

Hrvatsko kemijsko društvo
Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa

XXI

**HRVATSKI SKUP
KEMIČARA
I
KEMIJSKIH INŽENJERA**

Znanstveno-organizacijski odbor / Scientific and Organizing Committee

Predsjednik / Chairman
PREDRAG NOVAK

Članovi / Members
DURĐA VASIĆ-RAČKI, MARINA CINDRIĆ, TOMISLAV CVITAŠ,
ALKSANDAR DANILOVSKI, SILVESTAR KRKA, STANISLAV KURAJICA,
IVO PIANTANIDA, MLADEN PROŠTENIK, MARKO ROGOŠIĆ,
SRĐANKA TOMIĆ-PISAROVIĆ, VLADISLAV TOMIŠIĆ

Lokalni organizacijski odbor / Local Organizing Committee
BRANKO PERIĆ (predsjednik / chairman),
VANJA MARTINAC, RENATA ODŽAK, RENATO TOMAŠ, MLADEN PERIŠIĆ

Izdavač / Publisher

Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa
Croatian Society of Chemical Engineers

Organizatori / Organizers

Hrvatsko kemijsko društvo
Croatian Chemical Society
Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa
Croatian Society of Chemical Engineers

Glavni i odgovorni urednik / Editor-in-Chief

PREDRAG NOVAK

Urednici / Editors

KATARINA PIČULJAN, SONJA SMOLEC

Tekst pripremili / Text prepared by

AUTORI, koji su odgovorni za tekst sažetaka
AUTHORS, who are fully responsible for the abstracts

Grafička priprema / Layout

KATARINA PIČULJAN

Tisak / Printing

PETROKEMIJA d.d., Kutina

CIP zapis dostupan u računalnom katalogu Nacionalne i sveučilišne knjižnice u Zagrebu pod brojem 696316

HRVATSKI skup kemičara i kemijskih inženjera (21; 2009; Trogir)
Knjiga sažetaka = Book of Abstracts /
XXI. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera,
Trogir– 22. travnja 2009.;
< urednici Katarina Pičuljan, Sonja Smolec >. – Zagreb
Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa: Hrvatsko kemijsko društvo, 2009.

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

ISBN 978-953-6894-38-3 (Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa)

I. Kemijsko inženjerstvo – Zbornik sažetaka

HRVATSKO KEMIJSKO DRUŠTVO
HRVATSKO DRUŠTVO KEMIJSKIH INŽENJERA I TEHNOLOGA

**XXI. HRVATSKI SKUP
KEMIČARA I
KEMIJSKIH INŽENJERA**

Knjiga sažetaka

HOTEL MEDENA
Trogir, 19. – 22. travnja 2009.

Pokrovitelji / Under the Auspices of the

Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa
Sveučilište u Splitu
Sveučilište u Zagrebu
Splitsko-dalmatinska županija

Zlatni sponzori / Golden sponsors

Pliva Hrvatska d.o.o., Zagreb
Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons (OPCW), Den Haag
Petrokemija d.d., Kutina

Srebrni sponzori / Silver sponsors

Bruker Optics, Ettlingen
GlaxoSmithKline istraživački centar Zagreb d.o.o.

Brončani sponzori / Bronze sponsors

Institut Ruđer Bošković, Zagreb
Messer Croatia Plin, Zaprešić
INA-Industrija nafte d.d. Zagreb

Sponzori / Sponsors

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
Kemijsko-tehnološki fakultet, Split
Coca-Cola, Zagreb
Belišće d.d., Belišće
Grad Split
Grad Trogir
Hrvatska gospodarska komora Županijska komora Split
Hrvatska turistička zajednica
Turistička zajednica grada Splita
Splitska banka Societe Generale Group
Varian Deutschland GmbH, Darmstadt
Purex, Omiš
Cambridge Isotope Laboratories, Inc. (CIL), SAD

Izlagачi / Exhibitors

Merck d.o.o., Zagreb
Bruker Optics, Ettlingen
Kefo trgovina d.o.o., Zagreb
Mettler Toledo. d.o.o., Zagreb
Messer Croatia Plin d.o.o., Zaprešić
AnAs d.o.o., Zagreb
Hebe d.o.o., Zagreb
Godax Pro d.o.o., Zagreb
A.E.S Labor d.o.o., Strmec
Renacon d.o.o., Zagreb
ABL&E GmbH {JASCO Representation}, Wien

CROATIAN CHEMICAL SOCIETY
CROATIAN SOCIETY OF CHEMICAL ENGINEERS

**XXI CROATIAN MEETING
OF CHEMISTS AND
CHEMICAL ENGINEERS**

Book of Abstracts

HOTEL MEDENA
Trogir, April 19 – 22, 2009

PROSLOV

U ime znanstveno-organizacijskog odbora i u svoje ime, čast mi je i zadovoljstvo zaželjati vam dobrodošlicu na XXI. Hrvatskom skupu kemičara i kemijskih inženjera koji se ove godine održava u hotelu Medena kraj Trogira, prekrasnog dalmatinskog grada čija se povijest proteže sve do grčkog doba.

I ovaj je skup, kao i prethodni, okupio velik broj domaćih i stranih znanstvenika, stručnjaka, nastavnika, studenata i privrednika (prijavljeno je više od 400 sudionika i oko 300 posterskih priopćenja), koji će najnovije rezultate svojih istraživanja u polju kemije i kemijskog inženjerstva prikazati u obliku plenarnih i pozvanih predavanja, predavanja nagrađenika te posterskih priopćenja. To je još jedna prilika za promociju novih postignuća, ideja i tehnologija te interdisciplinarnu razmjenu znanja i iskustava. Uvjeren sam da će ovaj skup biti i dobra prilika za druženje svih sudionika te za sklapanje novih znanstvenih suradnji i osobnih poznanstava. Uspjeh ovoga skupa ovisi o svima nama.

Zahvaljujem svima koji su pomogli u organizaciji ovog događaja, posebice pokroviteljima, sponzorima, donatorima i izlagačima bez čije pomoći ne bi mogli organizirati skup, uzevši u obzir činjenicu da smo u ovom ekonomski turbulentom vremenu iznos kotizacije za sudionike, a pogotovo za studente, prilagodili financijskim uvjetima u regiji.

Vjerujem da ćete podjednako uživati u sekcijama skupa i u predivnom okruženju hotela Medena. Želim da nam svima XXI. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera ostane u nezaboravnom sjećanju kao jedno dragocjeno znanstveno i osobno iskustvo.

Predsjednik Znanstveno-organizacijskog odbora



Dr. sc. Predrag Novak, red. prof.
Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet

FOREWORD

As a chairman of this meeting and on behalf of the Organizing Committee, it is my great pleasure and privilege to welcome you to the XXI Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers at Hotel Medena, a lovely resort near the historical and breathtaking city of Trogir.

This meeting gathers a number of Croatian and foreign scientists, experts, teachers and students (more than 400 registered participants and about 300 posters), who will present their novel results in the field of chemistry and chemical engineering in plenary and invited lectures, lectures of awarded students and poster presentations. This is a great opportunity to promote new achievements, innovative ideas and technologies and to encourage interdisciplinary exchange of knowledge and experience. I believe that this meeting will be a good chance for the participants to get together and to establish new scientific and personal contacts. The success of the meeting depends on all of us.

Many thanks to all those who helped organize this event, especially to sponsors, donators and exhibitors who contributed to keep the registration fee as low as possible in these economically turbulent times.

I hope that you will enjoy the science as much as the beauty of the scenery of Trogir and the Medena resort and that the XXI Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers will be a memorable scientific and personal experience.

Chairman of the Scientific and Organizing Committee



Predrag Novak, Professor of Chemistry
University of Zagreb
Faculty of Science

SADRŽAJ / CONTENTS

Proslov.....	VI
<i>Foreward</i>	
Plenarna predavanja.....	1
<i>Plenary Lectures</i>	
Pozvana predavanja.....	15
<i>Invited Lectures</i>	
Predavanja nagrađenika.....	43
<i>Laureates Lectures</i>	
Posteri.....	51
<i>Posters</i>	
A: Kemija.....	53
<i>Chemistry</i>	
B: Kemijsko i biokemijsko inženjerstvo.....	215
<i>Chemical Engineering</i>	
C: Materijali.....	245
<i>Materials</i>	
D: Obrazovanje.....	295
<i>Education</i>	
E: Zaštita okoliša.....	323
<i>Environment</i>	
Kazalo autora.....	351
<i>Author index</i>	
Sponzori.....	365
<i>Sponsors</i>	

PLENARNA PREDAVANJA
PLENARY LECTURES

SADRŽAJ / CONTENTS

Zlatko Meić	3
Molekulska struktura i dinamika u svjetlu vibracijske spektroskopije <i>Molecular Structure and Dynamics Using Vibrational Spectroscopy</i>	
Jill Barber	4
Inhibicija bakterijskog ribosoma: novi aspekti <i>Inhibition of the Bacterial Ribosome: Some New Approaches</i>	
Ulf Diederichsen	5
Sekundarna struktura proteina: agregacija i interakcije DNA <i>Peptide Secondary Structures: Aggregation and DNA Interaction</i>	
Jasna Peter-Katalinić	6
Rješavanje bioloških problema spektrometrijom masa: Stara pitanja – nova oruđa <i>Addressing Biological Problems by Mass Spectrometry: Old Questions - Novel Tools</i>	
Angela F. Danil-de-Namor	7
Prepoznavanje iona kaliksarenima i kalikspirolima: termodinamički aspekti i primjene <i>Ionic Recognition by Calixarenes and Calixpyrroles; Thermodynamic Aspects and Applications</i>	
Norbert Müller	8
Nuklearni magnetni spinski šum u oslikavanju i spektroskopiji <i>Nuclear Magnetic Spin Noise in Imaging and Spectroscopy</i>	
Simon M. Ametamey	9
Razvoj PET radiofarmaceutika u oslikavanju mozga <i>Development of PET Radiopharmaceuticals for the Imaging of the Brain</i>	
Rolf Clasen	10
Procesiranje nano-čestica pomoću E-polja <i>E-field Assisted Processing of Nanoparticles</i>	
Andreja Bakac	11
Aktiviranje kisika prijelaznim metalima: intermedijeri, kinetika i mehanizmi <i>Molecular Oxygen as Mechanistically and Kinetically Competent Oxidant for Organic and Inorganic Substrates</i>	
Roland Wohlgemuth	12
Budućnost biokatalize u kemijskoj sintezi na molekularnoj i inženjerskoj razini <i>Molecular and Engineering Perspectives of the Biocatalysis Interface to Chemical Synthesis</i>	
Natalija Koprivanac	13
Mogućnosti primjene naprednih oksidacijskih procesa u obradi voda <i>Perspectives of Advanced Oxidation Processes in Water Treatment</i>	

**MOLEKULSKA STRUKTURA I DINAMIKA U SVJETLU
VIBRACIJSKE SPEKTROSKOPIJE**
**MOLECULAR STRUCTURE AND DYNAMICS USING
VIBRATIONAL SPECTROSCOPY**

Zlatko MEIĆ

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a,
10000 Zagreb, Croatia

Infrared and Raman spectroscopies, known under the common name vibrational spectroscopy, offer a plenty of valuable information concerning both structure and dynamics of molecules [1]. A bare identification method of known structures is a matter of historical applications of infrared spectroscopy.

Extraordinary velocity of vibrational transitions (the order of magnitude $\sim 10^{-13}$ s or ~ 100 ps) enables following of time dependent minor or even subtle structural changes (*e. g.* during transformations and/or rearrangements) and makes it possible to observe superposition of a number of different features (*e. g.* presence of various isomers). Furthermore, an important advantage of infrared spectroscopy is its ability to study efficiently hydrogen bonding and non-bonding interactions in a variety of aggregate states. On the other hand, due to some inherent differences from infrared, Raman spectroscopy offers a whole lot of complementary data to understand better both entitled molecular properties.

Tremendous development of new technologies and materials brought about a new generation of instruments for both infrared and Raman spectroscopy. Moreover, fascinating possibilities of contemporary software, that we witness in the last decade or so, enable modern science a number of applications of vibrational spectroscopy not only in molecular dimensions but also beyond them.

A series of examples from author's research experience and other sources will be presented in the lecture.

- [1] B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy. Methods and Applications*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1995.

**INHIBICIJA BAKTERIJSKOG RIBOSOMA:
NOVI ASPEKTI**

**INHIBITION OF THE BACTERIAL RIBOSOME:
SOME NEW APPROACHES**

Jill BARBER

School of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, University of Manchester,
Stopford Building, Oxford Road, Manchester UK, M13 9PT

Seven distinct classes of antimicrobial agents target the bacterial ribosome, making it arguably the most important drug target in the cell. Of these seven classes, the macrolide antibiotics, including erythromycin and azithromycin, are clinically the most widespread and are of enormous importance in the treatment of Gram positive infections. The very success of the macrolide antibiotics brings frustrations, however. The drugs have gut motilide activity and a vile taste, leading respectively to intolerance by some adults and children. Resistance is common. Synthetic modification is difficult, because of the complexity of the molecules.

We have developed NMR methods to probe the activity of the macrolides and other drugs that inhibit the ribosome and to monitor the degradation pathways of macrolide and other antibiotics in physiological solutions. This has led to the development of taste-free erythromycins and to an approach to erythromycins with reduced gut motilide activity. We are currently developing sensitive methods to quantify ribosomal proteins by mass spectrometry and aiming to use these to identify novel drug targets within the bacterial translational machinery.

SEKUNDARNA STRUKTURA PROTEINA: AGREGACIJA I INTERAKCIJE DNA

PEPTIDE SECONDARY STRUCTURES: AGGREGATION AND DNA INTERACTION

Pradip CHAKRABORTY, Arndt BRÜCKNER, Katrin LORENZ,
Philipp E. SCHNEGGENBURGER, Eduard LIEBLER and Ulf DIEDERICHSEN
Institut für Organische und Biomolekulare Chemie, Georg-August-Universität Göttingen,
Tammannstr. 2, D-37077 Göttingen, Germany

The combination of defined peptide secondary structures and topologies with molecular recognition and three-dimensional organization of helices and sheet structures is in the focus of our interest. Especially, specific hydrogen bonding like complementary nucleobase recognition is also used to arrange peptide secondary structures. Various peptide nucleic acid structures were investigated providing different kind of topologies [1-3].

β -Peptides as reported by Seebach [4] and Gellman [5] provide suitable topologies for helix organization. Double strand formation was investigated next to higher aggregation. Even helical bundle formation and their incorporation in lipid bilayers seem reasonable [3,6]. With D,L-alternated α -peptides also second helical topology was investigated with respect to membrane incorporation and self-organization within the bilipid membrane [2].

The motif of a conformational restricted and well-defined peptide structure is also predominant for our studies of the natural product triostin A [7]. A disulfide bridged cyclodepsipeptide provides a rigid scaffold being responsible for preorganization of the quinoxaline recognition units in a distance of 10.5 Å, which is perfect for recognition of DNA by bisintercalation. Nevertheless, this preorganization might also be beneficial for specific major groove binding in case hydrogen bonding recognition units were used. We report on the synthesis and first binding studies of triostin A analogs.

Proteins like the integration host factor (IHF) are able to bend dsDNA by about 180° providing a positively charged protein body and specific β -sheet turn structures to interact sequence specifically in the minor groove. The co-crystal structure reported by Rice [8] served as a lead to design and synthesize a peptide with specific binding and bending ability. Respective peptides were based on a lysine dendrimer unit resembling the charged body and linked to a cyclopeptide loop [9]. Synthesis and binding studies are presented.

- [1] U. Diederichsen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36** (1997) 1886.
- [2] A. Küsel, Z. Khattari, P. E. Schneggenburger, A. Banerjee, T. Salditt, U. Diederichsen, *ChemPhysChem.* **8** (2007) 2336.
- [3] A. Brückner, P. Chakraborty, S. Gellman, U. Diederichsen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 4395.
- [4] D. Seebach, A. K. Beck, D. J. Bierbaum, *Chem. Biodiversity* **1** (2004) 1111.
- [5] R. P. Cheng, S. H. Gellman, W. F. DeGrado, *Chem. Rev.* **101** (2001) 3219.
- [6] P. Chakraborty, U. Diederichsen, *Chemistry Eur. J.* **11** (2005) 3207.
- [7] a) K. Lorenz, U. Diederichsen, *J. Org. Chem.* **69** (2004) 3917.; b) B. Dietrich, U. Diederichsen, *Eur. J. Org. Chem.* (2005) 147.
- [8] P. A. Rice, S. Yang, K. Mituuchi, H. A. Nash, *Cell* **87** (1996) 1295.
- [9] E. Liebler, U. Diederichsen, *Org. Lett.* **6** (2004) 2893.

**RJEŠAVANJE BIOLOŠKIH PROBLEMA SPEKTROMETRIJOM
MASA: STARA PITANJA – NOVA ORUĐA
REDEFINING MASS SPECTROMETRY:
FROM BIOPOLYMER STRUCTURE TO MOLECULAR
IMAGING**

Jasna PETER-KATALINIĆ^{1,2}

¹Institutes for Medical Physics and Biophysics and ²Pharmaceutical Biology,
Westfalian Wilhelms University of Münster, Germany

In the last two decades, molecular mass spectrometry capabilities have been dramatically extended upon development of „soft” ionization methods such as laser desorption and electrospray ionization for analysis of polar biopolymers, like intact proteins, DNA/RNA, carbohydrates and lipids. On the other side, major instrument improvements in resolving power and mass accuracy gave opportunity to develop diverse experimental methods adaptable to collect accurate molecular data from complex unseparated samples obtained from biological specimens. Combining the unique capabilities of specificity, sensitivity, speed, sampling, and automated computer data acquisition/reduction it is possible to develop a strong molecular impact in systems biology. Focusing on elucidation of chemical structure notorious complex biological questions in research and development can be solved in an efficient and precise way by determination of mass-to-charge (m/z) values of intact molecular ions and their fragments. Mass spectra, reflecting physical and chemical properties of the analytes, provide qualitative and quantitative data offering high potential for forensic, environmental and medical applications. Exploratory strategies, developed for genomics, proteomics and glycomics, serve for identification of expression profiles in monitoring human health and disease.

Efficient mass analyzers with distinct ion optics systems for high sensitivity, like hybrid Quadrupole-time-of flight (QTOF) on one side and of high resolution like Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (FT-ICR) and Orbitrap provide routinely options for high accuracy identification and can be well combined with both ESI and MALDI ion sources and be hyphenated with robotic sample delivery systems and chips [1-3]. A novel instrument based on ion mobility separation in the gas phase where ions of different mobility arrive at separate time windows allows considerations on their size and conformation separately [4]. For research projects in proteomics and glycomics high resolving power and outstanding mass accuracy is highly relevant for biopolymer identification using a number of efficient protocols, from *de novo* sequencing and quantitation to tissue imaging [5].

- [1] L. Bindila, J. Peter-Katalinić, *Mass Spectrom. Rev.* (2009), in press.
- [2] M. Mormann, A. D. Zamfir, D. G. Seidler, H. Kresse, J. Peter-Katalinić, *J. Amer. Soc. Mass Spectrom.* **18** (2007) 179–187.
- [3] G. Pohlentz, K. Strupat, T. Moehring, J. Peter-Katalinić, Proceedings of the 55th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, June 3-7, **2007**, Indianapolis, Ind., USA.
- [4] S. Y. Vakhrushev, J. Langridge, I. Campusano, C. Hughes, J. Peter-Katalinić, *Clin. Proteomics* **4** (2008) 47–57.
- [5] U. Distler, M. Hülsewig, J. Souady, K. Dreisewerd, J. Haier, N. Senninger, A. W. Friedrich, H. Karch, F. Hillenkamp, S. Berkenkamp, J. Peter-Katalinić, J. Müthing, *Anal. Chem.* **80** (2008) 1835–1846.

**PREPOZNAVANJE IONA KALIKSARENIMA I
KALIKSPIROLIMA: TERMODINAMIČKI ASPEKTI
I PRIMJENE**

**IONIC RECOGNITION BY CALIXARENES AND
CALIXPYRROLES: THERMODYNAMIC ASPECTS
AND APPLICATIONS**

Angela F. DANIL DE NAMOR

Thermochemistry Laboratory, Chemical Sciences Division, Faculty of Health and Biomedical Sciences,
University of Surrey, Guilford, Surrey GU2 7XH, UK

Calixarenes are macrocycles derived from the condensation reaction between *p*-substituted phenol and formaldehyde in alkaline medium. Lower rim functionalisation of these macrocycles has led to the production of a wide range of receptors [1-3]. Depending on the nature of the functional group attached to the narrow rim, these receptors are able to interact with cations, anions or both (ditopic). Most of the work so far reported in the literature on these ligands is referred to cation complexation processes with only a few references involving their ability to interact with anions or both [4].

In this lecture following a review on the thermodynamics of ionic recognition by calixarene derivatives, recent work on calixpyrroles will be discussed with emphasis on their anion complexing ability [5-7].

Representative examples on the effect of the medium will be presented.

The potential applications of these macrocycles for the removal of pollutants will be emphasised including the use of polymeric structures containing calixpyrroles as anchor groups.

- [1] C. D. Gutsche, *Calixarenes Revisited*, Cambridge, Royal Society of Chemistry, 1998.
- [2] A. F. Danil de Namor, R. M. Cleverley, M. Zapata-Ormachea, *Chem. Rev.* **98** (1998) 2495.
- [3] A. F. Danil de Namor, *Calixarene-Ion Interaction*, in: *Calixarenes*, Z. Asfari, V. Bohmer, J. Harrowfield, J. Vicens (Eds.), Kluwer Academic Press, 2001.
- [4] A. F. Danil de Namor, J. K. Chaaban, and I. Abbas; *J. Phys. Chem.* **110** (2006) 9575.
- [5] A. F. Danil de Namor and I. Abbas, *Calixpyrrole-Fluoride Interactions: From Fundamental Research to Applications in the Environmental Field*, in: A. Tressaud (Ed.), *Advances in Fluorine Science*, 2006, ISBN 978-0-444-52672-4.
- [6] A. F. Danil de Namor, J. Chaaban, *J. Phys. Chem. B* **112** (2008) 2070.
- [7] A. F. Danil de Namor, R. Khalife, *J. Phys. Chem. B* **112** (2008) 15774.

Acknowledgement. The financial support of the European Commission under Contracts INCO-CT-2004-509153 and 509159 is gratefully acknowledged.

NUKLEARNI MAGNETNI SPINSKI ŠUM U OSLIKAVANJU I SPEKTROSKOPIJI

NUCLEAR MAGNETIC SPIN NOISE IN IMAGING AND SPECTROSCOPY

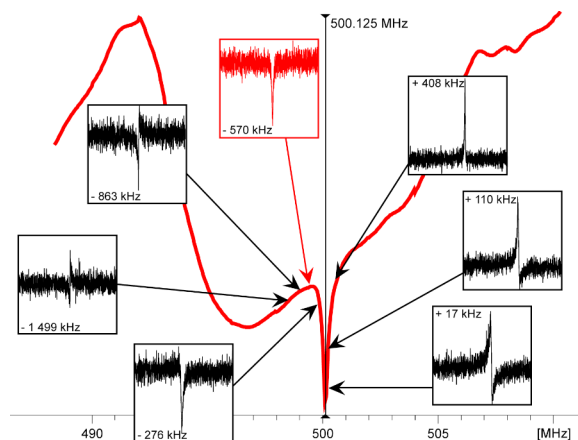
Norbert MÜLLER¹, Martin NAUSNER¹, Judith SCHLAGNITWEIT¹,
Vilko SMREČKI² and Alexej JERSCHOW³

¹Institute of Organic Chemistry, Johannes Kepler University, Altenbergerstraße 69,
A-4040 Linz, Austria

²NMR Center, Rudjer Bošković Institute, Bijenička 54, 10000 Zagreb, Croatia

³Department of Chemistry, New York University, New York, USA

Felix Bloch [1] first predicted nuclear spin noise in 1946, experimentally it was first detected in 1985 [2]. With state-of-the-art high-resolution NMR spectrometers, in particular when using cryogenically cooled probes, observation of spin noise phenomena is fairly straightforward today. We used it previously to image proton spin density without excitation [3]. Quantification of spin noise amplitudes and understanding of the line shapes are complicated. Only if radiation damping is quenched, e.g. by a static field gradient, linear dependence between the power spectral amplitude and the number of spins can be observed, as is the case in imaging [3]. The dependence of spin noise line shapes on the tuning of the receiving resonance circuit is illustrated in the Figure. The large offset of -570 kHz between the conventional tuning optimum and the "spin noise tuning optimum" - SNTO is a significant deviation from what one intuitively expects and from what is predicted by the formalism by Ernst and McCoy [4]. This tuning dependence may be used to optimise NMR probes.



- [1] F. Bloch, *Phys. Rev.* **70** (1946) 460–475.
 [2] T. Sleator, E. L. Hahn, C. Hilbert, J. Clarke, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 1742–1746.
 [3] N. Müller, A. Jerschow, *Proc. Nat. Acad. Sci. (USA)* **103** (2006) 6790–6792.
 [4] M. A. McCoy, R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* **139** (1989) 587–593.

Acknowledgement

This research is supported by the Austrian Science Funds FWF, project P19635-N17 (to N.M.), the ÖAD (WTZ AT-HR, to N.M.), a grant to A.J. by the US NSF (CHE-0550054), and by the Croatian Ministry of Science, Education and Sports (project 098-0982929-2917, to V.S.)

