Systems Biology Markup Language-based parameter estimation tool", *Bioinformatics*, **22** (21), (2006) 2704.
- [3] Y. Zheng, et. al., *Journal of Computational and Applied Mathematics*, **184** (2005) 320.

BIOTRANSFORMACIJA D-METIONINA U L-METIONIN U VIŠEENZIMSKOM SUSTAVU

BIOTRANSFORMATION OF D-METHIONINE TO L- METHIONINE IN MULTIENZYME SYSTEM

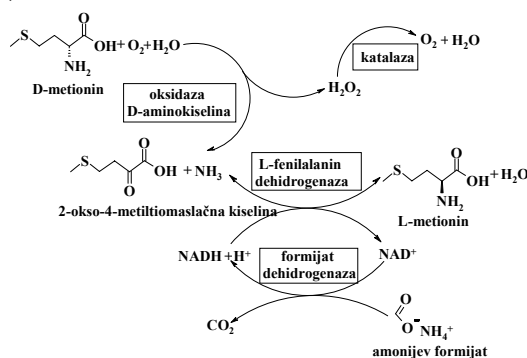
Zvezdana Findrik i Đurđa Vasić-Rački

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Savska c. 16, 10 000 Zagreb, HRVATSKA

Post B25

Enantiomerno čiste aminokiseline imaju značajnu ulogu kao aktivni sastojci ili ključni dijelovi proizvoda agroindustrije, farmaceutske, kozmetičke industrije, te industrije ljudske i stočne hrane [1]. Također se koriste u pripremi pomoćnih komponenti, induktora, liganada i katalizatora za asimetrične sinteze. Do sada je razvijen niz procesa za sintezu enantiomerno čistih aminokiselina.

U ovom su radu provedene reakcija oksidacije D-metionina i redukcije produkta 2-okso-4-metiltiomaslačne kiseline u L-metionin. U sustavu su bila prisutna četiri enzima: oksidaza D-aminokiselina iz *Arthrobacter protophormiae* za oksidaciju D-metionina, L-fenilalanin dehidrogenaza iz *Rhodococcus* sp. za redukciju 2-okso-4-metiltiomaslačne kiseline, formijat dehidrogenaza iz *Candida boidinii* za regeneraciju NADH i katalaza iz goveđe jetre za uklanjanje vodikovog peroksida nastalog reakcijom oksidacije D-metionina. Reakcijska shema je prikazana na slici.



U svim spomenutim reakcijama u sustavu je određivana kinetika metodom početnih brzina, tj. mjerenjem utjecaja pojedinih reakcijskih komponenti na početnu reakcijsku brzinu. Na temelju eksperimentalnih podataka su procijenjene vrijednosti parametara u kinetičkom izrazu, te je razvijen matematički model za šaržni reaktor. Provedeni su šaržni eksperimenti kojima su verificirani matematički modeli za pojedine reakcijske stupnjeve, te za ukupnu reakciju. Dobiveno je dobro slaganje matematičkog modela i eksperimentalnih podataka, te je pokazano da navedeni enzimi mogu uspješno katalizirati navedene reakcije bez da interferiraju jedan drugom. Postignuta je 100 %-tna konverzija D-metionina u L-metionin.

[1] Drauz K., Eils S., Schwarm M., *Chimica oggi*, **2002**, January/February.

**OKSIDACIJA L-DOPE KATALIZIRANA LAKAZOM IZ
Trametes versicolor
OXIDATION OF L-DOPA CATALYZED BY LACCASE
FROM *Trametes versicolor***

Post B26

Marina Tišma¹, Polona Žnidaršič Plazl², Igor Plazl², Bruno Zelić³ i Đurđa Vasić-Rački³

¹ Prehrambeno tehnološki fakultet, F. Kuhača 18, 31 000, Osijek, Hrvatska

² Fakulteta za kemiju in kemijsko tehnologiju, Aškerčeva cesta 5, 1000 Ljubljana, Slovenija

³ Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Savska cesta 16, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Gljive bijelog truljenja proizvode ekstracelularne oksidaze: lignin peroksidaze, mangan-peroksidaze i lakaze [1]. Ovi enzimi su vrlo zanimljivi zahvaljujući velikom spektru supstrata na koji djeluju, te sposobnosti razgradnje lignina – najteže razgradivog prirodnog polimera.

Lakaze (EC 1.10.3.2 *p*-difenol:dioksidogen oksidoreduktaze) su multibakreni proteini koji kataliziraju reakciju u kojoj se uz pomoć molekularnog kisika oksidiraju različiti aromatski i nearomatski spojevi [2]. Primjene lakaza su npr.: postupci delignifikacije i obezbojenja papirne pulpe, detoksifikacija onečišćivača okoliša, obezbojenje tekstilnih bojila, dijagnostični testovi [3].

Oksidacija L-DOPE koju katalizira lakaza provedena je u šaržnom bioreaktoru i mikroreaktoru. Na temelju eksperimentalnih podataka dobivenih mjerenjem ovisnosti početne brzine reakcije o koncentraciji supstrata procijenjeni su parametri Michaelis-Menteničinog kinetičkog izraza. Razvijen je matematički model procesa u šaržnom bioreaktoru koji se sastoji od kinetičkih i bilancnih jednažbi. Za analizu eksperimentalnih podataka i predviđanje zbivanja u mikroreaktoru, razvijen je dvodimenzionalni matematički model koji se temelji na pretpostavci o laminarnom strujanju, a sastoji se od članova za prijenos tvari konvekcijom i difuzijom, te reakcijskog člana. Pretpostavljeni matematički modeli dobro se slažu s eksperimentalnim podacima.

[1] Wesenberg D., Kyriakides I., Agathos S. N.: White-rot fungi and their enzymes for the treatment of industrial dye effluents, *Biotechnology Advances* **22** (2003), 161-187

[2] Claus H.: Laccases: structure, reactions, distribution; *Micron* **35** (2004), 93-96

[3] Pilz R., Hammer E., Schauer F., Kragl U.: Laccase – catalysed of coupling products of phenolic substrates in different reactors: *Appl. Microbiol* **60** (2003), 708-712

**REGENERACIJA KOENZIMA NAD⁺ NADH
OKSIDAZOM IZ *Lactobacillus Brevis* U REAKCIJI
BIOKATALITIČKE OKSIDACIJE HEKSANOLA**

**NAD⁺ REGENERATION BY NADH OXIDASE FROM
Lactobacillus Brevis IN THE BIOCATALYTIC HEXANOL
OXIDATION**

Post B27

Ana Vrsalović Presečki i Đurđa Vasić-Rački
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Savska c. 16, 10 000 Zagreb, CROATIA

Upotreba NAD⁺ ili NADP⁺ zavisnih dehidrogenaza u organskim sintezama ograničena je činjenicom da je koenzim prilično skup reagens, koji se mora dodati u stehiometrijskoj koncentraciji. Regeneracijom koenzima, osim što se postiže znatna ušteda na koenzimu može se utjecati i na pomicanje reakcijske ravnoteže u željenom smjeru [1]. NADH oksidaza (NOX) iz *Lactobacillus brevis* je enzim koji katalizira oksidaciju koenzima NAD(H) pri čemu nastaje voda, te je stoga pogodan za njegovu regeneraciju [2].

U ovom radu provedena je regeneracija koenzima NAD⁺, NADH oksidazom u reakciji biokatalitičke oksidacije heksanola. Navedena reakcija je katalizirana enzimom alkohol dehidrogenazom (ADH). Kao izvori enzima upotrijebljeni su komercijalni izolirani enzim i cijele stanice pekarskog kvasca. Obzirom da je aktivnost enzima u stanici niska, stanice su tretirane sa detergentom CTAB, kako bi perforirana stanična stjenka omogućila bržu difuziju supstrata i produkta.

Svi korišteni biokatalizatori su kinetički karakterizirani, te su na temelju procijenjenih parametara postavljeni matematički modeli biokatalitičke oksidacije heksanola uz regeneraciju koenzima. Modeli su validirani u kotlastom reaktoru.

Biokatalitičkom oksidacija heksanola uz izolirani enzim ADH dobivena je 58 %-tna konverzija zbog deaktivacije NOX-a, koja je opisana kinetikom prvog reda, pri čemu je sav oksidirani heksanol prešao u heksanal. 100 %-tna konverzija heksanola je ostvarena prilikom provođenja navedene reakcije uz permeabilizirane stanice kvasca. U ovom sustavu nije došlo do deaktivacije regeneracijskog enzima, a kao produkt reakcije identificirana je heksan kiselina.

[1] Leonida MD (2001) *Curr. Med. Chem.* **8**:345-369

[2] Kuzu M, Niefind K, Hummel W, Schomburg D (2005) *Acta. Cryst.* **F61**:528-530

**MODELIRANJE PROCESA ČEPLJENJA MEMBRANA
KUBOTA XJ 3 I ZENON ZW 10 URONJENIH U
BIOREAKTORE ZA OBRADU OTPADNIH VODA**

**MODELLING OF FOULING PROCESS IN
WASTEWATER TREATMENT BY SUBMERGED
MEMBRANE BIOREACTORS KUBOTA XJ3 AND
ZENON ZW 10**

Post B28

Mirjana Čurlin, Helena Korajlija Jakopović, Ivan Mijatović i
Želimir Kurtanjek

Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Hrvatska

U ovom radu istraživana je proces čepčenja membrana u dva membranska bioreaktora za obradu otpadnih voda. Uspoređivane su filtracijske karakteristike okvirne pločaste membrane XJ 3 tvrtke Kubota i membrane u obliku šupljih vlakana ZW 10 tvrtke Zenon.

Sa zadaćom definiranja utjecaja oblika membrane na proces čepčenja, te postavljanja matematičkog modela smanjenja fluksa tijekom vremena, odnosno modela čepčenja obiju membrana, proces obrade modelne vode praćen je tijekom 70 dana. Razvijen je matematički model reverzibilnog i ireverzibilnog čepčenja pora membrane i uspoređen je s eksperimentalnim podacima.

Iz rezultata mjerenja transmembranskog tlaka i kritičnog fluksa te izračunatih vrijednosti permeabilnosti membrana vidljivo je da oblik membrane nema značajnijeg utjecaja na proces čepčenja jer je nakon 29 dana došlo do čepčenja obiju membrana. Nakon toga provedeno je kemijsko čišćenje membrane u trajanju od dva sata koje nije bilo dostatno za dobivanje početne permeabilnosti.

Postavljanjem matematičkog modela čepčenja membrane dobivena je krivulja smanjenja fluksa s vremenom koja dobro opisuje vrijednosti dobivene eksperimentalnim podacima za oba reaktora.

**OBRADA MODELNE OTPADNE VODE U
MEMBRANSKIM BIOREAKTORIMA
TREATMENT OF SYNTHETIC WASTEWATER
IN MEMBRANE BIOREACTORS**

Post B29

Helena Korajlija Jakopović, Mirjana Čurlin, Marin Matošić i Ivan Mijatović
Prehrambeno-biotehnoški fakultet, Pierottijeva 6, 1000 Zagreb, Hrvatska

Kroz 70 dana obrađivana je modelna otpadna voda pomoću aktivnog mulja u dva različita membranska bioreaktora za obradu otpadnih voda kako bi se usporedila njihova učinkovitost. Korišteni su membranski bioreaktor Zenon s uronjivom membranom sa šupljim vlaknima, te Kubota sa uronjivom okvirnom pločastom membranom. Praćene su vrijednosti KPK i TOC, MLSS, provodnosti, pH, koncentracije kisika u bioreaktorima, te koncentracije nitrata i nitrita u svrhu definiranja učinkovitosti i stabilnosti procesa obrade modelne otpadne vode.

Proces je vođen mijenjanjem protoka i postizanjem različitih vremena zadržavanja vode u bioreaktorima od 4, 8 i 16 sati.

Dobiveni rezultati KPK i TOC govore u prilog visokoj učinkovitosti uklanjanja organskih tvari koja je iznosila oko 95%. Tijekom vođenja procesa primjećen je porast nitrificirajuće aktivnosti, 57 % dušika iz ulazne vode prevedeno je u nitrate kod MBR Zenon, dok je 40 % dušika prevedeno u nitrate kod MBR Kubota. Obje membrane su radile relativno stabilno, uz postepeni pad permeabilnosti tijekom rada.

ACTIVITY AND STABILITY OF DIFFERENT OXIDOREDUCTASES IN IONIC LIQUIDS

Christina Kohlmann and Stephan Lütz

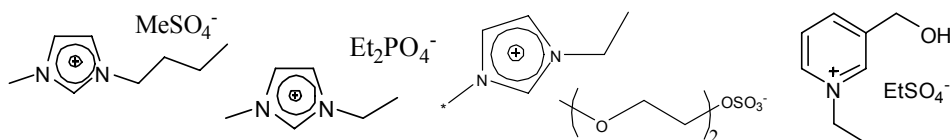
Institute of Biotechnology 2, Research Centre Jülich, Germany

Post B30

Since the first publication about an isolated enzyme in ionic liquid was published in 2000 [1], the number of publications dealing with this new reaction medium for biocatalysis increases rapidly. The great interest in this alternative reaction medium can be explained by the nature of ionic liquids.

Ionic liquids are salts that are liquid at temperatures below 100°C [2]. As they consist of different cations and anions, their properties can be modified by designing the involved ions. Advantageous properties associated with ionic liquids are negligible vapour pressure, no flammability, good solubility for various substances, thermal and chemical stability and recyclability [3]. While investigating different biocatalysts enhanced stability, activity and in some cases even higher selectivity of different enzymes were found [4-6].

Most of the mentioned publications deal with investigations of lipases in ionic liquids [7]. In our work the activity and stability of three different oxidoreductases – alcohol dehydrogenase from *Lactobacillus brevis*, D-specific amino acid oxidase from *Trigonopsis variabilis* and chloroperoxidase – was examined in different ionic liquids.



- [1] M. Erbeldinger, A. J. Mesiano, A. J. Russell, *Biotechnology Progress* **2000**, *16*, 1129.
- [2] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angewandte Chemie-International Edition* **2000**, *39*, 3773.
- [3] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, WILEY-VCH, Weinheim, **2003**.
- [4] S. Park, R. J. Kazlauskas, *Current Opinion in Biotechnology* **2003**, *14*, 432.
- [5] R. A. Sheldon, F. van Rantwijk, R. M. Lau, in *Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects*, Vol. 856, AMER CHEMICAL SOC, Washington, **2003**, pp. 192.
- [6] U. Kragl, M. Eckstein, N. Kaftzik, *Current Opinion in Biotechnology* **2002**, *13*, 565.
- [7] R. A. Sheldon, R. M. Lau, M. J. Sorgedraeger, F. van Rantwijk, K. Seddon, *Green Chemistry* **2002**, *4*, 147.

OVERCOMING THERMODYNAMIC LIMITATIONS IN WHOLE CELL BIOTRANSFORMATION PROCESSES BY PERVAPORATION

Kirsten Schroer¹, Eva Tacha¹, Stephanie Bringer-Meyer², Thomas
Daußmann³, Werner Hummel⁴, Christian Wandrey¹ and Stephan Lütz¹

Post B31

¹Forschungszentrum Jülich GmbH, Institute of Biotechnology 2, 52425 Jülich, Germany

²Forschungszentrum Jülich GmbH, Institute of Biotechnology 1, 52425 Jülich, Germany

³Julich Chiral Solutions GmbH, 52428 Jülich, Germany

⁴Heinrich-Heine University of Düsseldorf, Institute of Molecular Enzyme Technology,
52426 Jülich, Germany

The reduction of prochiral ketones to chiral alcohols can be catalyzed by alcohol dehydrogenases which are dependent on NADH or NADPH. As these cofactors are rather expensive compounds[1], efficient cofactor regeneration is advisable.

One possibility of cofactor regeneration is a substrate-coupled approach which not only includes the reduction of a ketone but also the oxidation of a cosubstrate (normally 2-propanol) to a coproduct (acetone) catalyzed by the same alcohol dehydrogenase. Since there is a competition between substrate, product, cosubstrate and coproduct, a thermodynamic equilibrium is present which impedes complete conversion. In order to overcome the thermodynamic limitation the biotransformation process can be coupled with methods to withdraw the acetone from the reaction system. This can be achieved by organophilic pervaporation.

In situ acetone removal by pervaporation has already been applied for biotransformation processes with isolated enzymes [2] and was now extended to whole cell biotransformation processes. Using recombinant *E. coli* cells expressing *LbADH* [3] as biocatalysts the prochiral ketones methylacetoacetate and 2,5-hexanedione were reduced to the corresponding alcohols (*R*)-methylhydroxybutyrate and (2*R*,5*R*)-hexanedione respectively. For both reaction systems higher yields could be achieved when the pervaporation method was applied. Further investigations were focused on the stability of the biocatalysts.

[1] C. Wandrey, *The Chemical Record* **4** (2004) 254-265

[2] T. Stillger, M. Bönitz, M. Villela, A. Liese, *Chemie Ingenieur Technik* **74** (2002) 1035-1039

[3] W. Hummel, *Advances in Biochemical Engineering, Biotechnology* **58** (1997) 145-184

DETEKCIJA METALNIH IONA U RABLJENIM MOTORNIM ULJIMA I MOGUĆNOSTI NJIHOVA ZBRINJAVANJA

DETECTION OF METAL IONS IN USED ENGINE OIL AND THE POSSIBILITIES OF ITS DISPOSAL

Post B32

Pero Dabić, Petar Krolo i Slavko Lucić

Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, Teslina 10/V, 21000 Split, Hrvatska

Rabljena ulja ovisno o kategoriji u koju spadaju prema Pravilniku o vrstama otpada (NN 27/1996) mogu se ponovno prerađivati, spaljivati u energanama ili se moraju propisno skladištiti. Motorna ulja mogu sadržavati ione teških metala te su i stog gledišta potencijalno opasna po okoliš. Radi poboljšavanja svojstava novim motornim uljima dodaju se različiti aditivi i obično su oni glavni izvori metalnih iona u uljima. Rabljena motorna ulja imaju povišene koncentracije pojedinih metalnih iona dijelom iz goriva te dijelom radi trošenja pokretnih dijelova motora. Sadržaj metalnih iona ili krutih metalnih čestica u ulju ovisi o više parametara: vrsti ulja, vrsti motora, vremenu korištenja ulja u motoru i radnim uvjetima kojima se izlaže motor. Da bi se rabljena motorna ulja mogla kategorizirati prema Pravilniku neophodna je njihova kvalitativna i kvantitativna analiza.

Stoga je u radu provedena jednostavna kvalitativna metoda detekcije vodljivih iona u motornim uljima, konduktometrija, kojom određujemo specifičnu provodnost ulja. Na osnovi izmjerene specifične provodnosti ulja i usporedbom s vrijednostima specifične provodnosti kalibracijskih ulja, s poznatim sadržajem iona, procjenjujemo ukupni sadržaj vodljivih iona u uzorku.

Kvantitativno određivanje metalnih iona provedeno je EDXRF tehnikom po metodi razvijenoj za rabljena ulja TXMS-06A.V1.

Dobiveni rezultati pokazuju povećan udio pojedinih metalnih iona u rabljenim uljima, poglavito željeza, olova, aluminijska i cinka u odnosu na nova motorna ulja. Stoga, nakon njihovog spaljivanja, u ostatku se mogu očekivati znatnije koncentracije ovih metalnih iona, te naročitu pozornost treba posvetiti zbrinjavanju takvih ostataka što je cilj ovoga rada.

[1] V. Čizmić, D. Pančocha, T. Anić, A. Barišić, *Goriva i maziva* **5** (2004) 279-297.

[2] Method Sheet: TXMS-06A.V1 Oxford Instruments Twin-X, Oxford Instruments Analytical Ltd. (2003) 1-10.

**MONITORING VISOKO STABILNIH KLORIRANIH
UGLJKOVODIKA U ISTOČNIM OBALNIM VODAMA
JADRANA OD 1972. DO 2006. GODINE**

**MONITORING OF HIGHLY PERSISTENT
CHLORINATED HYDROCARBONS IN EASTERN
ADRIATIC COASTAL WATERS (1972-2006)**

Post B33

Violeta Čalić, Nena Picer, Mladen Picer i Vedranka Hodak Kobasić
Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, 10000, Zagreb, Hrvatska

Klorirane aromatske molekule su po svojoj zastupljenosti jedan od najznačajnijih izvora mutagenih tvari za morski okoliš. Klorirani insekticidi (DDT) i poliklorirani bifenili (PCB) predstavljaju grupu sintetičkih organskih spojeva, vrlo široke primjene na raznim poljima ljudske djelatnosti. Budući najveći dio zagađivala zaostaje u blizini mjesta ulaska u okoliš, obale mora, a osobito dijelovi u blizini urbanih centara, njihova su primarna prihvatista [1].

Dugogodišnje istraživanje razina kloriranih ugljikovodika u mekušcima (uglavnom dagnje) i ribama (bentoske, epibentoske i pelagičke) istočnih obalnih voda Jadrana, rađeno je s ciljem lociranja i određivanja kritičnih točaka zagađenosti mora, kao i praćenja razina PCB-a i DDT-a [2]. U razdoblju između 1972. i 2006. godine na velikom broju postaja duž hrvatske morske obale (Istra, Kvarner i otoci, područja Zadra, Šibenika, Splita i Dubrovnika) vršena su intenzivna uzorkovanja. Sve analize obavio je isti laboratorij Instituta Ruđer Bošković, uniformiranom metodologijom [3]. Za određivanje i karakterizaciju kloriranih ugljikovodika korištena je plinska kromatografija s detektorom zahvata elektrona.

Analizom su određene sljedeće razine kloriranih ugljikovodika na mokru masu uzoraka:

- u mekušcima razine PCB-a od 0,1 (ispod osjetljivosti metode) do 1510 μgkg^{-1} , odnosno razine DDT-a od 0,1 do 1088 μgkg^{-1} ;
- u ribama razine PCB-a od 0,1 (ispod osjetljivosti metode) do 2403 μgkg^{-1} , odnosno razine DDT-a od 0,1 do 1575 μgkg^{-1} .

Premda su u pojedinim uzorcima opažene značajnije razine polikloriranih bifenila, one ne prelaze zakonski dopuštene granične vrijednosti. Godišnja trend analiza razina PCB-a i DDT-a te njihovih omjera, rađena je linearnom regresijom. Rezultati ove trend analize ukazuju na značajno opadanje razina DDT-a od 70-tih godina prošlog stoljeća do danas, dok se u istom razdoblju razina PCB-a povećava u analiziranim uzorcima biote, ali taj rast nije statistički značajan.

[1] S. Tanabe, N. Kaunan, A. Subramanian, S. Watanabe, R. Tatsukawa, *Environ. Pollut.* **47** (1987) 147-163.

[2] M. Picer, N. Picer, *Chemosphere* **29** (1994) 465-475.

[3] M. Picer and N. Picer, *Wat. Res.* **29** (1995) 2707-2719.

**PRAĆENJE ANTROPOGENOG UTJECAJA U
SEDIMENTU PLITVIČKIH JEZERA**
**ANTHROPOGENIC INFLUENCE IN THE SEDIMENT OF
THE PLITVICE LAKES**

Post B34

Jadranka Barešić¹, Nada Horvatinčić¹, Bogomil Obelić¹,
Ines Krajcar Bronić¹ i Polona Vreča²

¹Institut „Ruđer Bošković“, Bijenička 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

²Institut „Jožef Stefan“, Jamova 39, SI-1000 Ljubljana, Slovenija

Jezerski sedimenti sa svojim mineraloškim, kemijskim i izotopnim sastavom predstavljaju trajni zapis o promjenama koje su se događale u jezerima i njihovoj okolini. U ovom radu prikazani su rezultati mineraloških i izotopnih analiza, analiza elemenata u tragovima i analiza elementarnog sastava organske frakcije sedimenta za pet uzoraka površinskih sedimenata (duljine 45 cm) skupljenih na području Plitvičkih jezera. Uzorci sedimenta uzeti su na različitim dubinama na 4 jezera: Prošćansko (19 m), Gradinsko (5 m), Kozjak (uzorkovan na 21 m dubine i na ušću potoka Rječice na dubini 2 m) i Kaluđerovac (3 m).

Analiza mineralošskog sastava anorganskog dijela sedimenta ukazuje da je dominantna komponenta svih sedimenata kalcit koji se taloži iz jezerske vode. Udio kalcita veći je u manjim jezerima (Gradinsko i Kaluđerovac, 90-99%), a nešto manji u većim jezerima (Prošćansko i Kozjak, 70-85%). Udio organske komponente u većim jezerima iznosi 7,5-10%, dok je kod manjih jezera postotak niži, 1-3,5%. Sadržaj elemenata u tragovima (B, Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Sr, Pb, Zn i P) ravnomjerno je raspoređen unutar sedimenata i pokazuje lagani pad nizvodno od Prošća prema Kaluđerovcu, što ne upućuje na značajan antropogeni utjecaj. Na temelju omjera mase ugljika i dušika (C/N) u organskoj tvari sedimenata, određeno je njeno porijeklo. C/N vrijednosti 10-13 ukazuju da organska tvar potječe od jezerskog fitoplanktona, a jednolika raspodjela po dubini sedimenta ne ukazuje na recentne promjene porijekla organske tvari. Rezultati ¹⁴C analiza u karbonatnom i organskom dijelu sedimenata pokazuju maksimalne ¹⁴C vrijednosti na dubinama 5-14 cm, što je posljedica povećane koncentracije ¹⁴C u atmosferi 60-ih godina prošlog stoljeća (termonuklearni pokusi). ¹⁴C aktivnost sedimenata upotrijebljena je za određivanje brzine sedimentacije u jezerima, te se pokazalo da je sedimentacija sporija u većim jezerima. Omjeri izotopa ¹³C/¹²C izmjereni u karbonatu sedimenata konstantni su za profile uzete u Prošćanskom jezeru i Kozjaku, dok kod manjih jezera (Gradinsko i Kaluđerovac) ¹³C/¹²C vrijednosti rastu u gornjih 15 cm sedimenta, što ukazuje na pojačanu primarnu produkciju u ovim jezerima tijekom posljednjih pedesetak godina.

Značajne razlike u sastavu sedimenta u odnosu na ostale sedimente uočene su u sedimentu uzorkovanom na ušću potoka Rječice u jezero Kozjak. Ovdje je koncentracija organske tvari najveća (11,4-36,6%) zbog donosa humusnog materijala iz okolne šume, što pokazuju i C/N vrijednosti koje se kreću između 14 i 17. Koncentracija elemenata u tragovima također je povišena u odnosu na ostale jezerske sedimente, a ¹⁴C rezultati ukazuju na veliku brzinu sedimentacije.

OPTIMIRANJE NANOFILTRACIJSKE MEMBRANE U PROCESU PROČIŠĆAVANJA TEKSTILNIH OTPADNIH VODA

OPTIMISATION OF THE MEMBRANE NANOFILTRATION PERFORMANCE DURING TEXTILE WASTEWATER FILTRATION

Post B35

Irena Petrinic¹, Niels Peder Raj Andersen², Tanja Pušić³ i Sonja Šostar Turk¹

¹University of Maribor, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Textiles, Smetanova ulica 17, SI-2000 Maribor, Slovenia.

²Section of Chemistry, Aalborg University, Sohngaardsholmsvej 57, DK-9000 Aalborg, Denmark.

³University of Zagreb, Faculty of Textile Technology, Department of Textile-Chemical Technology and Ecology, Prilaz baruna Filipovića 30, HR-10000 Zagreb, Croatia.

U svrhu optimiranja djelovanja nanofiltracijske (NF) membrane tijekom pročišćavanja tekstilnih otpadnih voda u ovom radu su istraženi procesni parametri kao poprečna brzina filtracija (*cross flow velocity*), radni tlak i protok permeata. NF je prikladna za pročišćavanje tekstilnih otpadnih voda jer omogućava separaciju manjih organskih (npr. bojila) i anorganskih molekula, kao i viševalentnih anorganskih komponenti. Permeat (očišćen tok) dobiven iz NF procesa može se ponovno koristiti za druge tekstilne procese, npr. bojadisanje, tisak, pranje i ispiranje. Recikliranje mineralnih soli korištenih tijekom mokrih procesa je posebno interesantno radi njihove velike potrošnje i visokog sadržaja u otpadnim vodama. Laboratorijski simulirana industrijska otpadna voda nakon pranja tiskanih tekstilija reaktivnim bojilima je pročišćena postupkom nanofiltracije. Otpadna voda je bila pripremljena prema recepturi reaktivnog tiska tekstilne tvornice u Sloveniji. Filtracije su bile izvedene s tri komercijalne NF membrane (NFT-50, DK i DL), koje su karakterizirane prema tendenciji začepljivanja, protoku permeata i njene pogodnosti u uklanjanju soli, obojenja i KPK vrijednosti. Svi filtracijski pokusi su provedeni u šaržnom kružnom modulu gdje se permeat i retentat dovode u polazni spremnik. Iz rezultata filtracija je razvidno da se protok permeata ne povećava linearno s tlakom kada se filtriraju otpadne vode kod visokih tlakova. Razlog je koncentracijska polarizacija i adsorpcija bojila koji značajno smanjuju protok permeata. Uočeno je da DL membrana ima bolje radne mogućnosti (viši protok permeata) nego DK i NFT-50 membrana dok su najviše retencijske vrijednosti postignute redom NFT-50, DK i DL membranama. Ovaj rad je pokazao da odabir odgovarajućih membrana i radnih uvjeta omogućava primjenu NF u obradi tekstilnih otpadnih voda te omogućava dobivanje desalinirane vode, prihvatljive za ponovnu upotrebu za procese ispiranja nakon tiska.