**RAZVOJ PET RADIOFARMACEUTIKA U OSLIKAVANJU
MOZGA**

**DEVELOPMENT OF PET RADIOFARMACEUTICALS FOR
THE IMAGING OF THE BRAIN**

Simon. M. AMETAMEY

Animal Imaging Center-PET, Institute of Pharmaceutical Sciences, CH-8093 Zurich, Switzerland

Positron Emission Tomography (PET) is an imaging modality that allows studying physiological, biochemical and pharmacological functions at a molecular level in laboratory animals and humans using radiopharmaceuticals synthesized with positron emitting nuclides. PET offers an opportunity to directly obtain quantitative information on pharmacokinetics of drugs, their distribution and efficacy. Several positron emitting nuclides are available for incorporation into biomolecules, but most of the PET radiopharmaceuticals applied in neurological research have been labelled with either carbon-11 or fluorine-18. This talk will provide an illustrative example of the radiopharmaceutical development process with emphasis on the central nervous system as well as an overview on some of the most useful clinical brain PET radiopharmaceuticals.

PROCESIRANJE NANOČESTICA POMOĆU E-POLJA E-FIELD ASSISTED PROCESSING OF NANOPARTICLES

Rolf CLASEN

Saarland University, Campus C6 3, D-66123 Saarbrücken, Germany

The preparation of advanced materials via a powder technological route needs a complex combination of powder synthesis, powder processing to a shaped compact or coating on a substrate and a final densification by sintering. Nanosized powders offer new possibilities for improving the properties of advanced materials or creating completely new properties. This includes both possibilities, the application of nanopowders for a matrix material to reduce sintering temperature and/or grain size as well as functional nanoparticles, which keep their size during processing and might show quantum size effects.

The processing of nanopowders needs more efforts for deagglomeration in comparison to micron powders known from fine ceramics. This is very important to reach high green densities of compacts or single particles in nanocomposites. If this is done by electrostatic stabilization, these charged particles can be directly deposited from suspensions via electrophoresis. The electrophoretic deposition (EPD) is suited very well for nanopowders, because the deposition rate is independent of particle size. For industrial applications water is the best dispersing liquid for environmental reasons. Furthermore, in a high polarity liquid the highest solid loading can be achieved. This is important for getting high deposition rates up to 1 mm s^{-1} . But aqueous suspensions have one big disadvantage. The problems of bubble formation due to the decomposition of water have to be solved. This can be done by (1) oxidizing the electrode or electrolyte, (2) the membrane process, or (3) asymmetric voltage pulses. In Saarbrücken the membrane process was developed. Examples for preparing transparent silica glass, alumina and zirconia optoceramics are shown.

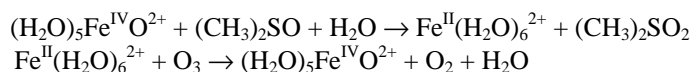
External electric fields reduce the surface tension of liquids. This effect is utilized for electrospaying but might be of interest for reducing the crack formation during drying. This is a major problem for compacts of nanopowders. Finally, electric fields might promote sintering. In the Field Assisted Sintering Technique (FAST) a pulsed electric current is applied additionally to a pressure. Although the mechanism is not completely understood an enhanced sintering is observed in electrically conducting samples. First results on TiO_2 reveal problems with samples of low electric conductivity.

**AKTIVIRANJE KISIKA PRIJELAZNIM METALIMA:
INTERMEDIJERI, KINETIKA I MEHANIZMI
TRANSITION-METAL ACTIVATED OXYGEN:
INTERMEDIATES, KINETICS AND MECHANISMS**

Andreja BAKAC

Ames Laboratory and Department of Chemistry, Iowa State University, Ames, IA 50011, U. S.

A variety of mechanisms and intermediates are involved in the complex process of oxygen activation in biology, environment, and laboratory. Somewhat surprisingly, the types of intermediates generated in these diverse fields are remarkably similar. Prominent among the metal-based intermediates are the mononuclear superoxo (LMOO^n), hydroperoxo (LMOOH^n), and oxo ($\text{LM}=\text{O}^n$) species [L = ligand system, M = metal]. Their lifetimes vary from microseconds to hours and even days, depending on the choice of metal and ligands. Surprisingly, however, the lifetimes of these species in the absence of added substrates have little influence on the reactivity toward added reagents. For example, the types of intermediates generated from O_2 and a Cr(II) complex ($[\text{14]aneN}_4\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ ($[\text{14]aneN}_4 = \text{N}_4\text{-macrocyclic ligand}$), are analogous to those formed in the complex mechanism of oxidations by cyt P450 enzymes, but the lifetimes differ greatly. None the less, the chemistry of various intermediates is almost the same for the chromium complex and cyt P450. In general, superoxo complexes engage in electron transfer and hydrogen atom abstraction. Hydroperoxo analogues are potent oxygen-atom donors, and oxo complexes react by electron transfer, hydrogen atom and hydride abstractions, and oxygen-atom transfer. To unravel details of the complex chemistry involved in oxygen activation by transition metal complexes and the reactivity toward various substrates, a variety of techniques and methods have been used. These include laser-flash photolysis, stopped-flow spectrophotometry, conductivity, and a variety of conventional approaches. A notable transient that has been recently generated and characterized by a combination of such methods is the aquairon(IV) ion, $(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$. This species is a potent oxidant that reacts with organic and inorganic substrates in one-electron and two-electron processes. The former include hydrogen atom and electron transfer, and the latter hydride and oxygen atom transfer. The oxidations that take place by oxygen atom transfer can be made catalytic, as illustrated below for sulfoxides.



The mechanism and products of $(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}/(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ reaction played a key role in resolving a long-standing mechanistic issue regarding the nature of the "Fenton intermediate" generated in the reaction between $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ and H_2O_2 . The likely candidates were believed to be either $(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$ or hydroxyl radicals. As shown above, the oxidation of sulfoxides by $(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$ generates the corresponding sulfones, whereas Fenton reaction produces alkylsulfonic acids and alkyl radicals. These findings rule out $(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$ as the Fenton intermediate and indirectly provide support for hydroxyl radicals.

The talk will focus on mechanistic features of oxygen activation and on the reactivity of metal-based and substrate-derived intermediates in atom transfer, electron transfer, and free-radical chemistry.

This work was supported by grants from the U. S Department of Energy (Contract No. DE-AC02-07CH11358) and National Science Foundation (CHE 0602183).

**BUDUĆNOST BIOKATALIZE U KEMIJSKOJ SINTEZI NA
MOLEKULSKOJ I INŽENJERSKOJ RAZINI**

**MOLECULAR AND ENGINEERING PERSPECTIVES
OF THE BIOCATALYSIS INTERFACE TO
CHEMICAL SYNTHESIS**

Roland WOHLGEMUTH

Research Specialities, Sigma-Aldrich, Industriestrasse 25, CH-9470 Buchs, Switzerland

The sustainable use of limited resources by nature to provide target molecules with biocatalytic reactions continues to be a role model for chemical synthesis. The application of biocatalysts to functional group transformations is shaped by the search for selectivity, the shift from fossil-based to biobased raw materials and the economy of molecular transformations like atom economy and step economy. Reactions or pathways replacing hazardous reagents are another major factor determining the sequence of molecular transformations from raw material to product.

Biocatalyst production technologies and integrated process engineering have been instrumental in the establishment of biocatalytic reaction steps in chemical synthesis. The inherent properties of biocatalysts make them the privileged catalysts for highly selective asymmetric molecular transformations like e.g. hydrolysis reactions, oxidation reactions, carbon-carbon bond formation reactions as well as molecular unit transfer reactions. The universe of six enzyme classes provides a tremendous goldmine for discovering improved versions of enzymes with known functions as well as for finding completely novel enzymes. With the growing collection of biocatalytic reactions the retrosynthetic thinking from chemical synthesis can be applied to biocatalysis as well.

Once the feasibility of a biocatalytic reaction has been proven, up- and downscaling experiments have been useful for engineering the most adequate process design. In the case of the first large-scale biocatalytic Baeyer-Villiger oxidation, the debottlenecking of the substrate feed and product recovery, final purification [1] and overcoming thermodynamic limitations have been essential in establishing bioprocesses with high yields of enantiopure products. These downscaling experiments in conjunction with new analytical techniques have proven useful also in the case of asymmetric synthesis of natural compounds [2]. Spatial and temporal organisation of biocatalysts, reactants or products is another interesting engineering option for biocatalytic process design.

The interdisciplinary character of the dead ends and locks between chemistry, biology and engineering requires investigations of the interfaces. Communication across scientific and technological disciplines including the value creation perspective is important for the development of a better synthesis of the final product-in-the-bottle. Whether the successful problem solution will come from the engineering of substrates, reaction media, process conditions or from the search for better and new enzymes, progress in the understanding of the molecular mechanisms of enzyme action will be key for the further development of the science of synthesis with its challenges towards the more difficult and more complex target molecules [3].

[1] P. Kaiser, G. Ottolina, G. Carrea, R. Wohlgemuth, *New Biotechnol.* (2009), in press.

[2] P. Jani, J. Emmert, R. Wohlgemuth, *Biotech. J.* **3** (2008) 1–7.

[3] R. Wohlgemuth, *New Biotechnol.* (2009), doi:10.1016/j.nbt.2009.01.002.

**MOGUĆNOSTI PRIMJENE NAPREDNIH OKSIDACIJSKIH
PROCESA U OBRADI VODA****PERSPECTIVES OF ADVANCES OXIDATION PROCESSES IN
WATER TREATMENT**

Natalija KOPRIVANAC

Department for Polymer Engineering and Organic Chemical Technology,
Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Marulicev trg 19,
10000 Zagreb; Croatia

The limitation of traditional water and wastewater treatment technologies, biological and physical-chemical, such a low rate, disability to degrade many of toxic recalcitrant organic compounds and production of secondary waste, can be overcome by the application of advanced oxidation processes (AOPs). AOPs are based on generation of very reactive species, such as hydroxyl radicals, able to reduce organic content in water and wastewater and even completely mineralize it due to high oxidation power and lack of selectivity. Generally, AOPs can be broadly classified concerning the way of OH radicals' formation into chemical, photochemical, photocatalytical, mechanical and electrical technologies. This overview presents the application of chemical, photochemical and electrical discharge AOPs for the minimization of organic pollutants in waters and wastewaters, such as phenols, chlorinated hydrocarbons and synthetic colorants. Several AOPs have been investigated; ozonation, peroxone process, UV based processes (UV, UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/H₂O₂/O₃, UV/TiO₂ and UV/ZnO), Fenton and Fenton-like processes as well as high voltage electrical discharge ("corona") processes; including various reactor configurations. Influence of solid particles, such as synthetic zeolites, has been also studied. Applied processes were optimized according to their key operating parameters. Accurate mathematical models were developed for studies systems in order to better predict the behavior of real industrial wastewater systems. Moreover, design of experiment (DoE) methodology has been applied for some of the processes. Studied AOPs have been evaluated on the basis of eco-effectiveness, by the means of TOC, AOX, BOD, COD, LD₅₀, UV/VIS.

POZVANA PREDAVANJA
INVITED LECTURES

SADRŽAJ / CONTENTS

Ita Gruić Sovulj	19
Aminoacil- tRNA -sintetaze: točnost prepoznavanja supstrata i katalize <i>Aminoacyl-tRNA Synthetases: Accuracy of Substrate Recognition and Catalysis</i>	
Marijeta Kralj	20
Biomedicinski potencijal krunastih etera: novi protutumorski spojevi? <i>Biomedical Potentials of Crown Ethers: Novel Antitumor Compounds on the Rise?</i>	
Tea Bilušić	21
Metabolička stabilnost i biološka aktivnost spojeva iz vodenih ekstrakata biljaka <i>Capparis spinosa i Crithmum maritimum</i> <i>Metabolic Stability and Biological activity of Compounds from Aqueous Extracts from Capparis spinosa and Crithmum maritimum</i>	
Mario Cindrić	22
Biofarmaceutici i biosimilarni lijekovi, biološke sličnosti i razlike <i>Biopharmaceuticals and Biosimilars, Biosimilarities and Biodissimilarities</i>	
Miljenko Dumić	23
Onečišćenja i forme čvrstog stanja ljekovitih tvari: izazovi i mogućnosti <i>Api Impurities and Solid State Forms: Challenges and Opportunities</i>	
Sulejman Alihodžić	24
Mario Gabričević	25
Bakterijski transport željeza: kompleksacija Fe(III) s bakterijskim transferinom (FBP A): uloga aniona <i>Bacterial Iron Transport: Iron(III) Complexation by Bacterial Transferrin (FBP A): The Role of Exogenous Anion</i>	
Mojca Čakić-Semenčić	26
Ferrocenske aminokiseline i peptidi <i>Ferrocene Amino Acids and Peptides</i>	
Marica Ivanković	27
Organsko-anorganski hibridi na temelju poli(metil-metakrilata) i polisilsekvioksana <i>Organic-inorganic Hybrids Based on Poly(methyl methacrylate) and Polysilsequioxanes</i>	
Krunoslav Užarević	28
Konformacijski prilagodljive molekule u kemiji anionskih receptora <i>Flexible Podands in Anion Receptor Chemistry</i>	
Ines Primožič	29
Sinteze i biotransformacije kvaternih derivata kinuklidina <i>Synthesis and Biotransformations of Quaternary Quinuclidine Compounds</i>	

Damir Hasenay	30
Konstruktivski materijali u prehrambenoj industriji <i>Construction Materials in Food Industry</i>	
Klaus Zangger	31
Istraživanja strukture peptida i proteina pomoću paramagnetne NMR spektroskopije <i>Structural Studies on Peptides and Proteins by Paramagnetic NMR Spectroscopy</i>	
Silvana Raić-Malić	32
Razvoj i primjena "neprirodnih" nukleozidnih analoga za praćenje genske terapije pomoću pozitron-emisijske tomografije <i>Development of Non-natural Nucleoside Analogues for Monitoring Gene Therapy with Positron Emission Tomography (PET)</i>	
Vilko Smrečki	33
Izotopni učinci u spektrima NMR aromatskih spojeva obilježenih deuterijem u fenilnom prstenu <i>Isotope Effects in NMR Spectra of Aromatic Compounds with Deuterium Labelled Phenyl Ring</i>	
Sanda Rončević	34
Primjena analitičke metode ICP-AES u arheometriji <i>Application of ICP-AES Analytical Method in Archaeometry</i>	
Guntram Rauhut	35
Kada teorije zakažu – reakcije dvostrukog prijenosa protona s nedefiniranom strukturom prijelaznog stanja <i>When Theories Fail – Double Proton Transfer Reactions with Structureless Transition States</i>	
Ante Graovac	36
Analiza oblika spojenih ugljikovih nanocjevčica <i>Shape Analysis of Carbon Nanotube Junctions</i>	
Dinko Sinčić	37
Kemijsko-inženjerski aspekti proizvodnje biodizela <i>Chemical Engineering Aspects of Biodiesel Production</i>	
Nikola Šegudović	38
Izravne analitičke tehnike rafinerijskih procesa <i>On-line Analytical Techniques in Refinery Processes</i>	
Srećko Valić	39
Molekulska dinamika u nanokompozitima prirodnog kaučuka <i>Molecular Dynamics in Natural Rubber Nanocomposites</i>	
Ivona Marasović	40
Balastne vode – potencijalna opasnost za Jadransko more <i>Balast Waters – Potential Risk for Adriatic Sea</i>	
Sanja Fingler	41
Interakcije organskih mikrozagadivača s organskim i mineralnim sastojcima tla <i>Interactions of Organic Micropollutants with Organic and Mineral Soil Components</i>	
Sanja Martinez	42
Modeliranje i analiza potpisa električnog polja kod utvrđivanja korozivnih oštećenja <i>Modeling and Analysis of the Electric Field Signature for Detection of Corrosion Defects</i>	

**AMINOACIL- tRNA -SINTETAZE: TOČNOST
PREPOZNAVANJA SUPSTRATA I KATALIZE**
**AMINOACYL-tRNA SYNTHETASES: ACCURACY OF
SUBSTRATE RECOGNITION AND CATALYSIS**

Po P1

Ita GRUIĆ SOVULJ

Department of Chemistry, Faculty of Science, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Croatia

Aminoacyl-tRNA synthetases (aaRS) are group of enzymes that catalyze attachment of amino acid to cognate tRNA in a two-step reaction. First amino acid is activated in an ATP-dependent manner to yield an aminoacyl-adenylate intermediate and pyrophosphate. In the second step, amino acid is transferred to tRNA producing aminoacyl-tRNA with concomitant release of AMP. The accuracy of this reaction is essential for the fidelity of protein synthesis and hence cell survival. To obtain a high level of specificity in tRNA recognition, synthetases utilize an extensive network of interactions that participate in direct and indirect readout of cognate macromolecular substrate. Components of tRNA's structure that are responsible for the productive interaction with cognate aaRS are known as identity elements. We have studied the way of tRNA recognition and tRNA's identity elements in yeast and methanogenic archaea in order to elucidate whether this fundamental biological process vary between different domains of life. We observed that they do employ different modes of recognition between seryl-tRNA synthetase and cognate tRNA^{Ser} [1].

Accurate recognition of cognate amino acid is more challenging than recognition of cognate tRNA. Amino acids are small substrates with many of them sharing similar chemical structures of their side chains. As a result, some aaRSs proceed in misactivation of noncognate amino acid and subsequent transfer of amino acid to tRNA (forming misacyl-tRNA). To correct these errors, synthetases have evolved mechanistically complex and energetically expensive hydrolytic editing or proofreading. It is well established that correction of misacylated tRNA (post-transfer editing) occurs in a second, spatially separated, active site located at the editing domain. However, the exact place, mechanism and role for tRNA in pre-transfer editing (hydrolysis of noncognate aminoacyl-adenylate) are still open questions. We have shown previously that aminoacyl-adenylate may be corrected in the hydrolytic site that is spatially adjacent or overlapping with the synthetic active site rather than at the separate domain used for post-transfer editing [2,3]. Our aim is to elucidate the detailed mechanism and propose a model for pre-transfer editing. Therefore, isoleucyl- and valyl-tRNA synthetases, well known highly editing synthetases, were chosen as molecular models in biochemical and kinetic analyses.

- [1] I. Gruić-Sovulj, J. Jarić, M. Dulić, M. Cindrić and I. Weygand-Đurašević, *J. Mol. Biol.* **361** (2006) 128.
- [2] I. Gruić-Sovulj, N. Uter, T. Bullock and J. J. Perona, *J. Biol. Chem.* **280** (2005) 23978.
- [3] I. Gruić-Sovulj, J. Rokov-Plavec and I. Weygand-Đurašević, *FEBS Letters* **581** (2007) 5110.

BIOMEDICINSKI POTENCIJAL KRUNASTIH ETERA: NOVI PROTUTUMORSKI SPOJEVI?

BIOMEDICAL POTENTIALS OF CROWN ETHERS: NOVEL ANTITUMOR COMPOUNDS ON THE RISE?

Marijeta KRALJ

Laboratorij za eksperimentalnu terapiju, Zavod za Molekularnu Medicinu, Institut Ruđer Bošković,
Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

Krunasti eteri su heterociklički polieteri koji sadrže tri do dvadeset kisikovih atoma, odvojenih s dva, ili više ugljikovih atoma. Posebnost ovih spojeva jest njihovo selektivno vezanje metalnih iona i drugih ionskih vrsta te mogućnost transporta iona kroz membrane, što ih čini sličnima prirodnim ionoforima. Zbog svojih iznimno važnih karakteristika ovi spojevi već dugi niz godina zauzimaju važno mjesto u kemiji (poglavito supramolekularnoj). Međutim, krunasti eteri istražuju se i u različitim drugim područjima, pri čemu je njihov potencijal u biomedicini nedovoljno istražen, a posebno se malo znade o njihovom mogućem antitumorskom učinku.

U predavanju će biti prikazan primjer sveobuhvatnog interdisciplinarnog istraživanja mogućih mehanizama protutumorskog učinka grupe krunastih etera za koje, premda su odavno poznati, do sada u literaturi nije bilo opisano protutumorsko djelovanje. Poseban naglasak stavljen je na a) utjecaj strukture na aktivnost (SAR) te kompjutersko modeliranje tog utjecaja i određivanje najvažnijih molekularnih deskriptora odgovornih za taj učinak, b) mehanizam inhibicije rasta i smrti stanica te c) predlaganje mehanizma djelovanja temeljenog na destabiliziranju transporta kalija kroz staničnu membranu [1,2].

Rezultati ovih istraživanja osnova su daljnjih, kontinuiranih istraživanja protutumorskih svojstava ovih spojeva, kao i sinteze novih i učinkovitijih derivata. Smatramo da je istraživanje protutumorskog potencijala ovih spojeva važno jer bi krunasti eteri mogli ispoljiti drugačiju toksičnost od konvencionalnih kemoterapeutika te se koristiti zasebno, ili u kombinaciji s njima. U tim istraživanjima od presudnog je značaja multi-disciplinarni pristup, kakav provodimo na Institutu Ruđer Bošković.

[1] M. Marjanović, M. Kralj, F. Supek, L. Frkanec, I. Piantanida, T. Šmuc and Lj. Tušek-Božić, *J Med Chem* **50** (2007) 1007–1018.

[2] M. Kralj, Lj. Tušek-Božić and L. Frkanec, *ChemMedCem* **3** (2008) 1478–1492.

**METABOLIČKA STABILNOST I BIOLOŠKA AKTIVNOST
SPOJEVA IZ VODENIH EKSTRAKATA BILJAKA
Capparis spinosa i *Crithmum maritimum***

Po P3

**METABOLIC STABILITY AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF
COMPOUNDS FROM AQUEOUS EXTRACTS FROM
Capparis spinosa and *Crithmum maritimum***

Tea BILUŠIĆ^{1,2}, Laura SIRACUSA³, Kerstin SCHNÄBELE²,
Ingrid SCHMÖLLER², Ingolf KRAUSE², Olivera POLITEO¹, Mladen MILOŠ¹ i
Ruberto BARATTA³

¹ Faculty of Chemistry and Technology, University of Split, Teslina 10, 21000 Split, Croatia

² Technical University of Munich, Department of Food and Nutrition, Chair of the Biofunctionality of Food, Life Science Center Weihenstephan, Hochfeldweg 1, 85354 Freising, Germany

³ Istituto del C.N.R. di Chimica Biomolecolare, Via del Santuario, 110 I-95028 Valverde CT, Italy

Biološka aktivnost spojeva iz namirnica biljnog podrijetla u organizmu uvjetovana je metaboličkom stabilnošću spojeva iz namirnica i stupnjem njihovih promjena tijekom probavnog procesa. Kapari (*Capparis spinosa* L.) i petrovac (*Crithmum maritimum* L.) su aromatične biljke s raznovrsnom primjenom u tzv. mediteranskom modelu prehrane. Zanimljive su zbog zastupljenosti spojeva (flavonoidi i fenolne kiseline) s izraženom biološkom aktivnošću u *in vitro* uvjetima. Prema rezultatima više različitih modela, vodeni ekstrakti obaju biljaka pokazuju vrlo jako antioksidacijsko djelovanje koje se očituje kroz visok stupanj uklanjanja slobodnog DPPH radikala te kroz sposobnost sprječavanja procesa oksidacije masti u modelima namirnica (metoda izbjeljivanja β -karotena i metoda s tiobarbiturnom kiselinom) i u biološkom modelu (sprječavanje oksidacije lipoproteina male gustoće izoliranog iz krvi čovjeka). Također, vodeni ekstrakt kapara pokazuje vrlo jako antiproliferacijsko djelovanje na stanice tumora debelog crijeva, izazivajući redukciju S faze i povećavajući G₂ fazu staničnog ciklusa stanica tumora, tip HT-29.

Rezultati simuliranog procesa probave pokazali su da su fenolne kiseline (klorogenska kiselina i njezini derivati), kao dominantni spojevi vodenog ekstrakta petrovca, i flavonoidi (rutin, kemferol-3-O-rutinozid, izoramnetin-3-O-rutinozid), glavne komponente vodenog ekstrakta kapara, izrazito nestabilni u uvjetima visokog pH u tankom crijevu. Ireverzibilne strukturne promjene fenolnih spojeva u vodenim ekstraktima odabranih biljaka rezultirale su potpunim gubitkom antioksidacijske aktivnosti ekstrakata nakon simuliranog procesa probave.

**IOFARMACEUTICI I BIOSIMILARNI LIJEKOVI, BIOLOŠKE
SLIČNOSTI I RAZLIKE**

Po P4

**BIOPHARMACEUTICALS AND BIOSIMILARS,
BIOSIMILARITIES AND BIODISSIMILARITIES**

Mario CINDRIĆ

Ruder Bosković Institute, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Croatia

Biopharmaceuticals represent a class of therapeutic proteins produced by modern biotechnological techniques, specifically via genetic engineering or, in the case of monoclonal antibodies, by hybridoma technology. Definition of the term *biosimilars* was first used in the 2000s defining the biosimilars as biological medicinal products referring to existing ones which have been submitted to regulatory authorities for marketing authorization by an independent applicant after the time of data protection has expired for the original products. Even if the biosimilar product has the same gene sequence, vector, host cell line, culture conditions and purification methods as the innovative protein, it can still differ substantially in its biological and clinical properties. Therefore, only after confirmation of their structural identity biopharmaceuticals can be considered as biosimilars [1].

Here we present several different recombinant human proteins and the role of many different analytical techniques in their structural characterization (*e.g.* chromatography, field flow fractionation, mass spectrometry, electrophoretic methods). Primary, secondary and tertiary structure should be characterized by numerous analytical techniques relative to macromolecule structure, activity and possible heterogeneity. Complete biosimilarity study includes number of tests and trials, practically the same as for originator drug, even though there are many gray zones yet to be clarified [2].

[1] J. Rossert, *Kidney Blood Press. Res.* **30** (2007) 13.

[2] H. Schellekens, *Nat. Biotech.* **22** (2004) 1357.

ONEČIŠĆENJA I FORME ČVRSTOG STANJA LJEKOVITIH TVARI: IZAZOVI I MOGUĆNOSTI

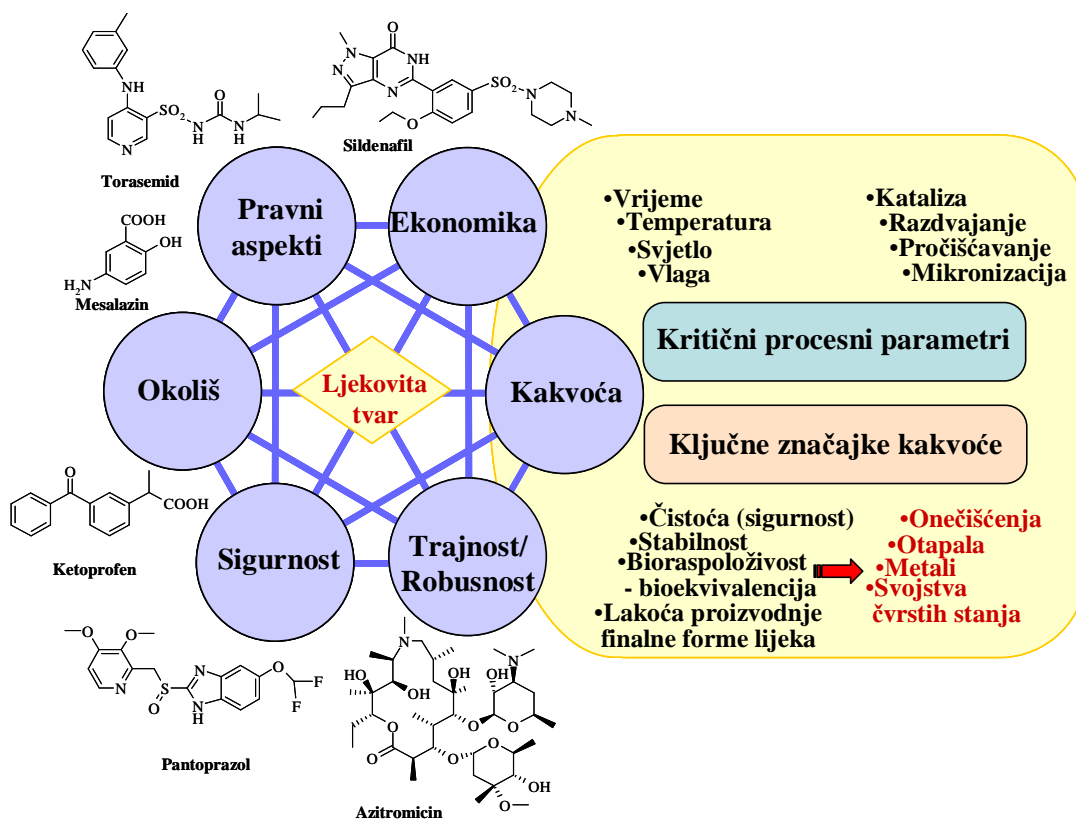
API IMPURITIES AND SOLID STATE FORMS: CHALLENGES AND OPPORTUNITIES

Po P5

Miljenko DUMIĆ

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

Rastući i sve stroži regulatorni zahtjevi za kakvoću lijekovitih tvari (drug substance - DS ili active pharmaceutical ingredient – API) pridaju istraživanju i razvoju procesa za njihovu pripremu izuzetnu važnost. U okviru toga, definiranje kemijske/stereokemijske čistoće lijekovitih tvari, kao i poznavanje vrste i svojstava njihovih čvrstih stanja (soli, polimorfi, pseudopolimorfi, kompleksi, kokristali) stavlja studij onečišćenja te čvrstih formi lijekovitih tvari na prvu liniju razvoja procesa za njihovu pripremu. To ujedno predstavlja poseban izazov, ali također otvara i nove mogućnosti.



Izabrani primjeri razvoja postupaka lijekovitih tvari iz PLIVINE prakse, npr.: ketoprofena, mesalazina, sildenafil, pantoprazola, torasemida, azitromicina, kao i nekih modelnih sustava, dočarati će svu složenost i izazovnost provedenih istraživanja.

Sulejman ALIHODŽIĆ
GlaxoSmithKline istraživački centar Zagreb d.o.o., Prilaz baruna Filipovića 29,
10000 Zagreb, Hrvatska

**BAKTERIJSKI TRANSPORT ŽELJEZA: KOMPLEKSACIJA
Fe(III) S BAKTERIJSKIM TRANSFERINOM (FBP A):
ULOGA ANIONA**

Po P7

**BACTERIAL IRON TRANSPORT: IRON(III) COMPLEXATION
BY BACTERIAL TRANSFERRIN (FBP A): THE ROLE
OF EXOGENOUS ANION**

Mario GABRIČEVIĆ

Faculty of Pharmacy and Biochemistry, University of Zagreb, Ante Kovačića 1, 10000 Zagreb, Croatia

Iron is an essential element for all living cells including the pathogen bacteria. Acquisition of growth-essential iron from the infected host is related to virulence so understanding of iron transport inside the bacterial cells is related to human health and disease.

Iron transport across the periplasmic space to the cytoplasmic membrane of certain pathogen gram-negative bacteria from *Neisseria* spp. (eg, *N. gonorrhoeae* and *N. meningitidis*) is mediated by a ferric binding protein (Fbp A). This requires Fe³⁺ loading of Fbp at the inner leaflet of the outer membrane. A synergistic anion is required for tight Fe³⁺ sequestration by Fbp A. This lecture will focus on kinetic and thermodynamic role of different exogenous anions on complexation and transport of Fe³⁺ in bacterial cell.

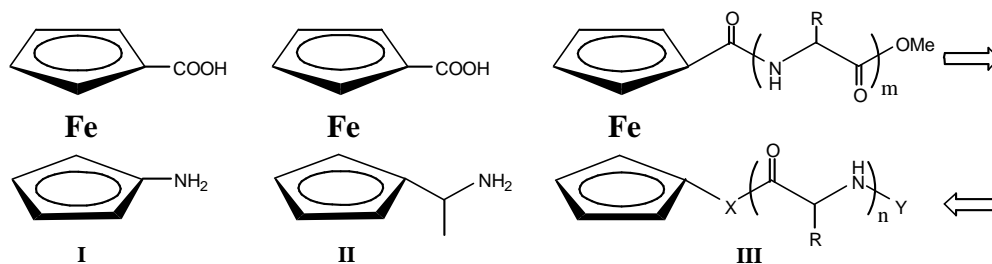
FEROCENSKE AMINOKISELINE I PEPTIDI FERROCENE AMINO ACIDS AND PEPTIDES

Mojca ČAKIĆ SEMENČIĆ i Vladimir RAPIĆ

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

Zadnjih su godina naša istraživanja usmjerena k području bioorganometalne kemije – nove populzivne discipline koja povezuje klasičnu organometalnu kemiju s biologijom i biokemijom. Proučavanje proteina olakšano je osmišljavanjem manjih peptidnih molekula u koje se umecu pogodne neprirodne podjedinice. U tim pseudomimeticima umetnuti templati („kalupi“) induciraju okrete (npr. α -uzvojnica, β -nabrana ploha) na osnovi intramolekulskih vodikovih veza (IHB) između podandnih lanaca. S time u vezi pripravili smo i okarakterizirali nekoliko heteroanularno supstituiranih ferocenskih aminokiselina među kojima su najvažnije **I (Fca)** i **II (Fcca)**.

Primjenom HOBt/ EDC-postupka *N*- odn. *C*-zaštićena **Fca** kopulirana je s prirodnim aminokiselinama pri čemu su pripremljeni konjugati tipa **III** (X = NH; Y = Ac, Boc; AA = Gly, Ala, Val; m = 1,2; n = 0,1). Uočili smo da je **Fca** odličan templat koji potiče nastajanje uređenih struktura s *antiparalelnim* peptidnim lancima. Pri tome su dulji peptidi u otopini i čvrstom stanju stabilizirani s po dvije jake unakrsne IHB koje uzrokuju *P*-heličnost i (+)-Cottonov efekt, dočim se dipeptidi javljaju kao smjese konformera stabiliziranih s po jednom IHB srednje jakosti [1]. Optički čistu **Fcca** pripravili smo ezimskom resolucijom intermedijarnih alkohola koji su uz retenciju konfiguracije prevedeni u (*R*)- i (*S*)-Ac-Fcca-OMe. Pokazali smo da se (za razliku od Ac-Fca-OMe) u otopinama tih amido-estera javljaju IHB [2]. U konjugatima **Fcca** s Ala **III** (X = CHMeNH) i **Fca** s β -aminokiselinama (β -Ala, β -Aib) primijećeno je slabljenje IHB u usporedbi s naprijed opisanim analognim oligopeptidima.



- [1] (a) L. Barišić, M. Čakić, K. A. Mahmoud, Y. Liu, H.-B. Kraatz, H. Pritzkow, S. I. Kirin, N. Metzler-Nolte and V. Rapić, *Chem. Eur. J.* **12** (2006) 4965; (b) M. Čakić Semenčić, K. Heinze and V. Rapić, *Chem. Eur. J.* (2008), u pripremi za tisak.
- [2] (a) M. Čakić Semenčić, M. Dropučić, L. Barišić and V. Rapić, *Croat. Chem. Acta* **79** (2006) 599; (b) M. Čakić Semenčić, L. Barišić and V. Rapić, *Tetrahedron: Asymmetry* **18** (2007) 2125; (c) M. Cetina, S. Djaković, M. Čakić Semenčić and V. Rapić, *J. Mol. Struct.* (2008), prihvaćeno za tisak.

**ORGANSKO-ANORGANSKI HIBRIDI NA TEMELJU
POLI(METIL-METAKRILATA) I POLISILSESKVIOKSANA**

**ORGANIC-INORGANIC HYBRIDS BASED ON
POLY(METHYL METHACRYLATE) AND
POLYSILSESQUOXANES**

Po P9

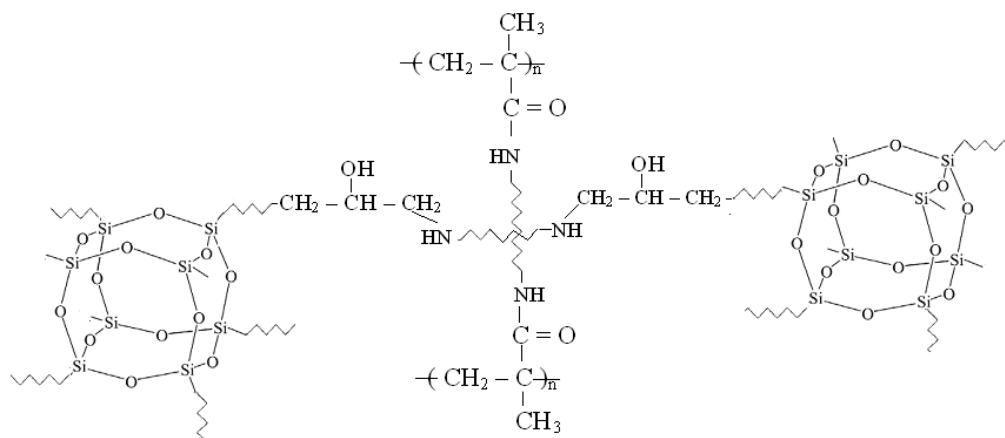
Marica IVANKOVIĆ¹, Ivan BRNARDIĆ¹, Hrvoje IVANKOVIĆ¹,
Miroslav HUSKIĆ² and Andreja GAJOVIĆ³

¹ Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Marulićev trg 19,
POB. 177, 10001 Zagreb, Croatia

² National Institute of Chemistry, POB. 660, 1001 Ljubljana, Slovenia

³ Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, POB. 180, 10002 Zagreb, Croatia

New organic-inorganic hybrids based on poly(methyl methacrylate), PMMA, and polysilsesquioxane structures (polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS, and/or ladder like structures) were prepared by *in situ* bulk polymerization. The inorganic phase was generated from 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane, GLYMO, via sol-gel chemistry. Poly(oxypropylene)diamine was used as an epoxy opening agent, as basic catalyst for GLYMO condensation and as PMMA crosslinking agent. Chemical reactions in the systems of different methyl methacrylate, MMA/GLYMO molar ratio were studied by Fourier transform infrared analysis. The high degree of **conversion** of methoxysilyl groups to **-Si-O-Si-** linkages was confirmed by ²⁹Si NMR. Hybrid morphology was studied by scanning electron microscopy, SEM. Hybrid with cca. 3 wt % of inorganic phase (calculated as SiO_{1.5}) showed a discrete microstructure while hybrids with higher amount of inorganic phase (cca. 5 and 7 wt. %) showed characteristic **interpenetrating polymer networks, IPN**, morphology. Inorganic phase formed as a result of GLYMO hydrolysis and condensation in the sol-gel process influences the glass transition temperature of PMMA. The hybrids have much better thermal stability than PMMA and showed excellent solvent resistance.



KONFORMACIJSKI PRILAGODLJIVE MOLEKULE U KEMIJI ANIONSKIH RECEPTORA

FLEXIBLE PODANDS IN ANION RECEPTOR CHEMISTRY

Krunoslav UŽAREVIĆ

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

Design of molecules that recognize and selectively bind anions is of paramount importance in various fields of chemistry and biology. The role of anions in governing many life processes is in the last decade recognized and the field of anion-binding experiences significant growth during that period, but the tailoring of efficient receptors is still a challenging task, mostly due to anions properties [1]. Anions are larger than isoelectric cations; they display low charge to radius ratio, various geometry, high solvation energies and pH dependent charge, so the receptor must work in narrow pH range and must be complementary in structure and charge to efficiently accommodate anion.

Two strategies are developed for tailoring of efficient hosts. The rigid, preorganized receptors express high binding constants and often are peak selective. They are used in industry and pharmaceutics (waste management, biomedicine etc.). Flexible synthetic receptors usually show weaker binding constants, but have many advantages [2]. They demonstrate anion-dependant behavior in their spatial arrangements and they are easily synthesized and modulated. By careful design and introducing of signaling groups, these conformational adaptations can be utilized in order to build complex molecular sensors capable of providing an unambiguous fingerprint of anionic species.

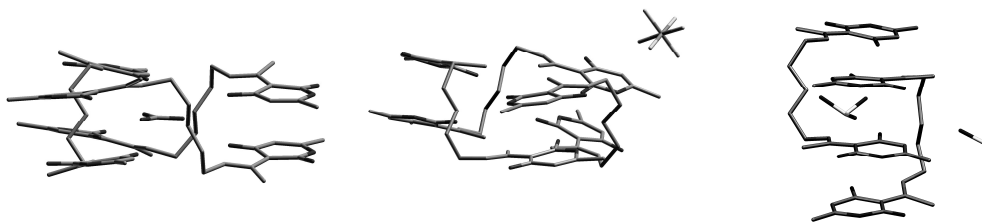


Figure 1. Spatial adaptations of **L**, *N,N'*-3-azapentane-1,5-bis[3-(1-aminoethylidene)-6-methyl-3*H*-pyran-2,4-dione], in the presence of various anions.

Podand **L** [3] displays great variety of conformations in the presence of different anionic species. These conformers are self-assembled in hosts depending on the anion demands and environment. The rigidity of the hosts is induced by non-covalent interactions and used as a foundation for selectivity of the self-assembled host for target anion.

- [1] P. D. Beer, P. A. Gale, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001) 486–516.
- [2] J. W. Steed, *Chem. Comm.* (2006) 2637–2649.
- [3] K. Užarević, I. Đilović, D. Matković-Čalogović, D. Šišak, M. Cindrić, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 7022–7025.

**SINTEZE I BIOTRANSFORMACIJE KVATERNIH DERIVATA
KINUKLIDINA**

**SYNTHESIS AND BIOTRANSFORMATIONS OF QUATERNARY
QUINUCLIDINE COMPOUNDS**

Po P11

Ines PRIMOŽIČ, Krešimir BAUMANN and Srđanka TOMIĆ
Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a,
10000 Zagreb, Croatia

Optically active quinuclidines are parts of several alkaloids and important intermediates in the preparation of pharmacologically active compounds. Therefore, interactions with various biomolecules as well as methods for the efficient production of chiral quinuclidines are examined.

It has been shown that stereoselectivity of hydrolyses catalysed by butyrylcholinesterase (BChE; EC 3.1.1.8) was in favour of the (*R*)-enantiomers in the case of quinuclidinium esters and amides [1-5]. In order to further investigate structure-activity relationship of enzyme and quinuclidine esters and amides, several different racemic and enantiomerically pure quinuclidinium derivatives were synthesized. All compounds were then tested as substrates and/or inhibitors of a horse serum butyrylcholinesterase. Dependence of butyrylcholinesterase activity and enantioselectivity on the substrate's acyl structure, preference of butyrylcholinesterase towards (*R*)-enantiomers and the differences in the rates of hydrolysis depending on the quaternary ammonium and acyl group will be discussed.

- [1] I. Primožič, T. Hrenar, S. Tomić, Z. Meić, *J. Phys. Org. Chem.* **15** (2002) 608–614.
- [2] I. Primožič, T. Hrenar, S. Tomić, Z. Meić, *Eur. J. Chem.* (2003) 295–301.
- [3] A. Bosak, I. Primožič, M. Oršulić; S. Tomić, V. Simeon-Rudolf, *Croat. Chem. Acta* **78** (2005) 121–128.
- [4] R. Odžak, S. Tomić, *Bioorg. Chem.* **34** (2006) 90–98.
- [5] R. Odžak, I. Primožič, S. Tomić, *Croat. Chem. Acta.* **80** (2007) 101–107.

**KONSTRUKCIJSKI MATERIJALI U
PREHRAMBENOJ INDUSTRIJI
CONSTRUCTION MATERIALS
IN FOOD INDUSTRY**

Damir HASENAY

Prehrambeno-tehnološki fakultet, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Franje Kuhača 18,
31000 Osijek, Hrvatska

Prehrambena industrija vrlo je specifična industrijska grana iz nekoliko razloga. Temeljna specifičnost prehrambene industrije u prvom redu proizlazi iz svojstava polaznih sirovina koje su u pravilu dosta složenije od polaznih sirovina u npr. kemijskoj industriji. S druge strane proizvodi prehrambene industrije trebaju imati ne samo prikladna fizikalna i kemijska, nego i biološka svojstva, a moraju zadovoljiti i stroge organoleptičke zahtjeve. Potreba za ujednačenosti kvalitete proizvoda (automatsko vođenje procesa), nužnost održavanja visoke higijene industrijskih pogona, odvijanje procesa na različitim temperaturama te sezonski karakter pojedinih preradbenih procesa, npr. prerada šećerne repe, prerada voća i povrća i sl., također su specifičnosti prehrambene industrije.

Konstruktivski materijali općenito u prehrambenoj industriji, a posebice oni dijelovi procesne opreme koji dolaze u kontakt sa sirovinama, prerađevinama i konačnim proizvodima prehrambene industrije, moraju zadovoljavati nekoliko zahtjeva. U prvom redu trebaju biti netoksični i imati vrlo veliku otpornost na korozivna i druga oštećenja. Nadalje, mogućnosti oblikovanja i spajanja materijala, karakteristike površine materijala, toplinska vodljivost, otpornost na sredstva za pranje, dezinfekciju i uklanjanje kamenca te cijena materijala bitni su čimbenici koje treba uzeti u obzir pri projektiranju industrijskih procesa i odabiru optimalnih materijala procesne opreme prehrambene industrije.

Kemijska, fizikalna i mehanička svojstva konstrukcijskih materijala koji se upotrebljavaju u prehrambenoj industriji te iznalaženje rješenja za poboljšavanje njihovih karakteristika predmet su brojnih istraživanja kako u fundamentalnom tako i u primjenskom smislu. U radu će biti prikazan pregled najnovijih dostignuća u ovom području s posebnim naglaskom na korozivsku otpornost metalnih konstrukcijskih materijala u prehrambenoj industriji. Obzirom na složeni kemijski sastav i mikrobiološku aktivnost prehrambenih sustava, čitav je niz mogućih interakcija takovih sustava i materijala s kojima dolaze u kontakt. Poseban naglasak stavit će se na prikaz istraživanja korozivskog ponašanja materijala u kontaktu s različitim modelnim sustavima te utvrđivanje najbitnijih sastojaka i procesnih parametara koji mogu utjecati na korozivsko ponašanje ovakvih sustava. Razmotrit će se i najvažnije mjere korozivske zaštite konstrukcijskih materijala te prikazati specifičnosti pojedinih mjera koje proizlaze iz njihove primjene u prehrambenoj industriji. Razumijevanje ove problematike, pravilan odabir i primjena odgovarajućih konstrukcijskih materijala te iznalaženje kvalitetnih konstrukcijskih rješenja vrlo su važni za optimizaciju i učinkovito projektiranje procesa u prehrambenoj industriji.

**ISTRAŽIVANJA STRUKTURE PEPTIDA I PROTEINA
POMOĆU PARAMAGNETNE NMR SPEKTROSKOPIJE
STRUCTURAL STUDIES ON PEPTIDES AND PROTEINS BY
PARAMAGNETIC NMR SPECTROSCOPY**

Po P13

Klaus ZANGGER

Organic and Bioorganic Chemistry, Institute of Chemistry, University of Graz,
Heinrichstrasse 28,A-8010 Graz, Austria

By adding an inert paramagnetic agent to a solution the NMR signals of nuclei exposed to the solvent show enhanced relaxation rates. The paramagnetic relaxation enhancements (PREs) induced by the water-soluble and paramagnetic probe Gd(DTPA-BMA) yield information about the distance from the paramagnetic solvent environment. This information can be used to obtain the topology of micelle-bound peptides. The complete orientation and immersion depths of peptides in a membrane-mimetic environment, which is key in understanding their biological functions can be obtained by least-square fitting of experimental PREs. In addition PREs also contain information that can be employed as restraints for structure determinations. We demonstrate a simple and general approach that allows the structure determination of proteins using these relaxation enhancements together with limited NOE data sets. We obtained structures of two model systems (8kDa ubiquitin and the 42 kDa maltodextrin-binding protein in complex with β -cyclodextrin) employing PREs and NOEs of exchangeable protons only. This method can be applied to any kind of macromolecular system or assembly (e.g. protein, DNA/RNA, natural products) without chemical modification. This PRE-approach enables the rapid fold determination of small and medium-sized proteins using very limited NOE data sets. It is also suitable for systems of high molecular mass where the NOE-based structure determination is challenging and PRE restraints and NOEs between exchangeable protons can be obtained even on perdeuterated samples.

**RAZVOJ I PRIMJENA "NEPRIRODNIH" NUKLEOZIDNIH
ANALOGA ZA PRAĆENJE GENSKE TERAPIJE POMOĆU
POZITRON-EMISIJSKE TOMOGRAFIJE**

**DEVELOPMENT OF NON-NATURAL NUCLEOSIDE
ANALOGUES FOR MONITORING GENE THERAPY WITH
POSITRON EMISSION TOMOGRAPHY (PET)**

Silvana RAIĆ-MALIĆ

Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Croatia

Positron emission tomography (PET) has become a powerful scientific and clinical tool for probing biochemical processes in the human body. The clinical application of PET using molecules labelled with positron emitting radioisotopes has proven to be vital in the evaluation and diagnosis of diseases such as tumors, neurological disorders, cardiac diseases. Some purine and pyrimidine nucleoside analogues labelled with radionuclides ^{18}F and ^{124}I were evaluated for monitoring clinical gene therapy using PET.

In order to develop new PET-tracers with greater sensitivity, specificity and low bystander cytotoxic effects, a new series of C-6 alkylated pyrimidines have been synthesized. Newly prepared compounds exhibited no toxicity and showed better *in vitro* binding affinities for herpes simplex virus type 1 thymidine kinase (HSV 1-TK) than prodrugs acyclovir and ganciclovir. Compounds that are phosphorylated by HSV 1-TK to their corresponding monophosphates and metabolically trapped in transfected cells represent new candidates for *in vivo* imaging of HSV 1-TK enzyme activity. The crystal structures of C-6 substituted pyrimidines in complex with HSV1-TK have been solved. The syntheses and biological evaluations of unlabelled non-natural nucleoside analogues, as well as their ^{18}F radiolabelling using nucleophilic substitution reaction on appropriate leaving groups will be presented.

IZOTOPNI UČINCI U SPEKTRIMA NMR AROMATSKIH SPOJEVA OBILJEŽENIH DEUTERIJEM U FENILNOM PRSTENU

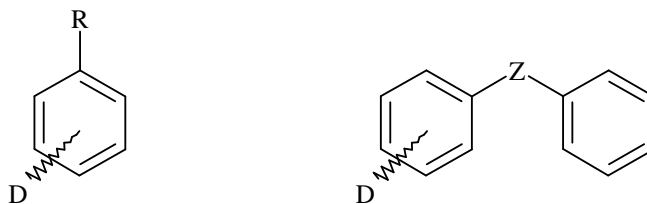
Po P15

ISOTOPE EFFECTS IN NMR SPECTRA OF AROMATIC COMPOUNDS WITH DEUTERIUM LABELLED PHENYL RING

Vilko SMREČKI

Centar za NMR, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

Spektroskopijom ^{13}C NMR izučavani su deuterijem obilježeni aromatski spojevi s jednom ili dvije fenilne skupine (anilin, *trans*-azobenzen, benzaldehid, benzojeva kiselina, benzonitril, benzofenon, *trans*-*N*-benzilidenanilin, *trans*-cimetna kiselina, *trans*-*N*-salicilidenanilin i toluen). Opaženi su brojni deuterijski izotopni učinci (DIU) na kemijske pomake ^{13}C . Provedena je detaljna analiza utjecaja položaja izotopnog obilježavanja (*orto*, *meta*, *para*) u fenilnom prstenu na kemijske pomake jezgri ^{13}C udaljenih jednu do deset veza od mjesta izotopnog obilježavanja.



R = -CH₃, -CHO, -COOH, -NH₂, -CN

Z = -C=N-, -N=C-, >C=O, -N=N-,

Promjene iznosa, predznaka i dosega DIU na kemijske pomake ^{13}C u promatranim izotopomerima gore navedenih spojeva su značajne i raznolike. Doseg DIU, naizmjenična promjena predznaka učinka s povećanjem udaljenosti od mjesta izotopnog obilježavanja, kao i raznolikost iznosa DIU biti će raspravljeni u okvirima steričkih učinaka, planarnosti, simetrije, utjecaja slobodnih parova elektrona i preraspodjele naboja.