**REVERZNO OSMOTSKO I NANOFILTRACIJSKO
UKLANJANJE VETERINARSKIH LIJEKOVA IZ
OTPADNIH VODA**

**REVERSE OSMOSIS AND NANOFILTRATION
REMOVAL OF VETERINARY DRUGS FROM WASTE
WATER**

Post B36

Krešimir Košutić, Davor Dolar i Branko Kunst

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

Najnovija istraživanja pokazuju da su koncentracije različitih farmaceutika i drugih organskih onečišćenja, kao što su pesticidi, sve veće u otpadnim vodama kao i u vodenim sustavima u koje ispuštaju. Intenzivno istraživanje, razvoj i primjena membranskih tehnologija u posljednjih 10-tak godina svrstava ih, radi visoke učinkovitosti te ekološke prihvatljivosti, u najsuvremenije tehnologije obradbe voda 21. stoljeća.

Cilj ovog rada bio je ispitati učinkovitost uklanjanja nekih od veterinarskih lijekova (antibiotika) iz otpadnih voda tlačnim membranskim postupcima reverzne osmoze (RO) i nanofiltracije (NF).

U tu su svrhu testirane različite kompozitne RO/NF membrane koje se međusobno razlikuju po svojim nazivnim i poroznim karakteristikama. Određivana su porozna svojstva ispitivanih membrana pomoću kojih je objašnjen mehanizam zadržavanja pojedinih organskih tvari (antibiotika) iz otpadnih voda. Ispitivanja su provedena na modelnim i realnim uzorcima otpadnih voda.

Rezultati pokazuju da većina RO/NF membrana praktički u potpunosti zadržava veterinarske antibiotike.

**UTJECAJ TVRDOĆE VODE NA RAZGRADNJU
PRIRODNIH ORGANSKIH TVARI KORIŠTENJEM
FENTON REAGENSA**

**INFLUENCE OF WATER HARDNESS ON
DEGRADATION NATURAL ORGANIC MATTER USING
FENTON REAGENT**

Post B37

Brankica Kalajdžić, Mirko Kuleš i Mirna Habuda-Stanić
Zavod za primijenjenu kemiju i ekologiju, Prehrambeno tehnološki fakultet,
F. Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska

Prirodne organske tvari nalaze se rasprostranjene u vodi širom svijeta, ali njihova koncentracija znatno varira među lokacijama. Najveći dio dolazi u obliku huminskih tvari. U vodi su prirodne organske tvari nepoželjne jer utječu na opću prihvatljivost vode dajući joj nepoželjnu boju, okus i miris te sudjeluju u vezanju i prijenosu organskih i anorganskih kontaminanata kao što su pesticidi i teški metali. Njihova štetnost posebno dolazi do izražaja pri kloriranju kada mogu nastati štetni nusprodukti.

U ovom radu nastojalo se korištenjem Fentonovog reagensa razgraditi prirodne organske tvari i smanjiti njihovu koncentraciju u vodi. Prirodna voda sadrži veliku količinu otopljenih tvari koji utječu na sam postupak razgradnje, te je naglasak rada stavljen na razjašnjavanje tog utjecaja.

Otopine huminske kiseline pripremljene su u demineraliziranoj i tvrdoj vodi otapanjem standardne huminske kiseline. Tvrdoća vode smanjuje učinkovitost Fentonovog reagensa, međutim taj utjecaj varira ovisno o ostalim parametrima Fentonove reakcije. Pri nižoj pH vrijednosti utjecaj tvrdoće vode slabije je izražen, ali isto tako utjecaj pH manje dolazi do izražaja u demineraliziranoj vodi. Bitna je također primijenjena koncentracija željeza(II), a nešto je slabije zamjetan utjecaj koncentracije vodikovog peroksida. U demineraliziranoj vodi maksimalno je uklonjeno 56 % TOC-a pri 5 mM H₂O₂, 0,1 mM Fe(II) i pH 4,5 u usporedbi sa 47 % u tvrdoj vodi pri istim uvjetima. Aromatska komponenta organske tvari razgradila se i u većoj mjeri (do 90 % u demineraliziranoj i 69 % u tvrdoj vodi) praćeno preko apsorpcije u UV području pri valnoj duljini od 254 nm. Svi rezultati potvrđeni su snimljenim fluorescentnim spektrima.

PRIMJENA NAPREDNIH OKSIDACIJSKIH PROCESA ZA RAZGRADNJU ORGANSKIH TVARI IZ OBOJENIH OTPADNIH VODA

APPLICATION OF ADVANCED OXIDATION PROCESSES FOR DEGRADATION OF ORGANIC COMPOUNDS FROM COLOURED WASTEWATER

Post B38

Dinko Vujević i Natalija Koprivanac

Marulićev trg 19, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 10000 Zagreb, Hrvatska

Pri proizvodnji i primjeni organskih sintetskih bojila, te intermedijera za njihovu pripremu nastaju velike količine tehnoloških otpadnih voda opterećenih različitim organskim i anorganskim sadržajem, koji predstavljaju opasnost za okoliš i ljudsko zdravlje. Kao takve ne mogu se ispustiti u okoliš bez prethodne odgovarajuće obrade. Pored tradicionalnih metoda obrade, napredni oksidacijski procesi su jedna od mogućnosti obrade takvih otpadnih voda. U ovom je radu za razgradnju modelnih otpadnih voda C.I. Direct Orange 39 (DO39) i sulfanilne kiseline (SK), istraživana primjenjivost procesa Fentonovog tipa s i bez prisustva UV zračenja, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/Fe^{2+} , UV/Fe^{3+} , UV/Fe^0 , $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ i $\text{UV}/\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$. Ispitivan je molarni omjer reagensa Fentonovog tipa u području od 1 : 5 do 1 : 50 uz koncentraciju željezovih soli i željezovog praha 0,5 mM i 1,0 mM. Pokusi su provedeni u kotlastom šaržnom reaktoru uz magnetsko miješanje, atmosferske uvjete, pH 3 i vremensko trajanje procesa od dva sata. Učinkovitost pojedinog procesa kao i nastajanje tj. nestajanje razgradnih produkata određeno je na temelju stupnja razgradnje DO39 i SK u modelnoj otpadnoj vodi. Stupanj obezbojavanja i mineralizacije DO39, odnosno uklanjanja i mineralizacije SK određen je na temelju UV/VIS spektrofotometrijskih mjerenja, određivanja ukupnog sadržaja organskog ugljika (TOC) i HPLC analize. Kao najbolji za obezbojavanje i razgradnju DO39 u modelnoj otpadnoj vodi pokazao se $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ proces uz upotrebu 2,5 mM vodikovog peroksida, pri čemu je uklonjeno 94,42% DO39 i mineralizirano 79,32% organske tvari. Za uklanjanje i mineralizaciju SK u modelnoj otpadnoj vodi kao najbolji se pokazao $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ proces pri čemu je uklonjeno 95,86% SK i mineralizirano ukupno 88,11% ukupnog organskog sadržaja. Korištenjem kemijskih reakcija i konstanti brzina reakcija iz literature [1], razvijen je matematički model koji uključuje kemijske vrste (ione, atome, radikale i molekule) i kemijske reakcije. Sustav diferencijalnih jednadžbi riješen je programskim paketom *Mathematica 5.0*. Metodom pokušaja i pogreške određene su odgovarajuće konstante obezbojenja i mineralizacije DO39 te uklanjanja i mineralizacije SK uvrštavanjem vrijednosti u model. Brzina obezbojavanja i razgradnje DO39 odnosno razgradnje i mineralizacije SK u modelnoj otpadnoj vodi slijedi kinetiku reakcije pseudo-prvog reda.

[1] R.Z. Chen, J.J. Pignatello, *Environ. Sci. Technol.*, **31** (1997) 2399-2406.

**OKSIDACIJA FENTON REAKCIJOM I
RASPODJELA OBLIKA ARSENA U MODELNIM
OTOPINAMA I PODZEMNOJ VODI**

**OXIDATION BY FENTON REACTION AND
SPECIATION OF ARSENIC IN MODEL
SOLUTIONS AND GROUNDWATER**

Post B39

Željka Romić¹, Damir Hasenay² i Mirko Kuleš³

¹”VODOVOD-OSIJEK”, Poljski put bb, HR-31000 Osijek, Croatia

²Zavod za procesno inženjerstvo, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Sveučilište J.J.

Strosmayera u Osijeku, F. Kuhača 18, HR-31000 Osijek, Croatia

³Zavod za primijenjenu kemiju i ekologiju, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Sveučilište J.J. Strosmayera u Osijeku, F. Kuhača 18, HR-31000 Osijek, Croatia

Utjecaj oksidacije Fenton reakcijom na raspodjelu arsenovih specija u ovisnosti o koncentraciji As(III), koncentraciji vodikovog peroksida i Fe²⁺ iona, pH i vremena oksidacije studiran je u modelnim otopinama i podzemnim vodama s područja grada Osijeka. Koncentracija As(III) i ukupna koncentracija arsena određivana je anodnom stripping voltametrijskom (ASV) tehnikom. Za mjerenja je korišten elektrokemijski instrument Methrom 757 VA Computrace s bočno postavljenom rotirajućom zlatnom elektrodom. Arsen je element koji se nalazi u zemljinoj kori i široko je rasprostranjen u prirodi. U podzemnim vodama arsen se uglavnom nalazi u obliku As(III), nešto manje u obliku As(V), a u vrlo malim količinama u obliku metilnih i dimetilnih arsenovih spojeva. Kemijsko ponašanje arsena u okolišu, a posebno tijekom tehnološke obrade vode, određeno je ponašanjem njegovog redoks sustava. Uobičajeni postupci obrade podzemnih i otpadnih voda uključuju oksidaciju arsenovih specija, obzirom da je As(III) oblik vrlo toksičan i izuzetno ga je teško ukloniti. Usprkos važnosti ovog procesa, oksidacija arsenovih specija s različitim oksidansima nije do kraja razjašnjena i predmet je većeg broja raznorodnih istraživanja. Fenton reakcija ima vrlo veliku oksidacijsku moć, a temelji se na raspadu vodikovog peroksida u prisutnosti Fe²⁺ iona pri čemu nastaju slobodni hidroksilni radikali koji su vrlo snažni oksidativni reagensi. Rezultati ovog istraživanja pokazali su da je arsen u sustavu podzemnih voda grada Osijeka uglavnom (cca. 78 %) prisutan kao As(III) oblik koji se tijekom odvijanja Fenton reakcije vrlo snažno oksidira u manje toksični As(V) oblik. Kombinacijom vrlo malih količina vodikovog peroksida i raznovrsnih spojeva željeza, koji otapanjem daju slobodne Fe²⁺ ione, izuzetno uspješno i brzo se može sav prisutni arsen u As(III) obliku prevesti u tehnološki i ekološki prihvatljivi oblik As(V). Primjenjena elektrokemijska metoda određivanja koncentracije arsenovih specija pokazala se vrlo reproducibilnom i pouzdanom za određivanje malih koncentracija As(III) u prisutnosti drugih arsenovih specija i drugih tvari uobičajeno prisutnih u podzemnim vodama. Uz daljnju optimizaciju procesnih parametara rezultati ovih istraživanja mogu se primijeniti u tehnološkom procesu obrade podzemnih voda.

**RAZGRADNJA 4-KLORFENOLA
FOTOOKSIDACIJSKIM PROCESIMA
DEGRADATION OF 4-CHLOROPHENOL BY
PHOTOOXIDATION**

Post B40

Igor Peternel¹, Natalija Koprivanac¹, Ivana Grčić¹ i Jarolim Meixner²

¹ Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb

² DINA-DIOKI, Omišalj, Krk

Zbrinjavanje 4-klorfenola, kao i ostalih klorfenola, posebno je značajno s obzirom da su spomenuti spojevi vrlo toksični i uzrokuju mnoga maligna oboljenja, a i vrlo su česti intermedijeri u organskoj kemijskoj industriji uključujući i proizvodnju organskih bojila.

Napredne oksidacijske tehnologije pokazale su se kao vrlo uspješna metoda za obradu velike većine organskih onečišćenja u raznim industrijskim otpadnim vodama. Napredni oksidacijski procesi (AOPs) temelje se na stvaranju visoko reaktivnih čestica, hidroksil radikala, OH•, koji brzo i neselektivno oksidiraju prisutno organsko onečišćivalo. U ovom radu ispitivana je primjena naprednih oksidacijskih procesa; UV, UV/O₃, UV/H₂O₂/O₃, za razgradnju modelne otopine 4-klorfenola [1,2]. Za sve navedene procese utvrđeni su optimalni parametri za najviši stupanj razgradnje (početna pH vrijednost, početna koncentracija vodikovog peroksida). Hidrokinon, benzokinon, klorcatehol i fenol su utvrđeni kao razgradni produkti fotooksidacije 4-klorfenola. Dodatno je ispitan utjecaj zeolita, NH₄ZSM5, na učinkovitost navedenih procesa. Smanjenje koncentracije 4-klorfenola, kao i koncentracije njegovih razgradnih produkata praćeno je metodom visokotlačne tekućinske kromatografije (HPLC). Djelotvornost ispitivanih procesa procijenjena je smanjenjem sadržaja ukupnog organskog ugljika (TOC) u obrađenoj modelnoj otopini 4-klorfenola.

Dobiveni rezultati ukazuju na vrlo visoku učinkovitost primjenjenih procesa, s time da je optimalni stupanj razgradnje 4-klorfenola postignut primjenom UV/H₂O₂/O₃ procesa sa 75.3 % uklonjenog TOC-a nakon jednog sata obrade.

[1] M.Y. Ghaly, G. Hartel, R. Mayer, R.R. Haseneder, *Afinidad* **LVII 490** (2000) 424.

[2] N. Koprivanac, A. Lončarić Božić, I. Peternel, D. Vujević, H. Kušić, *Environmental Management ; Contribution to Solution*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2005, str. 153-164.

RAZGRADNJA REAKTIVNIH BOJILA FENTONOVIM I FOTO-FENTONOVIM PROCESOM U MODELNIM OTPADNIM VODAMA

DEGRADATION OF REACTIVE DYES BY FENTON AND FOTO-FENTON PROCESS IN MODEL WASTEWATER

Post B41

Sanja Papić¹, Dinko Vujević¹, Natalija Koprivanac¹, Danijel Šinko² i
Zvezdana Lazarević¹

¹Marulićev trg 19, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 10000 Zagreb, Hrvatska

²Branimirova 24-26, RENCO d.o.o., 42202 Trnovec, Hrvatska

Industrijska proizvodnja, pored konačnog proizvoda, rezultira i velikom količinom različitog otpada te nastankom velikih količina otpadnih voda. Otpadne vode iz industrije proizvodnje i primjene organskih sintetskih bojila predstavljaju poseban ekološki problem, ne samo zbog intenzivnog obojenja već i zbog visokog sadržaja različitih toksičnih pa i karcinogenih spojeva, neprihvatljivih za okoliš [1]. Reaktivna bojila čine ukupno 20-30% svih bojila na tržištu obzirom na izrazito dobra bojadisarska svojstva i briljantnost nijansi. Međutim, procese proizvodnje ove skupine bojila, kao i njihove primjene prati proces hidrolize, što uzrokuje visoku opterećenost otpadnih voda organskim sadržajem, nepoželjnim u okolišu. Zbog svoje složene strukture i stabilnosti, otpadne vode koje sadrže takva bojila ne mogu se na zadovoljavajući način obraditi konvencionalnim metodama obrade [2] pa se kao jedna od mogućnosti nude napredni oksidacijski procesi (eng. Advanced Oxidation Processes-AOPs), bilo samostalno ili kao dio integralnog procesa obrade [3]. U okviru ovog rada, ispitivana je razgradnja tri različita tipa komercijalnih reaktivnih monoklortriazinskih bojila: azo, C.I. Reactive Yellow 3, antrakinonskog, C.I. Reactive Blue 2 i metal-kompleksnog, C.I. Reactive Violet 2, primjenom Fentonove i foto-Fentonove oksidacije. Eksperimenti su provedeni u kotlastom šaržnom reaktoru u svrhu određivanja optimalne koncentracije željezove soli i molarnog omjera Fe(II)/H₂O₂. Učinkovitost procesa određena je na temelju UV/VIS spektrofotometrijskih mjerenja i određivanja sadržaja ukupnog organskog ugljika (TOC). Kao najučinkovitiji se pokazao foto-Fentonov proces uz upotrebu 0,5 mM željezove(II) soli i omjeru Fe²⁺/H₂O₂ = 1 : 40. Nakon 2 sata je uklonjeno 100% bojila, te je postignut stupanj mineralizacije od 86%. Također je ustanovljeno da proces obezbojavanja i mineralizacije RB2 u modelnoj otpadnoj vodi slijedi kinetiku reakcije pseudo-prvog reda.

[1] Riefe, H.S. Freeman, *Environmental Chemistry of Dyes and Pigments*, John Wiley & Sons, New York, 1996, str. 300-301.

[2] Nicole, J. De Laat, M. Dore, J.P. Duguet, C. Bonnel, *Water Res.* **24** (1990) 157-168.

[3] E.S. Rubin, *Introduction to Engineering and the Environment*, McGraw-Hill, Boston, 2001, str. 57.

ULOGA ZEOLITA U HETEROGENIM PROCESIMA FENTONOVOG TIPA ZA OBRADU OBOJENIH OTPADNIH VODA

THE ROLE OF ZEOLITES IN HETEROGENEOUS FENTON TYPE PROCESSES FOR THE TREATMENT OF COLORED WASTEWATERS

Post B42

Natalija Koprivanac, Hrvoje Kušić, Ana Lončarić Božić i Maja Aleksić
Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19,
Zagreb

Obojene otpadne vode u okolišu ne predstavljaju samo problem estetske prirode, kao što se to na prvi pogled može činiti. Prisutno obojenje utječe na apsorpciju ili refleksiju sunčeve svjetlosti i uzrokuju poremećaj prirodne ravnoteže u vodenim sustavima. Osim toga u obojenim otpadnim vodama iz procesa proizvodnje i primjene bojila prisutne su i različite pomoćne kemikalije među kojima su mnoge toksične ili čak pokazuju mutagena i kancerogena svojstva [1]. Zbog toga je takove otpadne vode nužno obraditi prije ispuštanja u prirodne prijemnike. U slučajevima kada konvencionalne tehnologije obrade otpadnih voda nisu dovoljno učinkovite, primjena klasičnog homogenog Fentonovog procesa iz grupe naprednih oksidacijskih procesa (AOPs) često predstavlja adekvatno rješenje. Ipak, koncentracija željezovih iona u obrađenoj otpadnoj vodi koja u nekim slučajevima može biti razmjerno visoka, zahtijeva dodatnu obradu. Ovaj se nedostatak može ublažiti ili čak izbjeći heterogenim procesom Fentonovog tipa gdje su željezovi ioni ugrađeni u rešetku zeolita. Osim toga ukupna učinkovitost procesa Fentonovog tipa, koja je ograničena stvaranjem stabilni Fe(III)-kompleksa može se povećati prisutnošću UV zračenja [2].

U ovom radu korišteno je reaktivno azo bojilo RB137 kao modelno zagađivalo. Istraživana je primjena heterogenih procesa Fentonovog tipa uz korištenje ZSM5 i Y zeolita te je uspoređena njihova učinkovitost s analognim homogenim procesima. Ispitan je utjecaj UV zračenja na oba tipa procesa. Ukupna učinkovitost procesa procijenjena je na osnovi rezultata praćenja obezbojenja modelne otopine bojila kao i smanjenja sadržaja ukupnog organskog ugljika, odnosno stupnja mineralizacije. U svim procesima heterogenog tipa, uz podjednaku učinkovitost razgradnje bojila obzirom na oba istraživana parametra, obezbojenje i mineralizacija, ustanovljena je znatno niža koncentracija željezovih iona u obrađenoj otpadnoj vodi u odnosu na analogne homogene procese. Daljnja prednost heterogenih procesa vezana je uz mogućnost obrade u slabo kiselim ili čak neutralnim uvjetima. Pokazano je da UV zračenje utječe na povećanje stupnja obezbojenja i mineralizacije u svim ispitivanim homogenim i heterogenim procesima Fentonovog tipa.

[1] A. Riefe, H. S. Freeman, *Environmental chemistry of Dyes and Pigments*, John Wiley & Sons, New York, 1996. str. 295-316.

[2] S. Parsons, *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, London 2004. str. 7-132, 302-324.

ALKALNA HIDROLIZA PROTEINA ŽIVOTINJSKOG PODRIJETLA

ANIMAL PROTEINS ALKALINE HYDROLYSIS

Sanja Kalambura¹ i Gordon I. Kaye²

Fond za zaštitu okoliša i energetske učinkovitost¹, Zagreb, Republika Hrvatska
WR², Indianapolis, USA²

Post B43

Zakonom o veterinarstvu definirano je neškodljivo uništavanje otpada životinjskog podrijetla u objektima za toplinsku preradu - kafilerijama. Zaštita ljudi i životinja od raznih zaraznih i parazitnih bolesti zajedničkih ljudima i životinjama kao što je antraks, q-groznicu, bruceloza, bjesnoća, tetanus i dr. dovela je do razvijanja što efikasnijih mjera zaštite kao i metoda sanacije. Dosadašnji način obrade otpada životinjskog podrijetla u pogonima za termičku obradu osigurava neškodljivo zbrinjavanje otpada stvarajući mesno koštano brašno koje se trajno zbrinjava spaljivanjem. Novi propisi Europske Unije (EC Direktiva 1774/2002) koji su usuglašeni s novim Pravilnikom Ministarstva poljoprivrede, a koji nalažu strogu kontrolu provođenja pravilnog i higijenskog postupanja s lešinama i otpadom životinjskog podrijetla te podjelu otpada na tri kategorije.

Alkalna hidroliza je metoda razgradnje i sterilizacije u kojoj se otpad životinjskog podrijetla miješa sa lužinom NaOH/KOH te se 3-6 sati kuha pri temperaturi od 150°C i tlaku od 4 Bara. Pri tome dolazi do pucanja kemijskih veza velikih proteinskih molekula, nukleinskih kiselina (DNA i RNA), lipida, virusa i priona pri čemu nastaju manje molekule koje se vežu sa NaOH/KOH u Na/K-soli, a masne se kiseline vežu sa lužinom u sapune. Nastala otopina je neutralna ili slabo alkalna otopina organskih tvari te je pogodna za mikrobiološku razgradnju anaerobnim putem ili dehidraciju čime se količina ulazne sirovine smanjuje za 98%. Sam proces je oslobođen štetnih emisija plinova, nema neugodnih mirisa kao ni otpadnih voda.

ISTRAŽIVANJE DISTRIBUCIJE PCB-a NA POVRŠINI I UNUTAR BILJAKA KOJE SU IZRASLE NA FITOREMEDIJACIJSKOM POLJU

INVESTIGATION THE DISTRIBUTION OF PCBs ON SURFACE AND INSIDE PLANTS GROWING ON EXPERIMENTAL PHYTO REMEDIATION FIELD

Post B44

Vedranka Hodak Kobasić, Violeta Čalić, Mladen Picer i Nena Picer
Bijenička cesta 54, Institut "Ruđer Bošković", 10000 Zagreb, Hrvatska

Tijekom domovinskog rata, raketiran je kondenzator trafostanice Zadar (ETS). Ulje iz kondenzatora koje je sadržavalo PCB-e prošlo se u okolno područje. Naše eksperimentalno polje smješteno je u blizini ETS i sastavljeno je od deset remedijacijskih gredica te četiri kontrolne gredice. Nakon jedne i dvije godine od sijanja biljaka, mnogo biljnih vrsta (uglavnom korova) izraslo je na tlu koje je kontaminirano s PCB-ima. U dostupnoj literaturi nismo pronašli podatke o ostacima PCB-a koji su se apsorbirali na površini biljaka. Nadalje, čak i podaci o čišćenju biljaka prije njihove analize na PCB-e bili su vrlo rijetki. Ova studija provedena je u cilju određivanja razine PCB-a koja se je adsorbirala na biljkama i površini njihova korijenja te da istraži razinu PCB-a unutar biljaka i njihovog korijenja pomoću dvije metode ekstrakcije. Dobiveni rezultati prikazani su na sljedećoj tablici.

Uzorci	Biljka	Broj uzoraka	Čišćenje voda	Čišćenje n-heksan	Ultrasonična ekstrakcija	ASE ekstrakcija
Biljke posijane u rujnu 2003.	Izdanak	6	3	43	14	40
	Korijen	6	3	18	33	45
Biljke posijane u rujnu 2004.	Izdanak	12	6	29	33	33
	Korijen	12	6	25	42	26
Biljke na kontrolnim gredicama posijane 2004.	Izdanak	3	33	33	22	12
	Korijen	3	35	20	25	20

**NOVE TEHNOLOGIJE ENERGETSKE UČINKOVITOSTI
I EKOLOŠKE ODRŽIVOSTI U ZGRADARSTVU**
**NEW TECHNOLOGY OF ENERGY EFFICIENCY AND
ECOLOGIC SUSTAINABILITY OF BUILDINGS**

Post B45

Zvonimir Glasnović¹, Jure Margeta² i Karla Šiftar²

¹Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Marulićev trg 19,
10000, Zagreb, Croatia

²Faculty of Civil and Architectural Engineering, University of Split, Matice Hrvatske 15,
21000, Split, Croatia

Obzirom na činjenicu da zgradarstvo predstavlja preko trećinu ukupne energetske potrošnje, posljednjih su godina u EU poduzeti brojni koraci na istraživanju, razvoju i primjeni novih tehnologija kojima bi se smanjila ta potrošnja i proizvela iz obnovljivih izvora energije. U tom smislu su ovim radom prikazane tehnologije novih tipova izolacija, solarnog zida, energetske učinkovitih prozora, vakuumsko-cijevnih termalnih kolektora, skladišta topline, geotermalnih dizalica topline, fotonaponskih kolektora, sustava ventilacije pasivne kuće, principa "inteligentne kuće" te proračuna i načina provjere postignute energetske učinkovitosti niskoenergetskih građevina. Posebna pažnja posvećena je i niskoenergetskim građevinama koje su građene isključivo od prirodnih materijala kao što su drvo, slama, glina i sl. Uz izuzetno povoljan ekološki efekt koji se postiže tim materijalima, takve kuće imaju i vrlo malu potrošnju primarne energije, a pažljivim projektiranjem one mogu imati i vrlo nisku ukupnu potrošnju energije. Radom je i utrt put sustavnom pristupu zgradi i njenom okolišu te optimalnom dimenzioniranju tehnologija koje se u takvim zgradama primjenjuju.

PREDICTION OF THE RISK ZONES IN A RIVERINE PATHWAY FOR AN ACCIDENTAL POLLUTANT DISCHARGE OF VARIABLE BIODEGRADABILITY

Cristina Maria¹ and Gheorghe Maria²

¹ National Inst. Environment Protection, Spl. Independentei 294, Bucharest, ROMANIA

² University Politehnica of Bucharest, Dept. of Chemical Engineering, ROMANIA

Post B46

For evaluating the river pollution risk by an accidental discharge from a municipal wastewater treatment plant (WWTP), an advective-dispersive model has been adopted [1]:

$$w \frac{\partial c}{\partial x} = D_y \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - r(c) ; \frac{\partial c}{\partial y} \Big|_{y=0} = 0 ; c \Big|_{y=B} = 0 ; c \Big|_{x=0}^{y=0} = c_o ; c_o = c_{fond} + \frac{Q_c}{Q + Q_{ef}},$$

(c_{fond} , c = pollutant concentration before and after contamination source; x = longitudinal flow-direction; y = lateral distance from the middle-river; $0 \leq y \leq B$; h = river depth; Q, Q_{ef} = river and WWTP effluent flow-rates; Q_c = contaminant mass flow-rate; w = water-flow mean velocity; $D_y = 0.06hw$ = the radial dispersion coefficient [2]). The small size discharge source is located in the middle of the river, while constant flow-rates and velocity have been assumed. By using the monthly-recorded water quality characteristics, the pollutant (BOD-organics) biodegradation rate $r = kc$ has been evaluated, by accounting for the temperature (T), pH and dissolved oxygen influence [2]. Simulation of a WWTP failure scenario [3], of known release statistics, and application of a probabilistic analytical method [2,4] allow determining the probability of failure P_f , and the failure surface over the river pathway. The results indicate a seasonal variation of the risk zone size according to the water flow-rate and parameters (Fig. 1).