**PRIMJENA ANALITIČKE METODE ICP-AES U
ARHEOMETRIJI**
**APPLICATION OF ICP-AES ANALYTICAL METHOD IN
ARCHAEOLOGY**

Sanda RONČEVIĆ i Zdravka SEVER

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

Instrumentne analitičke metode u analizi predmeta kulturne baštine imaju izuzetno važnu ulogu, posebice izraženu u prikupljanju objektivnih informacija o podrijetlu, tehnologiji izrade i načinu uporabe povijesnih predmeta [1]. U novije vrijeme učinjeno je mnogo znanstvenih iskoraka u području kemijske karakterizacije ostataka antičke keramike diljem svijeta, no najbrojnija istraživanja su svakako na primjercima iz mediteranskog povijesnog bazena [2,3]. Arheometrijske studije, koje osim keramike uključuju i izvorne glinene materijale korištene u izradi predmeta, vode se u smislu određivanja «geokemijskog fingerprinta». Uspoređivanjem sastava sirovine s pronalascima keramike na određenom području moguće je utvrditi izvore i način proizvodnje ili uporabe proizvoda.

Atomska emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES) ima izvrsne analitičke značajke kao što su velika preciznost, selektivnost i osjetljivost, niske detekcijske granice, veliko dinamičko područje rada i zanemarive utjecaje matrice. U arheometrijskim istraživanjima metoda ICP-AES osigurava veliki broj podataka neophodnih za karakterizaciju uzoraka.

Mogućnosti metode opisati će se kroz primjer određivanja sadržaja glavnih sastojaka te metala u tragovima u uzorcima arheološke keramike prikupljene s iskopina na području Siska. Uzorci grube i fine keramike te pripadajućeg tla iz predpovijesnog, ranorimskog i antičkog sloja, prevođeni su u otopinu mikrovalnim razaranjem uz dodatak mineralnih kiselina, a dobivenim otopinama izmjeren je sadržaj elemenata metodom ICP-AES. Mjereni sadržaji glavnih elemenata i elemenata u tragovima međusobno su uspoređeni u svrhu karakterizacije grube i fine keramike iz određenih povijesnih razdoblja. Također su korelirani izmjereni sadržaji elemenata u tlu i keramici u svrhu procjene geokemijske sličnosti u pojedinim arheološkim slojevima.

[1] E. Pillay, *J. Rad. Nucl. Chem* **247** (2001) 593–595.

[2] D. N. Papadopoulou, G. A. Zachariadis, A. N. Anthemidis, N. S. Tsirliganis and J. A. Stratis, *Anal. Chim. Acta* **505** (2004) 173–181.

[3] F. Bellanti, M. Tomassetti, G. Visco and L. Campanella, *Microchem. J* **88** (2008) 113–120.

KADA TEORIJE ZAKAŽU – REAKCIJE DVOSTRUKOG PRIJENOSA PROTONA S NEDEFINIRANOM STRUKTUROM PRIJELAZNOG STANJA

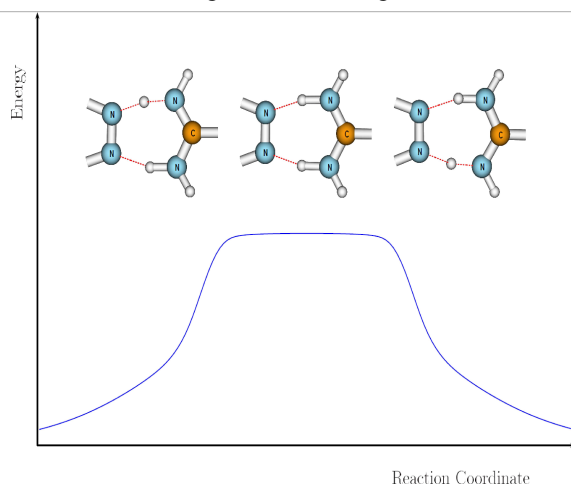
Po P17

WHEN THEORIES FAIL – DOUBLE PROTON TRANSFER REACTIONS WITH STRUCTURELESS TRANSITION STATES

Guntram RAUHUT

Institut für Theoretische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart, Germany

Double proton transfer processes belong to the most important reactions in chemistry and biochemistry. According to our common understanding such reactions are characterized by one or two (in case of a zwitterionic intermediate) transition states, which characterize the reaction path. Our theoretical studies showed that in certain cases this simple picture fails and that a local transition state can be replaced by a plateau of constant energy [1,2]. A one-dimensional energy profile of these plateau-reactions is given in the figure. Plateau-reactions can be observed for simple molecular



clusters, as for example pyrazole-guanidine [2] or pyrazole-trifluoroacetic acid [1]. The lack of a well-defined transition state causes standard transition state theory to fail.

Based on *ab initio* calculations it will be explained when plateau-reactions have to be expected. Moreover, dynamics calculations using the Reaction Path Hamiltonian are able to provide further insight into these unusual reaction mechanisms. Tunneling effects as well as multidimensional potential energy surfaces will be discussed in detail.

[1] S. Schweiger and G. Rauhut, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 2816.

[2] S. Schweiger, B. Hartke and G. Rauhut, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** (2005) 493.

ANALIZA OBLIKA SPOJENIH UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA
SHAPE ANALYSIS OF CARBON NANOTUBE JUNCTIONS

Ante GRAOVAC^{1,2}

¹ Faculty of Science, University of Split, Nikole Tesle 12, 21000 Split, Croatia,

² Ruđer Bošković Institute, POB 180, HR-10002 Zagreb, Croatia

The topological coordinates method is an effective approach to generate good initial Cartesian coordinates for fullerenes, nanotubes and toroidal carbon structures using only the connectivity graph of a given structure. Usually they are obtained by diagonalization of the adjacency matrix of the molecular graph and are based on the so called bi-lobal eigenvectors. For spherical surfaces as fullerenes three bi-lobal eigenvectors are sufficient but the topological coordinates of tori are constructed with the help of four bi-lobal eigenvectors. For carbon nanotubes junctions made of three finite nanotubes we again tried three and four bi-lobal eigenvectors to derive their topological coordinates. However, a few problems appeared but all deficiencies have been finally removed when we turned to the eigenvectors of the corresponding Laplacian matrices. However, the choice of eigenvectors and their appropriate combinations to get plausible geometries of junctions is a subtle procedure. The related shape analysis was done in collaboration with Professors István László of Budapest, Hungary, and Tomaž Pisanski of Ljubljana, Slovenia.

**KEMIJSKO-INŽENJERSKI ASPEKTI PROIZVODNJE
BIODIZELA
CHEMICAL ENGINEERING ASPECTS OF BIODIESEL
PRODUCTION**

Po P19

Dinko SINČIĆ

Kemprojekt d.o.o. i Razvojno središte za tehnologiju biogoriva pri PBF-u, 10000 Zagreb, Hrvatska

Industrijski postupak proizvodnje biodizela je slijed tehnoloških operacija koji započinje s pripremom sirovina, nastavlja se s procesom transesterifikacije, a završava odjeljivanjem faza i obradom reakcijskog produkta koja mora dati biodizel tražene kvalitete i nusprodukte koji se mogu iskoristiti na ekonomičan način. Pri tome se adekvatna pozornost mora posvetiti i tretmanu otpadnih voda i štetnih tvari, problemu kojeg ponuditelji komercijalnih tehnologija često umanjuju ili čak ignoriraju.

Ovim se procesom često bave istraživači vrlo različitih stručnih kvalifikacija koji ponekad analiziraju i objašnjavaju probleme izvan svoje matične struke, pa nedostaje temeljitijih kvantitativnih analiza. U ovom izlaganju predstaviti će se stoga taj sustav s kemijsko-inženjerskog aspekta, pristup koji do sada nije dobivao adekvatnu pažnju unatoč eminentno kemijsko-inženjerske, a ne kemijske prirode procesa proizvodnje biodizela. U tom kontekstu posebno će biti govora o kinetici reakcije transesterifikacije i njenom točnom matematičkom modeliranju, utjecaju i značajkama sustava za miješanje te bilancama mase i topline procesa s posebnim osvrtom na toplinu reakcije transesterifikacije. Također će se govoriti o primjeni nekih novih tehnoloških dostignuća.

IZRAVNE ANALITIČKE TEHNIKE RAFINERIJSKIH PROCESA

ON-LINE ANALYTICAL TECHNIQUES IN REFINERY PROCESSES

Nikola ŠEGUDOVIĆ

Investicijski centar za modernizaciju rafinerija, INA-Industrija nafte d.d., Savska cesta 41/XV,
10000 Zagreb, Hrvatska

Postoji čitav niz laboratorijskih analitičkih tehnika koje služe za fizikalnu i kemijsku karakterizaciju uzoraka nafte i rafinerijskih naftnih prerađevina. Kod rafinerijskih procesa i na njima dobivenim proizvodima koriste se čitavi niz standardiziranih metoda unutar svakodnevnih laboratorijskih analitičkih tehnika. No paralelno s uvođenjem suvremenih laboratorijskih analitičkih tehnika prišlo se, doduše nešto sporije izravnim analizama tijekom direktnih rafinerijskih procesa te izravnim analizama cijelog niza rafinerijskih među proizvoda i konačnih proizvoda. Općenito govoreći izravne analitičke tehnike mogu se podijeliti u tri vrste; one koje omogućuju određivanje fizikalnih veličina, one koje služe određivanju kemijskih veličina i one koje služe za određivanje kemijskog sastava i strukture. U radu je uglavnom riječ o tehnikama koje služe za određivanje sastava i strukture rafinerijskih sirovina, među proizvoda i konačnih proizvoda.

Za određivanje kemijskog sastava i strukture danas se uglavnom koriste spektroskopske (X-zrake, UV, VIS, IR, NIR, MS, NMR) i separacijske-kromatografske (GC, LC, SFC) tehnike.

Pošto u rafinerijskoj preradi postoji čitav niz procesa od jednostavnih kao što je atmosferska destilacija preko procesa razgradnje do procesa oplemenjivanja i miješanja to i pojedine tehnike imaju različitu primjenu i značenje u cjelokupnim rafinerijskim procesima. Dakle s jedne strane ove tehnike omogućuju direktnu kontrolu procesa i njenu ispravnu provedbu kao i kontrolu kvalitete dobivenih produkata. Pri predlaganju uvođenja izravnih tehnika rafinerijskih procesa u obzir je potrebno uzeti ostvarene ekonomske efekte, zahtjeve zaštite okoliša, kvalitete proizvoda i brzine analiza. Korištenje izravnih analitičkih tehnika ne isključuje korištenje postojećih laboratorijskih tehnika već se njima dopunjuju. U korištenju izravnih tehnika posebna pažnja se posvećuje lokaciji instrumenta, mjestu uzimanja uzorka, način uzimanja i otpuštanja uzorka, među vezama od mjesta uzimanja do mjesta analize, kalibracijama, prijenosu signala i informacija te sigurnosti čitavog sustava. U primjeni izravnih analitičkih rafinerijskih tehnika radi se o interdisciplinarnom području i samo dobra suradnja procesnih inženjera, instrumentaraca, analitičara i operatera garantira brze, točne i pouzdane rezultate.

**MOLEKULSKA DINAMIKA U NANOKOMPOZITIMA
PRIRODNOG KAUČUKA**
**MOLECULAR DYNAMICS IN NATURAL RUBBER
NANOCOMPOSITES**

Po P21

Srećko VALIĆ^{1,2}, Mirna DIDOVIĆ¹, Damir KLEPAC¹,
Andrica LEKIĆ¹, A.P. MEERA³ i Sabu THOMAS³

¹ Medicinski fakultet u Rijeci, Braće Branchetta 20, 51000 Rijeka, Hrvatska

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

³ School of Chemical Sciences, Priyadarshini Hills P.O., Kottayam-686560, India

U radu su korišteni uzorci prirodnog kaučuka umreženog sumporom. Uzorcima su dodana dva tipa punila u obliku nanočestica: silicijev dioksid i organski modificirana glina (cloisite 20A). Udio sumpora rabljen tijekom umreženja bio je jednak u svim uzorcima, dok je sadržaj nanopunila bio različit i kretao se u rasponu od 2 phr do 20 phr. Cilj rada je bio ispitati kako prisutnost nanopunila utječe na dinamiku segmenata poliizoprenskih lanaca. Na uzorcima sa silicijevim dioksidom dodatno je ispitivan i utjecaj sredstva sprežanja (coupling agent) čija je koncentracija u uzorcima varirala od 1 phr do 4 phr.

U istraživanju je primijenjena elektronska spinska rezonancija (ESR) - metoda spinske probe. Spinska proba (4-hidroksi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil) ugrađena je u uzorke bubrenjem uzoraka u otopini probe. Mjerenja su provedena u širokom rasponu temperatura, od -100 °C to 130 °C.

Rezultati su pokazali izraziti utjecaj nanopunila na dinamičko ponašanje segmenata lanaca. Zapažena je korelacija između sadržaja nanopunila u uzorcima i udjela široke komponente u ESR spektrima spinske probe, karakteristične za spora molekulska gibanja. Primijećen je i utjecaj sredstva sprežanja čija prisutnost također dovodi do porasta udjela sporog gibanja.

Spektri spinske probe u matrici kaučuka s različitim sadržajem nanočestica organski modificirane gline ukazuju na kombinaciju umetnutih (intercalated) i oljuštenih (exfoliated) struktura čestica gline, s naglašenom dominacijom umetnute strukture za veće udjele punila. Posebno zanimljivim se pokazala neobična pojava sporih gibanja u uzorcima prirodnog kaučuka s nanočesticama gline pri visokim temperaturama, čiji je uzrok još u fazi istraživanja.

BALASTNE VODE – POTENCIJALNA OPASNOST ZA JADRANSKO MORE

BALLAST WATER – POTENTIAL RISK FOR ADRIATIC SEA

Ivona MARASOVIĆ

Laboratorij za plankton i toksičnost školjkaša, Institut za oceanografiju i ribarstvo,
Šetalište I. Meštrovića 63, 21000 Split, Hrvatska

Već prije četrdeset godina je uočeno da je vodeni balast jedan od najznačajnijih vektora prijenosa različitih vrsta alohtonih organizama, što se u novije vrijeme imenuje kao „biološka invazija” ili „biološko onečišćenje” izazvano tzv. „unesenim” stranim ili egzotičnim vrstama.

Danas se procjenjuje da se godišnje prenese oko 12 milijardi tona vodenog balasta, u kojem se nalazi preko 4.500 različitih vrsta organizama, te da se svakodnevno svjetskim morima prenosi oko 3.000 različitih planktonskih vrsta.

Budući da su različite metode uništavanja mikroorganizama u balastnim vodama još uvijek samo u fazi provjere, u ovom se trenutku globalna strategija zaštite od unosa alohtonih mikroorganizama i nadalje temelji uglavnom na metodi izmjene balastnih voda.

Neobrađene ili nepotpuno izmijenjene balastne vode predstavljaju potencijalni izvor unosa novih vrsta u neko područje, a pojedine vrste u novom okolišu mogu predstavljati ozbiljnu prijetnju autohtonij flori i fauni. Naime, bez svojih prirodnih predatora, koji ograničavaju prekomjerni razvoj populacije u prirodnom okruženju, moguć je eksplozivan rast brojnosti i posljedično istiskivanje domaćih vrsta. Time se narušava ekološki sklad i struktura zajednica, s mogućim ireverzibilnim posljedicama za cjelokupno područje.

Pored opasnosti za biološku raznolikost, neobrađene ili nepotpuno izmijenjene balastne vode predstavljaju potencijalnu opasnost za važne gospodarske aktivnosti, kao što su marikultura, ribolov i turizam, a u krajnjem slučaju mogu predstavljati i opasnost za zdravlje ljudi. Naime, neki od organizama mogu biti izuzetno opasni, jer proizvode otrovne metabolite koji se preko hranidbenog lanca, poglavito preko školjaka i riba, prenose do čovjeka, ali i drugih sisavaca.

Poučeni negativnim iskustvima drugih zemalja, problemu balastnih voda u Jadranu je potrebno pristupiti s punom pozornošću i velikom stručnošću, jer za sada samo kvalitetno organizirana kontrola svih balastnih voda koje se unose u Jadransko more, još uvijek predstavlja jedino jamstvo učinkovite zaštite Jadrana.

**INTERAKCIJE ORGANSKIH MIKROZAGAĐIVALA S
ORGANSKIM I MINERALNIM SASTOJCIMA TLA**
**INTERACTIONS OF ORGANIC MICROPOLLUTANTS WITH
ORGANIC AND MINERAL SOIL COMPONENTS**

Po P23

Sanja FINGLER, Sanja STIPIČEVIĆ i Vlasta DREVENKAR

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, 10000 Zagreb, Hrvatska

Raspodjela i sudbina organskih mikrozađivala u okolišu određene su njihovim fizičko-kemijskim svojstvima i brojnim procesima među kojima su vrlo značajne sorpcijsko/desorpcijske interakcije spojeva s prirodnim sorbensima: organskim tvarima u vodi i tlu i mineralnim sastojcima tla. Poznavanje sorpcijskog ponašanja zađivala u prirodnim sorbensima nužno je za predviđanje njihova prijenosa u okolišu. Spojevi koji su topljiviji u vodi brže će ispiranjem ili procjeđivanjem kroz slojeve tla prodirati do površinskih i podzemnih voda koje se često koriste kao izvori vode za piće. Djelotvornost pročišćavanja vode prirodnim filtriranjem ovisi o sorpciji zađivala u tlu. Mehanizam i intenzitet sorpcije određuju molekulska svojstva sorbata: hidrofobnost/polarnost, kiselost/bazičnost, mogućnost ionizacije, topljivost u vodi, kao i strukturna svojstva sorbena: sadržaj, podrijetlo i vrsta organske tvari, mineralni sastav, veličina čestica, kiselost i specifična površina. Hidrofobni nepolarni spojevi sorbiraju se u tlu prvenstveno zahvaljujući hidrofobnim interakcijama s netopljivim (humini) i topljivim (huminske i fulvinske kiseline) frakcijama organske tvari sorbena. Sorpcija hidrofilnijih organskih zađivala i onih koji su skloni ionizaciji uključuje uz hidrofobnu particiju između vodene faze i organske tvari sorbena i specifične polarnije interakcije s funkcionalnim skupinama organskih sastojaka i mineralne podloge.

Mehanizam sorpcije indirektno se istražuje usporedbom sorpcije zađivala u prirodnim sorbensima sa sorpcijom u sorbensima s kojih je uklonjena organska tvar, u mineralnim sorbensima, sintetskim sorbensima poznate strukture organske tvari i u huminskim kiselinama izoliranim iz različitih tala.

Rezultati sorpcijskih pokusa mogu se interpretirati Freundlichovom sorpcijskom izotermom: $x/m = K_f C_e^{1/n}$ u kojoj su C_e i x/m ravnotežna koncentracija odnosno ravnotežni udjel spoja u vodenoj fazi odnosno sorbensu, K_f je koeficijent koji pokazuje koliki je intenzitet sorpcije, a koeficijent $1/n$ upućuje na oblik izoterme i odražava kapacitet sorbena. Iz izračunanih koeficijenata Freundlichove izoterme te izmjena slobodne energije ΔG^0 moguće je pretpostaviti kakav je mehanizam sorpcije.

Razlike u mehanizmima i intenzitetu sorpcije različitih spojeva te ovisnost sorpcije o svojstvima sorbena prikazat će se na primjeru dviju klasa hidrofobnih spojeva sklonih ioniziranju: klorfenola s različitim brojem atoma klora u molekuli i različito supstituiranih simetričnih triazinskih spojeva – klortriazina, metiltotriazina, metoksitriazina i razgradnih produkata atrazina.

**MODELIRANJE I ANALIZA POTPISA ELEKTRIČNOG POLJA
KOD UTVRĐIVANJA KOROZIJSKIH OŠTEĆENJA**
**MODELING AND ANALYSIS OF THE ELECTRIC FIELD
SIGNATURE FOR DETECTION OF CORROSION DEFECTS**

Sanja MARTINEZ

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

Korozija je nenamjerno trošenje konstrukcijskih materijala pod utjecajem okoliša i predstavlja tehnološki problem čiji se izravni troškovi u razvijenih zemljama procjenjuju na 3–4% BDP-a. Utvrđeno je da se sistematičnom primjenom protumjera troškovi korozije mogu smanjiti za 30-tak %. U današnje vrijeme, borba protiv korozije u industrijskim postrojenjima, kompleksan je i strukturirani proces obuhvaćen pojmom korozijskog menadžmenta koji uključuje niz raznovrsnih aktivnosti koje se provode tijekom životnog vijeka konstrukcije, a čiji je cilj smanjenje korozije, te popravak korozijom izazvane štete koja utječe na integritet sustava i radne troškove.

Indirektne metode utvrđivanja položaja korozijskih oštećenja konstrukcija važna su komponenta korozijskog menadžmenta, a zasnivaju se na mjerenju i analizi potpisa električnog polja uzrokovanog korozijskom aktivnošću. Mjerenja električnog potpisa relativno su jednostavna i uključuju trenutna ili vremenski ovisna mjerenja gradijenta potencijala u blizini konstrukcije koja se ispituje. Nasuprot toga, interpretacija rezultata takvih mjerenja u najvećem je broju slučajeva vrlo kompleksna, i često potpomognuta kompjutorskim modelima.

Kompjutorske simulacije u širokoj su upotrebi za analizu, ali i za predviđanje korozijom povezanih električnih (i magnetskih) polja, posebice kod objekata u moru. Strategije modeliranja variraju od jednostavnih dipolnih modela do detaljnih modela graničnih elemenata konstrukcije i njezina okoliša. Model graničnih elemenata omogućava definiranje stvarne geometrije konstrukcije, svojstava materijala površine konstrukcije i svojstava okoliša. Činjenica da korozijski parametri materijala, ulaze u elektrostatički problem izračunavanja raspodjele struje i potencijala preko graničnih uvjeta, čini ovaj problem tipičnim zadatkom elektrokemijskog inženjerstva.

U ovom radu prikazani su rezultati simulacije električnog polja geometrijski jednostavnog korozijskog sustava metodom graničnih elemenata te usporedba s laboratorijskim mjerenjima. Također su prikazana i terenska mjerenja električnog potpisa korozijskih oštećenja na ukopanom cjevovodu, te korelacija rezultata s vizualnim opažanjima direktne inspekcije.

PREDAVANJA NAGRAĐENIKA
LAUREATES LECTURES

SADRŽAJ / CONTENTS

Nagrada "Vladimir Prelog" za organsku kemiju za 2008. godinu
"Vladimir Prelog" Award for Organic Chemistry in 2008

Irena Škorić	45
Sinteza i fotokemija polienskih sustava s furanom <i>Synthesis and Photochemistry of Furan-Polyene Systems</i>	

Nagrada "Leopold Ružička" za mlade znanstvenike za 2007. godinu
"Leopold Ružička" Award for Young Researchers in 2007

Robert Vianello	46
Računsko predviđanje novih izuzetno kiselih superkiselina koje očekuju eksperimentalnu pripravu <i>Computational Prediction of New Extremely Acidic Superacids Awaiting Experimental Synthesis</i>	

Nagrada "Leopold Ružička" za mlade znanstvenike za 2008. godinu
"Leopold Ružička" Award for Young Researchers in 2008

David Smith	47
Računalno proučavanje dehidracije glicerola uz pomoć i u odsutstvu B_{12} <i>A Computational Investigation of Glycerol Dehydration: to B_{12} or Not to B_{12}</i>	

Nagrada Mladim kemijskim inženjerima Hrvatskoga društva kemijskih inženjera i tehnologa
Young Chemical Engineers Award of Croatian Society of Chemical Engineers

Karolina Maduna Valkaj	48
Priprava i karakterizacija heterogenih katalizatora za obradu otpadnih voda <i>Preparation and Characterization of Heterogeneous Catalysts for Wastewater Treatment</i>	

Nagrada Mladim kemijskim inženjerima Hrvatskoga društva kemijskih inženjera i tehnologa
Young Chemical Engineers Award of Croatian Society of Chemical Engineers

Marko Ukrainczyk	49
Razvoj adaptivnog tehnološkog postupka pripreme taložnoga kalcijeva karbonata <i>Development of an Adaptable Procedure for the Preparation of Precipitated Calcium Carbonate</i>	

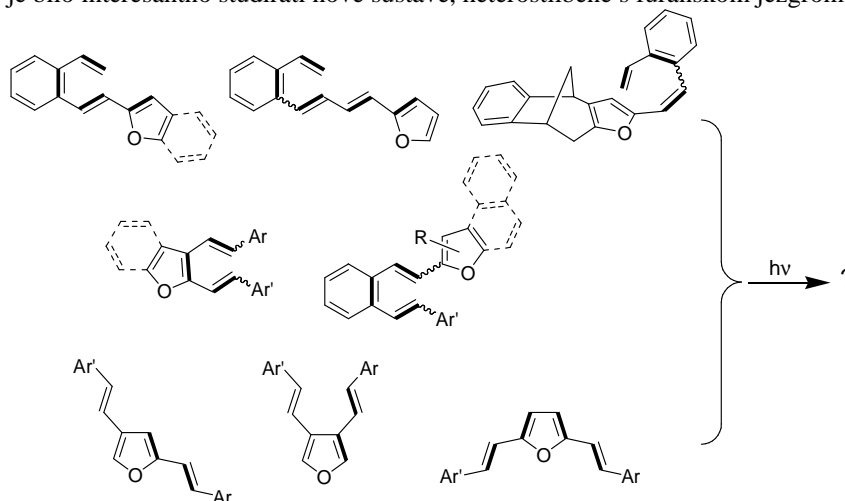
**SINTEZA I FOTOKEMIJA POLIENSKIH
SUSTAVA S FURANOM**
**SYNTHESIS AND PHOTOCHEMISTRY
OF FURAN-POLYENE SYSTEMS**

P N1

Irena ŠKORIĆ

Zavod za organsku kemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu,
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

Sintetska organska fotokemija, kemija pobuđenog stanja molekule, omogućava jednostavan pristup složenim strukturama. Svjetlo se vrlo često koristi kao reagens za konstrukciju ključnih molekula, a korištenjem fotona kao najčišćih reagensa u kemiji, ujedno se čuva okoliš [1]. Sa stanovišta mehanističke i preparativne fotokemije među najzastupljenijim organskim kromoforima su stilbeni i stilbenoidni derivati [2]. Ove strukture pokazale su vrlo interesantna fotofizikalna i fotokemijska svojstva, te je bilo interesantno studirati nove sustave, heterostilbene s furanskom jezgrom [3].



Dio ovih supstituiranih furostilbena u fotokemijskim reakcijama reagira u smislu nastajanja rigidnih bicikličkih struktura, čiji skeletan predstavlja osnovnu strukturnu jedinicu mnogih prirodnih spojeva. Nasuprot njima, neki furostilbeni su fotostabilni, te kao novi organski fluorofori, potencijalni su standardi za fluorescenciju.

- [1] *The Handbook of Environmental Photochemistry*, P. Boule, Ed.; Springer-Verlag, Berlin, 1999, Vol. 2.
- [2] A. Gilbert, J. Baggott, *Essentials of Molecular Photochemistry*, Blackwell Science Ltd, Oxford, 1991.
- [3] (a) I. Škorić, S. Ciorba, A. Spalletti, M. Šindler-Kulyk, *J. Photochem. Photobiol. A - Chemistry* **202** (2009) 136–141.; (b) I. Baraldi, E. Benassi, S. Ciorba, M. Šindler-Kulyk, I. Škorić, A. Spalletti, *Chem. Physics* **353** (2008) 163–169.; (c) D. Vidaković, I. Škorić, M. Horvat, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *Tetrahedron* **64** (2008) 3928–3934.; (d) S. Ciorba, G. Galiazzo, U. Mazzucato, M. Šindler-Kulyk, I. Škorić, A. Spalletti, *J. Photochem. Photobiol. A - Chemistry* **187** (2007) 325–331.; (e) I. Škorić, Ž. Marinić, K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, M. Šindler-Kulyk, *Magn. Reson. Chem.* **45** (2007) 680–684.; (f) I. Škorić, I. Flegar, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *Tetrahedron* **62** (2006) 7396–7407; (g) I. Škorić, N. Basarić, Ž. Marinić, A. Višnjavec, B. Kojić-Prodić, M. Šindler-Kulyk, *Chem. Eur. J.* **11** (2005) 543–551.

RAČUNSKO PREDVIĐANJE NOVIH IZUZETNO KISELIH SUPERKISELINA KOJE OČEKUJU EKSPERIMENTALNU PRIPRAVU

P N2




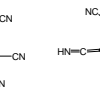


COMPUTATIONAL PREDICTION OF NEW EXTREMELY ACIDIC SUPERACIDS AWAITING EXPERIMENTAL SYNTHESIS

Robert VIANELLO and Zvonimir MAKSIĆ

Quantum Organic Chemistry Group, Division of Organic Chemistry and Biochemistry, Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10002 Zagreb, Croatia

Superacid is any acid stronger than 100% sulfuric acid [1]. There is an ongoing interest in chemistry for compounds exhibiting extreme acidity, since neutral superacids are the most important catalysts in chemical transformations [2]. In a majority of acid-catalyzed reactions stronger acids provide better catalysts. Nowadays, chemistry and industry predominantly make use of strong inorganic acids although their application is associated with a number of drawbacks and environmentally intolerable solutions. Replacing these acids with exceptionally active organic superacids would reduce waste and energy needs, cut down the process time and make the overall process safer and more economical. Having all in mind, design of novel neutral organic superacids is vital from both practical and scientific points of view.

Our strategy [3] in tailoring remarkably acidic molecules, consisting of polycyanation of organic skeletons, has enabled us to predict several classes of superacids and the very first hyperacid, namely undecacyanofluoradene [4]. As evidenced by their gas-phase deprotonation enthalpies (ΔH_{acid}) they surpass the acidity of sulfuric acid by 30–45 orders of magnitude (Scheme 1). Since the selected molecular skeletons are long-known in chemistry and the synthetic pathways of polycyanation are well-documented in the literature it is likely that some of the proposed molecules could be prepared, which is highly recommended.

system	H_2SO_4						
$\Delta H_{\text{acid}} / \text{kcal mol}^{-1}$	306.3	263.9	255.1	261.8	251.9	246.3	246.3

Scheme 1

- [1] R. J. Gillespie, T. E. Peel, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 5173–5178.
 [2] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, *Superacids*, Wiley-Interscience, New York, 1985.
 [3] (a) R. Vianello, Z. B. Maksić, *Chem. Commun.* (2005) 3412–3414; (b) R. Vianello, Z. B. Maksić, *Tetrahedron*. **61** (2005) 9381–9390; (c) R. Vianello, Z. B. Maksić, *Eur. J. Org. Chem.* (2004) 5003–5010.
 [4] R. Vianello, Z. B. Maksić, *New J. Chem.* **32** (2008) 413–427, **Hot Article**.

**RAČUNALNO PROUČAVANJE DEHIDRATACIJE GLICEROLA
UZ POMOĆ I U ODSUTSVU B₁₂**

**A COMPUTATIONAL INVESTIGATION OF GLYCEROL
DEHYDRATION: TO B₁₂ OR NOT TO B₁₂**

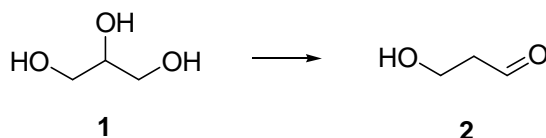
Borislav KOVAČEVIĆ^{1,2}, Danijela BARIĆ^{1,2}, Gregory M. SANDALA²,
Leo RADOM² and David M. SMITH¹

¹Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Croatia

²University of Sydney, NSW, Australia

P N3

Glycerol is known to play a vital role in prokaryotes and eukaryotes alike by way of its action as an energy source, its ability to control osmotic activity, and its cryoprotective properties [1]. A vital step in glycerolipid metabolism, for example, is the dehydration of glycerol (**1**) to form 3-hydroxypropionaldehyde (**2**):



This step has been traditionally thought to be exclusively dependent on Coenzyme B₁₂ [2]. Recently, however, a B₁₂-independent enzyme system has been discovered in which glycerol is dehydrated with the assistance of an Fe-S cluster that effects the reductive cleavage of S-adenosylmethionine (SAM) [3,4]. In this contribution, results from a computational investigation of the mechanistic aspects of this reaction will be presented. Particular focus will be placed on the substrate transformation in the B₁₂-dependent and B₁₂-independent systems. The significance of the similarities and differences between the two biological dehydration strategies will be discussed.

- [1] D. Brisson, M.-C. Vohl, J. St-Pierre, T. J. Hudson, D. Gaudet, *BioEssays* **23** (2001) 534.
- [2] T. Toraya, *Chem. Rev.* **103** (2003) 2095
- [3] C. Raynaud, P. Sarcabal, I. Meynial-Salles, C. Croux, P. Soucaille, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **100** (2003) 5010.
- [4] J. R. O'Brien, C. Raynaud, C. Croux, L. Girbal, P. Soucaille, W. N. Lanzilotta, *Biochemistry* **43** (2004) 4635.

PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA HETEROGENIH KATALIZATORA ZA OBRADU OTPADNIH VODA

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF HETEROGENEOUS CATALYSTS FOR WASTEWATER TREATMENT

Karolina MADUNA VALKAJ

Zavod za reakcijsko inženjerstvo i katalizu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

Kako su vode u ekološkom smislu najopterećeniji i najugroženiji, ali ujedno i najvažniji dio globalnog ekosustava, provode se brojna istraživanja sa ciljem iznalaženja novih tehnologija za što djelotvornije čišćenje voda zagađenih organskim spojevima primjerice, fenolom i njegovim derivatima. Za smanjenje koncentracije fenola i njegovih spojeva u otpadnim vodama primjenjuju se različiti fizički, biološki i kemijski postupci. Izbor odgovarajućeg postupka ovisi o izvoru i koncentraciji organske tvari u vodi, o ukupnoj količini otpadne vode koju treba obraditi, stupnju redukcije koji se želi postići, kao i o ekonomskim čimbenicima.

Najčešće se maseni udjel fenola u otpadnim vodama kreće od 50 – 20000 ppm, što je prekoncentrirano za biološku obradu, a prerazrijeđeno za neki od fizičkih postupaka obrade. U takvim slučajevima primjenjuje se neka od kemijskih metoda primjerice mokra oksidacija (eng. *Wet oxidation*, WO). Postupak se temelji na oksidaciji fenola otopljenog u vodi sa zrakom ili kisikom (eng. *Wet Air Oxidation*, WAO), a provodi se pri povišenoj temperaturi (373 – 573 K) i tlaku (1 – 20 MPa). Dodatkom homogenih ili heterogenih katalizatora, WO procesi se mogu provoditi pri nižim tlakovima i temperaturama i tada govorimo o katalitičkoj mokroj oksidaciji (eng. *Catalytic Wet Oxidation*, CWO). Kod tih procesa se kao oksidacijsko sredstvo osim kisika ili zraka može rabiti i vodikov peroksid (eng. *Catalytic Wet Peroxide Oxidation*, CWPO), a postupak se provodi pri atmosferskom tlaku i temperaturama nižim od 373 K.

Prema dosadašnjim spoznajama, zeoliti modificirani bakrom kao katalitički aktivnom tvari, posjeduju posebice dobre katalitičke značajke u usporedbi sa ostalim tipovima heterogenih katalizatora. Stoga su na osnovi literaturnih podataka te aktualnih trendova u istraživanju i razvoju katalitičkih oksidacijskih procesa za obradu industrijskih i komunalnih otpadnih voda, različiti tipovi zeolita izabrani za nosače u koji je ugrađen bakar kao katalitički aktivna tvar.

Aktivnost pripremljenih katalizatora ispitana je u reakciji oksidacije fenola vodikovim peroksidom u vodenoj otopini. Također je istražen utjecaj reakcijskih parametara, kao i načina pripreve te potsintetske obrade katalizatora na njegove katalitičke značajke.

Dobiveni eksperimentalni podaci testirani su empirijskim kinetičkim modelima, a kinetički parametri su procijenjeni Nelder Meadovom metodom nelinearne regresije.

**RAZVOJ ADAPTIVNOG TEHNOLOŠKOG POSTUPKA
PRIPRAVE TALOŽNOGA KALCIJEVA KARBONATA**
**DEVELOPMENT OF AN ADAPTABLE PROCEDURE FOR THE
PREPARATION OF PRECIPITATED CALCIUM CARBONATE**

P N5

Marko UKRAINCZYK i Damir KRALJ

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

Taložni kalcijev karbonat (TKK) nalazi veliku primjenu u papirnoj, farmaceutskoj, prehrambenoj i polimernoj industriji, uglavnom kao univerzalno mineralno punilo i pigment. Pri tome fizičko-kemijske karakteristike taložnoga kalcijeva karbonata određuju svojstva konačnih produkata.

Rađena su sustavna istraživanja, kojima je cilj bio razraditi postupak pripreve TKK željenog mineraloškog sastava, morfologije, specifične površine i veličine čestica te hidrofobnosti. U tu je svrhu konstruiran višenamjenski kemijski reaktor (VIKER) uvećanog laboratorijskog mjerila ($V_{\text{tot}} = 6,0 \text{ dm}^3$) kojim je omogućena kontrola i regulacija tehnoloških parametara: temperature, broja okretaja mješala, protoka plinske smjese i električne provodnosti kao mjera pogonske sile, prezasićenosti. Kao dio razrađenog postupka pripreve TKK željenih svojstava, integriran je softverski paket koji omogućuje planiranje pokusa te obradu rezultata korištenjem empirijskih metoda eksperimentalnoga dizajna, višestrukom korelacijskom analizom procesnih parametara [1]. VIKER je predstavljen na "3. međunarodnoj izložbi inovacija novih ideja i tehnologija, ARCA 2005" te mu je dodijeljena nagrada *Zlatna Arca*, kao i glavna nagrada *Mađarske udruge inovatora, Genius Cup*.

Vrijednost stečenog znanja očituje se, kako kroz praktične spoznaje korisne za priprevu velikih količina TKK, tako i kroz temeljne znanstvene spoznaje o mehanizmima i kinetici taloženja kalcijeva karbonata i njegovih interakcija s aditivima. Tako su razvijeni šaržni i semikontinuirani postupak pripreve TKK karbonatizacijom suspenzije kalcijeva hidroksida [1,2,3], koji omogućuju priprevu kalcita u obliku romboedarskih, skalenoedarskih, prizmatskih ili kuglastih čestica nanometarskih dimenzija, variranje specifične površine taloga u vrlo širokom rasponu ($1,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} < s < 50,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) te optimalno doziranje natrijeva stearata pri pripravi hidrofobnog TKK. Spoznali smo da taloženju kalcita pri visokoj prezasićenosti otopine i visokoj masenoj koncentraciji kalcijeva hidroksida, prethodi nastajanje prekursorskih, amorfnih faza. Također smo ustvrdili da je površinska koncentracija adsorbirane stearinske kiseline na kristale kalcita različito ispoljenih ploha (romboedarske {104} i skalenoedarske {21-1}), posljedica razlike u njihovim površinskim strukturama [4,5].

- [1] M. Ukrainczyk, J. Kontrec, V. Babić-Ivančić, Lj. Brečević, D. Kralj, *Powder Technology* **171** (2007) 192.
- [2] M. Ukrainczyk, J. Kontrec, V. Babić-Ivančić, Lj. Brečević, D. Kralj, *Kemija u Industriji* **56** (2007) 385.
- [3] D. Kralj, M. Ukrainczyk, J. Kontrec, Lj. Brečević, *17th ISIC*, J. Ulrich (ed.), Maastricht, EFCE, 2008, 1059.
- [4] M. Ukrainczyk, J. Kontrec, D. Kralj, *17th ISIC*, J. Ulrich (ed.), Maastricht, EFCE, 2008, 1067.
- [5] M. Ukrainczyk, J. Kontrec, D. Kralj, *J. Colloid Interface Sci.* **329** (2009) 89.

POSTERI
POSTERS

A

KEMIJA
CHEMISTRY

**NITRO I AMINO DERIVATI
BENZO[*b*]TIENO[2,3-*c*]KINOLONA I
TIENO[2',3':4,5]TIENO[2,3-*c*]KINOLONA
NOVEL NITRO AND AMINO DERIVATIVES OF
BENZO[*b*]THIENO[2,3-*c*]QUINOLONES AND
THIENO[2',3':4,5]THIENO[2,3-*c*]QUINOLONES**

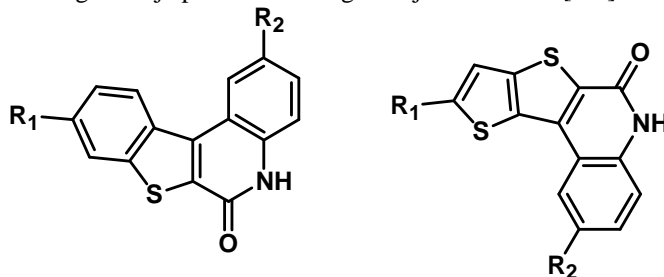
Maja ALEKSIĆ i Grace KARMINSKI-ZAMOLA

Zavod za organsku kemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu,
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post A1

Kinoloni i njihovi derivati strukturni su dijelovi velikog broja prirodnih produkata i prekursori u sintezi mnogih spojeva zanimljivih bioloških svojstava [1,2]. Kao nastavak proučavanja navedene skupine spojeva i utjecaja strukture na antitumorsku aktivnost priredili smo nove nitro i amino derivate cikličkih benzo[*b*]tieno[2,3-*c*]kinolona i tieno[2',3':4,5]tieno[2,3-*c*]kinolona. Dosadašnji rezultati u našoj istraživačkoj grupi pokazali su da neki od priređenih heterocikličkih benzo[*b*]tieno i tieno[2',3':4,5]tieno[2,3-*c*]kinolona pokazuju izraženo i selektivno djelovanje na neke stanične linije humanog karcinoma.

Sinteza navedenih spojeva je višestupnjevita. Aciklički derivati kinolona dobiveni su reakcijama odgovarajućih benzo[*b*]tiofen- i tieno[2',3':4,5]tiofen-karbonil klorida sa aminima. Reakcijom fotokemijskog dehidrohalogeniranja priređeni su odgovarajući kinoloni. [3-5]



$R_1=H, R_2=NO_2, NH_2$

$R_2=H, R_1=NO_2, NH_2$

$R_1=R_2=NO_2, NH_2$

- [1] I. V. Magedor *et al.*, *J. Med. Chem.* **51** (2008) 2561.
 [2] S. W. Wang *et al.*, *Mol. Cancer. Ther.* **7** (2008) 350.
 [3] I. Jarak, M. Kralj, L. Šuman, G. Pavlović, J. Dogan, I. Piantanida, M. Žinić, K. Pavelić, G. Karminski-Zamola, *J. Med. Chem.* **48** (2005) 2346.
 [4] I. Jarak, M. Kralj, I. Piantanida, L. Šuman, M. Žinić, K. Pavelić, G. Karminski-Zamola, *Bioorg. Med. Chem.* **14** (2006) 2859.
 [5] J. Dogan-Koružnjak, M. Grdiša, N. Slade, B. Zamola, K. Pavelić, G. Karminski-Zamola, *J. Med. Chem.* **46** (2003) 4516.

**SPOSOBNOST KOMPLEKSIRANJA ADAMANTANSKIH
KALIKS[4]PIROLA I KALIKSFIRINA S ANIONIMA U OTOPINI
I ČVRSTOM STANJU**

**SOLUTION AND SOLID STATE COMPLEXATION ABILITY OF
ADAMANTANE-CALIX[4]PYRROLES AND
ADAMANTANE-CALIXPHYRINE WITH ANIONS**

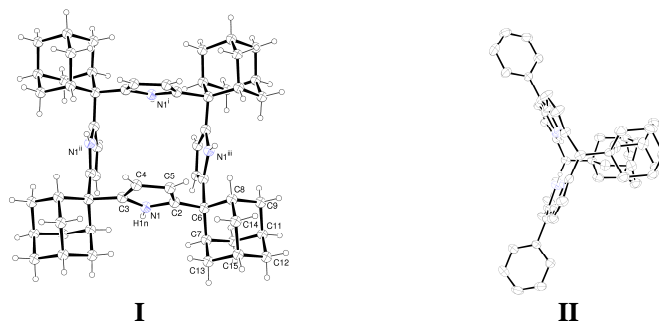
Marija ALEŠKOVIĆ¹, Ivan HALASZ², Nikola BASARIĆ¹ and
Kata MLINARIĆ-MAJERSKI¹

¹ Department of Organic Chemistry and Biochemistry, Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54,
10002 Zagreb, Croatia

² Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a,
10000 Zagreb, Croatia

Although calix[n]pyrroles are molecules known for more than a century, their ability to bind anions was only recently discovered [1]. That finding fuelled research in that field resulting in a number of new calix[4]pyrroles derivatives that were investigated as potential anion sensors. However, there is still not much known about calixphyrins, the structural intermediates between calixpyrroles and porphyrins, which can bind both anions and cations [2].

Our previous findings that adamantane-dipyrrromethanes work as potential anion sensors [3] prompted us to incorporate such building block into calix[4]pyrroles (**I**) and calixphyrins (**II**). We have performed synthesis and structural characterization of (**I**) and (**II**) [4]. Herein we report on their ability to bind anions in the solid state and in the solution.



- [1] P. A., Gale, J. L., Sessler, V. Král, V. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 5140–5141.
 [2] J. L. Sessler, R. S. Zimmerman, C. Bucher, V. Král, B. Andrioletti, *Pure Appl. Chem.* **73** (2001) 1041–1057.
 [3] M. Renić, N. Basarić, K. Mlinarić-Majerski, *Tetrahedron Lett.* **48** (2007) 7873–7877.
 [4] M. Alešković, I. Halasz, N. Basarić, K. Mlinarić-Majerski, *Tetrahedron*, submitted.

**SINTEZA GLUKOKONJUGATA PIRIDINIJEVIH
ALDOKSIMA KAO ANTIDOTA PRI TROVANJU
ORGANOFOSFORNIM SPOJEVIMA**

**SYNTHESIS OF GLUCOSE CONJUGATES WITH
PYRIDINIUM ALDOXIMES AS ANTIDOTES AGAINST
ORGANOPHOSPHATE POISONING**

Post A3

Krešimir BAUMANN, Josipa BRGLEZ, Adela ŠTIMAC, Ines PRIMOŽIČ
and Srđanka TOMIĆ

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a,
10000 Zagreb, Croatia

In the attempt to improve the quality of antidotes against organophosphorus poisoning, pyridinium aldoxime reactivators of inhibited acetylcholinesterase were linked to the sugar moiety [1]. It was found that the attachment of a sugar group to the oxime derivative increases the bioavailability of the antidote and the antidote is retained longer in the blood circulation. Moreover, the sugar analogs are usually less toxic than the non-sugar analogs; some also displayed higher efficacy [1,2].

A series of pyridine 2-, 3- and 4-aldoximes having a glucose conjugated to the pyridine ring have been prepared. The sugar residue was attached through ethano or propano bivalent bridge between the glycosyl hydroxyl group and the nitrogen atom of the pyridinium moiety. Several synthetic routes were investigated and the best approach was determined. In the first step, the reaction of penta-*O*-acetyl- β -D-glucopyranose with 2-bromoethanol or 3-bromopropanol was carried out to obtain 2- or 3-bromoalkyl-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosides (catalyst $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$). In the next step, acetyl groups were removed with dibutyltin oxide and 2- or 3-bromoalkyl- β -D-glucopyranosides were obtained. Quaternization of 2- and 3-bromoalkyl- β -D-glucopyranosides with appropriate pyridine aldoxime resulted in the desired pyridinium glucoconjugates. The structures of compounds were deduced from IR, one- (^1H , ^{13}C broadband decoupling and APT) and two-dimensional NMR (H,H-COSY, NOESY and HETCOR) spectra.

Prepared compounds will be further investigated as inhibitors and reactivators of acetylcholinesterase inhibited with organophosphorus compounds. The structural requirements in relation to the sugar attachment to the oxime function will be discussed.

- [1] E. Heldman, Y. Ashani, L. Raveh, E. S. Rachaman, *Carbohydr. Res.* **151** (1986) 337–347.
[2] R. Odžak, S. Tomić, H. Čičak, Z. Mihalić, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, *Struct. Chem.* **17** (2006) 337–346.

STABILIZACIJA ZLATNIH NANOČESTICA FUNKCIONALIZIRANIM NITROZOBENZENIMA

STABILIZATION OF GOLD NANOPARTICLES WITH FUNCTIONALIZED NITROSOBENZENES

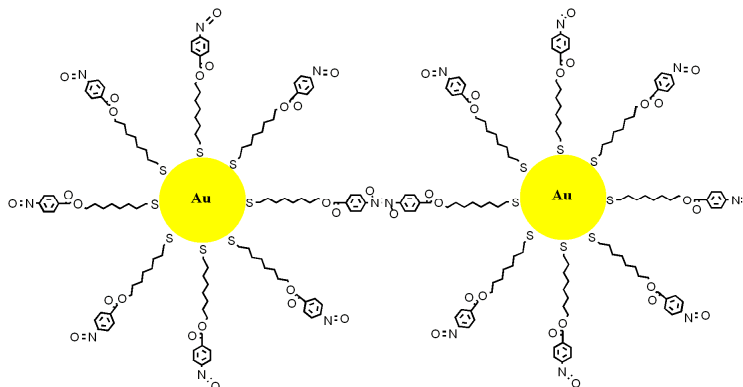
Ivana BILJAN, Tina MEDANČIĆ and Hrvoj VANČIK

Laboratory of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb,
Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Croatia

Post A4

Gold nanoparticles (AuNPs) stabilized with various capping agents and with a diameter less than 10 nm have generated huge interest over the past decade due to their high potential applications in areas such as nanoelectronics, nonlinear optics, catalysis, sensors and biolabeling [1]. Practical application of AuNPs is possible only if precise control of the nanoparticles size and chemical functionality is achieved. AuNPs are usually stabilized with sulfur-containing organic compounds that form very stable Au-S bond.

In this work we present the synthesis and characterization of gold nanoparticles stabilized with functionalized nitrosobenzenes. The majority of nitrosobenzenes exist as dimers (azodioxides) in the solid state and as monomers in the solution. Nitrosobenzene dimerization reaction could be used for construction of interesting supramolecular system of AuNPs linked through azodioxides (ON=NO) bonds. It is well known that one of the biggest challenge in the field of nanoelectronics, with AuNPs as potential single electron transistors, is to find suitable way to link nanoparticles into complicated logic gates and circuits. Beside that, it was previously shown that nitrosobenzenes exhibit photochromic and thermochromic behavior in the solid state which also offers many possibilities for their potential application [2]. AuNPs capped with functionalized nitrosobenzenes were synthesized following a two-phase modified Brust-Schiffrin method [3]. Nanoparticles thus obtained were characterized by FTIR spectroscopy, UV/VIS spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM). As it was observed by FTIR spectroscopy, isolated AuNPs are indeed stabilized with dimeric nitrosobenzenes which suggest interlinking of metal cores through ON=NO bonds. Average particle diameter observed by TEM is about 5 nm.



- [1] M. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **104** (2004) 293.
 [2] H. Vančik, V. Šimunić-Mežnarić, I. Čaleta, E. Meštrović, S. Milovac, K. Mlinarić-Majerski, J. Veljković, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 1576.
 [3] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 801.