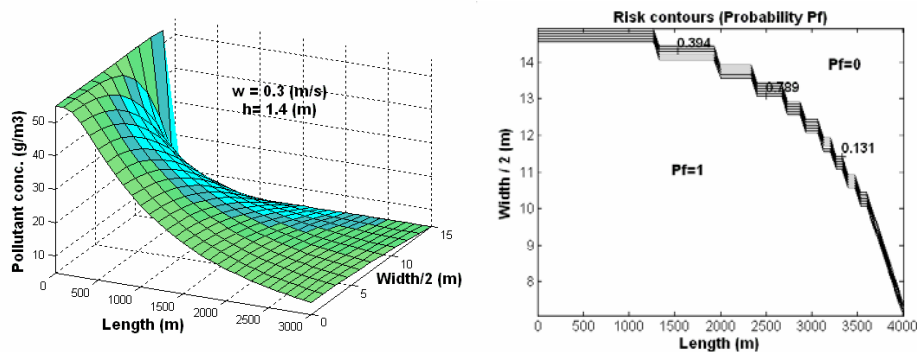


Fig. 1. Riverside contamination pathway and risk zone (August, $B=15\text{m}$; $Q=10.5\text{m}^3/\text{s}$; $Q_c=0.05+0.6\text{kg/s}$; $Q_{ef}=2.5\text{m}^3/\text{s}$; $c_{fond}=5\text{mg/L}$; $k=0.29\text{d}^{-1}$; $T=23^\circ\text{C}$; $c_{max}=15\text{mg/L}$).

[1] G. Whelan, J. McDonald, Res. Rep. 11176, Pacific NW Nat. Lab, Richland, 1996.

[2] G. Maria, C. Maria, *Chem. & Biochem. Eng. Quarterly* (2006) in press.

[3] G. Maria, C. Maria, S. Salcedo, S. Feyo de Azevedo, *Eur. Control Conf., Porto*, (2001).

[4] B. Su, PhD Thesis, Mississippi State University, 2001.

**PRIMJENA MODELA POVRŠINSKOG
KOMPLEKSIRANJA ARSENA U OTPADNOM MULJU**
**SURFACE COMPLEXATION MODELING
OF ARSENIC ON WASTE SLUDGE**

Post B47

Lidija Furač, Irena Pavlovič i Laszlo Sipos
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu,
Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Modeli površinskog kompleksiranja dobro opisuju adsorpciju na granici faze čvrsto/tekuće koja se javlja između iona u otopini i nabijene površine, a osnova im je elektrostatički model dvostrukog sloja [1,2]. Za razliku od adsorpcijskih izoterma, ovi modeli u obzir uzimaju promjene električnih svojstava površine u ovisnosti o pH-vrijednosti otopine i ionskoj jakosti. Zbog toga matematički račun uključuje osim kinetičkih parametara i bilancu masa različitih vrsta i bilancu površinskog naboja.

U ovom radu ispitivani uzorak otpadnog mulja opterećen arsenom podvrgnut je testovima ispiranja prirodnim vodama različitog sastava. Prethodno je mulj detaljno fizikalno i kemijski karakteriziran. Na temelju eksperimentalnih podataka i rezultata pretpostavljeni su modeli površinskog kompleksiranja pomoću kojih je objašnjen mehanizam adsorpcije arsena u uzorku mulja. Postavljene su jednačbe površinskog kompleksiranja sa pripadajućim ravnotežnim konstantama te bilance mase i bilance ukupnog naboja. Izračunata je i koncentracija aktivnih površinskih mjesta. Simuliran je mogući proces otpuštanja arsena u podzemne vodotokove odnosno okoliš pri čemu je korišten programski paket Visual Minteqa ver. 2.32. Određena je raspodjela kompleksnih vrsta između otopljenih i adsorbiranih faza te broj slobodnih i zauzetih aktivnih površinskih mjesta.

Ispitivani uzorak mulja, nastao u procesu obrade pitke vode, smjesa je amorfne željezove i manganove hidroksida. Arsen je na površinu hidroksida vezan mehanizmom površinskog kompleksiranja prema modelu konstantnog kapaciteta. Svi nastali kompleksi su monodentatni unutarnje sferni. Prekrivenost površine kompleksima je niska zbog velikog broja aktivnih površinskih mjesta te nema reakcija površinskog taloženja arsena.

- [1] D. A. Dzombak, F. M. M. Morel, *Surface Complexation Modelling*, John Wiley and Sons, New York, 1990.
- [2] W. Stumm, *Chemistry of the Solid-Water Interface: Processes at the Mineral Water and Particle – Water Interface in Natural Systems*, John Wiley and Sons, New York, 1992.

EMISIJE PCDD-a I PCDF-a OD HRVATSKIH METALURŠKIH PROCESA

PCDDs AND PCDFs EMISSIONS FROM CROATIAN METALLURGICAL PROCESSES

Post B48

Tahir Sofilić¹, Alenka Rastovčan-Mioč² i Zdenko Šmit³

¹VALJAONICA CIJEVI SISAK d.o.o., Božidara Adžije 19, 44 010 Sisak

²Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Aleja narodnih heroja 3, 44 000 Sisak

³Zavod za javno zdravstvo grada Zagreba, Mirogojska cesta 16, 10 000 Zagreb

Među metalurškim postrojenjima najveće onečišćivače predstavljaju pogoni za proizvodnju koks, pogoni aglomeracije, pogoni za sinteriranje željezne rude, termoenergetska postrojenja, visoke peći, čeličane, pogoni za proizvodnju lakih i obojenih metala i prerađivački pogoni. Ovi pogoni i instalirana postrojenja svojim katastrima emisija u zrak i vode obuhvaćaju značajne količine plinovitih i krutih onečišćujućih tvari. Ovisno o tehnološkom postupku koji se koristi najčešće se kao onečišćujuće tvari javljaju: prašina, SO₂, NO_x, NH₃, H₂SO₄, HCl, HF, HCN, H₂S, CO, CO₂, CH₄, teški metali (Hg, Pb, Cr, Ni, Zn, Cd, Cu), benzen, fenol, policiklički aromatski ugljikovodici (engl.: *Polycyclic Aromatic Hydrocarbon*, PAH), poliklorirani bifenili (engl.: *Polychlorinated Biphenyls*, PCB), poliklorirani dibenzo-*p*-dioksini (engl.: *Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins*, PCDD) i poliklorirani dibenzofurani (engl.: *Polychlorinated Dibenzofurans*, PCDF), cijanidi, ulja i masti, suspendirane tvari itd.

Od niza navedenih onečišćenja koja se emitiraju iz metalurških procesa, do sada su sa stajališta njihovog utjecaja na okoliš, najmanje istraženi PCDD-i i PCDF-i koji se ubrajaju u vrlo toksične kemikalije.

Za izračun prosudbe mogućih emisija PCDD/F-a od metalurških procesa poslužila su iskustva razvijenih zemalja koje su ujedno i najveći proizvođači željeza i čelika uopće. Izračunata ukupna emisija PCDD/F-a u okoliš od svih hrvatskih metalurških procesa u razdoblju 1990-2005 bila je $m=4.681$ I-TEQ g, dok je godišnja emisija ovih spojeva u tome razdoblju bila od $Q_{I-TEQ}=0.886$ I-TEQ g a⁻¹ u 1990 do $Q_{I-TEQ}=0.159$ I-TEQ g a⁻¹ u 1995. Izračunate su i prosudbe emisije ovih spojeva od hrvatskih metalurških procesa koji su bili aktivni u proteklih nekoliko desetaka godina, dobivene vrijednosti za razdoblje 1960-2005 bile su od $m=5.853$ g I-TEQ u 1975 do $m=0.159$ g I-TEQ u 1995.

U nastavku istraživanja utjecaja svih postojećih aktivnih metalurških procesa na ukupnu emisiju PCDD/F-a u okoliš, potrebno je provesti mjerenja njihovih emisija. Zbog boljeg razumijevanja emisijskih tokova polikloriranih dibenzo-*p*-dioksina i polikloriranih dibenzofurana od metalurških procesa potrebno je ubuduće provesti i određivanje sadržaja ovih spojeva u svim vrstama otpada nastalog u promatranim metalurškim procesima, te načiniti odabir tehničkih rješenja za unapređenje svakog pojedinog procesa čime bi se smanjila njihova emisija u okoliš.

**PROIZVODNJA BIODIZELA ZA POTREBE JAVNOG
PRIJEVOZA GRADA ZAGREBA**
**BIODIESEL PRODUCTION FOR PUBLIC
TRANSPORTATION OF ZAGREB CITY**

Jerko Bogavčić¹, Snježana Fijan Parlov² i Ljubica Matijašević¹
¹Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Savska c. 16, 10000, Zagreb, Hrvatska
²EKONERG d.o.o., Koranska 5, 10000, Zagreb, Hrvatska

Post B49

U radu je pokazana metodologija istraživanja u svrhu odabira tehnološkog postupka za proizvodnju biodizela za potrebe javnog prijevoza grada Zagreba.

Provedena su istraživanja o potrebama za proizvodnjom biodizela, istraživanja o raspoloživosti sirovina nakon čega je određen kapacitet i odabran odgovarajući postupak.

Na kraju je provedena ekonomska analiza s procjenom investicijskih ulaganja i troškova proizvodnje biodizela. Ekonomska analiza je pokazala da se zamjenom fosilnog dizela s biodizelom iz vlastite proizvodnje ostvaruju uštede veće od 1.500.000 €/god.

UTJECAJ KONCENTRACIJE GLIKANA NA REOLOŠKA SVOJSTVA SREDSTAVA ZA ČIŠĆENJE TVRDIH POVRŠINA

INFLUENCE OF GLICAN CONCENTRATION ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF HARD SURFACE CLEANERS

Post B50

Mirjana Horvat¹, Mate Bilić², Darko Velić², Srećko Tomas², Mirela
Planinić² i Ana Bucić-Kojić²

¹Ecochem d.o.o., Dubrovačka 103, 31000, Osijek, Hrvatska

²Prehrambeno-tehnološki fakultet, Franje Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska

Sukcinoglikan guma je biopolimer dobiven fermentacijom koji se upotrebljava za modifikaciju reoloških svojstava kiselih sustava zbog njegove dobre moći ugušćivanja, geliranja, emulgiranja ulja, stabilizacije kompleksnih smjesa, te produženja roka trajanja proizvoda.

U radu je ispitivan utjecaj dodane količine sukcinoglikan gume na reološka svojstva otopine koja sadrži sukcinoglikan gumu (RheozanTM), etoksilirani masni alkohol i ureahidroklorid (w = 30%) mjerenjem viskoziteta otopine te je određena najpogodnija koncentracija sukcinoglikan gume u navedenom sustavu za praktičnu primjenu mjerenjem "cling" efekta. Dokazano je da ispitivani sustav ima pseudoplastična svojstva i da je za primjenu u sredstvima za čišćenje tvrdih površina optimalna koncentracija sukcinoglikan gume 0,35%.

**UTVRĐIVANJE DETERMINANTI ANTIMIKROBNOG
UČINKA 3-NITROKUMARINA I SRODNIH SPOJEVA
PRIMJENOM UNIVARIJATNE LOGISTIČKE
REGRESIJE**

**SELECTION OF FEATURES THAT DETERMINE
ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF SOME 3-
NITROCOUMARINS AND RELATED COMPOUNDS BY
UNIVARIATE LOGISTIC REGRESSION**

Post B51

Željko Debeljak¹, Marica Medić-Šarić², Ivona Jasprica² i Ana Mornar²

¹ Odjel za medicinsku biokemiju, Klinička bolnica Osijek, J. Huttlera 4, 31 000, Osijek, Hrvatska

² Zavod za farmaceutsku kemiju, Farmaceutsko-biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, A. Kovačića 1, 10 000, Zagreb, Hrvatska

3-nitrokumarini i srodni spojevi predstavljaju relativno novu skupinu molekula s antimikrobnim učinkom prema različitim mikroorganizmima. Rezultati mikrobiološkog probiranja učinka 33 predstavnika ove skupine prema *Klebsielli pneumoniae* dostupni iz literature [1] su odabrani za utvrđivanje determinanti njihovog djelovanja. 64 molekulska deskriptora ovih spojeva su izračunata primjenom semiempirijskih PM3, te B3LYP DFT i drugih računskih metoda. Tako dobiveni podaci su poslužili za univarijatnu regresijsku analizu [2] kojom su utvrđeni relevantni deskriptori tj. determinante antimikrobnog učinka. Tim je postupkom dobiveno sedam statistički značajnih modela djelovanja odabranih spojeva zasnovanih na pojedinačnim deskriptorima. Najznačajniji među njima su red veze O1-C2, dipolni moment, te Mullikenovi parcijalni atomski naboji 3. i 6. C atoma kumarina. Navedeni pristup omogućava i utvrđivanje graničnih vrijednosti determinanti koje omogućavaju klasifikaciju aktivnih i inaktivnih spojeva. Mullikenov naboj 6. C atoma i red veze O1-C2 su omogućili i poboljšanu, dvodimenzionalnu linearnu separaciju aktivnih i inaktivnih predstavnika polazišnog skupa. Dobivene informacije čine polazište za modeliranje novih derivata s antimikrobnim učinkom prema odabranom mikroorganizmu.

[1] A. Škrbo, *Novosintetizirani Derivati Kumarina: Odnos Strukture i Djelovanja*, Disertacija, Univerzitet u Sarajevu, BiH, 1994.

[2] A. Webb, *Statistical Pattern Recognition*, John Wiley and Sons, Chichester, UK, 2002.

**UTJECAJ KONCENTRACIJE KSANTANA NA
REOLOŠKA SVOJSTVA SREDSTAVA ZA ČIŠĆENJE
TVRDIH POVRŠINA**

**INFLUENCE OF XANTHAN CONCENTRATION ON
RHEOLOGICAL PROPERTIES OF HARD SURFACE
CLEANERS**

Post B52

Marina Kujavić¹, Mate Bilić², Darko Velić², Srećko Tomas², Mirela Planinić² i Ana Bucić-Kojić²

¹Ecochem d.o.o. (Mirjana Horvat), Dubrovačka 103, 31000, Osijek, Hrvatska

²Prehrambeno-tehnološki fakultet, Franje Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska

Ksantan guma je biopolimer koji se upotrebljava za modifikaciju reoloških svojstava kiselih sustava zbog njegove dobre moći "ugušćivanja", geliranja, emulgiranja ulja, stabilizacije kompleksnih smjesa, te produženja roka trajanja proizvoda.

U radu je ispitivan utjecaj dodane količine ksantan gume na reološka svojstva otopine koja sadrži ksantan gumu, etoksilirani masni alkohol i ureahidroklorid mjerenjem viskoziteta otopine te je određena najpogodnija koncentracija ksantan gume za praktičnu primjenu mjerenjem "cling" efekta. Dokazano je da ispitivani sustav ima pseudoplastična svojstva i da je za primjenu u sredstvima za čišćenje tvrdih površina optimalna koncentracija ksantan gume 0,60%.

C

MATERIJALI

**POLIMERNI MATERIJAL NA BAZI POLI(L-LAKTIDA) I
MLJEVENIH KOŠTICA MASLINE**
**POLYMERIC MATERIAL BASED ON POLY(L-
LACTIDE) AND OLIVE-STONE FLOUR**

Branka Andričić, Tonka Kovačić, Katja Cvitanović i Sanja Perinović
Zavod za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10/V,
21000 Split, Hrvatska

Post C1

Poli(L-laktid) (PLLA) je biorazgradljivi poliester sirovinske osnove iz obnovljivih izvora. Primjenjuje se uglavnom u medicini i farmaceutskoj industriji. Zbog biorazgradljivosti i mehaničkih svojstava sličnih polipropilenu i stirenu interesantan je i kao ambalažni materijal. Osnovni nedostatak PLLA je visoka cijena u odnosu na konvencionalne plastomere. Uvođenjem različitih punila, a posebice punila iz obnovljivih izvora može se sniziti cijena koštanja polimernog materijala uz zadržavanje potpune biorazgradljivosti polimernog izratka na kraju životnog ciklusa. Koštica maslina nusproizvod su u proizvodnji maslinovog ulja, kemijskog sastava sličnog drvu tj. izgrađene su od celuloze, hemiceluloze, nešto lignina i sadrže do 10% vlage. U okolišu se razgrađuju djelovanjem celulaza različitih mikroorganizama. Cilj ovog rada bio je pripremiti PLLA s različitim sadržajem punila dobivenog mljevenjem koštica maslina i odrediti utjecaj tog punila na toplinska svojstva PLLA materijala. Kako bi se postigla bolja suha homogenizacija PLLA i mljevenih koštica granule PLLA su otopljene u kloroformu i precipitirane etanolom. Nakon sušenja dobiven je PLLA u praškastom obliku. Brašno mljevenih koštica maslina (MK) prosijano je i za pripremu uzoraka uzeta je frakcija s česticama manjim od 0,11 mm. Pripremljene su smjese PLLA/MK sa 0, 5, 10, 13 i 20 % punila. Homogenizacija je provedena pri sobnoj temperaturi, a smjesa ekstrudirana u laboratorijskom jednopužnom ekstruderu pri 170°C. Toplinska svojstva dobivenog materijala određena su DTA/TG metodom u temperaturnom području od 50...550°C pri brzini zagrijavanja 10°C/min, u struji dušika. Prema DTA mjerenjima staklište PLLA granulata je 61°C, a talište 160°C, s udjelom kristalne faze od 3%. Stoga, PLLA granulata praktično je potpuno amorfna. Nakon ekstruzije staklište PLLA se ne mijenja, dolazi do hladne kristalizacije pri 95°C, a talište je sniženo za 3°C. Udio kristalne faze povećao se na 13 %. Staklište i talište PLLA u PLLA/MK ne mijenjaju se u ovisnosti o sadržaju punila. Temperatura i entalpija hladne kristalizacije PLLA snižavaju se povećanjem sadržaja punila. Kako se toplina taljenja značajno ne mijenja, zaključuje se da punilo ubrzava kristalizaciju PLLA. Na temelju termogravimetrijske krivulje ustanovljeno je da punilo sadrži 5 % vlage, da je temperatura početka razgradnje, $T_{\text{onset}} = 254^{\circ}\text{C}$, nakon čega slijedi djelomična razgradnja punila u dva stupnja. PLLA se razgrađuje praktično u potpunosti u jednom stupnju, $T_{\text{onset}} = 341^{\circ}\text{C}$, a temperatura pri kojoj je brzina razgradnje najveća, T_{max} , je 366°C. Kao što se moglo očekivati, T_{onset} i T_{max} smjese PLLA/MK snižavaju se s povećanjem udjela punila.

**ELEKTROKEMIJSKA PRIPRAVA ELEKTRIČKI
VODLJIVOG POLIROTAKSANA**
**ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF CONDUCTIVE
POLYROTAXANE**

Marijana Kraljić Roković i Zoran Mandić

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19,
10 000 Zagreb

Post C2

Cilj ovog rada je elektrokemijska sinteza polirotaksanske molekule koja se sastoji od polianilina i ciklodekstrina (PANICD). Polirotaksani u načelu posjeduju različita kemijska, električna i optička svojstva u usporedbi s osnovnim polimerom. Elektrokemijski postupak pripreme PANICD do danas nije dao uspješne rezultate prvenstveno zbog toga što je za nastajanje vodljivih polianilinskih slojeva neophodno da polimer bude protoniran pa se elektrokemijska sinteza mora provoditi u kiselom mediju. U kiselom mediju, međutim, dolazi do pucanja glikozidne veze između molekula glukoze u ciklodekstrinu pa prema tome i do raspada molekule ciklodekstrina. Duić *et al.* [1] su pokazali da se vodljivi polianilinski slojevi mogu dobiti elektrokemijskim putem u neutralnom i u lužnatom mediju u slučaju da se sinteza provodi s odgovarajućim protu-ionima.

Nastajanje inkluzijskog kompleksa između anilina i ciklodekstrina ispitano je metodom cikličke voltametrije. Ispitivanja su provedena na Pt elektrodi u otopini anilina $c=10^{-3}$ - 10^{-2} mol dm⁻³. Kao osnovni elektrolit služio je 1 mol dm⁻³ NaClO₄. Koncentracija ciklodekstrina je varirala tako da su dobiveni različiti omjeri koncentracija anilina i ciklodekstrina (1:0, 1:1, 1:10, 1:30).

Utvrđeno je da dolazi do nastajanja inkluzijskog kompleksa između anilina i ciklodekstrina, a to nam ukazuje da je moguće dobiti polirotaksansku strukturu. Sinteza PANICD je provedena iz otopine 10^{-2} mol dm⁻² anilina i 10^{-1} mol dm⁻³ ciklodekstrina. Pokazano je da sloj raste sporije uz prisustvo ciklodekstrina. Za karakterizaciju polimernih slojeva korištena je elektrokemijska impedancijska spektroskopija i SEM analiza.

[1] Lj. Duić, Z. Mandić, *J. Electroanal. Chem.* **335** (1992) 207-221.

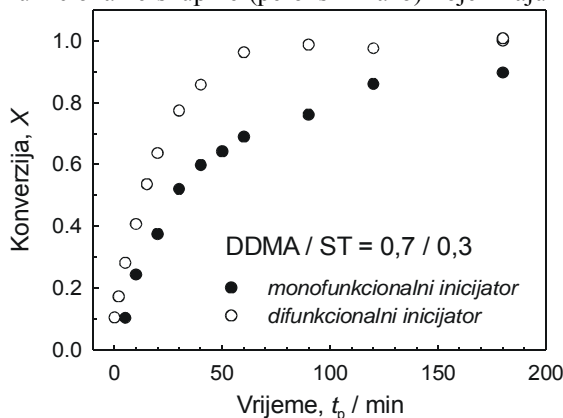
POBOLJŠANJE PROIZVODNOSTI POLIMERA UPORABOM DIFUNKCIONALNIH INICIJATORA IMPROVEMENT OF POLYMER PRODUCTIVITY BY BIFUNCTIONAL INITIATORS USE

Domagoj Martinković, Ante Jukić i Zvonimir Janović
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, HR-10000 Zagreb

Post C3

Reakcije i procesi radikalnih polimerizacija temeljni su i najviše upotrebljavani tehnološki postupci dobivanja polimernih materijala. Monofunkcionalni inicijatori, kao što su dibenzoil peroksid i azobisisobutironitril, najčešći su inicijatori koji se upotrebljavaju u proizvodnji vinilnih polimera. Ovim inicijatorima, međutim, nije moguće povećati brzinu polimerizacije bez da se smanji molna masa polimera [1]. Stoga, postoji jasno iskazana potreba za inicijatorskim sustavima koji mogu poboljšati proizvodnost.

Difunkcionalni inicijatori, za razliku od monofunkcionalnih, sadrže dvije nesta-bilne funkcionalne skupine (peroksi ili azo) koje imaju različitu sklonost k toplinskom raspadu.



Praktična prednost upotrebe takvih difunkcionalnih inicijato-ra, mogućnost je proizvodnje polimera velikih molnih masa razmjerno uske ras-podjele i visoke konverzije monomera. Vrijeme reakcije može se znatno smanjiti bez potrebe mijenjanja reaktorskog sus-tava [2]. Istovrsne ili slične prednosti nije moguće postići s uobičajenim monofun-kcionalnim radikalnim inicijatorima, ili čak upotrebom njihovih mješavina.

U ovom radu opisan je postupak dobivanja i svojstva kopolimera dodecil-metakrilata (DDMA) s metil-metakrilatom i stirenom (ST). Istražena je kinetika reakcije kopolimerizacije u otopini uz monofunkcionalni i difunkcionalni peroksidni inicijator, do niskih i visokih konverzija monomera. Procesom uz difunkcionalni inicijator znatno se skraćuje vrijeme polimerizacije, za istu ili veću konverziju, u usporedbi s procesom uz monofunkcionalni inicijator (vidi sliku). Istodobno su zadržana ili poboljšana najvažnija strukturna svojstva dobivenih kopolimera.

[1] Z. Janović, *Polimerizacije i polimeri*, HDKI, Zagreb, 1997.

[2] R. Dhib, J. Gao, A. Penlidis, *Polymer Reaction Engineering* **8** (2000) 299-464.

UTJECAJ pH – VRIJEDNOSTI NA VISKOZNOST ADAPALEN GELA

INFLUENCE OF pH-VALUES ON VISCOSITY OF ADAPALENE GEL

Romana Nota i Zdravka Tadić

Post C4

Pliva-Istraživanje i razvoj, d.o.o., Prilaz baruna Filipovića 29 , 10000, Zagreb, Hrvatska

Adapalen je novi sintetički retinoid sa utvrđenom kliničkom djelotvornošću protiv akni i sa dobrom lokalnom podnošljivošću. Kemijsko ime adapalena je 6-[3-(1-adamantil)-4-metoksifenil]-2 -naftalen karboksilna kiselina. To je bijeli do sivobijel prah topljiv u tetrahidrofuranu, djelomično u etanolu i praktički netopljiv u vodi. Pojavljuje se u obliku gela, kreme ili otopine.

Jedno od najvažnijih fizikalnih svojstava gelova i krema je viskoznost. Viskoznost je otpor fluida ka tečenju odnosno mjera unutrašnjeg trenja u fluidu. Za bolju karakterizaciju formulacije i njenih svojstava u razvojnoj fazi potrebno je određivati profil viskoznosti umjesto same viskoznosti.

U formulaciji Adapalen gela glavni nosioc svojstva viskoznosti je karbomer. Karbomeri su poznati kao polimeri akrilne kiseline umrežene sa alil sukrozom ili alilpentaeritriolom sa pH vrijednosti 2.8-3.2. U obliku praška molekule karbomera su čvrsto zamotane što limitira njihovu sposobnost zgušnjavanja. Kad se dispergiraju u vodi dolazi do hidratacije i polaganog odmotavanja, ali da bi se postigla najbolja vrijednost viskoznosti potrebno je provesti potpunu neutralizaciju.

Svrha ovog rada bila je pokazati kako različite pH-vrijednosti utječu na profile viskoznosti adapalen gela. Ispitivane vrijednosti pH bile su slijedeće: 5.0, 5.2 i 5.4. Profil viskoznosti mjeren je deset puta za svaku vrijednost pH.

Prema dobivenim eksperimentalnim rezultatima može se zaključiti da pH ima utjecaj na profil viskoznosti. Vrijednosti viskoznosti rastu s porastom pH vrijednosti što je u skladu s činjenicom da se struktura karbomera pri višim pH-vrijednostima lagano odmotava.

[1] Verschoore, M., *Journal of the European Academy of Dermatology and Venerology*, **5**, (1995), 29.

[2] Barnes, H. A., *A Handbook of Elementary Rheology*, University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, (2000), 74-82.

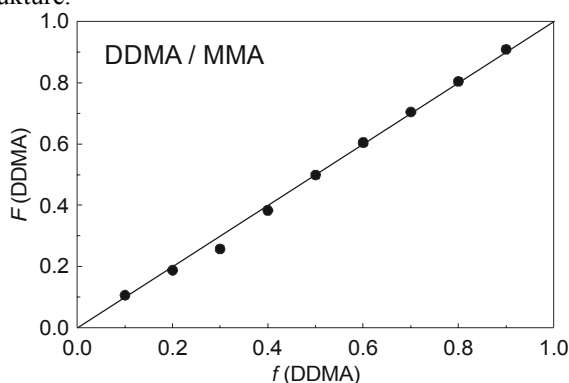
KOPOLIMERIZACIJSKA REAKTIVNOST DUGOLANČANIH *n*-ALKILNIH METAKRILATA COPOLYMERIZATION REACTIVITY OF LONG CHAIN *n*-ALKYL METHACRYLATES

Ivana Šoljić, Ante Jukić i Zvonimir Janović

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, HR-10000 Zagreb

Post C5

Praktična primjena složenih kopolimerizacijskih sustava u zamjetnom je usponu, budući da i mali udjel određenog, posebice funkcionalnog monomera može imati znatan utjecaj na vri-jednost željenog svojstva. Kopolimeri na temelju dugolančanih alkilnih metakrilata primijenjuju se kao poboljšavala reoloških svojstava kapljevine, posebice mineralnih mazivih ulja, kao i podnošljivosti bioloških i sintetičkih sustava u medicinskim primjenama. Pri tome, postupci slobodno radikalnih polimerizacija uz diperoksidne inicijatore omogućavaju pripremu polimera određenih, dobro definiranih svojstava sastava i strukture.



Slika 1. Sastav kopolimera (F) u ovisnosti o sastavu smjese monomera (f) za sustav dodecil-metakrilat (DDMA) / metil-metakrilat (MMA).

U ovom radu istražena je kopolimerizacijska reaktivnost dodecil-metakrilata i oktadecil-metakrilata sa stirenom i metil-metakrilatom. Reakcija radikalne kopolimerizacije provedena je u otopini uz difunkcionalni peroksidni inicijator, izotermno i do niskih konverzija, u širokom području sastava. Dobivenim kopolimerima određeni su sastav (NMR) i raspodjela molnih masa (SEC). Na temelju dobivenih ovisnosti sastava kopolimera o sastavu smjese monomera i primjenom Mayo-Lewisovog modela binarne radikalne kopolimerizacije linearnim i nelinearnim metodama izračunati su omjeri kopolimerizacijskih reaktivnosti (relativna reaktivnost polimernog radikala prema monomeru iste vrste i prema monomeru druge vrste) pojedinih binarnih parova monomera. Poznavanje kinetičkih konstanti omogućava upravljanje procesom i svojstvima proizvoda u složenim sustavima višekomponentnih kopolimerizacija.

[1] S.I. Kuchanov, *Advances in Polymer Science* **103** (1992) 1-101.

**UTJECAJ EKOLOŠKI PRIHVATLJIVIH
STABILIZATORA NA TERMOOKSIDACIJSKU
RAZGRADNJU POLI(VINIL-KLORIDA)**

**INFLUENCE OF ENVIRONMENTAL FRIENDLY
STABILIZERS ON THERMOOXIDATIVE
DEGRADATION OF POLY(VINYL CHLORIDE)**

Post C6

Nataša Stipanelov Vrandečić, Ivka Klarić, Tonka Kovačić i Jaroslav Peterlik
Zavod za organsku tehnologiju, Kemijsko tehnološki fakultet,
Teslina 10/V, 21 000 Split, Hrvatska; e-mail: nstip@ktf-split.hr

Osnovni nedostatak PVC-a je slaba toplinska, termooksidacijska i foto-postojanost. Budući da je polimer izložen djelovanju topline i kisika bilo tijekom prerade ili uporabe, proizvode izrađene od PVC-a potrebno je oplemeniti sustavima za toplinsku stabilizaciju. Zadatak toplinskog stabilizatora je da inhibira izdvajanje HCl-a, spriječi njegovo daljnje autokatalitičko djelovanje vezivanjem izdvojenog HCl-a, reagira s dvostrukim vezama te tako uklanja kromoforne polienske strukture i spriječi obojavanje polimera i oksidativno cijepanje lanca, inhibira oksidacijsku razgradnju i apsorbira UV zračenje. Najpoznatiji su olovni i kadmijevi stabilizatori, jeftini i vrlo efikasni ali ekološki neprihvatljivi. Današnje norme zaštite okoliša zahtijevaju da se stabilizatori s toksičnim metalima zamijene netoksičnim stabilizatorskim sustavima. Stoga su fiziološki neškodljivi Ca/Zn stabilizatori (na bazi Ca i Zn soli karboksilnih kiselina), premda skuplji i manje djelotvorni, pronašli primjenu u proizvodnji materijala za pakiranje hrane, dječjih igračaka, zatvarača za boce itd. Svrha je ovog rada istražiti utjecaj Ca/Zn stabilizatorskog sustava na termooksidacijsku razgradnju PVC-a. Optimalna svojstva ovih stabilizatora postižu se sinergističkim djelovanjem Ca i Zn karboksilata, te je u ovom radu također istraživao utjecaj omjera Ca/Zn na njihovu djelotvornost.

Pripremljene su folije PVC-a stabilizirane Ca/Zn karboksilatima različitog omjera kalcija i cinka. Uzorci su razgrađivani izotermno u termovagi u struji sintetskog zraka. Radi usporedbe provedena je također izotermna razgradnja uobičajena u industrijskoj praksi. Promatran je utjecaj Ca/Zn stabilizatora na obojenost uzoraka pokazatelj razgradnje. Obojenost razgrađenog PVC-a ovisi o duljini poliena uvjetovanoj procesom dehidrokloriranja, ali također i drugim sekundarnim reakcijama kao što je Diels-Alderova intermolekulna kondenzacija, intramolekulna ciklizacija i oksidativno cijepanje poliena. Apsorpcijski spektri razgrađenog PVC-a pokazuju u ultraljubičastom i vidljivom dijelu spektra 9 maksimuma koji odgovaraju polienima duljine 4-12 konjugiranih dvostrukih veza. UV/VIS spektrofotometrijom određen je sadržaj i duljina polienskih nizova u ovisnosti o vremenu razgradnje i utjecaj Ca/Zn stabilizatora na nastajanje poliena.

**DINAMIČKO MEHANIČKA SVOJSTVA
MODIFICIRANIH SAN/EPDM POLIMERNIH
MJEŠAVINA**

**DYNAMICAL MECHANICAL PROPERTIES OF
MODIFIED SAN/EPDM BLENDS**

Anita Ptiček, Mirela Leskovic, Emi Govorčin-Bajsić,
Zlata Hrnjak-Murgić i Jasenka Jelenčić

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb
e-mail: apticek@marie.fkit.hr

Post C7

Višekomponentni sustavi sastoje se od nekoliko faza u kojima se između faza formira međupovršina. Interakcije na međupovršini imaju ključnu ulogu neovisno o broju i vrsti njihovih komponenata ili njihove strukture. U nemješljivim polimernim mješavinama jakost interakcija je slaba što rezultira lošijim svojstvima krajnjeg polimernog materijala. Uvođenjem kompatibilizatora nastoji se modificirati međupovršina mješavine tj. nastoji se sniziti slobodna energija površine i na taj način poboljšati mješljivost nemješljivih komponenata. U ovom radu u nemješljive SAN/EPDM mješavine kao modifikator međupovršine dodan je polistiren visoke udarne žilavosti (HIPS). Pripremljene su dvije serije SAN/EPDM polimernih mješavina: a) u omjerima 95/5, 90/10, 85/15, 80/20 i 60/40; b) uz dodatak kompatibilizatora HIPS-a u omjeru 5, 7.5, 10 i 15 mas %. Slobodna energija površine sastavnih komponenata mjerena je tehnikom kontaktnog kuta te su proračunate vrijednosti slobodne energije površine prema dva različita modela: kiselo-baznom modelu i Wu-ovom modelu. Primjenom tehnike dinamičke mehaničke analize (DMA) određena su staklišta (T_g), moduli akumulacije (E') i moduli gubitka (E'') polimernih mješavina. Iz dobivenih rezultata je vidljivo da se dodatkom kompatibilizatora HIPS-a poboljšava mješljivost kao i primjenska svojstva polimernih mješavina.

**POLIMERNI NANOKOMPOZITNI MATERIJALI NA
OSNOVI SLOJEVITOG ALUMINATNOG PUNILA**
**POLYMER NANOCOMPOSITE MATERIALS BASED ON
A LAYERED ALUMINATE FILLER**

Post C8

Zvonimir Matusinović, Marko Rogošić i Juraj Šipušić
Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Marulićev trg 19, Zagreb

Pri pripravi nanokompozitnih materijala veliku praktičnu poteškoću predstavlja kvalitetno umješavanje nanočestica u plastomernu matricu zbog kohezije nanoprašaka i nekompatibilnosti organske i anorganske faze. Stoga je u ovom radu, umjesto fizikalnog umješavanja punila primijenjena metoda *in situ* polimerizacije u više stupnjeva. Prvo je pripravljeno i karakterizirano slojevito aluminatno punilo, tetrakalcijaluminat hidrat modificiran benzoatnim anionima (CABZ, $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \times \text{H}_2\text{O}$). Ugrađeni benzoatni anioni povećali su međuslojni razmak izvornog punila, istodobno povećavajući njegovu organofilnost. Punilo je umješavano u monomere, stiren, metilmetakrilat i njihove smjese u različitim omjerima do postizanja naizgled homogene mješavine. Prvi stupanj polimerizacije proveden je u kotlastom reaktoru s miješanjem pri 60°C, uz azobisisobutironitril (AIBN) kao inicijator radikalne polimerizacije. Produkt je homogena viskozna kapljevina. Nakon umješavanja nove količine AIBN, drugi stupanj polimerizacije proveden je u otvorenim kalupima pri 60 °C. Produkt je čvrsti i prozirni kompozitni materijal. Pripravljene materijali karakterizirani su metodama rendgenske difrakcije (XRD), infracrvene spektroskopije, diferencijalne pretražne kalorimetrije i termogravimetrijske analize (TGA). XRD i TGA su pokazali uspješno ugrađivanje punila u polimernu matricu. Budući da je XRD-om istodobno dokazan i nestanak karakteristične slojevite strukture punila, može se pretpostaviti da je došlo do njegove delaminacije. Punilo je stoga raspršeno u matrici u obliku monosloja nanometarske debljine, tj. nastao je nanokompozitni materijal.

STRUKTURA I SVOJSTVA PU/SiO₂ NANOKOMPOZITA

STRUCTURE AND PROPERTIES OF PU/SiO₂ NANOCOMPOSITES

Sanja Lučić Blagojević, Mirela Leskovic i Zrinka Buhin
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000, Zagreb, Hrvatska

Post C9

Svojstva polimernog materijala mogu se značajno mijenjati dodatkom anorganskog punila. Punila nano dimenzija, velike specifične površine, ostvaruju obzirom na dodanu količinu veliki kontakt s polimernom matricom, te stoga već i mali količina nanopunila značajno utječe na svojstva kompozita. Značajan problem u pripravi nanokompozita predstavlja postizanje jednolike raspodjele čestica punila u polimernoj matrici. Osim svojstava ishodnih komponenata na svojstva kompozita značajno utječu međudjelovanja na kontaktu matrica punilo. Modifikacija površine punila različitim sredstvima omogućava kreiranje svojstava međupovršine, što utječe na konačna svojstva kompozita.

U okviru ovog rada ispitan je utjecaj dodatka amorfnog silika nanopunila na strukturu i svojstva segmentiranih poliuretanskih (PU) kompozita. S ciljem poboljšanja međudjelovanja na kontaktu matrica-punilo provedena je modifikacija površine silika punila γ -aminopropiltrioksi silanom (γ -APTS). Karakterizacija punila provedena je FTIR analizom. Pripravljene su PU kompoziti s 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0 i 9.0 % vol nemodificiranog i γ -APTS-om modificiranog punila. Slobodna energija površine punila i polimerne matrice određena je metodom mjerenja kontaktnog kuta različitim testnim kapljevina. Raspodjeljenost punila u PU matrici analizirana je pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM), a promjene u morfolofgiji PU optičkim polarizacijskim mikroskopom. Utjecaj dodatka punila na mehanička svojstva PU kompozita ispitan je testom jednoosnog rastezanja, a utjecaj na toplinska svojstva metodom dinamičke pretražne kalorimetrije (DSC).

Rezultati su pokazali dobra prekidna mehanička svojstva PU kompozita s nemodificiranim punilom iako dodatak ovog punila više od 4%vol značajno razrušava sferulitnu morfologiju PU matrice. Pri malim deformacijama kompoziti s γ -APTS-om modificiranim punilom imaju bolja svojstva. Međutim, zbog znatno lošije raspodjeljenosti ovog punila u polimernoj matrici modifikacija silika punila nije dala očekivana poboljšanja prekidnih karakteristika kompozita.

**UTJECAJ OBRADE POVRŠINE SILIKA NANOPUNILA
NA SVOJSTVA MEĐUPOVRŠINE
U POLISTERINSKIM KOMPOZITIMA**

**THE INFLUENCE OF SURFACE TREATED SILICA
NANOFILLER ON THE INTERFACE PROPERTIES IN
POLYSTYRENE COMPOSITES**

Post C10

Mirela Leskovic, Karlo Štefanić, Sanja Lučić Blagojević,
Domagoj Vrsaljko i Vera Kovačević

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

Interakcije na međupovršini polimer/punilo važan su čimbenik koji utječe na svojstva kompozita. U ovom radu istražen je utjecaj obrade površine silika nanopunila γ -aminopropiltrioksi silanom (APTS) na svojstva polistirenskih (PS) kompozita.

Utjecaj dodatka neobrađenog i silanom obrađenog silika nanopunila na međupovršinske interakcije, morfologiju, toplinska i mehanička svojstva PS kompozita istražen je primjenom pretražne elektronske mikroskopije (SEM), diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i rasteznog ispitivanja.

Svojstva međupovršine polimer/punilo u kompozitu s neobrađenim i silanom obrađenim silika nanopunilom predviđena su na osnovi proračunatih vrijednosti parametara adhezije; termodinamičkog rada adhezije, slobodne energije međupovršine i koeficijenta kvašenja. Bolja mehanička svojstva PS kompozita sa silanom obrađenim silika nanopunilom mogu se objasniti inter-difuzijom lanaca polimera i stvaranjem inter-penetrirajuće mreže u međufaznom području.

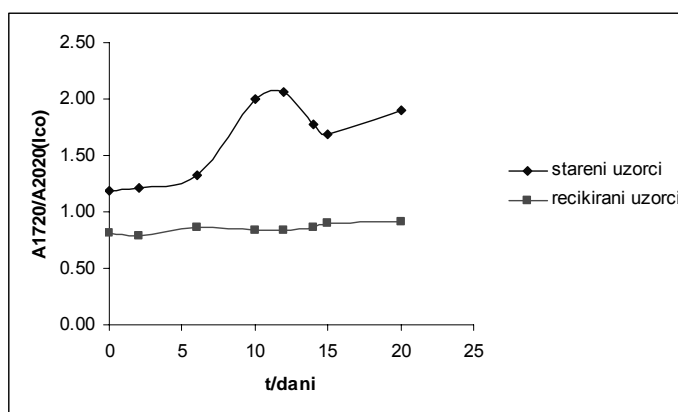
ISTRAŽIVANJE RECIKLIRANJA PE FILMOVA ODREĐIVANJEM MEHANIČKIH SVOJSTAVA

STUDY OF RECYCLING OF PE FILMS BY DETERMINATION OF MECHANICAL PROPERTIES

Ljerka Kratofil Krehula, Josip Tutavac, Zlata Hrnjak-Murgić i
Jasenka Jelenčić
Sveučilište u Zagrebu, Fakultete kemijskog inženjerstva i tehnologije
PP 177, HR-10000 Zagreb, HRVATSKA

Post C11

Mehaničko recikliranje već upotrijebljene plastike daje, u većini slučajeva, sekundarni materijal sa pogoršanim (narušenim) svojstvima [1]. Razlog tome je slabljenje svojstava tijekom upotrebe plastike, te zbog termo-mehaničkog postupka recikliranja gdje polimer na povišenim temperaturama prelazi u taljevinu. U ovom radu je provedeno istraživanje recikliranja filмова polietilena niske gustoće (LDPE) nakon simuliranja foto-oksidativnog starenja. Postupak recikliranja proveden je nakon svakog perioda starenja umješavanjem u plastikorderu uz dodatak stabilizatora. Tako dobiveni sekundarni materijal pokazao je iznimno dobra mehanička svojstva što ukazuje na uspješan oporavak materijala. Stupanj degradacije te oporavak PE filмова praćen je FTIR spektrofotometrijom preko intenziteta apsorpcije karbonilnih i hidroksilnih grupa.



Slika 1- Apsorbancija karbonilnih grupa u ovisnosti o vremenu starenja starenih i recikiranih PE filмова.

[1] F. P. La Mantia, J. L. Gardette, *Polym. Deg. Stab.*, **75** (2002)1-7.

**MODIFICIRANJE I STABILNOST PP/PS MJEŠAVINA
SA SEBS BLOK KOPOLIMEROM**
**MODIFICATION AND STABILITY OF PP/PS BLENDS
WITH SEBS BLOCK COPOLYMER**

Tamara Holjevac Grgurić¹, Vesna Rek¹ i Želimir Jelčić²

¹ Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000, Zagreb, Hrvatska

² Pliva d.d., Prilaz baruna Filipovića 25, 10000, Zagreb, Hrvatska

Post C12

Miješanjem plastomera masovne uporabe moguće je poboljšati svojstva jeftine plastike, a variranjem sastava i odabirom optimalne kompozicije plastomera mogu se dizajnirati svojstva novog materijala i prilagoditi ih zahtjevima primjene. Loše međufazne karakteristike nekompatibilnih polimernih mješavina mogu se modificirati dodavanjem odgovarajućeg kompatibilizatora [1].

U radu je istražen utjecaj stiren-etilen/butilen-stiren blok kopolimera, SEBS, kao kompatibilizatora u mješavinama plastomera polipropilena i polistirena, PP/PS. Mješavine PP/PS pripremljene su dvopužnim ekstruderom Haake Record 90, u cijelom području kompozicija komponenata, uz različite koncentracije kompatibilizatora. Tijekom procesa pripreme mješavina praćeni su procesni parametri, moment vrtnje, tlak i kapacitet prerade. Dinamičko-mehaničkom analizom (DMA) određene su primarne viskoelastične funkcije: modul pohrane, E' , modul gubitka, E'' , i kut gubitka, $tg\delta$. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) istražen je utjecaj kompatibilizatora na promjenu nadmolekulne strukture i stupanj kristalnosti polipropilena u PP/PS mješavinama. Morfološka struktura nekompatibiliziranih i kompatibiliziranih mješavina plastomera istražena je pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM). Određena su rastezna mehanička svojstva i savojna žilavost po Izodu. Istražena je i stabilnost na trošenje materijala metodom zagrebanja materijala dijamantnom iglom, na uređaju Micro-Scratch Testeru (MST). Ispitano je jednokratno i višekratno zagrebanje materijala u području sila od 5 do 20 N. Ogrebotine nastale deformiranjem, snimljene su SEM analizom i dobiven je uvid u mehanizam trošenja istraženih sustava. Provedena je fraktalna analiza vremenskih nizova momenta vrtnje i tlaka, i određen je Hurstov eksponent. Također je provedena fraktalna analiza SEM mikrofotografija metodom prebrojavanja kvadrata, te su određene fraktalne dimenzije D_{BBW} , D_{WBW} i D_{BW} . Praćenjem procesnih značajki utvrđeno je da dodavanje kompatibilizatora ne utječe na promjenu uvjeta procesiranja PP/PS mješavina. Rezultati DMA analize, pomaci temperatura staklišta i promjene krutosti materijala, ukazuju na kompatibilizirajući efekt SEBS blok kopolimera u istraženim mješavinama plastomera. SEM analizom utvrđena je redukcija veličine čestica i bolja penetriranost čestica disperzne faze, te homogenija morfološka struktura u kompatibiliziranim sustavima. Veći efekt kompatibilizatora dobiven je u mješavinama sa matricom polipropilena. Utvrđen je pluzići i adhezivan mehanizam trošenja PP/PS mješavina, i dobivena je korelacija rezultata procesnih karakteristika i morfološke strukture fraktalnom analizom.

[1] Diaz, F.M., Barbosa, S.E., Capiati, J.N., *Polymer* **46** (2005) 6096-6101

KOMPATIBILIZACIJA POLIPROPILEN/POLISTIREN MJEŠAVINA SILIKA NANOPUNILOM

COMPATIBILIZATION OF POLYPROPYLENE/ POLYSTYRENE BLENDS WITH SILICA NANOFILLER

Petra Hitrec¹, Mirela Leskovic² i Emi Govorčin Bajsić²

¹ Hrvatske vode, Sektor zaštite voda, Glavni vodnogospodarski laboratorij,
Ulica grada Vukovara 220, 10 000 Zagreb, Croatia

² Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post C13

Kompatibilnost između faza polimerne mješavine može se poboljšati dodatkom kompatibilizatora što rezultira finijom i stabilnijom morfologijom, boljom adhezijom između faza mješavine i kao posljedica toga boljim svojstvima konačnog materijala.

Primjenom pretražne elektronske mikroskopije (SEM), diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i mehaničkih ispitivanja istražen je utjecaj silika nanopunila na morfologiju faza, toplinska i mehanička svojstva nemješljivih polipropilen/polistiren mješavina. Mješavine su pripravljene u širokom području sastava primjenom dvopužnog ekstrudera.

Morfologija faza kompatibiliziranih PP/PS mješavina predviđena je na osnovi proračuna Harkinovog koeficijenta kvašenja. Dodatak silika nanopunila rezultira sniženjem veličine čestica dispergirane faze, što je posljedica kompatibilizacije polipropilena i polistirena.

UTJECAJ TALKA KAO KOMPATIBILIZATORA NA TOPLINSKA I MEHANIČKA SVOJSTVA TPU/PP MJEŠAVINA

EFFECT OF TALC AS COMPATIBILIZER ON THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF TPU/PP BLENDS

Post C14

Emi Govorčin Bajsić, Vesna Rek i Mirela Leskovac

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 1000 Zagreb, Hrvatska

Umiješavanjem mineralnih punila u termoplaste smanjuje se međupovršinska napetost, dobiva se bolja morfologija mješavina što ima za posljedicu poboljšanje procesa preradbe i primjenskih svojstava konačnog materijala. Također je poznato da mineralna punila poboljšavaju krutost polimera i smanjuju njihovu žilavost. Faktori koji utječu na svojstva takvih sustava su priroda polimera, veličina mineralnih čestica kao i njihova raspodjela, disperzija i orijentacija čestica u polimernoj strukturi. Interakcije između mineralnih čestica i makromolekulnih lanaca moraju biti prisutne na cijeloj međupovršini [1]. U radu su prikazani rezultati istraživanja utjecaja talka kao kompatibilizatora za mješavine elastoplastomernog poliuretana (TPU) i polipropilena (PP).

Naša predhodna istraživanja [2] provedena na ovom sustavu pokazala su da je PP djelomično kompatibilan s TPU uslijed slabih međupovršinskih interakcija i adhezije između nepolarne kristalaste faze i polarne elastične faze.

Mješavine TPU-a i PP bez dodatka talka (TPU/PP mješavine) i s dodatkom talka (TPU/T/PP mješavine), kao i čiste komponente (TPU i PP) priređene su u laboratorijskom dvopužnom Haake Record 90 ekstruderu, na temperaturama 170-180-180-200 °C uz frekvenciju vrtnje od 60 min⁻¹. Sastav istraženih mješavina bio je: TPU/PP= 80/20, 50/50 i 20/80 mas.% i mješavina TPU/T/PP= 80/5/20, 50/5/50 i 20/5/80 mas.%. Istražena su toplinska i mehanička svojstva kao i kompatibilnost i stupanj kristalnosti TPU/PP i TPU/T/PP mješavina primjenom diferencijalno pretražne kalorimetrije (DSC), dinamičko mehaničke analize (DMA) i testa rasteznog ispitivanja.

Pomak staklišta na višu (TPU) odnosno nižu (PP) temperaturu dobiven DSC metodom govori nam o boljoj kompatibilnosti TPU-a i PP dodatkom talka. Visoki stupanj kristalnosti koji je dobiven za TPU/PP mješavine dodatkom talka, može se pripisati nukleacijskom učinku u PP uslijed čestica talka. Krivulje modula pohrane (E') pomaknute su na više vrijednosti što ukazuje na dodatno povećanje krutosti dodatkom talka. Dodatak talka u TPU/PP mješavine dovodi do sniženje prekidnog istezanja što upućuje na izvjesne interakcije na međupovršini polimer/punilo/polimer.

[1] J. Karger-Kocsis : *Polypropylene, Structure blends and composites.*, Chapman & Hall, London (1995).

[2] E. Govorčin Bajsić, V. Rek, *e-polymers*, **073**(2004) 1-10.

**UTJECAJ STRUKTURE STIREN-BUTADIEN BLOK
KOPOLIMERA NA MORFOLOGIJU I MEHANIČKA
SVOJSTVA PS/PB MJEŠAVINA**

**EFFECT OF STYRENE-BUTADIENE BLOCK
COPOLYMER STRUCTURE ON MORPHOLOGY AND
MECHANICAL PROPERTIES OF PS/PB BLENDS**

Post C15

Nina Vranješ¹, František Lednický², Jiří Kotek², Josef Baldrian², Vesna
Rek¹, Ivan Fortelný² i Zdeněk Horák²

¹Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Marulićev trg 19,
10 000 Zagreb, Croatia (nvranej@marie.fkit.hr)

²Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic,
Heyrovsky Sq. 2, 162 06 Prague, Czech Republic

Istražen je utjecaj strukture stiren-butadien (SB) blok kopolimera kao kompatibilizatora na morfologiju i mehanička svojstva mješavina polistirena (PS) i polibutadiena (PB). Anionskom polimerizacijom [1] pripremljeni su SB blok kopolimeri: diblok, S-B; triblok, S-B-S; pentablok, S-B-S-B-S, kao i mješavina dibloka i tribloka. Mješavine PS/PB/SB dobivene su ekstrudiranjem. Maseni omjer PS/PB u svim mješavinama bio je 4/1, a blok kopolimeri su dodani u količini od 5 mas.%. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) zajedno s analizom slika (IA) i malokutna rendgenska difrakcija (SAXS) upotrijebljene su za određivanje strukture mješavina, dok su mehanička svojstva mjerena standardnim metodama Zwick i Charpy uređajima. Morfologija (veličina disperziranih čestica, raspodjela veličine čestica i pravilnost fazne strukture) i mehanička svojstva (rastezna žilavost i zarezna udarna žilavost) izabrane su kao ocjena efikasnosti upotrebljenih blok kopolimera kao kompatibilizatora. SEM mikrofotografija PS/PB mješavine bez kompatibilizatora pokazuje praznine, koje odgovaraju ekstrahiranoj PB fazi u PS matrici. Usporedba SEM mikrofotografija PS/PB/SB mješavina i PS/PB mješavine ukazuje na smanjenje veličina praznina. Analizom mikrofotografija utvrđeno je da nekompatibilizirana PS/PB mješavina ima najveću veličinu čestica PB faze u PS matrici, dok kompatibilizirane mješavine pokazuju smanjenje veličini čestica PB faze i užu raspodjelu veličine čestica u odnosu na PS/PB mješavinu. SAXS krivulje svih ispitanih mješavina pokazuju heterogene sustave i nemaju maksimum koji bi odgovarao stvaranju uređenih blok kopolimera. Rastezna žilavost i ukupna energija loma PS/PB mješavina povećava se dodatkom kompatibilizatora. Na osnovi dobivenih rezultata utvrđena je najbolja kompatibilnost u PS/PB mješavini sa SBS blok kopolimerom.

[1] Z. Horák, D. Hlavatá, J. Hromádková, J. Kotek, V. Hašová, J. Mikešová, A. Pleska, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **40** (2002) 2612-2623.

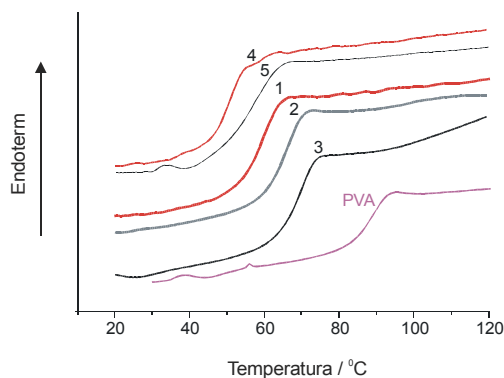
TOPLINSKA SVOJSTVA HIDROGELOVA NA TEMELJU BIORAZGRADIVIH POLI(VINIL ALKOHOL)-*graft*-POLIESTER KOPOLIMERA

THERMAL PROPERTIES OF HYDROGELS BASED ON BIODEGRADABLE POLY(VINYL ALCOHOL)-*graft*-POLYESTERS COPOLYMERS

Post C16

Elvira Vidović^{1,2} i Hartwig Höcker²¹Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska²Rheinisch-Westfaelische Technische Hochschule Aachen, Pauwelstrasse 8, Aachen, Njemačka

Hidrogelovi su zahvaljujući njihovoj karakterističnoj trodimezijskoj strukturi pronašli brojnu primjenu kao adsorbenisi u industriji i poljoprivredi gdje se koriste kao spremnici vode te za doziranje herbicida/pesticida, u kozmetičkoj industriji, ali njihova najznačajnija primjena je u medicini i farmaciji [1]. Biorazgradivi hidrogelovi predstavljaju nov i napredan način doziranja lijekova, kombinirajući istovremeno prednosti tradicionalnih hidrogelova sa različitim mogućnostima degradacije, što dalje omogućava poboljšanu kontrolu procesa oslobađanja aktivne tvari. Nadalje, mreže na temelju poliestera i različitih hidrofilnih polimera, umrežene uz pomoć metakrilatnih skupina, nameću se kao način dobivanja polimernih potpora u inženjerstvu tkiva. U ovom radu je provedena sinteza hidrogelova na temelju graftiranih kopolimera poli(vinil alkohola) i poli(laktida) ili poli(laktid-*co*-glikolida) umreženih pomoću metakrilatnih skupina pri čemu je kontrolirana duljina i sastav poliesterskih lanaca u trostupanjskoj sintezi. Nakon toga, provedena je toplinska analiza mreža kako bi se pratila međuovisnost strukture i svojstava.