**PRIPRAVA DERIVATA KVERCETINA S
Leu- I Met-ENKEFALINOM**

**SYNTHESIS OF QUERCETIN DERIVATES WITH
Leu- AND Met-ENKEPHALIN**

Nina BJELIŠ i Andreja JAKAS

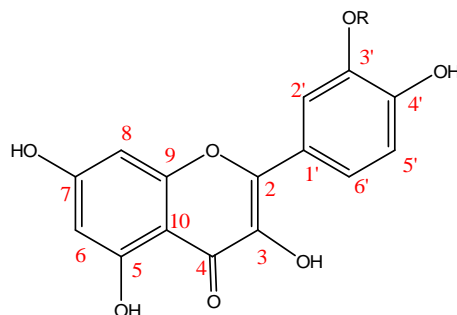
Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post A5

Kvercetin, 3,3',4',5,7-pentahidroksiflavon je vrlo poznat flavonoid kojeg možemo pronaći u biljkama, voću, povrću i crnom vinu [1]. Najčešće je prisutan u obliku *O*-β-glikozida na C3 položaju. Kod biljaka sudjeluje u stvaranju energije te vjerojatno štiti biljku od štetnih UV zraka [2].

Kvercetin posjeduje jaka antitumorska, protuupalna i antioksidativna svojstva [3] te je upravo zbog toga i predmetom mnogih istraživanja.

U ovom radu pripravljeni su derivati kvercetina s Leu- i Met-enkefalinom (H-Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu/Met-OH) polazeći iz N-zaštićenih enkefalina (Z-Tyr(Z)-Gly-Gly-Phe-Leu/Met-OH, Boc-Tyr(Boc)-Gly-Gly-Phe-Leu/Met-OH).



R= - Z-Tyr(Z)-Gly-Gly-Phe-Leu/Met-
- Boc-Tyr(Boc)-Gly-Gly-Phe-Leu/Met-
- H-Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu/Met-

Priredeni spojevi identificirani su i karakterizirani HPLC/MS analizom i NMR spektroskopijom.

- [1] M. G. L. Hertog, P. C. H. Hollman, D. P. Venema, *J. Agric. Food. Chem.* **40** (1992) 1591.
 [2] T. C. Theoharides, M. Alexandris, D. Kempuraj, M. Lytinas, *Int. J. Immunopathol. Pharmacol.* **14** (2001) 119.
 [3] M. Harwood, B. Danielewska-Niekel, J. F. Borzelleca, G. W. Flamm, G. M. Williams, T. C. Lines, *Food Chem. Toxicol.* **45** (2007) 2179.

**PRIPRAVA I KONFORMACIJSKA ANALIZA
FEROCENSKIH DI- I TRIPEPTIDA**

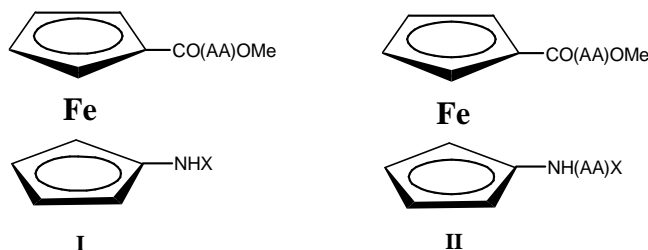
**SYNTHESIS AND CONFORMATIONAL ANALYSIS OF
FERROCENE DI- AND TRIPEPTIDES**

Post A6

Mojca ČAKIĆ SEMENČIĆ¹, Katja HEINZE² i Vladimir RAPIĆ¹¹Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Hrvatska²Department of Inorganic Chemistry, University of Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, Heidelberg, Germany

U nastavku istraživanja ferocenskih oligopeptida [1-3] pripravili smo niz dipeptida X-NH-Fn-CO-AA-OMe (**I**, X = Boc, Ac; AA = Gly, Ala, Val) i tripeptida X-AA-NH-Fn-CO-AA-OMe (**II**, X = Boc, Ac; AA = Gly, Ala, Val). Cilj ovoga rada bio je ispitivanje utjecaja veličine bočnog ogranka ugrađene prirodne aminokiseline i *N*-zaštitne skupine (Boc, Ac) na uređenje (stabilizaciju) tih sustava putem intramolekulskih vodikovih veza (IHB) u otopini i u čvrstom stanju. Za tu sustavnu konformacijsku analizu konjugata **I** i **II** primijenjene su brojne spektroskopske, analitičke i računalne metode: IR- i CD-spektroskopija, NMR-spektroskopija u ovisnosti o koncentraciji i temperaturi, elektrokemijska ispitivanja, DFT i rendgenska strukturna analiza.

Na osnovi načinjene konformacijske analize može se zaključiti: (I) Dipeptidi **I** su u otopini stabilizirani s po jednom IHB srednje jakosti, (II) Tripeptidi **II** u otopini kao i u čvrstom stanju sadrže po dvije jake unakrsne IHB, (III) Utjecaj zaštitnih skupina (Ac, Boc) na dominantne konformacije izraženiji je kod konjugata **I**.



- [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.
- [2] L. Barišić, M. Dropučić, V. Rapić, H. Pritzkow, S. I. Kirin, N. Metzler-Nolte, *Chem. Commun.* **17** (2004) 2004.
- [3] L. Barišić, V. Rapić, N. Metzler-Nolte, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 4019.

NOVI TIPOVI KONJUGATA – FEROCENSKI β -PEPTIDI

NEW TYPE OF CONJUGATES – FERROCENE β -PEPTIDES

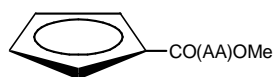
Mojca ČAKIĆ SEMENČIĆ i Vladimir RAPIĆ

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

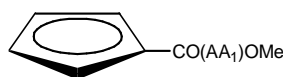
Post A7

β -Aminokiseline i iz njih priređeni β -peptidi pripadaju jednoj od najproučavanijih skupina peptidomimetika [1]. Uz metaboličku stabilnost važna karakteristika tih konjugata je sposobnost tvorbe uređenih sekundarnih struktura poput uzvojnica, okreta i nabranih ploča sličnih onima koji se javljaju u prirodnim α -peptidima [2]. U prethodnim istraživanjima izveli smo detaljnu konformacijsku analizu ferocenskih oligopeptida (izvedenih iz prirodnih α -aminokiselina) u otopini i čvrstom stanju. Pri tome smo našli da su ferocenski dipeptidi stabilizirani jednom intramolekulskom vodikovom vezom (IHB) srednje jakosti dok tripeptidi sadrže dvije jake unakrsne IHB u koje nije uključena NH skupina uz Boc zaštitnu grupu [3,4].

Cilj ovoga rada bio je istražiti sekundarnu strukturu konjugata 1'-aminoferocen-1-karboksilne kiseline (Fca) s najnižim akiralnim homologom (β -Ala) i s najjednostavnijom kiralnom β -aminokiselinom (β -aminoizomaslačna kiselina = β -Aib). U tu svrhu pripremljeni su dipeptidi **1** i **2** i tripeptidi **3-6** koji su podvrgnuti konformacijskoj analizi u otopini primjenom IR-, CD- i NMR-spektroskopije. Na osnovi te analize može se zaključiti: (I) Zamjena prirodnih aminokiselina u ferocenskim dipeptidima β -aminokiselinama (**1**, **2**) nije izazvala veće promjene u njihovu kiralnom uređenju; (II) U usporedbi s prethodno opisanim ferocenskim α -tripeptidima kod β -tripeptida **3-6** primijećeno je slabljenje dviju unakrsnih IHB.



Fe

**1** (AA = β -Ala)**2** (AA = β -Aib)

Fe

**3** (AA₁ = AA₂ = β -Ala)**4** (AA₁ = AA₂ = β -Aib)**5** (AA₁ = Ala, AA₂ = β -Aib)**6** (AA₁ = β -Aib, AA₂ = Ala)

- [1] G. Lelais, D. Seebach, *Biopolymers (Peptide Science)* **76** (2004) 206.
 [2] D. Seebach, F. D. Hook, A. Glättli, *Biopolymers (Peptide Science)* **84** (2006) 23.
 [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.
 [4] M. Čakić Semenčić, K. Heinze, V. Rapić, *Chem. Eur. J.* (2008), u pripremi za tisak.

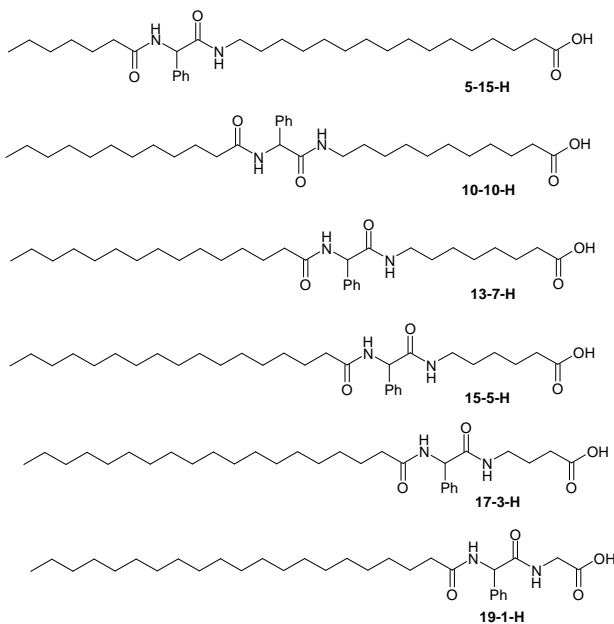
POLOŽAJNA IZOMERIJA KOD ORGANOGELETORA MALE MOLEKULSKE MASE. UTJECAJ NA SVOJSTVA GELIRANJA
POSITIONAL ISOMERISM IN LOW MOLECULAR WEIGHT ORGANIC GELATORS. INFLUENCE ON GELATION PROPERTIES

Post A8

Vesna ČAPLAR, Leo FRKANEC and Mladen ŽINIĆ

Laboratory of Supramolecular and Nucleoside Chemistry, Ruđer Bošković Institute,
Bijenička cesta 54, p.p. 180, 10002 Zagreb, Croatia

A series of low molecular weight gelator molecules is designed by combining aliphatic acid, amino acid (phenylglycine) and ω -aminoaliphatic acid units and varying the position of the amino acid unit within the structure while keeping unchanged the total number of methylene units in aliphatic chains. This yields a special class of fatty acid amphiphiles with core chiral centre and hydrogen bonding sites. Some of the compounds exhibited ambidextrous gelation properties, being able to form gels both with highly polar solvents (water, DMSO) and also with highly lipophilic solvents, including two common hydrocarbon fuels. The range and volumes of different solvents that could be gelled by positionally isomeric gelators strongly depend on the position of central peptidic unit and the length



of fatty acid chain. The results show that simple synthetic modifications within the basic gelator structure can yield gelators with dramatically different gelation properties. Some isomers showed surprisingly different gelation efficiency toward very similar solvents such as *o*-, *m*- and *p*- xylene. Optically active and racemic compounds have different gelation behaviour stressing the influence of gelator stereochemistry. Temperature dependent spectroscopic studies (^1H NMR) and TEM and AFM techniques shed light on the self-assembly motifs existing in gel assemblies and morphological characteristics of gel networks found in different solvents.

SINTEZA 3-HIDROKSI-2-METIL-1-(*p*-AMINOFENIL)-4-PIRIDONA I NJEGOVA ULOGA KAO KOMPLEKSIRAJUĆEG AGENSA

SYNTHESIS OF 3-HYDROXY-2-METHYL-1-(*p*-AMINOPHENYL)-4-PYRIDONE AND ITS ROLE AS COMPLEXING AGENT

Post A9

Željka CAR, Đani ŠKALAMERA, Zrinka KARAČIĆ,
Astrid GOJMERAC IVŠIĆ i Srđanka TOMIĆ

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

Derivati 4-piridona vrlo su dobri kompleksirajući reagensi te se mogu upotrijebiti za ekstrakciju i spektrofotometrijsko određivanje metalnih iona [1]. Neki derivati 4-piridona imaju inhibitorско djelovanje na bakterijske enzime [2], te su potencijalni antibakterijski agensi koji bi se mogli upotrijebiti kao lijekovi za bakterijske infekcije. Djelovanje nekih enzima često je povezano s kompleksiranjem metala, pa proučavanje interakcije metala s piridonima doprinosi razumijevanju mehanizma djelovanja enzima.

Spektrofotometrijske metode zbog svoje su jednostavnosti i jeftinoće još uvijek vrlo značajne za rutinsku analizu metalnih iona. Primjenom 1-fenil-3-hidroksi-2-metil-4-piridona (HX) odnosno 3-hidroksi-2-metil-1-(4-tolil)-4-piridona moguće je jednostavno i potpuno odvojiti različite metale, pa čak i niobij i tantal koji imaju vrlo slična kemijska svojstva [3]. Promjena *N*-supstituenata u 3-hidroksi-4-piridonu može utjecati na selektivnost i osjetljivost ovog spoja kao spektrofotometrijskog reagensa.

U ovome radu iz polaznih je komercijalno dostupnih spojeva maltola i *p*-aminoanilina u jednom koraku sintetiziran 3-hidroksi-2-metil-1-(*p*-aminofenil)-4-piridon (HZ). Spoj je identificiran IR, ¹³C i ¹H NMR spektroskopijama, a snimljen mu je i HPLC-MS spektar. Također je ispitan utjecaj otapala i sastava otopine na UV/VIS spektar novog derivata 4-piridona.

Spektrofotometrijskim mjerenjima ispitana je reakcija HZ i različitih metalnih iona u vodenoj otopini kao i mogućnost ekstrakcije nastalih kompleksa u organsku fazu. Preliminarna ispitivanja pokazala su da je novosintetizirani derivat 4-piridona dobar kompleksirajući reagens za Fe(III).

- [1] K. Jakopčić, B. Tamhina, F. Zorko, M. J. Herak, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **39** (1977) 1201–1203.
[2] H. Kitagawa, K. Kumura, S. Takahata, M. Iida, K. Atsumi, *Bioorg. Med. Chem.* **15** (2007) 1106–1116.
[3] (a) V. Vojković, A. Gojmerac Ivšić, B. Tamhina, *Solvent Extr. Ion Exch.* **14** (1996) 479–490.; (b) A. Gojmerac Ivšić, B. Tamhina, *Talanta* **38** (1991) 1403–1407.; (c) B. Tamhina, A. Gojmerac Ivšić, *Solvent Extr. Ion Exch.* **5** (1987) 909–922.

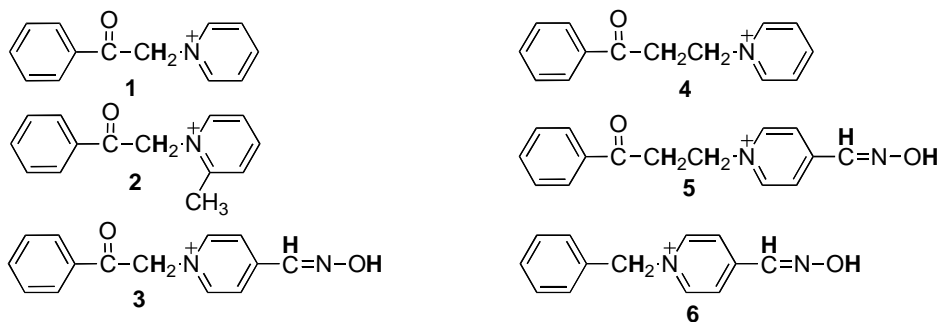
**RAČUNALNO PROUČAVANJE KISELOSTI NEKIH
SUPSTITUIRANIH PIRIDINIJEVIH KATIONA**
**COMPUTATIONAL STUDY OF THE ACIDITY OF SOME
SUBSTITUTED PYRIDINIUM CATIONS**

Helena ČIČAK¹, Zlatko MIHALIĆ¹, Igor PICEK², Blaženka FORETIĆ²
and Jasna LOVRIĆ²

¹Laboratory of Organic Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a,
10000 Zagreb, Croatia

²Laboratory of Chemistry and Biochemistry, Faculty of Medicine, University of Zagreb,
Šalata 3, 10000 Zagreb, Croatia

The aim of this work was to investigate the acidity of the pyridinium cations **1–6** using high-level quantum-chemical calculations, and to compare the calculated results to the existing experimental ones.



The study included the full optimization and vibrational analysis of all of the conformers of keto and enol forms of **1–6** and all of the conformers of all corresponding deprotonated forms, both in vacuum and water, at B3LYP/6-311+G(d,p) level of theory. The pK_a values were calculated within the framework of a continuum solvation model, using IEF-PCM method [1,2,3].

The computational results show that the keto–enol equilibrium is always shifted towards the keto form. Calculated pK_a values are in a good agreement with the corresponding experimental values. Based on obtained results it is possible to analyze the influence of structure changes on the studied compounds acidity.

[1] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **105** (2005) 2999–3093.

[2] G. K. Kinsella, F. Rodriguez, G. W. Watson, I. Rozas, *Bioorg. Med. Chem.* **15** (2007) 2850–2855.

[3] N. Sadlej-Sosnowska, *Theor. Chem. Acc.* **118** (2007) 281–293.

PRIPRAVA FEROCENSKIH UREIDOPEPTIDA PREPARATION OF FERROCENE UREIDOPEPTIDES

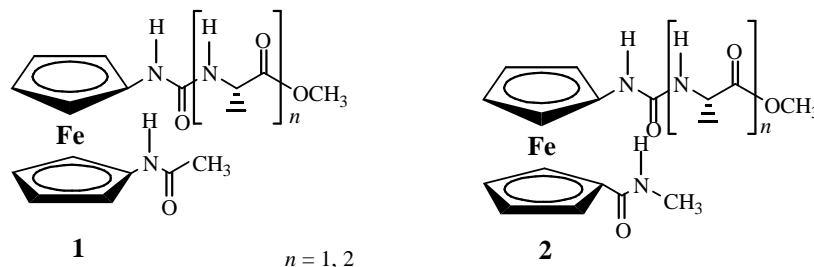
Senka DJAKOVIĆ, Jasmina LAPIĆ i Vladimir RAPIĆ

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

Post A11

(Oligo)ureidopeptidomimetici sadrže umjesto amidne skupine ureilensku funkciju. Ti spojevi imaju niz prednosti u usporedbi s prirodnim peptidima: bitno su manje osjetljivi na djelovanje proteolitičkih enzima, a jedan dodani ugljikov atom u monomernom lancu povećava lipofilnost molekule čime se olakšava transport preko biološke membrane. Ureilenska skupina snažan je donor/ akceptor vodikove veze [1], a ukoliko je smještena na odgovarajuće mjesto može djelovati kao receptor [2].

Uz sudjelovanje našeg Laboratorija izvedena su kolaborativna istraživanja asimetričnih ureidopeptida, kod kojih je na 1'-ciklopentadienilni prsten vezana esterska skupina te je dokazano da prevladavaju procesi uzajamnog povezivanja molekula vodikovim vezama. U tim intermolekulskim vodikovim vezama ureilenske skupine djeluju kao donori, alaninske amidne i esterske karbonilne skupine kao akceptori vodika, a skupina 1'-COOMe nije uključena u vodikove veze [3]. Daljnja ispitivanja bila su usmjerena na simetrične ureidopeptide kod kojih prevladavaju jake IHB veze, kako u otopini tako i u čvrstom stanju [4]. Cilj ovoga rada jest ispitati utjecaj dodatnog proton-donora (NH skupine) na nastajanje, karakter i jakost vodikovih veza u spojevima **1** i **2**.



- [1] 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.
- [2] (a) A. Boeijen, J. Ameijde, R. M. J. Liskamp, *J. Org. Chem.* **66** (2001) 8454; (b) K. Burgess, J. Ibarzo, D. S. Linthicum, D. H. Russell, H. Shin, A. Shitangkoon, R. Totani, A. J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 1556 ; (c) H. Han, K. D. Janda, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 2539.
- [3] (a) J. Lapić, G. Pavlović, D. Siebler, K. Heinze and V. Rapić, *Organometallics* **27** (2008) 726; (b) J. Lapić, Doktorska disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2008.
- [4] J. Lapić, S. Djaković, M. Cetina, V. Rapić, *Priprava i karakterizacija simetrično supstituiranih ferrocenskih ureidopeptida*, XXI. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Split, 2009, poster.

**SINTEZA I STRUKTURA
FEROCENSKIH DERIVATA UREE
SYNTHESIS AND STRUCTURE OF
FERROCENE-BASED UREAS**

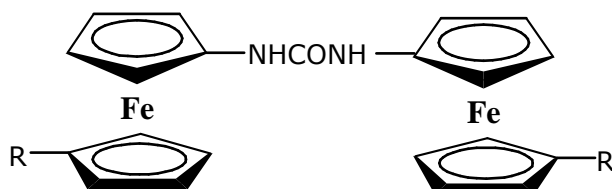
Senka DJAKOVIĆ, Jasmina LAPIĆ i Vladimir RAPIĆ

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

Post A12

Urea sadrži dva jaka hydrogen-donorska i jedno akceptorsko mjesto te je stoga građevni blok za anionske receptore. Oton i sur. [1] pripravili su polazeći od 1,1'-bis(izocijano)ferocena ferocenske receptore, u kojima je ferocen izravno povezan s dvije ureilenske jedinice. U našem Laboratoriju pripremljen je niz ferocenskih simetričnih urea [2,3,4]. Kraatz je ispitao mogućnost elektronske komunikacije između dvije ferocenske podjedinice preko ureilenskog mosta cikličkom i kvadratnom voltametrijom, a na osnovi strukturne analize utvrdio je intermolekulsku vodikovu vezu između karbonilne grupe eterske funkcije i amino-skupine uree [5].

Imajući u vidu zanimljiva svojstva urea, pripravili smo višestupanjskim sintezama spojeve tipa I. Pri tome smo se djelomično služili metodikom opisanom u referenciji [4]. U nastavku istraživanja bit će ispitana elektrokemijska svojstva te izvedena konformacijska analiza pripremljenih spojeva.



R = CONHCH₃, NHAc, NHBoc

I

- [1] F. Otón, A. Tárraga, A. Espinosa, M. D. Velasco, P. Molina, *Dalton Trans.* (2006) 3685.
 [2] L. Barišić, V. Rapić, V. Kovač, *Croat. Chem. Acta* **75** (2002) 199.
 [3] L. Barišić, V. Rapić, H. Pritzkow, G. Pavlović, I. Nemet, *J. Organometal. Chem.* **682** (2003) 131.
 [4] S. Djaković, D. Siebler, M. Čakić-Semenčić, K. Heinze, V. Rapić, *Organometallics* **27** (2008) 1447–1453.
 [5] K. Mahmoud, Y.-T. Long, G. Schatte, H.-B. Kraatz, *J. Org. Chem.* **689** (2004) 2250.

**ODREĐIVANJE L-ASKORBINSKE KISELINE
ELEKTROKEMIJSKIM SENZOROM S IMOBILIZIRANOM
TIROZINAZOM
TYROSINASE ENZYME-BIOSENSOR FOR L-ASCORBIC ACID
DETERMINATION**

Miroslav MIKŠAJ, Željka FILIPOVIĆ KOVAČEVIĆ, Zorana GRABARIĆ and
Nenad BRATKOVIĆ

Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Pierottijeva 6,
10000 Zagreb, Croatia

Post A13

Tyrosinase is a copper-containing enzyme which catalyzes, in the presence of molecular oxygen two reactions: the transformation of *o*- mono-phenols into catechols and the oxidation of catechol to *o*-quinone.

Various inhibitors of tyrosinase are known so as cyanide, herbicides and phenolic compounds.

The inhibitory action of L-Ascorbic acid on enzymatic activity of tyrosinase has been studied. An amperometric biosensor based on enzyme kinetics of tyrosinase for L-Ascorbic acid was developed. Graphite electrode was applied as transducer. The biosensor was constructed by using gelatin or CSA and crosslinking agent glutaraldehyde to immobilise tyrosinase (*Mushroom tyrosinase*) on carbon disk electrode. Electrode surface was previously modified with $K_2Ni^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$ in order to catalyze the oxidation or reduction of solute species electrocatalytic activity.

Measurements are generally carried out by Flow-injection analysis (FIA).

The proposed electrochemical procedure was successfully applied to determination of vitamin C in soft drinks and fruit juices.

A detection limit of $4.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ was obtained.

The results were compared by a reference spectrophotometric method.

KVATERNIZACIJA PIRIDOKSAL-OKSIMA FENACIL-HALOGENIDIMA

QUATERNIZATION OF PYRIDOXAL OXIME WITH PHENACYL HALOGENIDES

Dajana GAŠO-SOKAČ^{1,2}, Spomenka KOVAČ^{1,2}, Valentina BUŠIĆ^{1,2} i
Dijana SAFTIĆ³

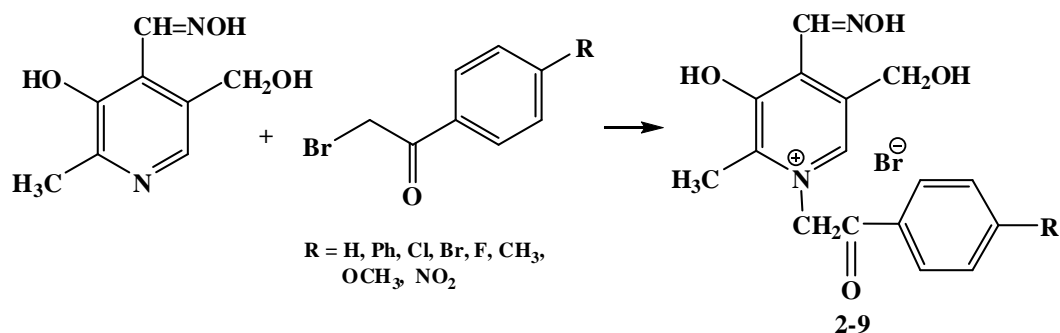
¹ Prehrambeno tehnološki fakultet, Sveučilište J. J. Strossmayera, Kuhačeva 20,
31000 Osijek, Hrvatska

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

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

Visoko toksični organofosforni spojevi, živčani bojni otrovi (sarin, soman, tabun, ciklosarin, VX) i neki insekticidi (paration, malation, EPN, mipatoks, TEPP, metamidofos, fenamidofos) inaktiviraju enzim acetilkolinesterazu (AChE) fosforiliranjem aktivnog mjesta pri čemu je spriječen završni prijenos acetilkolina (ACh) do kolinergične sinapse. Sadašnje standardno liječenje pri trovanju visoko toksičnim organofosfornim spojevima sastoji se od kombinirane uporabe antikolinergičnih lijekova (atropin) i reaktivatora AChE (oksimi). Nažalost, niti jedan od trenutno upotrebljivanih oksima nije u mogućnosti reaktivirati inaktiviranu AChE bez obzira na tip upotrijebljenog živčanog bojnog otrova. Iz tog je razloga pronalazak novih bispiridinijevih oksima sposobnih da reaktiviraju živčanim bojnim otrovima inaktiviranu AChE bez obzira na tip bojnog otrova koji je upotrijebljen još uvijek vrlo važan zadatak kako za kemiju tako i za medicinu. Budući da molekula piridoksal-oksima sadrži sve bitne elemente dobrog reaktivatora inhibiranog enzima, sintetizirano je nekoliko spojeva koji su pokazali određeno reaktivatorsko djelovanje.