DSC termogrammi ispitivanih mreža i PVA uzorka su prikazani na Slici 1. Svi uzorci su pokazali samo jednu temperaturu staklastog prijelaza što ukazuje da ne dolazi do razdvajanja faza. Budući da ne dolazi niti do pojave kristalizacije niti taljenja u mrežama, mogu se smatrati amorfnima. Temperature staklastog prijelaza ispitivanih mreža se javljaju u rasponu između 51 °C i 69 °C. TGA i DTGA krivulje uzoraka pokazuju da do degradacije dolazi u tri stupnja.

Slika 1. DSC krivulje mreža i PVA uzorka mjerene brzinom 10 °C min⁻¹.

[1] K. Y. Lee, D. J. Mooney, *Chemical Reviews* **101** (2001) 1869-1879.

**ISTRAŽIVANJE MEHANIZMA TALOŽENJA ČESTICA
KALCITA NANOMETARSKIH DIMENZIJA**
**THE STUDY OF PRECIPITATION MECHANISM OF
CALCITE NANOPARTICLES**

Marko Ukrainczyk, Jasminka Kontrec, Vesna Babić-Ivančić,
Ljerkica Brečević i Damir Kralj

Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Post C17

Kalcijev karbonat se upotrebljava kao univerzalno mineralno punilo i pigment. Primarno se koristi u proizvodnji papira, plastičnih masa i gume te u farmaceutskoj i prehrambenoj industriji. Takva raznolika primjena zahtijeva CaCO_3 određenih fizičko-kemijskih svojstava, od kojih mineraloški sastav, veličina čestica i morfologija imaju bitnu ulogu u određivanju svojstava konačnih produkata. Stabilne homogene čestice CaCO_3 , nanometarskih dimenzija otvaraju nove mogućnosti njegove primjene.

Najčešći način njegove pripreme u industriji je karbonatizacija gašenog vapna, tj. upuhivanje CO_2 u suspenziju $\text{Ca}(\text{OH})_2$, šaržnim postupkom. Polukontinuiranim postupkom karbonatizacije, moguće je podesiti prezasićenost i kontrolirati morfologiju i veličinu čestica taložnog CaCO_3 , kao i odrediti mehanizma taloženja dobivenih čestica [1, 2].

U ovom je radu istraživana mehanizam nastajanja čestica kalcita nanometarskih dimenzija. Istraživanja su provedena u semikontinuiranom reaktoru pri konstantnoj temperaturi, $\theta = 20$ °C, i pri zadanoj provodnosti sustava, $\kappa_{25} = 7,0$ mS cm^{-1} . Varirana je početna masena koncentracija $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i brzina dodavanja $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tijekom podešavanja zadane provodnosti sustava na početku procesa. Određen je mineraloški sastav produkta i specifična površina, dok je morfologija određena transmisivskom elektronskom mikroskopijom.

Rezultati su pokazali da količina suviška suspendiranog $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u sustavu utječe na nastajanje kalcita specifične morfologije i veličine. Opisan je mehanizam nastajanja kuglastih čestica kalcita nanometarskih dimenzija.

[1] J. García-Carmona, J. Gómez-Morales, R. Rodríguez-Clemente, *J. Cryst. Growth*, **249** (2003) 561-571.

[2] M. Ukrainczyk, J. Kontrec, V. Babić-Ivančić, Lj. Brečević, D. Kralj, *Powder Technol.* u tisku.

RAZVOJ MIKROSTRUKTURE I ČVRSTOĆE PORTLAND CEMENTNIH MORTOVA S DODATKOM LETEĆEG PEPELA

MICROSTRUCTURE AND STRENGTH DEVELOPMENT OF THE PORTLAND CEMENTS MORTARS WITH ADDITION OF FLY ASH

Post C18

Dražan Jozić¹, Jelica Zelić¹ i Darko Tipljaš²

¹Kemijsko tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, Teslina 10/V, 21000 Split, Hrvatska

²Prirodoslovno matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac bb, 10000 Zagreb, Hrvatska

Uporaba granulirane troske, silica fume i letećeg pepela kao zamjenskih dodatka cementu/betonu ima vrlo veliko ekonomsko i ekološko značenje, jer snizuju cijenu konačnog proizvoda, čuvaju prirodne resurse te smanjuju produkciju CO₂ (1t cementa = 1t CO₂), i udio otpadnih materijala u okolišu, a da se pri tomu ne narušava kvaliteta cementa.[1-3]

U ovom radu biti će prikazan utjecaj letećeg pepela (HEP, TE Plomin2) kao zamjenskog dodatka cementu CEM I 42,5N (CEMEX, Dalmacija cement, Kaštel Sućurac) uporabljenog za pripremu standardnih mortnih prizmi dimenzija 4x4x16 cm prema standardu HRN EN 196-1:2005. Mortovi su pripremljeni sa zamjenskim dodatkom od 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 i 40 mas% letećeg pepela na masu cementa. Nakon pripreme uzorci su njegovani 24 sata u uvjetima t=20°C i RH>90%, a preostalo vrijeme do mjerenja u uvjetima t=20°C i RH=100%. Tlačne i savojne čvrstoće mjerene su nakon 3, 7, 14, 28, 60, 90, 310 dana njegovanja. Zaostali dio morta nakon mjerenja čvrstoća je priređen za mjerenje sadržaja slobodne vode, kemijski vezane vode i sadržaja portlandita (Ca(OH)₂) pomoću termičke metode (TG/DTG-DTA) dok je prisutnost kristalnih faza u mortu određen difrakcijom rendgenskih zraka na polikristalnim uzorcima. Mikrostruktura morta razvijena nakon 310 dana njegovanja je određena pomoću pretražne elektronske mikroskopije (SEM/EDS).

Dobiveni rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava mortova potvrđuju pucolansku aktivnost letećeg pepela koja se zbiva u kasnijim vremenskim intervalima u odnosu na mikrosiliku (silica fume) i značajniji doprinos u tlačnim čvrstoćama javlja se tek nakon 60 dana njegovanja. Početak pucolanske aktivnosti dodatno potvrđuje promjena sadržaja portlandita i kemijski vezane vode. Ispitivanja provedena pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM/EDS) na uzorcima njegovanim 310 dana, ukazuju na prisutnost još uvijek neizreagiranog letećeg pepela. Obzirom na rastući trend ovisnosti tlačne čvrstoće o vremenima njegovanja za očekivati je daljnje povećanje čvrstoće za uzorke s dodatkom letećeg pepela njegovane duže od 310 dana.

[1] J. Zelić, *Cement and Concrete Research* **35** (2005) 2340 – 2349.

[2] D. Jozić, J. Zelić, *Ceramics - Silikáty* **50(2)** (2006) 98-105.

[3] J. Zelić, D. Rušić, R. Krstulović, *Cement and Concrete Research* **34** (2004) 2319–2328.

**UTJECAJ ŠTETNOG ZEOLITNOG OTPADA NA
RAZVOJ HIDRATACIJSKIH PROCESA I SVOJSTVA
OČVRSLIH CEMENTNIH KOMPOZITA**

**THE EFFECT OF HARMFUL ZEOLITE WASTE ON
DEVELOPMENT OF HYDRATION AND PROPERTIES
OF HARDENED CEMENT COMPOSITES**

Post C19

Petar Krolo, Pero Dabić i Marijana Krolo
Kemijско-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu
21000 Split, Teslina 10, Hrvatska

U radu je istraživан utjecaj štetnog zeolitnog otpada, kao zamjenskog dodatka cementu, na hidratacijske procese i solidifikaciju te fizikalno-mehanička svojstva nastalih cementnih kompozita. Proces hidratacije praćen je primjenom diferencijalne mikrokolorimetrije i konduktometrijski, dok je čvrstoća mortova cementnih kompozita određivana prema HRN (EN-197) standardu. Uzorci za mikrokolorimetrijska i konduktometrijska ispitivanja su cementne paste, dobivene miješanjem industrijskog cementa, CEM I, s masenim udjelom, $w_z = 0,0 - 50,0$ % prirodnog zeolitnog tufa zasićenog Zn^{2+} ionima. Dodatak vode u reakcijski sustav je stalan i odgovara omjeru voda/kruto, $V/K = 0,5$. S vodom za hidrataciju u sustav je dodavan i stalni iznos aditiva plastifikatora, "mureksina" koji odgovara masenom udjelu, $w_a = 0,3\%$ na masu krutog. Temperatura izvođenja mjerenja bila je $20^\circ C$. Diferencijalnim mikrokolorimetrom, kontinuirano u vremenu do 48 sati hidratacije, određivane su vrijednosti topline hidratacije, $Q(t)$, brzine oslobađanja topline, dQ/dt i stupnja proreagiranošći, $\alpha(t)$, dok je specifična provodnost cementnih pasta određivana pomoću mikroprocesorskog konduktometra kontinuirano do oko 8 sati.

Dobiveni rezultati ispitivanja pokazuju da zeolitni dodatak primijenjen u svim masenim udjelima do 50%, manje ili više utječe na izmjerene vrijednosti kod svih ispitivanih veličina, određivanih mikrokolorimetrom, konduktometrom ili kod određivanja čvrstoća cementnih kompozita. Isto tako potvrđeno je da ovaj zeolitni dodatak ne utječe na osnovne mehanizme hidratacijskih procesa i procesa solidifikacije, ali modificira njihove kinetičke parametre. Vrijednosti određivanih kinetičkih veličina su više ili manje naglašene, a registrirani efekti u obliku "pikova" na kinetičkim krivuljama javljaju se u određenoj ovisnosti s obzirom na primijenjeni udjel zeolitnog dodatka. Zeolitni dodatak zbog svoje strukturne građe i sastava pokazuje reakcijsku sposobnost, a efektima pucolanske aktivnosti pridonosi konačnim vrijednostima čvrstoća cementnog kompozita, što potvrđuju i izmjerene vrijednosti. Vrijednosti čvrstoća s visokim udjelom zeolita nisu toliko niže od vrijednosti etalona koliko bi se očekivalo s obzirom na smanjeni sadržaj cementa, a kod uzoraka s optimalnim udjelom, čvrstoće su i povećane.

TOPLINA HIDRATACIJE INVERZONOM METODOM HEAT OF HYDRATION BY INVERSE METHOD

Neven Ukrainczyk¹, Tomislav Matusinović¹, Pero Dabić² i Juraj Šipušić¹
¹FKIT, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 20, Zagreb, Hrvatska, e-mail:nukrainc@fkit.hr
²Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Sveučilište u Splitu, Teslina 10, Split, Hrvatska

Post C20

Za određivanje topline hidratacije cementnih materijala postoje brojni laboratorijski postupci, od sofisticirani izotermnih (mikro)kalorimetara do (semi-)adijabatskog praćenja temperature u središtu izoliranog uzorka. Kalorimetrijske metode istraživanja doprinose boljoj primjeni cementa, kontroli kvalitete cementa i optimiranju procesnih uvjeta pri proizvodnji, razumijevanju utjecaja dodatka, razvoja mikrostrukture i mehaničkih naprezanja u materijalu kao i predviđanju čvrstoće cementnih materijala.

U ovome je radu razvijena nova metoda praćenja topline hidratacije cementnog materijala radi razvoja modela hidratacije cementnog materijala koji će uzimati u obzir ovisnost brzine procesa hidratacije o doseg hidratacije i temperaturi $d\alpha/dt = f(\alpha, T)$. Model procesa hidratacije cementnog materijala omogućit će, u primjeni, realnu simulaciju raspodjele temperatura u materijalu i lakše planiranje njegovanja u ranom razdoblju hidratacije sa svrhom postizanja bolje trajnosti i funkcionalnosti. Nova kalorimetrijska metoda kontinuiranog određivanja topline hidratacije temelji se na rješavanju i optimiranju *inverznog* zadatka za postavljeni model nestacionarnog prijenosa topline uz poznavanje (izmjenjenog) polja temperature. Prednosti razvijene kalorimetrijske metode su: direktna procjena izraza $\dot{q}(t)/\lambda(t) = \text{generacija topline/toplinska vodljivost } [(Wm^{-3})/(Wm^{-1}K^{-1})]$, poznavanje rubnog uvjeta i određivanje toplinskih gubitaka iz samog mjerenja. Nadalje, izvedba eksperimenta je jednostavna i mjerenje se izvodi na reprezentativnim uzorcima u izotermnim ili semi-adijabatskim uvjetima, što omogućava istraživanje temperature ovisnosti fizikalno-kemijskih procesa hidratacije cementa.

Osim temperaturnog polja u materijalu, rješavanjem sustava parcijalnih diferencijalnih jednačini metodom konačnih razlika, određena je i osjetljivost razvijene metode s obzirom na utjecajne parametre radi analize mjerne nesigurnosti. Pri procjeni generacije topline $\dot{q}(t)$ primijenjena su dva pristupa: procjena funkcije konjugiranom gradijentnom metodom optimiranja (engl. *Conjugate Gradient Method with Adjoint Problem for function estimation*) i ugađanje parametara unaprijed zadane funkcije *Levenberg-Marquardt*-ovom metodom. Potpuni računalni kod za rješavanje i optimiranje ovog *inverznog* zadatka napisan je u MATLAB[®]-u. Razvoj toplinske vodljivosti i toplinske difuzivnosti studiranog materijala moguće je odrediti dodatnim dinamičkim mjerenjima i uporabiti za točnije određivanje topline hidratacije i polja temperature u cementnom materijalu. Dobiveni rezultati uspoređeni su i vrednovani s toplinom hidratacije određenom izoperibolnim-kondukcijskim diferencijalnim mikro-kalorimetrom i standardnom kalorimetrijskom metodom otapanja te literaturnim podacima.

PRIPRAVA CIRKONIJEVOG TITANATA SOL-GEL POSTUPKOM

SYNTHESIS OF ZIRCONIUM TITANATE BY SOL-GEL PROCESS

Jelena Macan, Daniela Dekanić i Hrvoje Ivanković
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 19,
10000 Zagreb, Hrvatska

Post C21

Cirkonijev titanat, $ZrTiO_4$, keramički je materijal visoke toplinske i kemijske postojanosti i dobrih električnih svojstava. Stoga je zanimljiv za pripravu senzora, elektroničkih komponenti u telekomunikacijama (kondenzatori, rezonatori i sl.), te kao katalizator. Porozni $ZrTiO_4$ pokazao se prikladnim za izradu senzora za vlagu u zraku [1]. Za sve te primjene bitna je visoka čistoća cirkonijevog titanata. Sol-gel postupak omogućuje pripravu vrlo čistog i homogenog keramičkog praha, uz temperature kristalizacije i nekoliko stotina stupnjeva niže od onih kod klasične metode pripreve. Kod keramike pripremljene sol-gel postupkom također je lakše kontrolirati mikrostrukturu dobivene keramike, uključujući i poroznost [2].

U ovom radu pripremljen je cirkonijev titanat sol-gel postupkom. Polazne tvari, cirkonijev butoksid i titanijev izopropoksid, stabilizirane su kompleksiranjem s acetilacetonom (2,4-pentadionom) i hidrolizirane stehiometrijskom količinom vode uz dušičnu kiselinu kao katalizator. Kristalizacijsko ponašanje prašaka dobivenih sušenjem gelova pri 105 °C i kalciniranjem pri 300 °C praćeno je simultanom diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom i termogravimetrijskom analizom (DSC-TGA). Prašak kalciniran pri 300 °C zatim je toplinski obrađivan 2 sata pri odabranim temperaturama, i mineralni sastav uzoraka nakon toplinske obrade određen je rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) i Ramanovom spektroskopijom (RS). Praškasti uzorci također su ispitivani transmisijom elektronskom mikroskopijom (TEM), uz elektronsku difrakciju odabranog područja (SAED).

Pokazano je da kristalizacija cirkonijevog titanata vrlo brz proces, koji u neizotermnim uvjetima toplinske obrade u DSC peći počinje pri 693 °C a postiže maksimum već pri 696 °C. U izotermnim uvjetima obrade, nastajanje sitnih kristalita počinje već pri 620 °C (RS, SAED), no zbog male veličine kristalita taj uzorak je rendgenski amorfan. Uzorak obrađivan pri 635 °C u potpunosti je kristaliziran $ZrTiO_4$, a daljom toplinskom obradom do 1000 °C ne dolazi do faznog prijelaza već samo do rasta kristalita, što se očituje izraženijim difrakcijskim maksimumima difraktograma (XRD) i vrpčama Ramanovog spektra.

[1] I. C. Cosentino, E. N. S. Muccillo, R. Muccillo, *Sens. Actuator. B* **96** (2003) 677-683

[2] B. E. Yoldas, *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* **1** (1993) 65-77

**NUKLEACIJA SINTERIRANE ZnO-Al₂O₃-SiO₂
STAKLOKERAMIKE**

**THE NUCLEATION OF ZnO-Al₂O₃-SiO₂ SINTERED
GLASS-CERAMICS**

Ivan Simčić, Emilija Tkalčec i Stanislav Kurajica
Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Zagreb, Marulićev trg 19

Post C22

Sinterirana staklokeramika na bazi SiO₂-Al₂O₃-ZnO stakla, zbog velike tvrdoće i visokog indeksa loma, je materijal prikladan za pripremu glazura za podne pločice. Kristalne komponente ove staklokeramike su ganit, ZnAl₂O₄, koji nastaje unutar čestica stakla te faza sa strukturom čvrste otopine visoko-temperaturnog kvarca (Zn_{x/2}Al_xSi_{3-x}O₆) koja se nukleira na površini čestica. Udio kristalnih faza ovisi o veličini čestica i termičkoj obradi. Za dobivanje fino dispergiranih kristalita u staklenoj fazi potrebno je provesti termičku obradu pri dvije različite temperature; pri temperaturi maksimalne brzine nukleacije i pri temperaturi rasta kristala. Metoda koja se pokazala vrlo prikladnom za karakterizaciju nukleacijskog procesa jest DTA. Postoje dvije metode određivanja temperature maksimalne brzine nukleacije: koristi se ili grafički prikaz recipročne temperature maksimuma egzotermnog efekta kristalizacije, T_p, ili visina egzotermnog efekta kristalizacije, Δp, u ovisnosti o temperature termičke obrade, T_n.

Istraživanje procesa nukleacije provedeno je u cilju utvrđivanja mogućnosti dobivanja sinterirane ganitne staklokeramike i vrednovanja potencijala ovog materijala pri proizvodnji keramičkih glazura.

DTA krivulja istraživanih stakla karakterizirana je s dva egzotermna efekta pri 1046 i 1293 K. Primjenom rendgenske difrakcijske analize utvrđeno je da prvi egzotermni efekt nastaje zbog kristalizacije dviju faza: cink-aluminosilikatne čvrste otopine, Zn_{x/2}Al_xSi_{3-x}O₆, i ganita, ZnAl₂O₄. Prva se faza pri temperaturi drugog egzotermnog efekta transformira u ganit i čvrstu otopinu visokotemperaturnog kvarca. Utvrđeno je da temperatura maksimalne brzine nukleacije iznosi 1023 K. Proces nukleacije ne utječe značajno na temperaturu kristalizacije niti jedne od kristalnih faza. S druge strane, grafička ovisnost visine egzotermnog efekta kristalizacije o temperaturi nukleacije za prvi egzotermni efekt ima tipičan zvonoliki izgled dok se visina drugog egzotermnog efekta ne mijenja značajno s temperaturom nukleacije. Primjenom semi-kvantitativne rendgensko-difrakcijske analize razlog ovakvog ponašanja pri kristalizaciji nađen je u blagom povećanju količine ganitne faze nastale tijekom prvog procesa. Zbog veće količine ganitne faze veća je i površina DTA maksimuma, koja je proporcionalna količini nastalih faza i entalpijama procesa kristalizacije dok se temperatura pri kojoj se javlja DTA maksimum ne mijenja.

ISPITIVANJE TOPLJIVOSTI CELEKOKSIB POLIMORFA

SOLUBILITY STUDY OF CELECOXIB POLYMORPHS

Dragica Raušl¹, Karmela Mučnjak² i Biserka Cetina-Čižmek¹

¹ PLIVA Istraživanje i Razvoj d.o.o., Prilaz baruna Filipovića 29, 10000 Zagreb, Hrvatska

² Farmaceutsko-biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, A. Kovačića 1, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post C23

Celekoksib je selektivni inhibitor ciklooksigenaze-2 (COX-2) i pripada skupini ne steroidnih protu upalnih lijekova. Celekoksib je supstancija slabo kiselih osobina sa pK_a vrijednošću oko 11. Kao takav je neioniziran u fiziološkom pH području i zbog toga vrlo teško topljiv. Iz literature su poznate njegove tri polimorfne forme. [1]

Cilj ovog ispitivanja bio je odrediti topljivost celekoksiba u prisustvu površinske aktivne tvari kao i topljivost dvije polimorfne forme celekoksiba.

Topljivost je određena metodom zasićene otopine, na temperaturi od 37 °C. Prema očekivanju, rezultati su pokazali vrlo nisku topljivost u svim vodenim otopinama u pH području od 1.2-7.5. Dobiveni rezultati u skladu su s fizikalno-kemijskim osobinama celekoksiba.

Utjecaj površinski aktivne tvari, natrij-laurilsulfata (NaLS), ispitivan je dodatkom različitih koncentracija (0.25 %, 0.5 %, 0.75 % i 1%) NaLS-a u fosfatni pufer pH 6.8, pri temperaturi od 37 °C. Dobiveni rezultati ukazuju na gotovo linearno povećanje topljivosti celekoksiba u odnosu na povećanje koncentracije NaLS-a dodanog u otapalo. Uspoređujući rezultate topljivosti dobivene u fosfatnom puferu pH 6.8 bez i sa dodatkom NaLS-a, može se zaključiti da dodatak 1% NaLS-a dovodi do povećanja topljivosti od oko 200 puta.

Obzirom da metodom zasićene otopine nije moguće vidjeti razliku u topljivosti dvije polimorfne forme, primijenjena je metoda ispitivanja brzine topljivosti. Ispitivanje brzine otapanja dvije polimorfne forme celekoksiba provedeno je u fosfatnom puferu sa dodatkom 1% NaLS-a, pri temperaturi od 37 °C. Dobivene konstante brzine otapanja jasno su pokazale različite brzine otapanja dva polimorfa celekoksiba. Također, polimorf okarakteriziran kao nestabilna forma pokazao je dvostruko brže otapanje.

[1] N. Subramanian, S. Ray, S. K. Ghosal, R. Bhadra, S. P. Moulik, *Bio. Pharm. Bull.* **27** (2004) 1993-1999.

**KINETIKA HIDROTERMALNE REAKCIJE
NASTAJANJA HIDROKSIAPATITA IZ SIPINE KOSTI
KINETICS OF HYDROTHERMAL HYDROXYAPATITE
FORMATION FROM CUTTLEFISH BONE**

Sebastijan Orlić¹, Hrvoje Ivanković¹, Emilija Tkalčec¹ i
Gloria Gallego Ferrer²

Post C24

¹Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev Trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

²Universitat Politècnica de Valencia, Centro de Biomaterialies, Valencia, Spain

U novije se vrijeme, zbog svojih dobrih primjenskih svojstava i svoje biokompatibilnosti, keramika na bazi hidroksiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, prometnula među najkorištenije materijale u medicini implantanata. Uporaba prirodnih anorganskih struktura i materijala u medicinske svrhe proizašla je iz velikih ograničenja u pripravi sintetskih materijala željene strukture i mehaničke stabilnosti.

Glavni cilj ovog istraživanja je određivanje kinetike hidrotermalne pretvorbe kalcij karbonata, CaCO_3 , aragonitne strukture iz sipine kosti u hidroksiapatit zadržavajući pritom svoju originalnu arhitekturu. Korištene su kosti sipa iz Jadranskog mora (*Sepia officinalis* L.).

Fazni sastav polaznih i pripremljenih materijala proučavan je rentgenskom difrakcijskom analizom, XRD, te infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom, FTIR. Mikrostruktura uzoraka praćena je skenirajućom elektronskom mikroskopijom, SEM, dok su poroznost odnosno specifična površina uzoraka određivani Hg-porozimetrom i B.E.T. analizom.

Dobiveni rezultati pokazuju kako se hidrotermalnom obradom može pripremiti hidroksiapatit. Potpuna pretvorba je postignuta pri niskoj temperaturi (200°C) nakon 48 sati. Doseg reakcije ovisi o temperaturi i vremenu trajanja reakcije. Tako pripremljeni hidroksiapatit ima očuvanu originalnu arhitekturu sipine kosti.

**PRIMJENA LETEĆEG PEPELA U NOVIM
ANORGANSKIM POLIMERNIM VEZIVIMA**
**UTILISATION OF THE FLY ASH IN NEW INORGANIC
POLYMERIC BINDERS**

Jelica Zelić, Dražan Jozić i Draga Krpan-Lisica
Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Teslina 10/5, HR-21000 Split, Hrvatska
jelica.zelic@ktf-split.hr

Post C25

Leteći pepeo nastaje kao otpadni produkt u termoelektranama loženim ugljenom. Alkalijskom aktivacijom letećeg pepela, kao jedinog veziva u sustavu, nastaju alkalijski alumosilikatni polimeri, tzv. „geopolimeri“, tj. amorfni spojevi s trodimenzijskom strukturom, empirijske formule: $M_n[-(Si-O_2)_z - Al-O_2]_n \cdot wH_2O$, gdje je z -1, 2 ili 3; M - alkalijski kation (Na ili K); n - stupanj polimerizacije [1-3].

U ovom radu su prikazani rezultati ispitivanja razvoja mikrostrukture i mehaničke čvrstoće geopolimernog veziva temeljenog na alkalijskoj aktivaciji letećeg pepela iz domaće termoelektrane (HEP TE Plomin 2, Plomin, Hrvatska). Kao alkalijski aktivator rabljena je otopina natrijevog silikata ($SiO_2/Na_2O = 3.10$). Metodama rendgenske difrakcije i infracrvene spektroskopije praćen je razvoj i karakterizacija reakcijskih produkata. Rezultati ispitivanja ukazuju da staklasta faza iz letećeg pepela reagira s otopinom natrijevog silikata, a glavni produkt reakcije u nastalom geopolimernom vezivu je amorfni alkalijski alumosilikat. Uočeno je da čvrstoća geopolimernog morta ovisi o temperaturi i vremenu toplinske obrade, a najveću 28-dnevnu tlačnu čvrstoću od 15 MPa razvija mort koji je 24 sata toplinski obrađen pri temperaturi od 85 °C. Istraživanja će se nastaviti radi potpunijeg tumačenja utjecajnih čimbenika, kao što su: temperatura i trajanje toplinske obrade, te vrsta alkalijskog aktivatora, na mehanička svojstva ovih geopolimernih veziva.

- [1] J. Davidovits, *J. Thermal. Anal.* **37** (1991) 1633-1656.
[2] A. Palomo, M.W.Grutzeck, M.T. Blanco, *Cem. Concr. Res.* **25** (1999) 1323-1329.
[3] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, *Cem. Concr. Res.* **35** (2005) 1984-1992.

**INHIBITORSKO DJELOVANJE BIOMOLEKULA NA
KOROZIJU ARMATURNOG ČELIKA**
**REINFORCEMENT STEEL CORROSION INHIBITION
BY BIOMOLECULES**

Post C26

Lidija Valek, Gordana Pustaj i Sanja Martinez,
Zavod za elektrokemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19,
Zagreb

Korozija armaturnog čelika uzrokovana prisutnošću kloridnih iona jedan je od glavnih uzroka gubitka funkcionalnosti betonskih konstrukcija izloženih maritimnim uvjetima. U takvim uvjetima primjena sintetskih inhibitora je ograničena zbog mogućih štetnih utjecaja na okoliš. Primjena malih biomolekula, kao bezopasnih po okoliš, relativno jeftinih i lako dostupnih inhibitora korozije je od općeg interesa.

U ovom radu istraživano je inhibitorsko djelovanje osam aminokiselina, dvije karboksilne kiseline, askorbinske kiseline i ekstrakta tanina mimoze na koroziju armaturnog čelika u simuliranoj pornoj vodi betona. Svi spojevi pokazali su inhibitorsko djelovanje na reakciju redukcije kisika, proces snažno kataliziran na pasivnom željezu u kojem je reakcija O_2 sa površinskim Fe(II) aktivnim mjestima ključni korak. Mehanizam inhibicije uključuje formiranje površinskih kompleksa koji imaju tendenciju stabilizacije željeza u Fe(III) stanju čime povećavaju Tafelov nagib potencijalne ovisnosti nastajanja Fe(II) aktivnih centara. Svi spojevi pokazali su inhibitorsko djelovanje na pojavu pitting korozije pomičući potencijal inicijacije pita prema pozitivnijim vrijednostima. Najviši stupanj inhibicije dobiven je u prisutnosti askorbinske kiseline gdje je najviše izražen pomak potencijala inicijacije pita dok su struje katodne reakcije redukcije O_2 značajno potisnute. U skladu sa Paersonovim HSAB principom inhibitorski efekt dobiven elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom koreliran je sa apsolutnom elektronegativnošću aniona dobivenom semiempirijskim kvantnomolekularnim modeliranjem.

**INHIBITORSKO DJELOVANJE IMIDAZOLA NA
KOROZIJU BAKRA U SULFATNOM MEDIJU**
**COPPER CORROSION INHIBITION IN SULPHATE
MEDIA BY IMIDAZOLE COMPOUNDS**

Helena Otmačić Ćurković i Ema Stupnišek-Lisac
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb

Post C27

Proces korozije metala, koji uzrokuje velike materijalne štete razaranjem metalnih površina, moguće je usporiti primjenom različitih postupaka za zaštitu materijala. Među ovim postupcima važno mjesto zauzimaju inhibitori korozije: spojevi koji dodani u maloj količini u agresivan medij mogu u velikoj mjeri usporiti brzinu korozije metala. Danas se kao inhibitori metala uglavnom koriste organski spojevi koji u svojoj strukturi sadrže atome sumpora, kisika ili dušika preko kojih se organska molekula adsorbira na površinu metala.

U ovome radu ispitivana su inhibitorstva svojstva imidazolnih spojeva: 1-(p-tolil)-4-metil imidazola i 1-fenil-4-metil imidazola. Prijašnja istraživanja su pokazala da spojevi djelotvorno usporavaju proces korozije bakara u različitim agresivnim sredinama [1-3]. Cilj ovih ispitivanja je istražiti mehanizam njihovog djelovanja na koroziju bakra u kiselom i neutralnom sulfatnom mediju. Ispitivanja su provedena elektrokemijskim metodama: Tafelove ekstrapolacije, određivanja polarizacijskog otpora i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Praćenje korozijskog procesa s vremenom provedeno je pomoću kvarc kristalne mikro vage. Promjena strukture i sastava metalne površine uzrokovana djelovanjem agresivnog medija određena je SEM/EDX ispitivanjima.

Istraživanja su pokazala da djelotvornost ispitivanih spojeva u znatnoj mjeri ovisi o pH vrijednosti otopine. Najveća djelotvornost postignuta je u kiselim otopinama (oko 80%) dok je znatno manja u neutralnim otopinama. Iz polarizacijskih mjerenja može se zaključiti da ispitivani imidazolni spojevi usporavaju i anodni i katodni korozijski proces. U neutralnim otopinama dodatak derivata imidazola povećava nagib anodnog Tafelovog pravca uz istovremeno pomicanje korozijskog potencijala u katodnom smjeru. Spektroskopska istraživanja su također potvrdila da ispitivani inhibitori korozije djelotvorno usporavaju koroziju bakra u sulfatnom mediju.

- [1] R. Gašparac, C. R. Martin, E. Stupnišek-Lisac, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 548
[2] E. Stupnišek-Lisac, A. Gazivoda, M. Madžarac, *Electrochim. Acta*, **47** (2002) 4189
[3] H. Otmačić, E. Stupnišek-Lisac, *Electrochim. Acta*, **48** (2003) 985

FORMIRANJE, ISPITIVANJE I ZAŠTITA UMJETNE PATINE NA BRONCI

FORMATION, INVESTIGATION AND PROTECTION OF ARTIFICIAL BRONZE PATINA

Post C28

Katarina Marušić i Ema Stupnišek-Lisac
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Od davnina bronca ima široku primjenu u izradi skulptura i drugih umjetničkih djela. Brončani predmeti izloženi svojoj okolini podliježu korozijskom procesu kojim se na njihovoj površini formira sloj korozijskih produkata [1]. Ovakav zeleni ili plavi sloj štiti broncu, ali je i ukrašava. Zbog povećanog zagađenja i kiselih kiša, takvi bi zaštitni slojevi, na brončanim predmetima izloženim urbanoj atmosferi, mogli biti oštećeni. U cilju ispitivanja zaštite patine od atmosferske korozije sintetizirana je umjetna patina, s definiranim kemijskim sastavom, slična patini spontano formiranoj na bronci u urbanoj atmosferi [2].

Patina, sastava karakterističnog za patinu dobivenu u urbanoj atmosferi, je formirana potencijalno na Cu-6Sn bonci u aeriranoj otopini sastava $0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ pri pH 8.5 i 30°C . SO_4^{2-} ioni su jedni od glavnih zagađivača u urbanoj atmosferi zbog industrijske aktivnosti i emisija iz automobila. Morfologija i kristalografska struktura umjetno formirane patine su ispitivane pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM), elementarnom analizom X-zrakama (EDS) i Raman spektroskopijom. Rezultati su pokazali da se patina sastoji od dva sloja različitih struktura. Raman spektroskopija je pokazala da postoji crvenkasti sloj koji se sastoji uglavnom od Cu_2O i zeleno-plavi sloj koji se sastoji uglavnom od bakar-sulfata i –karbonata.

Organski inhibitori se često koriste pri zaštiti patine na bronci. Dosadašnja ispitivanja [3-5] su pokazala da su derivati imidazola dobri inhibitori korozije bakra u različitim medijima.

Zaštitna svojstva patinirane bronce sa i bez prisutnosti 1-(p-tolil)-4-metilimidazola su ispitivana na dobivenoj bronci u otopini $0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ zakiseljenoj na pH5 dodavanjem male količine razblažene sumporne kiseline. Mjerenja su provedena pri sobnoj temperaturi pomoću elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Rezultati su pokazali da ispitivani inhibitor poboljšava zaštitna svojstva brončane patine u simuliranoj agresivnoj urbanoj atmosferi.

- [1] D.P. Fitzgerald, J. Nairn, *A. Atrens, Corros. Sci.*, **40** (1998) 2029.
- [2] B. Rosales, R. Vera and G. Moriena, *Corros. Sci.*, **41** (1999) 625.
- [3] E. Stupnišek-Lisac, N. Galić, R. Gašparac, *Corrosion*, **56**, 1105 (2000).
- [4] E. Stupnišek-Lisac, A. Gazivoda, M. Madžarac, *Electrochim. Acta*, **47** (2002) 4189.
- [5] H. Otmačić, J. Telegdi, K. Papp, E. Stupnišek-Lisac, *J. Appl. Electrochem.*, **34**, 545 (2004).

**POLIANILIN KAO KATODNI MATERIJAL ZA
ELEKTROKEMIJSKE IZVORE STRUJE**
**POLYANILINE AS CATHODIC MATERIAL FOR
ELECTROCHEMICAL ENERGY SOURCES**

Zoran Mandić, Marijana Kraljić Roković i Tomislav Pokupčić
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za elektrokemiju, Marulićev trg 19,
10000 Zagreb

Post C29

Elektrokemijski izvori struje (EIS) imaju vrlo važnu ulogu u svim područjima ljudskih aktivnosti. Brzi razvoj elektroničkih uređaja te potreba zamjene fosilnih goriva alternativnim izvorima energije postavlja sve veće zahtjeve nad elektrokemijskim izvorima struje posebno sa stajališta gustoće energije i kapaciteta, stabilnost radnog napona te broja ciklusa punjenja i pražnjenja.

Električki vodljivi polimeri su obećavajući elektrodni materijali za elektrokemijske izvore struje jer omogućavaju izradu baterija velike gustoće energije. Elektrokemijske reakcije punjenja i pražnjenja takvih elektroda odvijaju se u čvrstoj fazi uz izmjenu protu-iona što omogućava kompaktni dizajn malih dimenzija.

Svrha ovog rada je istražiti svojstva polianilina kao katodnog materijala u primjeni za elektrokemijske izvore struje i to sa stajališta specifičnog kapaciteta i energije. Budući da je oksidacija i redukcija (punjenje i pražnjenje) polianilina praćena primanjem i otpuštanjem inertnog aniona iz elektrolita, očekuje se značajan utjecaj morfologije i poroznosti polianilina na svojstva koja su važna za primjenu u elektrokemijskim izvorima struje. Stoga su priređena i uspoređene karakteristike dva različita polianilinska sloja sa stajališta morfologije te se je na osnovu eksperimentalnih podataka odredilo koji od ta dva polianilinska sloja ima bolja svojstva za moguću primjenu u elektrokemijskim izvorima struje.

Sinteza polianilinskih slojeva provedena je iz otopine anilina metodom cikličke voltometrije na elektrodi od grafitnog štapića. Porozni polianilinski sloj priređen je iz otopine anilina u 1M HClO₄ osnovnom elektrolitu, a kompaktni polianilinski sloj iz otopine anilina u 1M NaClO₄ osnovnom elektrolitu. Morfologija tako priređenih slojeva određena je skenirajućom elektronskom mikroskopijom.

Pražnjenjem polianilinskih elektroda, konstantnom strujom u dvoelektrodnom sustavu s cink anodom nađeno je da se tako konstruirani članci mogu podvrći velikom broju ciklusa punjenja i pražnjenja bez značajnog gubitka naboja. Dobiveni rezultati pokazuju da galvanski članak konstruiran od poroznog polianilina posjeduje za oko 7 puta veći specifični kapacitet i specifičnu energiju od galvanskog članka s kompaktnim slojem polianilina.

UTJECAJ NAČINA ISPIRANJA NA MASENI UDJEL B_2O_3 I CaO U MAGNEZIJEVU OKSIDU IZ MORSKE VODE

EFFECT OF THE RINSING METHOD ON B_2O_3 AND CaO CONTENT IN MAGNESIUM OXIDE FROM SEAWATER

Vanja Martinac, Miroslav Labor i Nedjeljka Petric
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Teslina 10/V, 21000 Split, Hrvatska

Post C30

U radu je ispitivan utjecaj različitih načina kombiniranog ispiranja taloga magnezijeva hidroksida dobivenog iz morske vode nestehiometrijskim načinom taloženja, na masene udjele B_2O_3 i CaO u konačnom produktu, tj. kalciniranom magnezijevu oksidu. Dodatak dolomitnog vapna, kao taložnog reagensa, iznosio je 80 % od stehiometrijske količine.

Nestehiometrijskim načinom taloženja raste udjel B_2O_3 u magnezijevu oksidu dobivenom iz morske vode, jer se bor prisutan u morskoj vodi (4.6 mg dm^{-3}) tijekom reaktivnog taloženja adsorbira na talog nastalog magnezijeva hidroksida. Stoga ga je pogodnim načinom ispiranja taloga magnezijeva hidroksida potrebno desorbirati s njegove površine. Naime, svojstva magnezijeva oksida specijalne namjene, tj. visoke čvrstoće, bitno ovise o udjelu B_2O_3 u produktu. Kao sredstvo za ispiranje koristila se zalužena destilirana voda pH vrijednosti 12.50 i destilirana voda pH vrijednosti 6.26. Ispiranje taloga magnezijeva hidroksida obavljeno je postupkom dekantacije, na dva načina:

nakon što je talog magnezijeva hidroksida ispiran tri puta zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12.50, slijedi jednokratno odnosno dvokratno ispiranje destiliranom vodom pH vrijednosti 6.26.

nakon što je talog magnezijeva hidroksida ispiran četiri puta destiliranom vodom pH vrijednosti 6.26, slijedi jednokratno odnosno dvokratno ispiranje zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12.50.

Cilj ovog rada bio je utvrditi djelotvornost uporabe kombiniranog načina ispiranja (3+1; 3+2; odnosno 4+1; 4+2) taloga magnezijeva hidroksida, kako bi se sadržaj B_2O_3 , a također i sadržaj CaO u magnezijevu oksidu iz morske vode smanjio na najmanju moguću mjeru.

Rezultati ispitivanja pokazuju da je u postupku ispiranja dekantacijom djelotvornije prvo primijeniti zaluženu destiliranu vodu, a zatim destiliranu. Kombinirani način ispiranja 3+2, tj. ispiranje dekantacijom obavljeno 3 puta zaluženom destiliranom vodom i 2 puta destiliranom vodom, omogućava smanjenje udjela B_2O_3 u uzorcima MgO (80%-tno taloženje) do masenog udjela $w = 0.117 \%$ što je za 53 % manje u odnosu na udjel B_2O_3 u uzorcima pripremljenim bez ispiranja taloga magnezijeva hidroksida ($B_2O_3 = 0.249 \text{ mas. } \%$). Na taj način udjel B_2O_3 snizio se za dodatnih 30 % u odnosu na udjel B_2O_3 u uzorcima pripremljenim uz ispiranje taloga magnezijeva hidroksida kombiniranim načinom 4+2. Također je ustanovljeno da je navedenim načinom ispiranja udjel CaO za 18 % manji u odnosu na udjel CaO u uzorcima pripremljenim bez ispiranja taloga magnezijeva hidroksida ($CaO = 2.47 \text{ mas. } \%$). Stoga, u svrhu daljnjeg smanjenja udjela CaO u uzorcima MgO (80%-tno taloženje), i poboljšanja kvalitete istog, treba nastaviti s ispiranjem taloga magnezijeva hidroksida i nakon procesa filtriranja višekratnim ispiranjem nezaluženom destiliranom vodom.

**KOMBINACIJA ORGANOFOSFORNOG SPOJA I
LIMUNSKJE KISELINE U PROCESIMA VISOKOG
OPLEMENJIVANJA PAMUČNE TKANINE**
**COMBINATION OF ORGANOPHOSPHORUS AGENTS
AND CITRIC ACID IN TEXTILE FINISHING
PROCESSES**

Post C31

Sandra Flinčec Grgac, Drago Katović i Sandra Bischof Vukušić
Tekstilno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu,
Prilaz baruna Filipovića 30, 10000 Zagreb, Hrvatska

Zaštita okoliša i ljudskog zdravlja danas je mnogo važnija od unosnog i efikasnog posla. Poznato je da se organofosforni spojevi koriste u svrhu smanjenja gorivosti celuloznih materijala. Većina primjenjivanih reaktivnih sredstava sadrži N-metilol fosforu komponentu i N-metilolno sredstvo za umrežavanje. Melamin formaldehidna (MF) smola služi kao umreživač, odnosno posrednik između organofosforne komponente i celuloze, te poboljšava postojanost na pranje ove apreture. Organofosforno sredstvo u kombinaciji s melaminskom smolom sadrži značajne količine slobodnog formaldehida, koji je potencijalno kancerogen. U radu se ekološki nepovoljan MF umreživač nastojao zamijeniti limunskom kiselinom. Ovo multifunkcionalno sredstvo, koje se primjenjuje uz hipofosfit kao katalizator, ubraja se u sredstva koja ne sadrže formaldehid i koristi se za postojano oplemenjivanje pamučnih materijala. U našem istraživanju ni primjenjeno reaktivno sredstvo na bazi hidroksi funkcionalnog organofosfornog oligomernog spoja niti umreživač na bazi limunske kiseline ne sadrže formaldehid. Efikasnost obrade ispitivana je na pamučnoj tkanini po standardiziranim metodama ispitivanja gorivosti, kuta oporavka, količine slobodnog formaldehida i indeksa bjeline.

**UTJECAJ ULTRAZVUČNE OBRADJE NA
TERMOFIZIOLOŠKA SVOJSTVA POLIURETANOM
NASLOJENIH TKANINA**

**INFLUENCE OF THE ULTRASOUND TREATMENT ON
THE THERMO PHYSICAL PROPERTIES OF
POLYURETHANE COATED FABRICS**

Post C32

Maja Somogyi i Emira Pezelj

Faculty of Textile Technology, Department for Materials, Fibres and Textile Testing, Prilaz
baruna Filipovića 30, 10000, Zagreb, Hrvatska

Termofiziološka udobnost tekstila općenito, pa tako i poliuretanom naslojenih tekstilija, određena je sposobnošću prenošenja vlage, topline i zraka kroz sloj tekstila. U sustavu tijelo-odjeća-okolina događaju se brojne fiziološke interakcije koje ne smiju ometati pravilno odvijanje biokemijskih procesa u ljudskom organizmu. Pritom bilanca između topline koju stvara tijelo i topline koja prelazi u okolinu mora biti uravnotežena, jer se čovjek osjeća udobno samo onda ako su ovi prijenosi izjednačeni, čime se ispod odjeće stvara mikro-klimatska zona udobnosti u kojoj koža služi kao senzor.

Poznato je da se ultrazvučni valovi primjenjuju u raznim tehnološkim procesima u tekstilstvu i šire, sa svrhom povećanja učinkovitosti tih procesa, a često i njihovih modifikacija [1]. Obrada ultrazvukom poliuretanom naslojenih tkanina provedena je sa svrhom istraživanja mogućnosti modifikacije svojstava s ciljem poboljšanja uporabnih svojstava tj. postizanja termofiziološke udobnosti zaštitne odjeće izrađene od takvih tekstilnih materijala. Istraživanje je provedeno utvrđivanjem utjecaja ultrazvuka na karakteristična svojstva koja karakteriziraju termofiziološku udobnost, a koja su mjerljiva objektivnim metodama. U svrhu objektivne karakterizacije ispitana je propusnost vodene pare, vodonepropusnost, brzina sušenja i propusnost zraka. Uvjeti ultrazvučne obrade su u skladu s ranijim istraživanjima varirani s ciljem utvrđivanja optimalnih uvjeta obrade [2].

Ispitivanje je provedeno na uzorcima pletiva naslojenog jednokomponentnim poliuretanom s kompaktnim prevlačenjem za kojeg je karakteristično da su sve kemijske reakcije završene kod proizvođača te da se prilikom nanošenja i sušenja zbiva samo fizikalna reakcija između lanaca koji po svojoj namjeni i vanjskom efektu odgovaraju kemijskom povezivanju. Budući da su uzorci bazirani na poliesterskom lancu gdje su dvije veze osjetljive na hidrolizu, uretanska i esterska, ultrazvuk uz vodeni medij predstavio je novi aspekt pri ispitivanju termofizioloških svojstava.

[1] R. Čunko, E. Pezelj: Utjecaj ultrazvuka na mehanička svojstva vlakana i pređa, *Tekstil* **48(4)** (1999) 175-180.

[2] M. Somogyi, E. Pezelj: The Influence of Ultrasound on Mechanical Properties of Coated Fabrics, Book of Proceedings of the 3rd International Textile, Clothing and Design Conference (2006) 722-727.

CHEMICAL WEAR OF COTTON AFTER MULTIPLE LAUNDERING

Sabina Fijan¹; Tanja Pušić², Anja Borovnik¹ and Sonja Šostar-Turk¹

¹ University of Maribor, Faculty of Mechanical Engineering, Institute of Engineering Materials and Design, Smetanova ulica 17, SI-2000 Maribor, Slovenia

² University of Zagreb, Faculty of Textile Technology, Department of Textile-Chemical Technology and Ecology, Pierottijeva 6, HR-10000 Zagreb, Croatia

Post C33

The objective of laundering is to return soiled textiles to a clean, hygienic and ready-for-use state with minimal damage influenced by chemical and mechanical action. Chemical wear of the cellulose is caused by the action of chemical agents during the laundering process and leads to changes in the intrinsic properties of the fibres. Chemical damage is mainly caused by oxidizing bleaching agents and is often intensified by the presence of heavy metal ions and also by alkalis. The consequence of chemical wear is the reduction in the polymerization degree of the cellulose constituent. Therefore it is important to determine the chemical wear of individual laundering procedures. In our research we investigated the influence of oxidising agents on the chemical wear of test cotton fabrics (DIN 53919-1) laundered in different industrial and hospital laundries. Different standard solvents for cellulose: ammonium copper (II) hydroxide – CUEN, copper tetra-amine hydroxide – CUOXAM and iron (III) tartaric acid sodium complex – EWN were applied in the interlaboratory testing. The results show that all three methods are equivalent since the results obtained are relatively comparable.

- [1] Fijan S., *Assessment of quality parameters for hygiene assurance of industrial laundries in Slovenia* [Master work]. Maribor: University of Maribor, Faculty of Mechanical Engineering; 2003.
- [2] Fijan S., Šostar Turk S., Cencic. A. *Determining the disinfecting efficiency of textile laundering procedures by using bioindicators*. Comunicaciones presentadas a las 34 Jornades del Comité Espa de la Detergencia. 91-102, 2004.
- [3] Cantergianni, E., Benczédi, D. Use of gas chromatography to characterize cotton fabrics and their interactions with fragrance molecules at controlled relative humidity. *Journal of Chromatography A*. **969** (2002) 103-110.
- [4] Ulrich H.M.: *Handbuch der chemischen Untersuchung der Textilfaserstoffe. D.2, Untersuchung der Faserfremdkörper der chemisch veränderten Faserstoffe und der damit verbundenen Veredlungseffekte II. Spezieller Teil*, Springer-Verlag, Wien, 1968.
- [5] RAL-GZ 992: *Sachgemäße Wäschpflege, Gütesicherung*, RAL Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung e.V., Sankt Avgustin, 2001.
- [6] Fras L. *Use of titration methods for determining dissociative-adsorptive properties of textile fibres*. [Master work]. Maribor: University of Maribor, Faculty of Mechanical Engineering; 2001.
- [7] Bayer F.G. *A study of the iron-tartrate-alkali system and its complexing reaction with cellulose-related polyhydroxy compounds* [doctoral dissertation]. The Institute of Paper Chemistry, Appleton, Wisconsin, 1964.

**PONAŠANJE *Staphylococcus aureus* I *Escherichia coli* NA
NEOBOJENOJ I OBOJENOJ VUNI**
***Staphylococcus aureus* AND *Escherichia coli* BEHAVIOR ON
UNDYED AND DYED WOOL**

Post C34

Đurđica Parac-Osterman¹, Nevenka Tkalec Makovec²
Ana Sutlović¹ i Ljerka Dugan¹

¹ Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb,
Hrvatska

² Zavod za javno zdravstvo Varaždinske županije, I. Meštrovića bb, 42000 Varaždin,
Hrvatska

Na koži se stalno naseljavaju mikroorganizmi koje čovjek najčešće stječe dodiranjem (s tkaninom) ili nekim drugim vanjskim kontaktima. Ove bakterije mogu izazvati neke patološke promjene na koži u smislu narušavanja njezinog integriteta. Vuna je prirodno proteinsko vlakno koja ima najslabiji sastav amino kiselina kao i koža i prirodno je bilo da se provedu istraživanja s bakterijama *Staphylococcus aureus* (HTCC 25923) i *Escherichia coli* (ATCC 2522) na neobojenoj i obojenoj vuni. Koristila su se slijedeća bojila: C.I. Reactive Blue 19 i C.I. Mordant Blue 4. Provedena su bakteriološka ispitivanja (inkubacija: 37 °C, 24 sata) te na temelju mikroskopske analize ocjenom od 0 do 4 potvrđeno je ponašanje bakterija. Dobiveno je da neobojena vuna ima dobra zaštitna svojstva dok je metalkompleksno bojilo C.I. Mordant Blue 4 pokazalo najmanje zaštitno djelovanje [1-3].

[1] J. J. Yourick et al., *Toxicology and Applied Pharmacology*. 195 (2004) 3, 309-320.

[2] Đ. Parac-Osterman, N. Tkalec Makovec, Lj. Dugan, *Tekstilec*. 48 (2005)7-9; 177-180.

[3] B. Agerberth et al., *Blood*. 96 (2000) 9, 3086-3093.

ELEKTROKINETIČKE POJAVE TEKSTILNIH VLAKANA

ELECTROKINETIC PHENOMENA OF TEXTILE FIBERS

Anita Tarbuk¹, Ana Marija Grancarić¹ i Volker Ribitsch²

¹Tekstilno-tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Prilaz baruna Filipovića 30,
HR-10000 Zagreb, Hrvatska

²Karl-Franzens Universität Graz, Institut für Chemie, Heinrichstrasse 28,
A-8010 Graz, Austria

Post C35

Elektrokinetičke pojave, u odnosu na druga svojstva tekstilnih vlakana, predstavljaju temelj za procese mokrog oplemenjivanja i bojadisanja tekstila. Ove međupovršinske pojave utječu na adsorpciju tenzida, optičkih bjelila, bojila i sredstava za oplemenjivanje zahvaljujući silama međudjelovanja površine vlakna i otopine. Elektrokinetički (zeta, ζ) potencijal je dio ukupnog pada potencijala koji se javlja u međupovršinskom sloju na granici faza kruto-kapljevito kao posljedica raspodjele naboja od krute površine prema masi kapljevine. Na granici faza električki nabijenog tekstilnog vlakna i vodene otopine elektrolita, tenzida, bojila ili drugih spojeva, stvara se električki dvosloj. Gibanjem jedne od navedenih dviju faza rezultira zeta potencijalom. Ovaj potencijal ukazuje na posjedovanje i disocijaciju funkcijskih skupina, na hidrofilnost i hidrofobnost površine vlakna, te na adsorpciju iona ili/i vode. Uglavnom, specifična adsorpcija iona ili disocijacija površinskih funkcijskih skupina u vodenim otopinama rezultira površinskim nabojem. Površinski naboj vlakna ovisi o molekularnoj i nadmolekularnoj građi vlakna, bubrenju, te ionogenosti, strukturi i koncentraciji adsorbata. Mokri procesi oplemenjivanja utječu na promjenu površinskog naboja, zeta potencijala i adsorptivnosti vlakna. Stoga, ovaj rad donosi elektrokinetičko ponašanje tekstilnih vlakana, koja se koriste u tekstilnoj industriji. U radu su određeni zeta potencijal i specifična količina površinskog naboja koji karakteriziraju električni naboj vlakana. Istraženi su elektrokinetički potencijal, izoelektrična točka (IEP) i točka nul-naboja (PZC – Point of Zero Charge); promjena zeta potencijala ovisno o pH, te specifična količina naboja vlakana pamuka, vune, poliamida 6.6 (PA), poliestera (PET) i polipropilena (PP) različitim tehnikama. Zeta potencijal mjereno je metodom struje strujanja na elektrokinetičkom analizatoru (*Electrokinetic Analyser, EKA*) tvrtke Brookhaven-Paar uz primjenu cilindrične ćelije namijenjene za tekstilna vlakna. Specifična količina površinskog naboja izračunata je nakon povratne potenciometrijske titracije na Detektoru za određivanje naboja čestica (*Particle Charge Detector, PCD 02*) tvrtke Mütek. Navedene pojave jasno određuju električki naboj ispitanih tekstilnih vlakana.

MIKROBIOLOŠKA OTPORNOST LIKOVIH I TVRDIH VLAKANA

RESISTANCE OF LIGNOCELLULOSIC FIBERS TO MICROORGANISMS

Ružica Šurina i Maja Andrassy

Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno – tehnološki fakultet Prilaz baruna Filipovića 30, HR-10000 Zagreb, Hrvatska, ruza.surina@ttf.hr, maja.andrassy@ttf.hr

Post C36

Sve je veći prodor tekstilnih materijala u područjima tzv. netekstilne primjene (građevinarstvo, zaštita od erozije, drenaža, ojačala za nasipe, automobilska industrija, brodogradnja, poljoprivreda i dr.). Takvi materijali su često u upotrebi izloženi intenzivnijem djelovanju mikroorganizmima jer se koriste u izrazito povoljnim uvjetima za njihov razvoj (toplina, vlaga, bez svjetla). Stoga se na tekstilije postavljaju novi zahtjevi a između ostalog i relativno visoka otpornost na djelovanje mikroorganizama. Otpornost tekstilija prema mikroorganizmima može se definirati kao otpornost tekstilija čija se struktura i izgled, kao i čvrstoća nije značajno promijenila nakon djelovanja mikroorganizama kroz određeno vrijeme [1].

Istraživanje utjecaja ultrazvučnih valova na mikrobiološku otpornost likovih i tvrdih vlakana provedena je na ultrazvučno predobrađenim i neobrađenim uzorcima prirodnih vlakana (lan, kudelj, juta, sisal i kokos) koji su istovremeno izlagani uvjetima optimalnim za razvoj mikroorganizama (DIN 53933:1992; ISO 12225:2000; ISO 11721-1:1995) [2]. Utjecaj ultrazvučne predobrade na mikrobiološku otpornost ocjenjivana je mjerenjem i međusobnim uspoređivanjem promjena mehaničkih svojstava i gubitka mase vlakana te analizom morfologije vlakana. Dobiveni rezultati upućuju na pozitivan utjecaj ultrazvučnih valova na mikrobiološku otpornost uzoraka.

- [1] Bastioli C.: *Handbook of Biodegradable Polymers*, Rapra Technology Limited, ISBN 1-85957-389-4, SY4 4NR, UK, (2005)
- [2] M. Andrassy, R. Šurina: *Effect of ultrasound treatment on resistance of flax yarn to microorganisms*, 3rd International Textile, Clothing, & Design Conference – Magic World of Textile October 08th – 11th 2006, Dubrovnik, Croatia, Book of Proceedings, 22-27.