U ovom su radu izvedene reakcije kvaternizacije piridoksal-oksima sa supstituiranim fenacil-bromidima ($R = F, OCH_3, C_6H_5, H, Cl, Br, CH_3, NO_2$) u acetonu pri sobnoj temperaturi i metanolu uz zagrijavanje. Pripravljene su nove, do sada neobjavljene kvaterne soli piridoksal-oksima sa supstituentima: F, OCH_3, C_6H_5 i CH_3 te su optimirane reakcije pripreme već sintetiziranih spojeva u acetonu ($R = H, Cl, Br$ i NO_2). Strukture spojeva **2-9** određene su pomoću podataka dobivenih IR spektroskopijom, 1H - i ^{13}C - nuklearnom magnetskom rezonancijom te elementarnom CHN analizom.



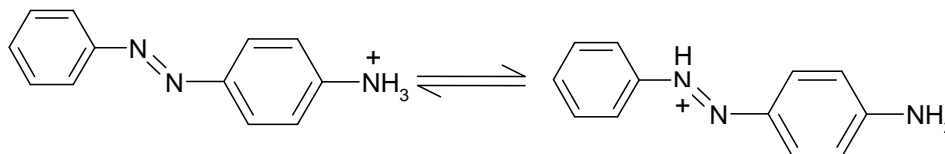
**PIEZOKROMIZAM AMINOAZOBENZENA U SOLIMA
ALAKLIJSKIH METALA: KINETIKA I REAKCIJSKI
MEHANIZMI**

**PIEZOCROMISM OF AMINOAZOBENZENE IN ALAKALI
METAL SALTS: KINETICS AND REACTION MECHANISM**

Post A15

Kaja GLAVAŠ, Ivan HALASZ, Iva DŽEBA, Tomica HRENAR and Hrvoj VANČIK
Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a,
10000 Zagreb, Croatia

Kinetics and mechanism of transformation of 4-aminoazobenzene salts in the alkali halide pellet in solid state have been investigated. If the pressure induced reaction is taking place, the pellet is changing colour and shows a piezocromic effect. Colour change is a consequence of the different protonation places [1].



The kinetics of this reaction has been recorded using time-resolved infrared spectroscopy. To find out the reaction mechanism, influences of particle size of alkali halide, pressure, temperature and moisture on the reaction rate has been investigated. Information on the mechanism of reaction is obtained by the analysing typical sigmoidal kinetic curves using the Avramy – Erofe`ev model.

[1] I. Halasz, K. Lukić, H. Vančik, *Acta Cryst.*, **C63** (2007) 61–64.

**SONOGASHIRINA KONDENZACIJA DERIVATA
AMINOKISELINA I ALKENIL KLORIDA**

**SONOGASHIRA COUPLING OF AMINO ACID-DERIVATIVES
WITH ALIPHATIC CHLORIDE**

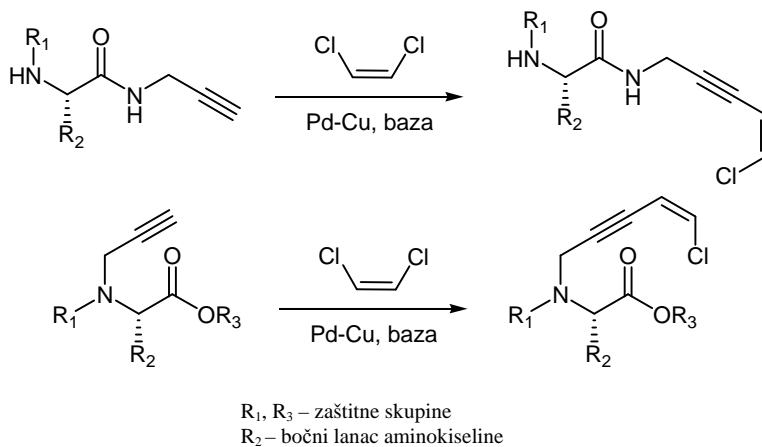
Post A16

Matija GREDIČAK i Ivanka JERIĆ

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

Sonogashirina reakcija, prvi put opisana 1975. godine, još uvijek predstavlja jednu od najvrijednijih sintetskih metoda za reakciju kondenzacije sp^2 -ugljikovih halida i sp -ugljikovih terminalnih acetilena [1]. Opći propis uključuje paladijev(0) katalizator, pomoćni katalizator, najčešće bakrov(I) jodid (CuI), arilni halid, terminalni aceten te bazu, uglavnom tercijarni amin. Velika većina Sonogashirinih reakcija opisanih u literaturi podrazumijeva da su jedan ili oba reaktanta aromatski spojevi, što ih čini reaktivnijima u reakciji kondenzacije [2]. Unatoč tome, i za takve je spojeve bilo potrebno ispitati uvjete pod kojima bi se kondenzacija uspješno odvijala, kao što su vrsta katalizatora, baze i otapala. Stoga ne čudi kako su za puno manje reaktivne alifatske spojeve ti uvjeti još specifičniji, budući da pod standardnim uvjetima uglavnom nastaje diacetilenski nusprodukt (Glaserova reakcija) [3].

Ispitali smo Sonogashirinu reakciju na derivatima aminokiselina kao najvažniji korak u sintezi endiinskih derivata aminokiselina, u kojima su oba reaktanta alifatske molekule, budući da za njih ne vrijedi standardni propis kondenzacije. Ovdje iznosimo rezultate detaljnog ispitivanja utjecaja atmosfere u kojoj se reakcija odvija, katalizatora, baze, otapala te vrste i položaja zaštitnih skupina na aminokiselinama, s ciljem dobivanja željenih spojeva u zadovoljavajućim iskorištenjima (slika 1).



Slika 1. Sonogashirina reakcija na derivatima aminokiselina.

- [1] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* (1975) 4467.
 [2] M. S. Mohamed Ahmed, A. Mori, *Tetrahedron* **60** (2004) 9977.
 [3] P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diedrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39** (2000) 2632.

PRIPRAVE 4-AMINO-1,2,4-TRIAZOLA PRIMJENOM MIKROVALNOG ZRAČENJA

MICROWAVE ASSISTED SYNTHESIS OF 4-AMINO-1,2,4-TRIAZOLES

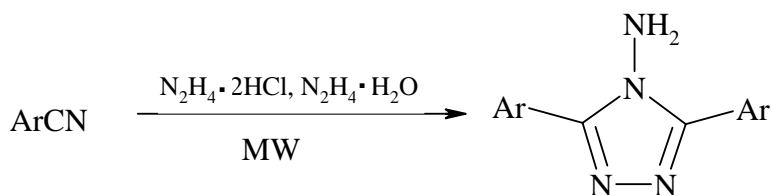
Jasna HALAMBEK, Marina GRANDIĆ i Marijana JUKIĆ

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

Post A17

„Zelena kemija” je program za osmišljavanje, razvoj i primjenu kemijskih proizvoda i procesa koji reduciraju ili eliminiraju uporabu ili proizvodnju supstancija opasnih po ljudsko zdravlje ili okoliš. Zasniva se na dvanaest principa, a jedan od tih principa je korištenje alternativnih reakcijskih uvjeta u koje spadaju i reakcije aktivirane mikrovalnim zračenjem. Mikrovalna organska sinteza, u usporedbi sa klasičnom sintezom ima niz prednosti, od kojih je bitno kraće vrijeme reakcije. Ta metoda posebno je pogodna kod reakcija koje zahtijevaju visoke temperature i duga reakcijska vremena, poput sinteze heterocikličkih spojeva [1].

Piridinske baze, zahvaljujući svojoj velikoj biološkoj aktivnosti, imaju široku primjenu pri pripravi farmaceutskih kemikalija, herbicida i insekticida, vitamina itd., dok su se triazoli iskazali kao antifungalni i antibakterijski agensi. Stoga su u ovom radu provedena istraživanja na pripravi 4-amino-1,2,4-triazola koja u položaju 3 i 5 kao supstituente ima molekule 2-piridona [2,3]. 3,5-disupstituirani-4-amino-1,2,4-triazoli pripremljeni su reakcijom aromatskih nitrila sa hidrazin dihidrokloridom u prisutnosti hidrazin hidrata u etilenglikolu primjenom mikrovalnog zračenja.



- [1] F. B. Bentiss, M. L. Lagrenee, D. B. Barby, *Tetrahedron Lett.* **41** (2000) 1539–1541.
 [2] K. S. Y. Yeung, M. E. F. Farkas, J. F. K. Kadow, N. A. M. Meanwell, *Tetrahedron Lett.* **46** (2005) 3429–3432.
 [3] I. Y. C. L. Lee, O. J. Y. Yu, H. J. L. Lim, H. W. L. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **29** (2008) 723–724.

**SINTEZA I ANTITUMORSKA AKTIVNOST NOVIH
BENZIMIDAZOLA I BENZIMIDAZO[1,2-*a*]KINOLINA**
**SYTHESIS AND ANTITUMOR ACTIVITY OF NOVEL
BENZIMIDAZOLES AND BENZIMIDAZO[1,2-*a*]QUINOLINES**

Marijana HRANJEC¹, Marko MARJANOVIĆ², Marijeta KRALJ²,
Gordana PAVLOVIĆ³ i Grace KARMINSKI-ZAMOLA¹

¹Zavod za organsku kemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu,
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

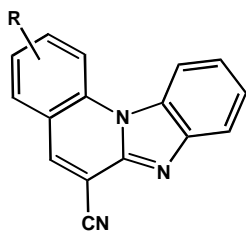
²Laboratorij za funkcionalnu genomiku, Zavod za molekularnu medicinu, Institut Ruđer Bošković,
Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

³Zavod za primijenjenu kemiju, Tekstilno-tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu,
Prilaz baruna Filipovića 30, 10000 Zagreb, Hrvatska

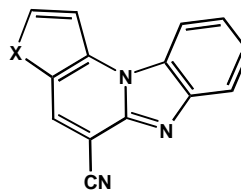
Supstituirani benzimidazoli i njihovi kondenzirani ciklički derivati posjeduju vrlo širok spektar biološkog djelovanja te su stoga zanimljivi sintetskim organskim i medicinskim kemičarima [1]. Novi aromatski i heterociklički derivati priređeni su kao dio našeg kontinuiranog istraživanja, temeljenog na pripravi potencijalnih antitumorskih supstancija iz reda benzimidazola a čije se biološko djelovanje temelji na interakciji s DNA/RNA [2-4].

Reakcijom aldolne kondenzacije priređeni su aciklički derivati benzimidazola koji se reakcijom fotokemijske dehidrociklizacije prevode u cikličke benzimidazo[1,2-*a*]kinoline. Nekoliko je struktura novopriređenih spojeva potvrđeno rendgenskom difrakcijom.

Svim navedenim derivatima ispitano je antitumorsko djelovanje *in vitro* na nekoliko staničnih linija humanih karcinoma te su neki od priređenih derivata pokazali izraženi inhibitorni učinak na pojedine stanične linije.



R = H, CN, Br, CH₃, F, OCH₃, NHCOCH₃



X = S, NMe

- [1] M., Demeunynck, C. Baily, W. D. Wilson, *DNA and RNA binders*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
[2] M. Hranjec, M. Kralj, I. Piantanida, M. Sedić, L. Šuman, K. Pavelić, G. Karminski-Zamola, *J. Med. Chem.* **50** (2007) 5696.
[3] M. Hranjec, I. Piantanida, M. Kralj, L. Šuman, K. Pavelić, G. Karminski-Zamola, *J. Med. Chem.* **51** (2008) 4899.
[4] M. Hranjec, K. Starčević, I. Piantanida, M. Kralj, M. Marjanović, M. Hasani, G. Westman, G. Karminski-Zamola, *Eur. J. Med. Chem.* (2008) 1, u tisku.

ENANTIOSELEKTIVNA DESIMETRIZACIJA ANHIDRIDA 3-ARILGLUTARNIH KISELINA

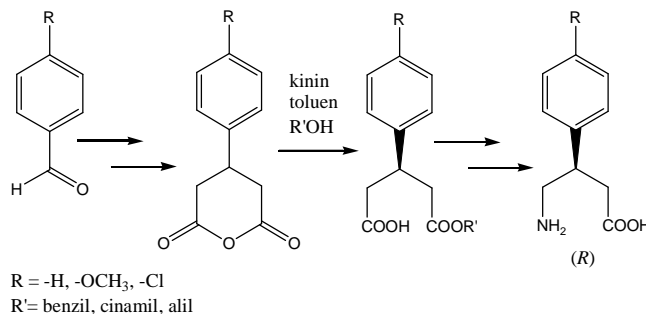
ENANTIOSELECTIVE DESYMMETRIZATION OF 3-ARYLGLUTARIC ANHYDRIDES

Trpimir IVŠIĆ, Zdenko HAMERŠAK i Irena STIPETIĆ

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

Post A19

Enantioselektivna desimetrizacija je koristan korak u sintezi mnogih kiralnih spojeva [1–4]. Ta metoda omogućava uvođenje više stereogenih centara u jednom stupnju, kao i visoku optičku čistoću produkta, a temelj je proučavanja u našem laboratoriju već duže vrijeme [5]. U radu je proučavana enantioselektivna desimetrizacija prokiralnih anhidrida 3-arilglutarnih kiselina u kiralne hemiestere.



Anhidridi 3-arilglutarnih kiselina pripremljeni su polazeći od odgovarajućih aromatskih aldehida i etil-acetoacetata. Enantioselektivna desimetrizacija provedena je u prisutnosti kinina kao katalizatora, te različitih alkohola kao nukleofila. HPLC kromatografijom na kolonama s kiralnim punilom praćen je utjecaj reakcijskih uvjeta i nukleofila na enantioselektivnost reakcije. Nakon optimiranja uvjeta, reakcija s najpogodnijim nukleofilom provedena je na preparativnoj skali. Dobiveni hemiesteri visokih optičkih čistoća prevedeni su u farmakološki interesantne 3-aril γ -aminoglutarne kiseline (baclofen).

- [1] I. Atodiresei, I. Schiffrers, C. Bolm, *Chem. Rev.* **107** (2007) 5683.
- [2] A. C. Spivey, B. I. Andrews, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** (2001) 3131.
- [3] Y. Chen, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 11302.
- [4] Y. Chen, P. McDaid, L. Deng, *Chem. Rev.* **103** (2003) 2965.
- [5] Z. Hameršak, I. Stipetić, A. Avdagić, *Tetrahedron: Asymmetry* **18** (2007) 1481.

PRIPRAVA DERIVATA REZVERATROLA

SYNTHESIS OF RESVERATROL DERIVATIVES

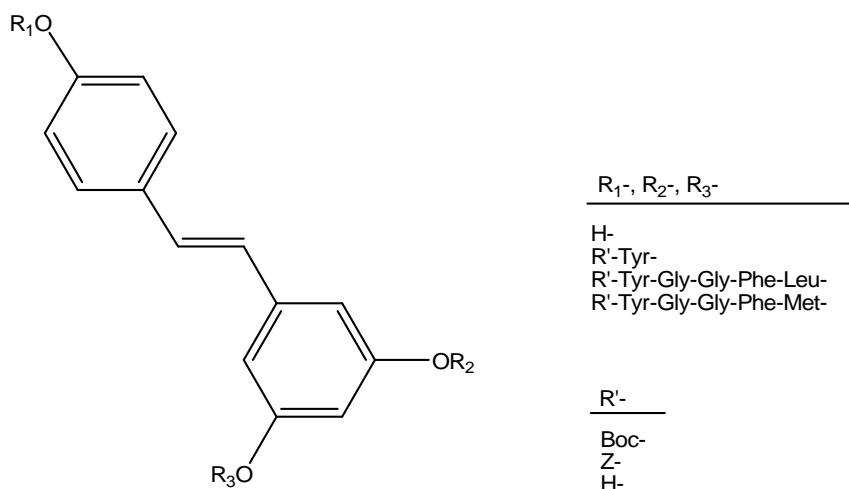
Andreja JAKAS

Zavod za organsku kemiju i biokemiju, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54,
10000 Zagreb, Hrvatska

Post A20

Rezveratrol (3, 4', 5-trihidroksistilben), polifenol iz skupine stilbena, pronađen je i izoliran iz korijena bijelog kukurijeka 1940. godine. Od tada pa do danas nađen je u nizu biljaka, u raznom voću i povrću, te u crnom vinu. Iz biljaka je izoliran i u obliku glukozida, a u organizmu se metabolizira u glukoronide [1,2]. Interes za ovaj spoj kao i za njegove derivate leži u cijelom nizu njegovih povoljnih utjecaja na organizam. On pokazuje kardioprotektivna i antikancerogena svojstva koja se očituju u antiproliferativnom djelovanju na veliki broj tumora, kao i u pojačanju djelovanja citokina, kemoterapije i gama-zračenja u tretiranju tumora [3].

U svrhu pojačanja biološke aktivnosti rezveratrola odnosno pronalaženja novih lijekova antitumorskog djelovanja u ovom su radu sintetizirani derivati rezveratrola s Tyr, te pentapeptidom Leu/Met-enkefalinom (Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu/Met).



- [1] R. Pezet, K. Giondro, O. Viret, J. -L. Spring, *Physiol. Mol. Plant Pathol.* **65** (2005) 297–303.
 [2] L. -X. Wang, A. Hereida, H. Song, Z. Zhang, B. Yu, C. Davis, R. Redfiled, *J. Pharmac. Sci.* **93** (2004) 2448–2457.
 [3] B. B. Aggarwal, A. Bhardwaj, R. S. Aggarwal, N. P. Seeram, S. Shishoida, Y. Takada, *Anticancer Res.* **24** (2004) 2783–2840.

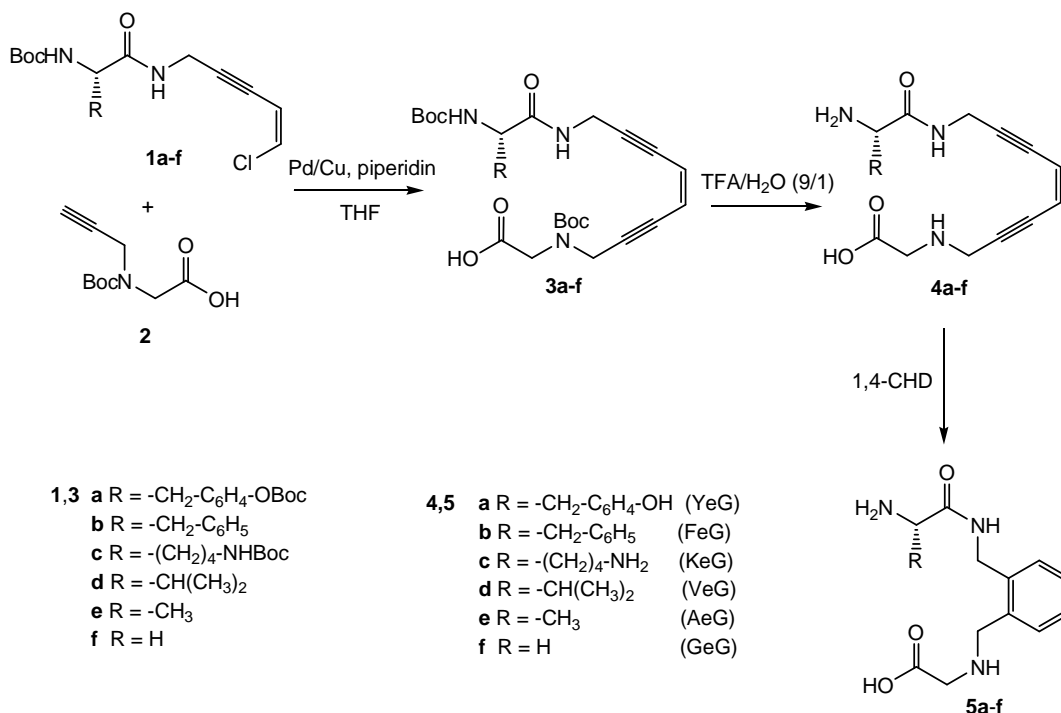
DIPEPTIDNI MIMETICI S ENDIINSKOM PREMOSNICOM ENEDIYNE-BRIDGED DIPEPTIDE MIMETICS

Ivanka JERIĆ i Matija GREDIČAK

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

Post A21

Endiinski antitumorski antibiotici predstavljaju relativno novu skupinu prirodnih spojeva jedinstvene strukture i mehanizma djelovanja. Kemijska struktura prirodnih endiinskih spojeva može se podijeliti u tri funkcionalne skupine. Jedan dio strukture je odgovoran za prepoznavanje i smještanje molekule u mali utor molekule DNK. Nakon toga se pokreće kaskada intramolekulskih reakcija koja završava promjenom geometrije endiinskog motiva uključenog u 9- ili 10-eročlani prsten. Reaktivni diradikal, koji nastaje Bergmanovom cikloaromatizacijom, odcjepljuje 2 protona sa šećerne okosnice DNK i dovodi do njenog cijepanja. Endiinski spojevi se intenzivno izučavaju u potrazi za novim analogima jednostavnije strukture, kontrolirane aktivacije i povećane selektivnosti prema tumorskim stanicama. Korištenje aminokiselina i peptida kao „nosača” endiinske strukture ima niz potencijalnih prednosti. Peptidi mogu povećati topljivosti i afinitet prema DNK, predstavljaju dobre ligande za vezanje metalnih iona i mogu utjecati na kiselo-bazna svojstva molekule. Jedan od najjednostavnijih načina je korištenje endiinske sktrukture kao premosnice između terminalnih krajeva aminokiselina. Zaštićeni konjugati **3a-f** priređeni su Sonogashirinom reakcijom modificiranih aminokiselinskih derivata (Shema 1). Nakon deprotekcije i odsoljavanja studirana je cikloaromatizacija spojeva **4a-f**.



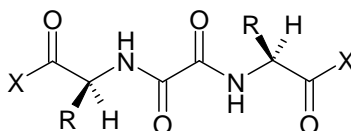
Shema 1.

**SUPRAMOLEKULARNO SAMO-UDRUŽIVANJE
OKSALAMIDNIH TETRAPEPTIDA**
**SUPRAMOLECULAR SELF-ASSEMBLY OF OXALAMIDE
TETRAPEPTIDES**

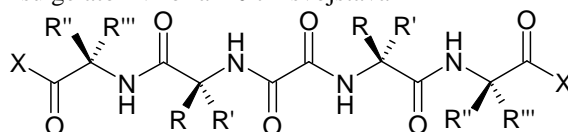
Janja MAKAREVIĆ, Milan JOKIĆ, Vesna ČAPLAR,
Leo FRKANEC, Nataša ŠIJAKOVIĆ VUJIČIĆ, Darinka KATALENIĆ,
Tomislav PORTADA i Mladen ŽINIĆ

Laboratorij za supramolekularnu i nukleozidnu kemiju, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54,
10002 Zagreb, Hrvatska

Samoorganizacija peptidnih spojeva interesantna je kako sa stanovišta bioloških procesa, tako i za dizajn nanomaterijala inspiriranih značajkama bioloških sustava. Naša su ranija istraživanja pokazala da su bis(aminokiselinski) oksalamidi učinkoviti gelatori različitih organskih tekućina i vode [1].



Samo-udruživanjem molekula gelatora pomoću nekovalentnih interakcija nastaje trodimenzionalna mreža isprepletenih niti nano-dimenzija, koja u šupljinama imobilizira velike količine prisutnog otapala. Da bismo detaljnije istražili utjecaj intermolekularnih vodikovih veza i hidrofobnih interakcija suptituenata na asimetričnom centru aminokiselina koje stabiliziraju supramolekularne gelske agregate te posebno utjecaj različitih stereokemijskih konfiguracija aminokiselinskih jedinica sintetiziran je niz tetrapeptidnih oksalamidnih derivata s različitim kombinacijama (*R*)- i (*S*)-leucina, fenilalanina i fenilglicina te s različitim funkcionalnim skupinama terminalnih aminokiselina (karboksilne kiseline, esteri i amidi). Dobiveni su gelatori vrlo različitih svojstava i



$R, R', R'', R''' = H, CH_2(CH_3)_2, CH_2Ph$ ili $Ph, X = OH, OMe, NH_2$

efikasnosti i utvrđeni su dramatični učinci različitih kombinacija stereokemijskih konfiguracija aminokiselina na morfologiju gelskih niti i učinkovitost geliranja. Samo-udruživanje oksalamidnih tetrapeptida istraženo je spektroskopskim metodama NMR, FTIR, UV i CD, te SEM i TEM mikroskopijama.