PRIMJENA ORGANSKIH UV APSORBERA KOD UV ZAŠTITNIH SJENILA

APPLICATION OF ORGANIC UV ABSORBERS BY UV PROTECTIVE SHADE STRUCTURES

Antoneta Tomljenović i Emira Pezelj

Tekstilno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Prilaz baruna Filipovića 30, 10 000
Zagreb, Hrvatska

Post C37

Obnova ozonskog omotača se predviđa tek polovicom dvadeset i prvog stoljeća. Stoga je i pojačan interes svjetske javnosti spram sveprisutnog problema vezanog uz zaštitu od Sunčeva ultraljubičastog (UV) zračenja jer kratkotrajno izlaganje može imati koristan učinak na ljude, ali dugotrajna izloženost može izazvati oštećenja kože u vidu crvenila ali i malignih oboljenja. Kozmetički preparati definiranog UV zaštitnog faktora SPF (Sun Protection Factor) i odjeća zadovoljavajuće UPF vrijednosti (Ultraviolet Protection Factor) predstavljaju učinkovit vid zaštite. UV zaštitu izuzetno ugroženih kategorija ljudi (športaši, plivači i djeca) je također moguće osigurati primjenom različitih zaštitnih sjenila. Pritom je kod ocjene UV zaštitne učinkovitosti sjenila nužno razmotriti dva elementa: kolika je zaštitna učinkovitost tkanina od kojih su izrađena i koliki stupanj prekrivenosti osiguravaju korisniku? Kod zaštitnih sjenila kao što su tende, suncobrani ili prijenosna sklopiva sjenila za osobnu zaštitu se UV zaštitna tkanina nalazi na određenoj udaljenosti od korisnika i treba osigurati zaštitu od direktna sunčeva UV zračenja kao i difuzno raspršenog te reflektiranog zračenja sa okolnih površina. Inovativni pristup rješenju navedenih zahtjeva vezan je uz primjenu optimiranih kombinacija odgovarajuće oplemenjenih tkanina i definirano konstruiranih te pozicioniranih sjenila. Vrsta vlakana primijenjenih za izradu UV zaštitnih tkanina može znatno utjecati njihovom UV zaštitnom svojstvu: sirova pamučna vlakna osiguravaju veća zaštitna svojstva zbog popratnih tvari – pigmentata, voskova i pektina koji se ponašaju kao UV apsorberi; poliesterska vlakna, zahvaljujući aromatskim strukturnim elementima pokazuju visoku apsorpciju u UVB području, a dodatkom sredstva za matiranje (npr. titanov dioksid) apsorbiraju i UVA zračenje.

Stoga su u okviru ovog rada ispitana i definirana UV zaštitna svojstva sirovih pamučnih i bijelih poliesterskih tkanina namijenjenih izradi UV zaštitnih sjenila, različitih konstrukcijskih karakteristika, oplemenjenih sa šest kemijski različito konstituiranih organskih UV apsorbera, mjerenjem srednje UVA, UVB transmisije i UPF vrijednosti jednoslojnih i u dva sloja priređenih uzoraka primjenom spektrofotometra s integriranom sferom. Dobiveni rezultati ukazuju na značajno povećanje UV zaštitnih svojstava svih ispitivanih tkanina, posebice zahvaljujući povećanju njihovih UV apsorpcijskih svojstava.

UV zaštitna učinkovitost se dodatno povećava kod u dva sloja ispitanih uzoraka, zahvaljujući i povećanom udjelu reflektiranog i difuzno raspršenog UV zračenja između slojeva, što je posebice značajno za tanje tkanine. Na ovaj način oplemenjena i slojevito konstruirana UV zaštitna sjenila, osim visokog stupnja zaštite, znajući da sirove i bijele tkanine veoma malo apsorbiraju vidljivi dio Sunčeva svjetla osiguravaju i ugodan boravak korisnika ispod njih ali i „ekološki prihvatljiv“ prirodni izgled.

**NEIZRAZITA (FUZZY) LOGIKA U SUSTAVIMA
KONTROLE OBOJENE TEKSTILNE PODLOGE
FUZZY LOGIC IN DYED TEXTILE SURFACES
CONTROL SYSTEM**

Martinia Ira Glogar, Darko Grundler i Đurđica Parac - Osterman
Tekstilno – tehnološki fakultet, Pierottijeva 6, 10 000, Zagreb, Hrvatska

Post C38

Uporabom neizrazite logike moguće je djelomično simulirati čovjekov način odlučivanja te se takav proces može temeljiti na ljudskim iskustvenim spoznajama. Osnovni koncept neizrazite logike je mogućnost preslikavanja bilo kojeg ulaznog skupa u bilo koji izlazni skup koristeći se primarnim mehanizmom "ako – tada" pravila. "Ako – tada" pravila se izvršavaju paralelno, neovisno o poretku pravila. Neizrazita (fuzzy) logika primjenjiva je i kod složenih sustava temeljenih na egzaktnom matematičkom modelu koji, međutim, ne daje zadovoljavajuće rezultate. Naime, zahtjev za egzaktnošću i preciznošću ulaznih varijabli i relacija jedan je od ograničenja primjene egzaktnih matematičkih modela kod složenih sustava. Takav je i konvencionalni sustav računalnog usklađivanja boje, ("CMP"), koji se danas koriste u sustavima kontrole obojene tekstilne podloge a temelje se na matematičkom Kubelka – Munk modelu. Primjena objektivnog "CMP" sustava za definiranje karakteristika obojene tekstilne podloge, nedostatna je i pokazuje određene manjkavosti. Uvođenjem sustava temeljenog na neizrazitoj logici u "CMP" operacije, omogućuje se povezivanje i nadopuna konvencionalnog "CMP" sustava sa neparаметarskim sustavom neizrazite logike u svrhu preciznijeg praćenja utjecaja objektivnih ali i subjektivnih parametara u procesima reprodukcije boje. U ovom radu kontroli kvalitete obojene tekstilne podloge pristupilo se s aspekta praćenja utjecaja površinsko – strukturnih karakteristika na temelju kojih je formiran neizrazito logički sustav.

- [1] Joaneli, M., I.; Osterman-Parac, Đ.; Golob, D.: Textile Surface Structure Importance and Kubelka-Munk Theory Use in Colour Match Calculations, accepted paper for publishing in annual addition of *Colourage*
- [2] Mitra, S.: Neuro – Fuzzy Rule Generation: Survey in Soft Computing Framework, *IEEE Transactions of Neural Networks*, **11 (3)** (2000) 748 – 768.
- [3] Glogar, M., I.: Studij optičkih svojstava obojene tekstilne podloge i primjena "CMP" operacija, doktorska disertacija, Tekstilno – tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2006.

D

OBRAZOVANJE

**OBVEZA OSPOSOBLJAVANJA RADNIKA ZA RAD NA
SIGURAN NAČIN PRI RADU S KEMIJSKIM TVARIMA**
**OBLIGATION REGARDING EMPLOYEE EDUCATION
FOR SAFE WORK WITH CHEMICAL SUPSTANCES**

Mirjana Fudurić Jelača i Davorin Kacian
Visoka škola za sigurnost, Ivana Lučića 5, Zagreb, Hrvatska

Kemijske tvari mogu biti štetne po zdravlje, zapaljive i eksplozivne te reaktivne pa kao takve mogu uzrokovati profesionalne bolesti, ozljeda radu a mogu prouzročiti i neželjena materijalna razaranja. Zato niz pravilnika propisuje obvezu osposobljavanja radnika koji se bave proizvodnjom, prometom, uporabom i zbrinjavanjem opasnih tvari. No unatoč tome postoji čitav niz problema u procesu obrazovanja kao što su nedefinirani programi, nedefinirana satnica, kompetencije izvoditelja pojedinih programa i dr.

Post D1

**PRIMJENA ALATA ZA UDALJENO UČENJE U
IZVOĐENJU NASTAVE KOLEGIJA KEMIJA**
**APPLICATION OF E-LEARNING AS TOOLS IN COURSE
CHEMISTRY OF MATERIAL**

Ernest Meštrović¹, Alen Kovač² i Zoran Bojanić²

¹ Pliva, Istraživanje i razvoj, Prilaz baruna Filipovića 29, Zagreb, Hrvatska

² Prirodoslovno matematički fakultet, Kemijski odsjek, Horvatovac 102a, Zagreb, Hrvatska

Post D2

Koncept i primjena udaljenog učenja prisutna je više od stotinu godina u stjecanju naobrazbe u svim segmentima. Sustav udaljenog učenja primjenjivao se u Kanadi i Australiji poradi prostorne udaljenosti. U početku se koristila uobičajena pošta, kasnije radijski i televizijski programi da bi razvojem Interneta i njegove široke dostupnosti taj medij u mnogočemu unaprijedio ovaj način stjecanja znanja i školovanja. Osnovni koncept udaljenog učenja potpomognut novim tehnologijama omogućio je gotovo istovremenu interakciju nastavnika i učenika, kao što je to slučaj u klasičnoj nastavi, što je prije bilo nemoguće izvesti putem klasičnih medija (televizija, radio, pošta). Sam koncept sustava učenja na daljinu daje niz mogućnosti koje se mogu iskoristiti i kao dobra nadopuna uobičajenoj nastavi.

U zadnjih nekoliko godina razvijen je niz računalnih aplikacija koje su objedinjene pod nazivom „E-learning aplikacije“ ili sustavi za „on-line“ učenje. Riječ je o web-aplikacijama rađenim po uzoru na već popularno proširene CMS (content management system) aplikacije, ali prilagođene procesu izvođenja nastave pa se ti sustavi još i nazivaju LMS (learning management system) aplikacije. E-learning aplikacije izvedene su vrlo intuitivno do te mjere da s minimumom predznanja omogućavaju kreiranje sadržaja i sudjelovanje u nastavi jednako studentu/učeniku kao i nastavniku. Preduvjet za uvođenje E-learning nastave je poslužitelj mrežnih servisa te angažman administratora sustava koji u početnoj fazi instalira i integrira odabranu LMS aplikaciju u postojeći informacijski sustav. Jedan od takovih sustava, pod nazivom „Claroline“, koristi se na Kemijskom odsjeku PMF-a kao dopuna nastavi. U ovom radu biti će prikazana iskustva te način na koji se E-learning sustav „Claroline“ koristi u realizaciji nastave za kolegij Kemija materijala.

PRIRODOSLOVNA ŠKOLA VLADIMIRA PRELOGA VLADIMIR PRELOG NATURAL SCIENCE SCHOOL

Irena Ognjenović, Mara Husain i Jasenka Maleković
Prirodoslovna škola Vladimira Preloga Zagreb

Prirodoslovna škola Vladimira Preloga slavi tijekom ove školske godine šezdesetgodišnjicu svoga postojanja. Osnovana je 1946. godine kao Kemijsko-tehnološki odjel Tehničke škole. Samostalnost stječe 1960. kada postaje Kemijska tehnička škola, sa sjedištem u Klaićevoj 7. Od tada je mijenjala više puta nazive u skladu sa suvremenim tokovima kemijske industrije. Vrlo je popularna bila kao KTOC kada se obrazovalo 12 razreda kemijskih tehničara po generaciji i još nekoliko razreda tzv. «večernjaka» u programima prekvalifikacije za tadašnje kemijske gigante Plivu, Chromos, Labud...

Post D3

Oko petnaest godina bilo je u upotrebi ime KGTŠ. Tijekom vremena potreba za kemijskim tehničarom se smanjila, a javila se potreba za nekim drugim zanimanjima prirodoslovnog predznaka. U skladu s tim škola je promijenila ime u Prirodoslovna škola Vladimira Preloga 2. siječnja 2005.

Koliko ima razreda i smjerova u ovom trenutku u školi, bit će predstavljeno u ovom radu.

BUNARI BAKINA SELA

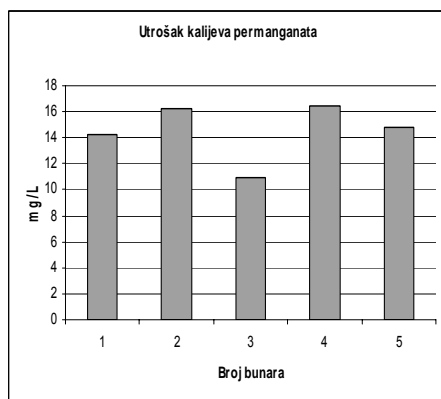
WELLS OF GRANDMA'S VILLAGE

Filip Popović, Zorica Popović i Zlatko Stić
Prirodoslovna škola Vladimira Preloga Zagreb

Post D4

Hrvatska je bogata vodom. Posebice je bogata plodna Požeška kotlina gdje se izvori nalaze na svakom koraku. No je li sva ta voda dobra za piće? Mnogobrojne septičke jame po selima nisu adekvatno građene. Propusni beton lako propušta štetne sastojke i time se zagađuju podzemne vode.

U Gornjim Emovcima, selu ispod vodonosnog Papuka, analizirana je voda iz pet bunara različite starosti i izvedbe.



Prema sredenim podacima Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo iz 2001. godine, zdravstvenim nadzorom je ispitano 23 287 uzoraka vode za piće. Od toga 7,2 % uzoraka nije zadovoljavajuće za piće (u Europi više od 10 %), a 8,3 % nije mikrobiološki ispravno. Glavni zagađivači su amonijak, nitriti, nitrati, te povećana potrošnja KMnO_4 zbog upotrebe umjetnih gnojiva i zbog neadekvatnog zbrinjavanja otpadnih voda.

Bunarske vode, nažalost, neispravne su u 60 % uzoraka koje njihovi vlasnici donose na analizu.

U našim selima ima malo vodovoda, a još manje kanalizacija. Stoga čistoća vode mnogo ovisi o vrsti tla. Ako je tlo iznad izvora nepropusno, a bunari duboki, tada je mogućnost prirodne filtracije veća, a zagađenost manja.

Kako mnogobrojni trgovci vode bitku za tržište, ideja je bila da se analizira i ta voda. Je li sve samo dobar marketinški trik ili je i ova voda «načeta» civilizacijskim dostignućima?

OD SREDNJE ŠKOLE DO FAKULTETA FROM HIGH SCHOOL TO UNIVERSITY

Biljana Banjanin¹, Helena Pešun¹, Darja Blyoumish², Matej Gašpar³, Marko Petranović³ i Zorica Popović⁴

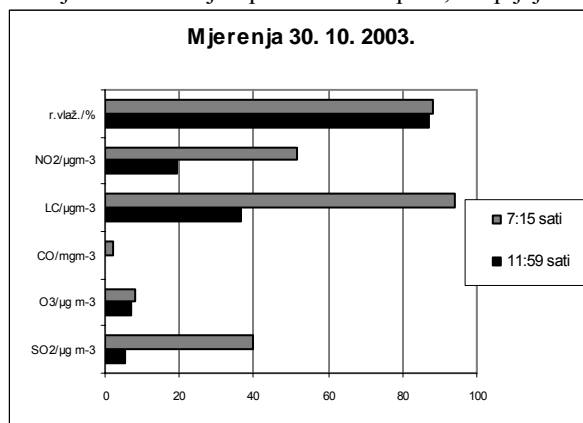
¹Rudarsko geološko naftni fakultet Zagreb, ²Filozofski fakultet Zagreb, Fakultet kemijske tehnologije i inženjerstva Zagreb, ⁴Prirodoslovna škola Vladimira Preloga Zagreb

U Prirodoslovnoj školi Vladimira Preloga u nastavi smo proveli 1235 sati, školujući se za ekološkog tehničara. Bilo je tu i više desetina vannastavnih sati. Zajedno smo istraživali nove putove u obrazovanju, a posebice se tu može istaći projektna nastava, danas tako popularna u HNOS-u.

Post D5

Ono što je u svima nama ostavilo duboki trag je specifičan, kreativni način nastave koja nam je omogućena u radu. Prije svega to je došlo do izražaja u izvođenju Stručne prakse na terenu u nacionalnim parkovima, parkovima prirode ili na nekom drugom interesantnom lokalitetu. Nakon fizikalnih analiza, slijedilo je prikupljanje uzoraka za kemijsku analizu u laboratorijima škole na predmetima Svojstva staništa i Kontrola i zbrinjavanje otpada. Najinteresantnija tema naših istraživanja bila je analiza tla, zraka i vode. Obradovani smo se kad smo vidjeli da su ove teme zastupljene i na fakultetima i institutima i da naša istraživanja imaju svrhu.

Bili smo oduševljeni kad smo u časopisu *Gospodarstvo i okoliš* pročitali da je proučavanje lebdećih čestica vrlo suvremeno i da su one objašnjenje za neke bolesti u zagađenim gradovima. Čak je održan i međunarodni simpozij «Lebdeće čestice u neposrednom životnom i radnom okolišu» 15. travnja 2004. Zanimljivo je da su uzorci lebdećih čestica bili slični onima koje smo mi vidjeli pod mikroskopom, skupljajući ih na terenu.



Podaci o zagađenju zraka u Ulici grda Vukovara

Kako je obrazovanje iz srednje škole uz tjecalo na početne korake studenata bit će izloženo u ovom radu putem postera i prezentacije u Power Pointu.

ANIMIRANA KEMIJA-VIŠE OD NASTAVE? ANIMATED CHEMISTRY-MORE THAN TEACHING?

David Sović i Božidar S. Grabarić

Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Post D6

Često se susrećemo sa slučajevima kada učenik ili student ima problem rješavanja zadataka ili shvaćanja nekog koncepta u kemiji. Prilikom rješavanja zadataka uobičajeno je da si stvorimo mentalnu sliku o događajima koji se zbivaju prilikom reakcija, bilo da je riječ o jednostavnim razrjeđenjima ili o složenim biokemijskim procesima. Koncepti iz organske kemije, kao što su nuklearne supstitucije teško je shvatiti iz dvodimenzijskih prikaza. Potrebno je stoga u objašnjavanje složenih tematika uvesti i trodimenzijske prikaze, pogotovo zahtjevnih stereokemijskih reakcija.

Izrađene su dvodimenzijske i trodimenzijske animacije nekih procesa u kemiji kao i prikazi rješavanja računskih zadataka iz kemije s objašnjenjima. Na ovaj se način nastojalo postići vizualno objašnjavanje modela i zadataka koji učenicima i studentima često znaju predstavljati probleme. Pokazajući ih animacijom učenici i studenti dobivaju uvid u procese koji se događaju i na taj način stječu dobru podlogu za daljnje proučavanje kemije.

**DINAMIČKO VLADANJE TERMOMETRA S
TERMOPAROM I TERMOOTPORNOG TERMOMETRA**
**DYNAMIC RESPONSE OF THE THERMOCOUPLES
AND THE RESISTANCE TEMPERATURE DETECTORS**

Renato Stipišić i Ratko Žanetić
Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10/V, 21000 Split, Hrvatska

Pri dinamičkom opisu određenog sustava nastoji se taj opis svesti na što jednostavniji oblik, ali ipak dovoljno cjelovit i točan kako bi pomoću njega uspjeli izvesti određene zaključke o vladanju sustava. Takav se opis obično izvodi korištenjem običnih diferencijalnih jednadžbi s konstantnim koeficijentima.

Post D7

Linearnom diferencijalnom jednadžbom prvog reda moguće je opisati najjednostavnije procese tj. procese prvog reda:

$$\tau \frac{dy}{dt} + y = Kx$$

Na vježbama koje se održavaju u okviru kolegija "Mjerenje i vođenje procesa", na Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu, kao primjer sustava prvog reda razmatra se vladanje termometra s termoparom, te termootpornog termometra.

Aparatura se sastoji od termostatske kupelji u kojoj se zagrijava voda do željenog iznosa skok promjene. U kupelj se uranja osjetilo termometra čija se dinamika ispituje. Istovremeno se u određenim vremenskim intervalima bilježi napon (otpor) sve dok se vrijednosti ne uravnoteže. Uz pomoć literaturnih tablica ovisnosti napona (otpora) s temperaturom nacrtava se krivulja ovisnosti promjene temperature s vremenom. Iz dobivene krivulje grafički se odredi vremenska konstanta τ , te se uspoređi s računski dobivenom vrijednosti.

**KAKO UČIMO NOMENKLATURU ORGANSKIH
SPOJEVA – PRIMJENA SUSTAVNE NOMENKLATURE
U NASTAVI ORGANSKE KEMIJE**

**HOW DO WE LEARN THE NOMENCLATURE OF
ORGANIC COMPOUNDS – APPLICATION OF A
SYSTEMATIC NOMENCLATURE IN THE ORGANIC
CHEMISTRY EDUCATION**

Post D8

Leo Štefan

Zavod za Kemiju i biokemiju: Medicinski fakultet, Braće Branchetta 20, Rijeka, Hrvatska

Glavna svrha kemijske nomenklature jest identifikacija kemijskih vrsta uz pomoć pisanih ili izgovorenih riječi. Da bi se mogla primijeniti kao način komuniciranja između kemičara, nomenklatura kemijskih spojeva treba nedvojbeno biti povezana s odgovarajućom strukturom. Tek tada se identitet nekog spoja, može povezati s njegovim imenom (Svaki dio imena znači dio u strukturi organskoga spoja). U tu svrhu valja raspolagati sustavom načela i pravila, čijom primjenom rezultira sustavna nomenklatura. Uz takva sustavna imena postoje i uvriježena imena (polusustavna ili trivijalna), koja su široko rasprostranjena za osnovne vrste spojeva. Mnoga takva imena dio su svakodnevnoga jezika i njihova upotreba nije ograničena samo na kemijske znanosti. Ta su imena korisna i u mnogim slučajevima nužna. Nomenklatura pravila neprekidno se revidiraju i proširuju. Izdanje Plave knjige iz 1979. danas je temelj međunarodne sustavne nomenklature. Vodič kroz IUPAC-ovu nomenklaturu preveden je i tiskan 2000. godine uz dopuštenje Međunarodne unije za čistu i primijenjenu kemiju (IUPAC), a Hrvatsko kemijsko društvo i Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa prihvatili su ga kao svoje preporuke.

- [1] [R. Panico, *et al.*, Ivo Bregovec, *et al.*, Vladimir Rapić, *Vodič kroz IUPAC-ovu nomenklaturu organskih spojeva* : preporuke IUPAC 1993. : preporuke HKD i HDKI 2001., Školska knjiga, Zagreb, 2002.

**INTELLIGENTNI TUTORSKI SUSTAVI U NASTAVI
KEMIJE U PRIMARNOM OBRAZOVANJU**
**THE INTELLIGENT TUTORING SYSTEMS IN
CHEMISTRY IN PRIMARY EDUCATION**

Roko Vladušić i Slavomir Stankov

Fakultet prirodoslovno-matematičkih znanosti i kineziologije, Teslina 12, 21000 Split,
Hrvatska

Post D9

Ispitali smo obrazovne učinke integracije inteligentnog tutorskog sustava (ITS) u nastavni program kemije za 7. i 8. razred osnovne škole. Istraživanje smo proveli u osnovnoj školi oca Petra Perice u Makarskoj prema grupnom nacrtu s kontrolnom skupinom i opažanjem prije i poslije tretmana. Uzorak je brojio 89 učenika sedmih i osmih razreda. Cilj nam je bio utvrditi mogu li ITS biti kvalitetna podrška učitelju kemije u realizaciji tradicionalne nastave. Prije početka eksperimenta smo izradili baze znanja kemije koristeći semantičke mreže s okvirima u sustavu formaliziranog jezika.

Rezultate smo prikupili provođenjem ispitnih materijala i anketnih upitnika. Na osnovu rezultata nizova zadataka objektivnog tipa mjerili smo usvojenost znanja, odnosno učinkovitost učenja kemije. Provedbom anketnih upitnika nastojali smo ustanoviti subjektivni osjećaj zadovoljstva učenjem kemije uz pomoć računala i posebnog računalnog sustava te eventualni porast interesa za učenjem kemijskih sadržaja.

Temeljem obrađenih podataka na uzorku učenika sedmih razreda, zaključili smo da ne postoji statistički značajna razlika u rezultatima ispita znanja iz kemije. Nakon obrade rezultata učenika 8. razreda, utvrdili smo da je razlika u postignućima između skupina statistički značajna, odnosno da je eksperimentalna skupina pod utjecajem tretmana ostvarila značajno bolje rezultate. Učenici 7. i 8. razreda na koje je djelovala nezavisna varijabla (model učenja kemije uz pomoć računala i ITS) iskazuju značajan porast interesa za učenjem kemije i veće zadovoljstvo ovakvim vidom nastave.

Na kraju, možemo zaključiti, rezultati primjene inteligentnih tutorskih sustava u nastavi kemije su ohrabrujući. Takvi sustavi, svojim obrazovnim potencijalom, nude učiteljima kemije priliku da tradicionalnu nastavu unaprijede novim i drugačijim pristupom u ostvarivanju ciljeva odgojno-obrazovnog procesa.

ZNANJE, ZNATIŽELJA, MAŠTA, KREATIVNOST
KNOWLEDGE, CURIOSITY, IMAGINATION,
CREATIVITY

Sonja Rupčić Petelinc, Renata Topić Maksimović i Biserka Zdjelarević
Ulica grada Vukovara 269, 10 000 Zagreb, Hrvatska

PROMICANJE SAMOUČENJA

Post D10

U današnje vrijeme ubrzanog razvoja tehnologija i sve veće mogućnosti pristupa raznim izvorima znanja, svi ljudi, a posebno mladi, imaju potrebu za sve češćim samostalnim snalaženjem u velikom broju pronađenih informacija, odnosno za neprekidnim samoučenjem.

Neke od mogućnosti samoučenja učenika su: terenska nastava, posjeti tvornicama i srodnim fakultetima, izlaganje referata putem Power Pointa, samostalna izrada radnih mapa, rad na vlastitim projektima, sudjelovanje na prigodnim stručnim skupovima, natjecanjima, međuškolskim projektima, interaktivnim izložbama, korištenje interneta i NSB.

Učenici naše škole odlično se snalaze u procesima samoučenja i prenošenja znanja i htjeli bismo Vas upoznati s nekima od njih.

POUČAVANJE IONSKE KROMATOGRFIJE EDUCATION IN ION CHROMATOGRAPHY

Štefica Cerjan Stefanović¹ i Milko Novič²

¹Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 20,
10000 Zagreb, Croatia

²Kemijski nacionalni inštitut, Hajdrihova 19, 1001 Ljubljana, Slovenia

U jugoistočnoj Europi edukacije iz ionske kromatografije nije obuhvaćena u programima dodiplomskih studija prirodoslovnih i tehničkih univerziteta, dok je na poslijediplomskom studiju inkorporirana u kolegij Kromatografija. Međutim prihvaćanje ionske kromatografije kao hrvatske norme za analizu pitkih i otpadnih voda, potrebno je provesti poučavanje o kemiji u IC koloni, detektorima i aplikacijama za korisnike nove moderne metode. Tako je 1997.g. počela prva Internacionalna Škola Ionske Kromatografije (ISIC) u suradnji Štefice Cerjan Stefanović iz FKIT-a i Milka Noviča iz KI, Ljubljana i nastavila se do 9. ISIC 2006.g.

Predavanja su fokusirana na teoriju kemizma u koloni, kompleksnost pripreme uzoraka i različitost detektora. Predavači su znanstvenici na području IC iz cijelog svijeta, a učesnici su iz Hrvatske, Slovenije, Austrije, Bosne i Hercegovine, Makedonije i Albanije. Oni dolaze iz fakultetskih laboratorija, privatnih i državnih tvrtki, znanstvenih i zdravstvenih ustanova. Službeni jezik je engleski. Tijekom godina mijenjaju se osnovne teme škola od kolona, uporabe, detektora, certifikacije ili primjene. Predavanja prate radionice na kompjuterima, gdje se rješavaju pitanja validacije. Organizirano je i među laboratorijsko testiranje laboratorija, a rezultati testiranja su objavljeni u stručnim časopisima. Učesnici svoja iskustva izlažu preko postera.

Takav koordinirani rad pomaže učesnicima u praktičnom radu, u akreditaciji laboratoriji i među laboratorijskoj komparaciji rezultata i vlastitog napredovanja.

Post D11

TERENSKA NASTAVA – SINTEZA TEORIJE I PRAKSE
FIELD WORK – SYNTHESIS OF THEORY AND PRACTICE

Zoran Weihnacht, Sonja Rupčić Petelinc i Sanja Žužek
Prirodoslovna škola Vladimira Preloga, Zagreb, Ulica grada Vukovara 269

Post D12

Teorijska znanja stečena u učionici, kao i praktična znanja stečena u školskom laboratoriju primjenjuju se u realnim sustavima: priroda, okoliš, proizvodnim pogonima itd.

Iz mjerenih podataka dobivenih rezultata učenici donose odgovarajuće zaključke.

RAVNOTEŽA, STRUKTURA, BOJA I OKO EQUILIBRIUM, STRUCTURE, COLOR AND EYE

Petar Vrkljan¹ i Nenad Judaš²

¹XVIII. Gimnazija, Mesićeva 35, 10000 Zagreb Hrvatska

²Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Hrvatska

Pri identifikaciji kemijske reakcije izrazito je važno opažanje promjene boje. Bolji uspjeh u učenju kemije moguće je postići temeljitim objašnjenjem prirode boje i povezivanjem tumačenja promjene strukture i kemijske ravnoteže s tumačenjem prirode boje.

Post D13

Počinjemo s vrlo jednostavnim pokusima. Otopine glukoze s NaOH i indigokarminom mijenja boju iz žute u crvenu, zelenu i plavu.

Zagrijavanjem, crveni HgI₂ postaje žut. To je polimorfija. Propuštanjem svjetlosti kroz pukotinu ili prizmu nastaje spektar. Ovaj jednostavan pokus opisan je prije više od dvije tisuće godina, no tek je Newton ponudio ispravno objašnjenje.

Na temelju poznavanja strukture molekula indikatora, ravnoteže u njihovim otopinama i apsorpcijskih spektara, možemo objasniti promjene boja u tim otopinama. [1]

Pomoću grafoskopa, filtera u boji i ogledala moguće je pokazati komplementarnost boja.

Slijede pokusi demonstracije fluorescencije i fosforescencije uz tumačenje prema dijagramu Jablonskog i simulacija Rayleighovog raspršenja.

Na kraju fundamentalan pokus. Zatvorite oči! Vidite li boju? Boja je u temelju subjektivan fenomen. [2] Za potpun opis fenomena boje, osim objekta koji je rasvijetljen uključen je i fiziološko-psihološki mehanizam oka (mozga).

Postoji razlika u definiciji primarnih i sekundarnih boja u prirodnim znanostima i likovnoj umjetnosti. [3] Ta nam razlika nudi još jedan oblik suradnje u interdisciplinarnom pristupu.

[1] Th. B. Brill, *J. Chem. Educ.* **57** (1980) 259-263.

[2] M. Judaš i I. Kostović, *Temelji neuroznosti*, MD, Zagreb 1997.

[3] R. P. Feynman, *Lectures on Physics*, Addison-Wesely, Reading, Massachusetts, 1975.

ORGANSKE REAKCIJE U NASTAVI KEMIJE ORGANIC RECTIONS IN TEACHING CHEMISTRY

Petar Vrkljan
XVIII. Gimnazija, Mesićeva 35, Zagreb

U okviru uvođenja HNOS-a u osnovne škole održana je radionica za nastavnike koja se temelji na devet jednostavnih pokusa.

Post D14

Potreban je jednostavan pribor i dostupne kemikalije. Ti su pokusi općeprepoznati, a cilj i svrha radionice nije samo u pretpostavljanju tih pokusa, nego u tumačenju mjesta i uloge pokusa u nastavi.

U tradicionalnom pristupu pokus služi kao potvrda točnog odgovora na prethodno postavljeno pitanje. Dakle, pitanje, pa odgovor i na kraju pokus.

U pristupu koji je pratikiciran u radionici nastavnik kreira pokus koji ne odgovara na pitanja, nego ih postavlja:

Pokus-pitanje-odgovor, ili možda samo

Pokus - pitanje, ili

Pokus 1- pitanje - pokus 2 - odgovor

Pokus mora izazvati učenika intelektualno i emotivno. Pitanja pokrenuta pokusom trebala bi imati značajnu ulogu u kontekstu kemijskog obrazovanja. Mnoge pojmove koje moraju naučiti, mogu učenici sami dokučiti na temelju vlastitih pitanja, razmatranja i zaključivanja. Naša je pomoć u organizaciji nastavnog procesa, a ne u dociranju.

U radionici su prikazani i načini samovrednovanja učenika.

OPASNI POKUSI DANGEROUS EXPERIMENTS

Nikola Cindro¹, Siniša Habazin² i Petar Vrkljan³

¹ XV. Gimnazija, Jordanovac 8, 10 000 Zagreb, Hrvatska

² Prirodoslovna gimnazija Vladimira Preloga, Ul. Grada Vukovara 269

³ XVIII. Gimnazija, Mesićeva 35, Zagreb

Kada konačno u našim školama pokus postaje temelj nastave kemije, javljaju se glasovi zabrinutosti zbog opasnosti koje prijete učenicima pri eksperimentiranju. Je li ta zabrinutost opravdana?

Post D15

Dva vrlo mlada eksperimentatora često izvode vrlo opasne pokuse. Zašto to čine vrlo uspješno?

U zaštiti od neželjenih i teških posljedica eksperimentiranja najvažniju ulogu ima operativno znanje kemije. Zaštita je primjenjena kemija.

Predstavljeni su sljedeći pokusi:

- 1) Gornja parafina
- 2) Gorenje krušnih mrvica
- 3) Gorenje vode
- 4) Reakcija s cijankalijem
- 5) Živino srce
- 6) Premanganat i glicerol
- 7) Pretvaranje izmjenične struje u istosmjernu
- 8) Fosforescencija

U redovnoj nastavi učenici čine pomno pripremljene pokuse s vrlo malim količinama kemikalija u plastičnim bočicama (30 mL) i u epruvetama.

(demonstracija na XX. skupu)

NOVI POJAM - KEMIJSKA REAKCIJA CHEMICAL REACTION - A NEW CONCEPT

Petar Vrkljan¹ i Nenad Raos¹

¹ XVIII. Gimnazija, Mesićeva 35, 10 000 Zagreb, Hrvatska

² Institut za medicinska istraživanja, Ksaverska 2, 10 000, Zagreb, Hrvatska

Post D16

Izbor pokusa za prvi susret učenika s kemijom nije jednostavan zadatak, jer mnogi privlačni pokusi (eksplozije, vatre, promjene boje i dr.) upravo efektima zasjenjuju suštinu kemijske promjene. Prema ideji koju izložili su W. de Vos, A. H. Verdonk [1], razvijen je istraživački miniprojekt [2] koji je vrlo uspješno primjenjen u početnoj nastavi kemije (prvi susret učenika s kemijom) kakva je preporučena HNOS-om. Ujedno je razvijen sustav samobodovanja i samoocjenjivanja.

Ovaj istraživački miniprojekt temelji se na reakcijama jodidnih i olovovih(II) iona, te kloridnih i olovovih(II) iona, u krutoj fazi i otopini.

Osim promjene boje i nastajanja taloga, kemijsku promjenu indicira i promjena temperature, primjerice u reakciji željeza s otopinom modre galice.

Drugi dio miniprojekta (može biti i zaseban učenički miniprojekt) sastoji se u mjerenju promjene temperature tijekom reakcije neutralizacije NaOH i HCl i stvaranju grafa koji prikazuje ovisnost promjene temperature o volumenu dodavane HCl.

Učenicima je ponuđeno da na temelju odgovarajućih uputa vrednuju svoj rad.

[1] W. De Vos, A. H. Verdonk, *J. Chem. Educ.* **62** (1985) 238; **62** (1985) 648; **63** (1986) 972.

[2] P. Vrkljan, *Transformacija pokusa u istraživački miniprojekt*, Nove slike iz kemije, N. Raos (ur.), ŠK i HKD, Zagreb 2004, str. 241-252.

(radionica na XX. skupu)

USKRAĆENA KEMIJA - KEMIJA KOORDINACIJSKIH SPOJEVA

WITHHELD CHEMISTRY - CHEMISTRY OF THE COORDINATION COMPOUNDS

Petar Vrkljan

XVIII. Gimnazija, Mesićeva 35, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Post D17

Prema službenim programima za gimnazije [1], pa čak i prema programu kolegija *Opća kemija* [2] za prediplomski studij kemije na PMF-u uskraćeno je studentima znati, primjerice, najvažnije o naravi modre galice!

Uskraćena je naime kemija koordinacijskih spojeva, nasuprot velikom prostoru koji je istim programima osiguran prepojednostavljenim interpretacijama kvantne teorije.

Vrlo lijep i poticajan pristup učenju o koordinacijskim spojevima nalazimo u članku Milana Sikirice [3].

Praksa je iznjedrila još nekoliko istraživačkih miniprojekata u kojima se učenici (studenti) bave istraživanjem koordinacijskih spojeva Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} i Cu^{2+} :

- 1) reakcija $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ i $\Gamma(\text{aq})$,
- 2) oksidacija $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$ s H_2O_2 uz HCO_3^- ,
- 3) kompleksni ioni Ni^{2+} s NH_3 , etildiaminom, dimetilglioksimom i cianidnim ionom,
- 4) berlinsko modriilo.

U svakom od navedenih učeničkih miniprojekata razvijeno je više različitih metoda samovrednovanja. Učenici izvješćuju o svojem radu bilo neposredno, na pripremljenom obrascu, bilo putem eseja koje vrednuju međusobno.

Praksa pokazuje opravdanost takvog postupka.

[1] Prosvjetni vijesnik.

[2] Red predavanja 2005/2006, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2005, str. 326-327.

[3] M. Sikirica, *Učenje otkrivanjem*, Nove slike iz kemije, N. Raos (ur.), ŠK i HKD, Zagreb 2004, str. 219-240.

(radionica na 20. skupu)

ESTERI – FENIL BENZOAT ESTERS - PHENYL BENZOATE

Krešimir Baumann

Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac
102a, 10 000 Zagreb, RH

Post D18

Esteri su vrlo raširena i važna skupina spojeva. Ubrajaju se među organske spojeve najugodnijeg mirisa, mirisa i okusa voća i cvijeća. Mnogi su odlična otapala i reakcijski intermedijari. Esteri se u prirodi pojavljuju kao feromoni kod životinja, lipidi (fosfolipidi, sfingolipidi), masti, ulja, voskovi te esteri mineralnih kiselina.

Obrada nastavne jedinice «Esteri» može se osmisliti kao grupni rad učenika, u kojem će oni izvoditi pokuse slijedeći upute koje trebaju biti izložene kratko, jasno i podjeljene u međusobno nezavisne dijelove. Profesor je u ulozi voditelja koji će im pomoći da na temelju dobivenih rezultata dođu do odgovarajućih zaključaka i znanja. Pritom je bitno da učenici sami dođu do zaključaka (npr. *Olujom ideja* tzv. «*Brain-storm*») koje će izložiti vlastitim riječima iz dobivenih rezultata.

Kroz izvedbu eksperimenta, «**Dobivanje fenil-benzoata**» učenici će se upoznati s jednom od metoda sinteze krutog estera, primjenjivom izvođenju u blok satu kemije. Upute i upozorenja za svakog učenika nalaze se uz odgovarajući pribor i kemikalije. Svaka uputa sadrži opis eksperimenta s odgovarajućim pitanjima i zadacima koji prate tijekom izvedbe, IR spektar fenil-benzoata, te zadatke za domaću zadaću.

Tijekom 90 minuta učenici uspijevaju sintetizirati ester, izolirati ga, prekristalizirati i riješiti problemske zadatke.

**ENZIMSKA KINETIKA S EKSTRAKTOM GOVEĐE
JETRE**
ENZYME KINETICS WITH EXTRACT OF BEEF LIVER

Anita Dobrić

Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac
102a, 10 000 Zagreb, RH
e-mail: adobric@gmail.com

Post D19

Napretkom znanosti i otkrićima na području kemije enzima koji su od posebne važnosti za klinička istraživanja, nameću se uzroci i rješenja za neka oboljenja za koja bismo nekad na prvi pogled postavili krivu dijagnozu.

Primjer je patuljasti rast kod čovjeka, uz popratne pojave kao što su ravna stopala, velike šake, kokošja prsa, nerazvijeni vratni kralješci. Uobičajeno razmišljanje kao uzrok navodi pogrešnu funkciju žlijezde štitnjače. Zapravo je uzrok nedostatak jednog od enzima potrebnih za razgradnju glikogena.

Mnogi mladi ljudi su se sigurno zapitali, gledajući western filmove koji vrve Indijancima, kako je moguće takve strašne ratnike uništiti „kapljicom“ alkohola. Ovdje se radi o nemogućnosti razgradnje alkohola, tj. o nedostatku enzima alkohol-dehidrogenaze, kojoj je to zadaća. Ovaj pokus ima zadatak u većoj mjeri zainteresirati učenike za enzime (biološke katalizatore). Ujedno se može smatrati i interdisciplinarnim, jer se mogu ponoviti znanja iz biologije o jetri.

Prvo se pripravi otopina katalaze homogeniziranjem svježe goveđe jetre u fosfatnom puferu. Filter papir se natopi u ekstraktu goveđe jetre i zatim smjesti u otopinu vodikovog peroksida, na dno čaše. Razvija se kisik na filter papiru i time se filter papir diže do vrha čaše. Aktivnost katalaze se određuje mjerenjem vremena koje je potrebno da se filter papir natopljen enzimom digno od dna čaša do vrha, koje sadrže različite koncentracije vodikovog peroksida. Podaci se obrade prema Lineweaver-Burkov-oj jednadžbi i izračunaju se K_m i V_{max} te reakcije.

SVIJEĆA THE CANDLE

Nenad Judaš

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno–matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Horvátovac 102a, 10 000, Zagreb, RH
e-mail: judas@chem.pmf.hr

Post D20

Tijekom ovih predavanja namjeravam Vam, zauzvrat za čast koju ste nam svojim dolaskom podarili kako biste vidjeli i čuli čime se ovdje bavimo, iznijeti kratku "Kemijsku povijest svijeće". O ovoj temi govorio sam i ranije, no pobudila je veliki interes, a osim toga prepuna je iznimnih mogućnosti za kratke izlete u različita područja prirodne filozofije.

Nema zakona, koji vlada ovim Svemirom, a koji se ne javlja ili neće biti dotaknut, tijekom razmatranja te prekrasne pojave. Nema boljih, i otvorenijih, vrata kojima bismo mogli kročiti u carstvo prirodne filozofije doli razmatranja fizičkih fenomena plamena svijeće. Stoga vjerujem da Vas neću razočarati odabirom ove teme, namjesto neke novije koja ne bi mogla biti bolja, ako bi uopće bila i jednako dobra.

Michael Faraday, U Kraljevskom društvu, 1860.

U nastavi kemije i prirodoslovlja **pokus** treba biti središnji nastavni element - pokus je **izvorište** koje određuje organizaciju budućeg nastavnog sata. Na taj način postavljena je nastava prema HNOS-u. Postavljanjem pokusa kao središnjeg elementa u cjelosti se mijenja nastavna strategija - strategija poučavanja temelji se na odabiru prikladne serije pokusa (pri čemu nastavnik ima **slobodu odabira**) koja će uporabom prikladne nastavne strategije:

- učiniti nastavu kemije relevantnom za život,
- omogućiti učenicima da usvoje temeljne kemijske koncepte,
- razviti intelektualne, komunikacijske, socijalne, moralne i osobne stavove učenika.

Izvedeći pokuse sa svijećom polaznici radionice upustit će se u različita područja kemije i fizike (pa i biologije).

**TEORIJA GRAFOVA KAO SREDSTVO POBOLJŠANJA
NASTAVE KEMIJE I MATEMATIKE**

**GRAPH THEORY AS A METHOD OF IMPROVING
CHEMISTRY AND MATHEMATICS CURRICULA**

Franka Miriam Brückler¹ i Vladimir Stilinović²

¹ PMF – Matematički odjel, Sveučilište u Zagrebu, Bijenička 30, 10000 Zagreb, Hrvatska

² PMF – Kemijski odsjek, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska


Post D21

Jedan od važnih ciljeva suvremenog školovanja trebao bi biti da učenici shvate vezu među predmetima o kojima uče. Autori se bave jednom mogućnošću povezivanja kemije i matematike koristeći matematičku disciplinu teorije grafova. Teorija grafova se uglavnom ignorira na razinama školovanja nižim od sveučilišnih studija, iako se osnovni principi mogu lako razumjeti, često su povezani sa zabavnim zadacima i imaju niz primjena u kemiji. Mnogi osnovni i manje osnovni pojmovi teorije grafova, npr. stabla i njihova svojstva, mogu se lako uvesti putem veze s kemijom. S druge strane, problem prebrojavanja strukturnih izomera ili neki topološki indeksi bitni za kemijska istraživanja kemijski su primjeri koji bitno koriste koncepte teorije grafova.

SPONZORI

 *Predsjednik Republike Hrvatske* 

 HRVATSKI SABOR

 republikahrvatska ■ republicofcroatia
ministarstvonznanostiobrazovanjaišporta ■ ministryofscienceeducationandsports

Rektorski zbor visokih učilišta Republike Hrvatske

 SVEUČILIŠTE U
ZAGREBU 

 **AKADEMIJA TEHNIČKIH ZNANOSTI HRVATSKE**
CROATIAN ACADEMY OF ENGINEERING



tradicija
kvaliteta
pouzdanost

85 godina razvoja i iskustva, poslovanje u više od 30 zemalja svijeta, najsuvremeniji proizvodni kapaciteti i vrhunska poslovna efikasnost, uz snažan oslonac na vlastito istraživanje i razvoj, PLIVU čine najznačajnijom hrvatskom te vodećom farmaceutskom kompanijom Središnje i Istočne Europe. PLIVINA je temeljna svrha poboljšati kvalitetu života i zaštitu zdravlja visokokvalitetnim i svima dostupnim lijekovima. Svim svojim korisnicima PLIVA nudi široki asortiman pouzdanih i kvalitetnih lijekova za gotovo sva terapijska područja.

REZULTATI ISKUSTVA, NAJBOLJE PRAKSE, ZNANJA I INOVATIVNOSTI
www.pliva.hr

Zajedno prema zdravlju

 **PLIVA**
Članica Barr grupe



INDUSTRIJA NAFTE d.d.
HR-10020-Zagreb,
Av. Večeslava Holjevcica 10,
tel: 385 (0) 1 645 0000
fax: 385 1 645 2100, web: www.ina.hr



CROATIA OSIGURANJE
osigurano 1884.



**Organisation for the Prohibition
of Chemical Weapons**



**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠTA U ZAGREBU**



**KEMIJSKO - TEHNOLOŠKI
FAKULTET**



SVEUČILIŠTE J.J. STROSSMAYERA U OSIJEKU
Prehrambeno-tehnološki fakultet



Institut Ruđer Bošković

Jamnica



PETROKEMIJA d.d.
TVORNICA GNOJIVA KUTINA



Doručak, ručak ili večera?

Svejedno.

Uvijek sa srcem.





HYPO GROUP
ALPE ADRIA

SLAVONSKA BANKA



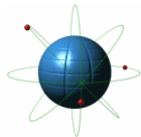
HINUS



SHIMADZU
Solutions for Science
since 1875



JOBST



KemoLab d.o.o.

za proizvodnju, servisiranje i trgovinu s laboratorijskom i farmaceutskom opremom

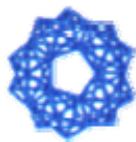


FRANK ANALAB d.o.o.

Trgovina, proizvodnja, servis i projektiranje



MERCK



LABOMAR d.o.o.



LabTEKO d.o.o.





„DAN-JAR d.o.o. i Agilent Technologies, Vaši partneri u laboratoriju“

DAN-JAR d.o.o. je ekskluzivni ovlaštenu distributer analitičke opreme tvrtke *Agilent Technologies* za Hrvatsku, Bosnu i Hercegovinu, Kosovo i Albaniju.

Agilent Technologies (www.agilent.com/chem) multinacionalna je kompanija sa sjedištem u Palo Altu, California, SAD i nasljednik je dobro poznate tvrtke **Hewlett – Packard** osnovane 1939. godine. Opskrbljujući partnere u preko 100 zemalja uz pomoć marketinških centara u US, Europi, Singapuru i Japanu, vodeća je tvrtka na području analitičke opreme koja korisnicima omogućuje identifikaciju i analizu atomskih, molekulskih, fizikalnih i bioloških svojstava tisuća supstanci i spojeva.

Da bi osigurali maksimalnu produktivnost u stvaranju i interpretaciji kemijskih informacija, laboratoriji tvrtke Agilent Technologies nude široku lepezu proizvoda uključujući *sisteme pripreme uzoraka, tekućinsku kromatografiju (HPLC), plinsku kromatografiju (GC), masenu spektrometriju (GC-MS i LC-MS)), kapilarnu elektroforezu (CE), UV-Vis spektrometriju, sisteme za proteinsku analizu, genetsku analizu (Microarray Scanner i Bioanalyzer), integrirane informacije o upravljanju sistemima kao i veliki izbor kolona te brzu i kvalitetnu nabavku originalnih rezervnih dijelova i potrošnog materijala.*

Danas tvrtka DAN-JAR d.o.o. ukupno zapošljava 16 ljudi, od čega je troje smješteno u Sarajevu, a trinaest u Zagrebu.

Trenutno **DAN-JAR d.o.o.** posjeduje ugovor o održavanju sklopljen sa Plivom d.d., koji uključuje preko 100 analitičkih instrumenata.

U sklopu tvrtke nalazi se i **demo-centar** s instrumentima najnovije serije GC, GC/MS, headspace, HPLC 1100, HPLC 1200 u kojem se održavaju treninzi za korisnike, te primjena aplikacija budućih korisnika.

Sve servisne usluge i usluge prodaje pružamo iz Zagreba, a servis se radi isključivo na terenu u prostorijama stranki. Vrijeme odaziva servisa je u prosjeku ispod 12 sati u Zagrebu, a 48 sati izvan Zagreba. U slučaju potrebe za hitnim popravkom vrijeme odaziva je čak unutar 4 sata.

Mi smo mlada tvrtka, mladi tim ljudi sa izvrsnim rezultatima postignutim u pet godina postojanja i na ovaj Vas način pozivamo na buduću suradnju na opće zadovoljstvo obiju strana. Nazovite nas, pošaljite mail (info@dan-jar.hr), posjetite našu internet stranicu (www.dan-jar.hr) i vjerujemo da ćete pronaći dio za sebe.



organska petrokemija
organic petrochemistry

Profil

DIOKI grupa je jedini proizvođač organskih petrokemikalija i polimera u Hrvatskoj. Danas izvozi oko 90% ukupne proizvodnje i jedan je od najvećih hrvatskih izvoznika. Sredinom 2004. tvrtka je potpuno privatizirana, a većinski vlasnik postao je DIOKI Holding AG sa sjedištem u Švicarskoj. Poslovanje tvrtke je u cijelosti informatizirano, a proizvodne procese nadziru suvremeni kontrolni sustavi. DIOKI grupu čine DIOKI d.d., Zagreb, DINA - Petrokemija d.d., Omišalj, Kijac nekretnine d.d., Omišalj te ADRIA OIL S.p.A., Milano s predstavništvima u Trstu i Moskvi.

Misija

Razumjeti i zadovoljiti potrebe potrošača osnovnih polimernih materijala te prepoznati razvoj i budućnost prerađivačke industrije.

Strategija

- ⇒ uvođenje novih i modernizacija postojećih tehnologija
- ⇒ širenje proizvodnog programa uz stalnu brigu o kvaliteti proizvoda
- ⇒ briga o zaštiti zdravlja i sigurnosti radnika
- ⇒ odgovoran odnos prema okolišu
- ⇒ odgovoran odnos prema gospodarenju energijom i resursima

Osnovna djelatnost DIOKI grupe je proizvodnja polimera i organskih petrokemikalija:

- ⇒ polietilena niske gustoće (OKITEN[®] i DINALEN[®]), kapaciteta 120 000 t/g
- ⇒ polistirena opće namjene i modificiranog (DOKI[®] Polistiren), kapaciteta 50 000 t/g
- ⇒ ekspanzirajućeg polistirena (OKIROL[®]E i OKIROL[®]EF), kapaciteta 15 000 t/g
- ⇒ etilena, kapaciteta 90 000 t/g

ISO sustavi upravljanja

Kao tvrtka orijentirana prema kupcu i zaštiti okoliša, DIOKI grupa je uvela sustav upravljanja kvalitetom **ISO-9001:2000** na obje proizvodne lokacije, a sustav upravljanja zaštitom okoliša **ISO-14001:1996** i sustav upravljanja zaštitom zdravlja i sigurnosti **OHSAS 18001:1999** na lokaciji Zagreb. DINA d.d. je prva hrvatska tvrtka koja je dobila certifikat osiguranja kvalitete u skladu sa zahtjevima norme HRN ISO 9002 još 1993. godine.

Društvo je registrirano kod Trgovačkog suda u Zagrebu pod brojem MBS:080007440. Društvo drži račun kod Raiffeisenbank Austria d.d. Zagreb pod brojem 2484008-1100144496. Temeljni kapital Društva iznosi 2.021.029.000,00 kuna i dijeli se na 4.042.058 dionica nominalnog iznosa od 500,00 kuna. Temeljni kapital je uplaćen u cijelosti u stvarima, pravima i novcu. Upravu Društva čine predsjednik Uprave Zdenko Belošević i član Uprave Leo Dolezil. Predsjednik Nadzornog odbora je Urs J. Hausheer.





organska petrokemija
organic petrochemistry

Aktualni planovi obuhvaćaju:

- ⇒ ponovno pokretanje proizvodnje vinilklorid monomera u Omišlju
- ⇒ pokretanje proizvodnje PVC-a u Omišlju
- ⇒ rekonstrukciju i povećanje proizvodnje polietilena u Omišlju
- ⇒ ponovno pokretanje proizvodnje specijalnih tipova polietilena u Zagrebu
- ⇒ pokretanje prerade polimera korištenjem vlastite sirovine u Zagrebu

Ostvarenjem navedenih planova povećat će se rentabilnost poslovanja, ojačati pozicija na tržištu i otvoriti nove mogućnosti zapošljavanja mladih kemičara i kemijskih inženjera.

Dodatne informacije dostupne su na adresi www.dioki.hr

Kontakt:

DIOKI d.d.
Žitnjak bb,
10000 Zagreb, Hrvatska
tel. 01/2483 000
e-mail: dioki@dioki.hr

DINA-Petrokemija d.d.
Poje 1, p.p. 12
51513 Omišalj, Hrvatska
tel. 051/655 222
e-mail: aiza.franjic@dina.hr

Društvo je registrirano kod Trgovačkog suda u Zagrebu pod brojem MBS:080007440. Društvo drži račun kod Raiffeisenbank Austria d.d. Zagreb pod brojem 2484008-1100144496. Temeljni kapital Društva iznosi 2.021.029.000,00 kuna i dijeli se na 4.042.058 dionica nominalnog iznosa od 500,00 kuna. Temeljni kapital je uplaćen u cijelosti u stvarima, pravima i novcu. Upravu Društva čine predsjednik Uprave Zdenko Belošević i član Uprave Leo Dolezil. Predsjednik Nadzornog odbora je Urs J. Hausheer.



BioSistemi

Zastupstvo Applied Biosystems

Tvrtka Biosistemi d.o.o. ovlašten je zastupnik proizvođača Applied BioSystems za Hrvatsku. Nudimo brojna rješenja za klinička, toksikološka i molekularna istraživanja.

- ◆ Masena spektrometrija
 - Identifikacija i kvantifikacija raznih kemikalija u prehrambenim proizvodima (hrana i piće)
 - Određivanje pesticida i ostalih kemikalija u okolišu
 - Primjena u forezičkoj toksikologiji i detekciji eksploziva
 - Primjena u kliničkim aplikacijama – neonatalni screening , klinička toksikologija, biomarkeri,
 - Primjena u analitici i razvoju lijekova
 - Identifikacija proteina i peptide
- ◆ Sinteza peptida;
- ◆ Sekvenciranje proteina;
- ◆ Stanična biologija;
- ◆ DNA sekvenciranje;
- ◆ DNA sinteza;
- ◆ DNA/RNA modifikacija i označavanje;
- ◆ DNA/RNA pročišćavanje;
- ◆ Genska ekspresija;
- ◆ Genotipizacija;
- ◆ Humana identifikacija i forenzika;
- ◆ Microarray;
- ◆ Mikro RNA analiza;
- ◆ Northern/Southern blotting (transfer uzoraka iz gela na membrane);
- ◆ PCR, RT-PCR;
- ◆ Kontrola kvalitete i zdravstvene ispravnosti;
- ◆ Kvantitativni PCR;
- ◆ RNAi/siRNA;
- ◆ Transkripcija i translacija.

Pijavišće 32, 10090 Zagreb Tel: **+385 1 3460 838** Fax: **+385 1 3460 840**
www.biosistemi.hr



Trebam kemikalije, trebam standarde, trebam potrošni materijal, trebam sitnu laboratorijsku opremu...

Važna mi je kvaliteta, važna mi je cijena, važna mi je brza isporuka, važna mi je lokalna podrška....

JA TREBAM SAMOKEFO!



*Right from
the Start.®*





Vrančićeva 1a

10000 Zagreb

01/4667-513

01/4667-514

vita.lab@zg.t-com.hr

www.vitalab.hr

Zastupstva:



www.phenomenex.com



www.lmsconsult.de



www.gerhardt.de



www.petrotest.com