[1] J. Makarević, M. Jokić, B. Perić, V. Tomišić, B. Kojić-Prodić, M. Žinić, *Chem. Eur. J.* **7** (2001) 3328–3341.

**KONFORMACIJSKA ANALIZA DISUPSTITUIRANIH
FEROCENSKIH PEPTIDA**

**CONFORMATIONAL ANALYSIS OF THE DISUBSTITUTED
FERROCENE PEPTIDES**

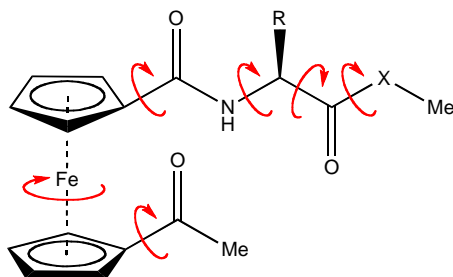
Ivan KODRIN¹, Zlatko MIHALIĆ¹, Jasmina LAPIC² and Vladimir RAPIĆ²

¹Laboratory of Organic Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a,
10000 Zagreb, Croatia

²Faculty of Food Technology and Biotechnology, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Croatia

Post A23

Ferrocene peptides have many conformers due to the internal rotations about single bonds and rotation of the cyclopentadienyl rings with the respect to the Cp-Fe-Cp axis [1,2,3]. In this study we present the results of the first detailed conformational analysis of 1,1'-disubstituted ferrocene peptides of the MeCO-Fn-CO-AA-XMe ester and amide type (Fn = ferrocene-1,1'-diyl; AA = L- α -amino acid, Gly, Ala or Val, R = H, Me or *i*-Pr; X = O, NH), in vacuum, chloroform and DMSO.



We have conducted a full conformational space search of these compounds in two steps. First, Monte Carlo search at molecular mechanics level of theory was performed to find all minima of a range of structures containing fixed ferrocene moiety with different angle between substituents (ω), allowing the use of force fields not necessarily parameterized for ferrocene. Thus obtained structures served as starting geometries for unrestricted energy minimizations at quantum-mechanics level of theory. The resulting Boltzmann distributions of conformers in vacuum and the two solvents, the analysis of the general structural characteristics of the most stable conformers, and the results of NBO and AIM analyses provided some new insights into the intramolecular interactions in these compounds.

- [1] J. Lapić, D. Siebler, K. Heinze, V. Rapić, *Eur. J. Inorg. Chem.* **14** (2007) 2014.
 [2] J. Lapić, G. Pavlović, D. Siebler, K. Heinze, V. Rapić, *Organometallics* **27** (2008) 726.
 [3] S. Djaković, D. Siebler, M. Čakić-Semenčić, K. Heinze, V. Rapić, *Organometallics* **27** (2008) 1447.

UTJECAJ POLARNOSTI SILIKAGELA NA ENANTIOSEPARACIJSKA SVOJSTVA POLISAHARIDNIH KIRALNIH STACIONARNIH FAZA

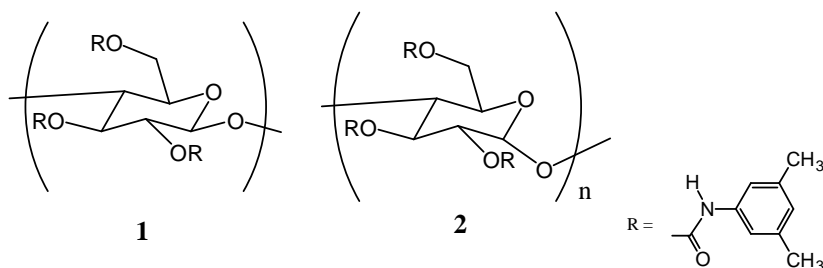
INFLUENCE OF SILICA GEL POLARITY ON ENANTIOSEPARATION CAPABILITY OF POLYSACCHARIDE CHIRAL STATIONARY PHASES

Darko KONTREC i Vladimir VINKOVIĆ

Laboratorij za stereoselektivnu katalizu i biokatalizu, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post A24

Trenutačno su polisaharidne stacionarne faze najvažnije kiralne stacionarne faze u tekućinskoj kromatografiji, kako pri određivanju enantiomerne čistoće kiralnih spojeva, tako i pri odjeljivanju enantiomera u preparativnom mjerilu [1]. Kiralne stacionarne faze koje su priređene nanosom (adsorpcijom) celuloza *tris*-(3,5-dimetilfenilkarbamata) (1), odnosno amiloza *tris*-(3,5-dimetilfenilkarbamata) (2) na aminopropilni silikagel velikih pora imaju posebice raširenu primjenu i mogu se primijeniti pri odjeljivanju enantiomera gotovo svih poznatih racemata [2].



Polisaharidne stacionarne faze sastoje se od silikagela i preinačenog polisaharida (oko 20%). Budući da je silikagel većinski sastojak polisaharidnih stacionarnih faza, neupitan je njegov utjecaj na brzinu adsorpcije i desorpcije enantiomera, ali i na enantio-separacijska svojstva takvih kiralnih stacionarnih faza. U ovom priopćenju prikazat ćemo kako promjena polarnosti silikagela utječe na enantio-separacijska svojstva polisaharidnih stacionarnih faza. Kao modelni polisaharid primijenjen je celuloza *tris*-(3,5-dimetilfenilkarbamata) (1). Ovaj je spoj nanesen na kupovni nepreinačeni HPLC silikagel, aminopropilni silikagel, merkaptopropilni silikagel, cijanopropilni silikagel, metilni silikagel i oktadecilni silikagel. Priređene polisaharidne stacionarne faze testirane su pri odjeljivanju enantiomera odabranih standardnih racemata.

- [1] H. Y. Aboul-Enein, I. Ali, *Chiral separations by liquid chromatography and related technologies*, Marcel Dekker, Inc., New York, 2003.
 [2] T. J. Ward, B. A. Baker, *Anal. Chem.* **80** (2008) 4363–4372.

PRIPRAVA I KONFORMACIJSKA ANALIZA FEROCENSKIH PEPTIDA KOJI SADRŽE β -LAKTAM

SYNTHESIS AND CONFORMATIONAL ANALYSIS OF β -LACTAM CONTAINING FERROCENE PEPTIDES

Veronika KOVAČ¹, Katarina RADOLOVIĆ², Ivan HABUŠ², Daniel SIEBLER³,
Katja HEINZE³ i Vladimir RAPIĆ¹

¹ Prehrambeno-biotehnoški fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Pierottijeva 6,
10000 Zagreb, Hrvatska

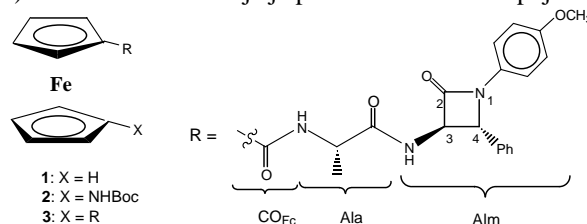
² Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

³ Department of Inorganic Chemistry, University of Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,
Heidelberg, Germany

Post A25

U nastavku istraživanja ferocenskih oligopeptida [1-3] pripravili smo konjugate **1-3** koji sadrže β -laktamski prsten spojen s ferocenskom jezgrom preko alaninske razmaknice. Dobiveni spojevi su derivati ferocenkarboksilne kiseline, ferocen-1,1'-dikarboksilne kiseline i 1'-aminoferocen-1'-karboksilne kiseline, čiji su biokonjugati s prirodnim peptidima s obzirom na njihovo zanimljivo kiralno uređenje odn. stabilizaciju putem intramolekulskih vodikovih veza (IHB) iscrpno opisani u literaturi [1-5].

U ovom radu izvedena je konformacijska analiza pripremljenih spojeva na osnovi IR-, CD- i NMR-spektroskopije te teorijske metode (DFT-račun). U spoju **2** uočene su dvije razmjerno jake IHB, a u spoju **3** mreža od tri IHB od kojih je jedna unutarlančana što uzrokuje dodatnu stabilizaciju. U oba spoja IHB podržavaju (*P*)-heličnu kiralnost koja je posebno izražena u spoju **3**.



- [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.
[2] L. Barišić, M. Dropučić, V. Rapić, H. Pritzkow, S. I. Kirin, N. Metzler-Nolte, *Chem. Commun.* **17** (2004) 2004–2005.
[3] L. Barišić, V. Rapić, N. Metzler-Nolte, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 4019–4021.
[4] S. Chowdhury, D. A. R. Sanders, G. Schatte, H.-B. Kraatz, *Angew. Chem.* **118** (2006) 765–768.
[5] A. Nomoto, T. Moriuchi, S. Yamazaki, A. Ogawa, T. Hirao, *Chem. Commun.* (1998) 1963–1964.

SINTEZA FEROCENSKIH GLIKOKONJUGATA SYNTHESIS OF FERROCENE GLYCOCONJUGATES

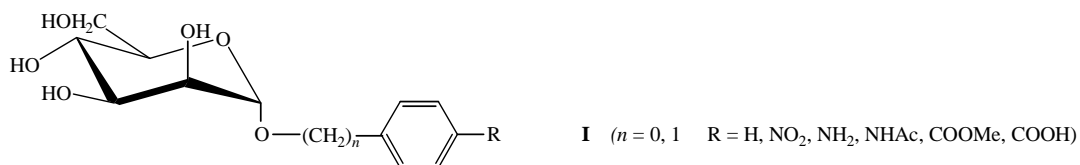
Monika KOVAČEVIĆ¹, Lidija BARIŠIĆ¹, Rosana RIBIĆ²,
Srđanka TOMIĆ² i Vladimir RAPIĆ¹

¹Zavod za organsku kemiju, Prehrambeno-biotehnoški fakultet, Sveučilište u Zagrebu,
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Hrvatska

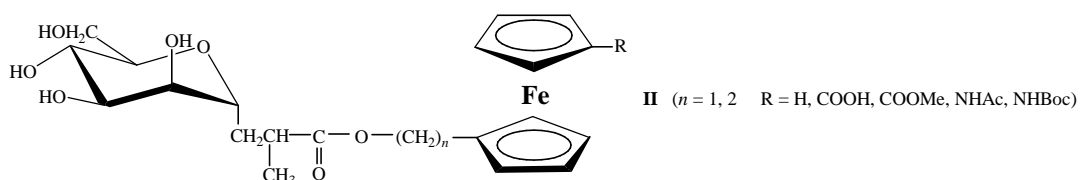
²Zavod za organsku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post A26

U biološkim sustavima ugljikohidrati imaju bitnu ulogu u staničnom prepoznavanju; mikrobn adhezija na površini stanice domaćina ostvaruje se međudjelovanjem mikrobnih proteina – lektina i dijelova glikokaliksa stanica domaćina. Budući da je adhezija osnovni preduvjet za infekciju, inhibicija tog procesa može se postići dodatkom (multivalentnih) glikomimetika kao terapijskih anti-adheziva. Pokazano je da prisutnost aromatske podjedinice u fenil- α -D-manopiranozidu i *p*-nitrofenil- α -D-manopiranozidu (**I**) u odnosu na nearomatski metil- α -D-manopiranozid utječe na povećanje inhibicijske aktivnosti, pa takvi α -vezani aromatski glikozidi snažno inhibiraju hemaglutinaciju *E. Coli* [1, 2].



Imajući na umu da prisutnost aromatske ferocenske jezgre u spojevima poznate biološke aktivnosti značajno povećava njihovu djelotvornost, odlučili smo pripremiti ferocenske derivate tipa **II**.



Takvi bioorganometalni spojevi ferocena i α -D-manopiranozidâ predstavljaju prilog važnom području ferocenskih konjugata s ugljikohidratima [3]. Biološka aktivnost pripremljenih konjugata tipa **II** ispitat će se u nastavku istraživanja.

- [1] (a) N. Firon, I. Ofek, N. Sharon, *Carbohydr. Res.* **120** (1983) 235–249.; (b) N. Firon, I. Ofek, N. Sharon, *Infect. Immun.* **43** (1984) 1088–1090.
[2] T. K. Lindhorst, S. Kötter, J. Kubich, U. Krallmann-Wenzel, S. Ehlers, V. Kren, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998) 1669–1674.
[3] D. R. van Staveren, N. Metzler-Nolte, *Chem. Rev.* **104** (2004) 5931–5985.

SINTEZA I FOTOKEMIJA STIRILNIH DERIVATA 4,5-DIARIL-OKSAZOLA

SYNTHESIS AND PHOTOCHEMISTRY OF 4,5-DIARYL-STYRYL-OXAZOLES

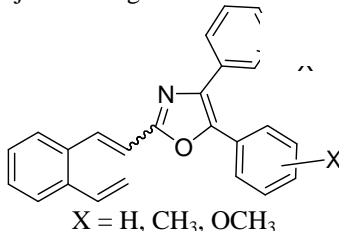
Ivana KRANJČEC¹, Željko MARINIĆ² i Marija ŠINDLER-KULYK¹

¹Zavod za organsku kemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu,
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

²NMR Centar, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post A27

Kemija heterocikla smatra se jednom od najkompleksnijih grana organske kemije [1]. Oksazoli su peteročlani aromatski spojevi s dva heteroatoma, kisikom i dušikom, pojavljuju se u velikom broju u prirodi prisutnih spojeva [2] i zanimljivi su zbog visoke biološke aktivnosti [3].



Novi, 4,5-diaril-2-[2-(2-vinilfenil)etenil]oksazoli sintetizirani su u svrhu istraživanja njihovih intramolekularnih reakcija cikloadicija uz korištenje svjetla kao reagensa.

Spojevi su priređeni nizom reakcija, od zatvaranja heterocikločkog prstena do produženja konjugiranog sustava [4,5], te osvijetljavani u kemijskom reaktoru. Dobiveni su novi, zanimljivi heterociklički derivati koji su okarakterizirani modernim spektroskopskim metodama.

Produkti i mehanizmi njihova nastajanja bit će diskutirani.

- [1] A. Katritzky, C. Rees, *Comprehensive oxazole and bis-oxazole heterocyclic chemistry* **6** (1984) 177–234.
 [2] Vince S. C. Yeh, *Tetrahedron* **60** (2004) 11995–12042.
 [3] P. Wipf, *Chem. Rev.* **95** (1995) 2115–2134.
 [4] W. Pei, S. Li, X. Nie, J. Pei, B. Chen, J. Wu, X. Ye, *Synthesis* (1998) 1298–1304.
 [5] M. Šindler-Kulyk, D. Vojnović, N. Defterderović, Ž. Marinić, D. Srzić, *Heterocycles* **38** (1994) 1791–1796.

**PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA SIMETRIČNO
SUPSTITIRANIH FEROCENSKIH UREIDOPEPTIDA**
**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF
SYMMETRICALLY SUBSTITUTED FERROCENE
UREIDOPEPTIDES**

Post A28

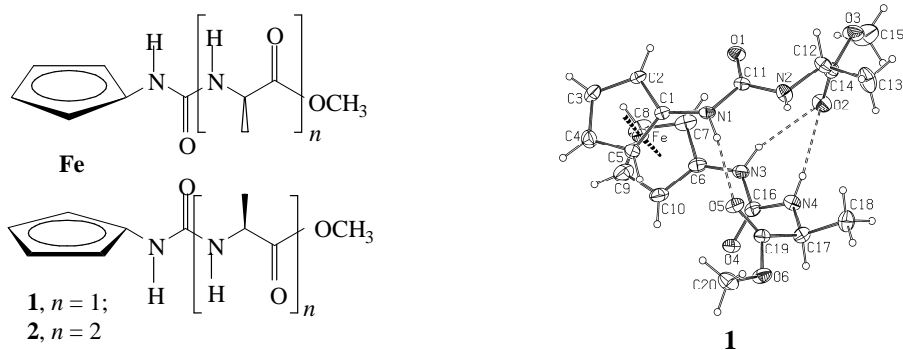
Jasmina LAPIĆ¹, Senka DJAKOVIĆ¹, Mario CETINA² i Vladimir RAPIĆ¹

¹ Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Hrvatska

² Tekstilno-tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Prilaz Baruna Filipovića 28a,
10000 Zagreb, Hrvatska

U literaturi opisani simetrični ureidopeptidi tipa T(NHCO-AA-OMe)₂ (T = -CH₂-CH₂-, norbonan-5-en-2,3-diil, ciklopropan-1,2-diil) karakterizirani su konformacijama podržanim intramolekulskim vodikovim vezama (IHB) [1].

U nastavku naših istraživanja heteroanularno supstituiranih nesimetričnih ferocenskih ureidopeptida [2], odlučili smo pripremiti i istražiti simetrično supstituirane ureidopeptide. Pripravu ureidopeptida **1** i **2** uspješno smo izveli reakcijom 1,1'-diizocijanoferocena s Ala-OMe i Ala-Ala-OMe.



Rentgenska strukturna analiza pokazuje da tri IHB N-H...O veze spajaju peptidne lance spoja **1**. Veze N1...O5 i N3...O2 daju deseteročlane IHB prstenove, dok su atomi N4 i O2 povezani preko dvanaesteročlanih prstenova [N1...O5 = 2.993(2) Å; N3...O2 = 3.060(3) Å; N4...O2 = 3.232(3) Å]. Dodatno, četrnaesteročlane prstenove stvara splet N1...O5 i N3...O2 vodikovih veza, a dvanaesteročlane prstenove splet vodikovih veza N1...O5 i N4...O2. Atom O2 je akceptor dviju vodikovih veza te stoga međulančane IHB N3...O2 i N4...O2 daju šesteročlani prsten. Molekule spoja **1** povezane su s po jednom vodikovom vezom N-H...O i C-H...O u dvodimenzijisku mrežu.

[1] M. North, *J. Peptide Sci.* **6** (2000) 301.

[2] J. Lapić, G. Pavlović, D. Siebler, K. Heinze, V. Rapić, *Organometallics* **27** (2008) 726.

NOVI TIPOVI HETEROANULARNO SUPSTITIRANIH FEROCENSKIH UREIDOPEPTIDA

NEW TYPES OF ASSYMMETRICALLY SUBSTITUTED FERROCENE UREIDOPEPTIDES

Jasmina LAPIĆ¹, Senka DJAKOVIĆ¹ i Vladimir RAPIĆ¹

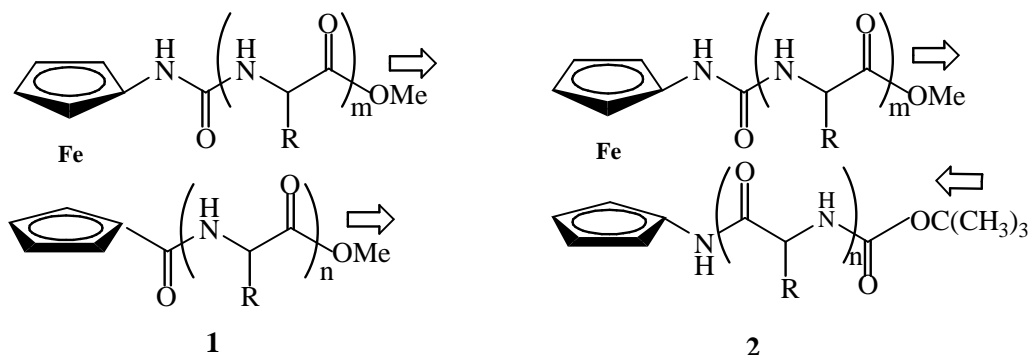
¹ Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post A29

U literaturi su opisani ureidopeptidi izvedeni iz malih molekula (norbonan-5-en-2,3-diil, ciklopropan-1,2-diil) koje su pogodne kao molekularni kalupi za proučavanje proteinskih konformacija. Ti molekularni kalupi su začetnici vezivanja podandnih peptidnih lanaca putem vodikovih veza NH...OC, inducirajući α -, β -, γ -okrete, odnosno paralelnu β -nabranu plohu [1-3].

U našem Laboratoriju sintetiziran je niz bioorganometalnih spojeva sastavljenih iz 1'-aminoferocen-1-karboksilne kiseline (Fca) i prirodnih aminokiselina, pri čemu se ferocenska podjedinica pokazala kao začetnik okreta uz nastajanje intramolekulskih vodikovih veza, uz moguću tvorbu kvazi- β -nabrane plohe [4]. Ferocenski ureidopeptidi koji u položaju 1'- sadrže metoksikarbonilnu skupinu podliježu samopovezivanju [5].

U nastavku tih istraživanja pripravili smo asimetrične ureidopeptide – konjugate prirodnih aminokiselina s Fca **1** odn. s ferocen-1,1'-diaminom **2** (strjelica pokazuje smjer peptidnih lanaca od N- prema C-terminusu). Bit će opisana konformacijska analiza pripremljenih molekula na osnovi IR-, NMR-vr-, i CD- spektroskopije, kao i DFT-računa.



- [1] D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, I. G. Jones, W. Jones, K. M. A. Malik, M. North, *J. Org. Chem.* **63** (1998) 1496.
 [2] I. G. Jones, W. Jones, M. North, *J. Org. Chem.* **63** (1998) 1505.
 [3] M. North, *J. Peptide Sci.* **6** (2000) 301.
 [4] 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.
 [5] J. Lapić, G. Pavlović, D. Siebler, K. Heinze, V. Rapić, *Organometallics* **27** (2008) 726.

**KONFORMACIJSKA ANALIZA ESTERÂ I AMIDÂ
1'-ACETILFEROCENOIL-AMINOKISELINÂ**

**CONFORMATIONAL ANALYSIS OF
1'-ACETYLFERROCENOYL AMINO ACID
ESTERS AND AMIDES**

Jasmina LAPIĆ¹, Dinko ŽIHER², Predrag NOVAK³, Vilko SMREČKI⁴,
Zlatko MIHALIĆ³, Ivan KODRIN³ i Vladimir RAPIĆ¹

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

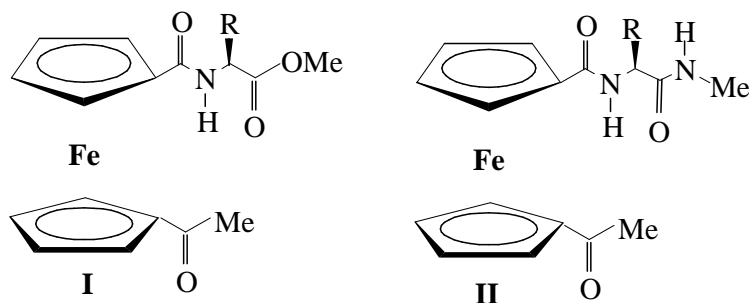
² GlaxoSmithKline Research Centre Zagreb, Ltd., Prilaz baruna Filipovića 29, 10000 Zagreb, Hrvatska

³ Prirodoslovno-matematički fakultet, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska

⁴ Centar za NMR, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

U našem prethodnom radu opisali smo pripravu i strukturu nesimetrično supstituiranih ferocenskih ester-diamida MeNHCO-Fn-AA-OMe i triamida MeNHCO-Fn-AA-NHMe [1]. Budući da ti konjugati sadrže mnoštvo konformacija podržanih intramolekulskim vodikovim vezama (IHB) njihova je konformacijska analiza vrlo složena. Nastavak naših istraživanja bio je usmjeren analizi "pojednostavnjenih" analogâ tih konjugata – spojeva **I** (MeCO-Fn-AA-OMe) i **II** (MeCO-Fn-AA-NHMe), koji su pripremljeni kopolacijom keto-kiseline MeCO-Fn-COOH s esterima ili amidima odgovarajućih prirodnih aminokiselina/dipeptidâ uz primjenu postupka EDC/HOBt.

Konjugati tipa **I** i **II** imaju jedan proton-donor manje od naprijed spomenutih pseudopeptida pa se može pretpostaviti manji broj konformacija u njihovim otopinama i očekivati uspješniju konformacijsku analizu. Populacija konformera i jakost IHB u otopini ispitana je IR-, NMR- i CD-spektroskopijom te DFT-računom.



R = H
R = CH₃
R = CH(CH₃)₂

[1] J. Lapić, D. Siebler, K. Heinze, V. Rapić, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 2014–2024.

**IZOTIOCIJANATNA GRUPA ZA KONJUGACIJU PORFIRINA I
DIPIROMETENA S ANTITIJELIMA**

**ISOTHIOCYANATE GROUP FOR CONJUGATION OF
PORPHYRINS AND DIPYRROMETHENES TO ANTIBODIES**

Nela MALATESTI¹, Karen SMITH², Huguette SAVOIE², John GREENMAN²
and Ross W. BOYLE²

¹ Department of Chemistry, University J. J. Strossmayer, F. Kuhača 20, 31000 Osijek, Croatia

² University of Hull, Cottingham Road, Hull, UK

Post A31

The synthesis of porphyrins bearing single isothiocyanate (NCS) group enables their bioconjugation to antibodies under mild conditions [1]. This methodology can be employed in the synthesis of porphyrins as new third generation photosensitisers that would target the tumour *via* bioconjugation to monoclonal antibodies (Mabs).

We have synthesised four cationic isothiocyanato-5,15-diphenyl porphyrins and one tetraphenyl analogue. Diphenyl porphyrins were prepared from dipyrromethanes in [2+2] condensation, where one half of the molecule 'provides' amino group, which is easily converted to NCS group. This group reacts with amino groups contained on lysine residues on the antibody. To achieve better solubility under those conditions and to minimise non-covalent binding, the other half of the molecule contains quaternised nitrogen. Applying a known route, tetraphenyl analogue was also synthesised. Their bioconjugation to several monoclonal antibodies was successfully carried out without compromising the binding of the antibodies. The potential of these compounds as targeted photosensitisers for use in photodynamic therapy (PDT) has been demonstrated [2], and recently, bioconjugation to single chain Fv fragment was also successful proving even greater potential of this methodology for PDT applications [3].

We have also synthesised two BODIPY analogues (boron complexes of 5-phenyldipyrromethenes) bearing NCS group. The molecule with hindered rotation of the phenyl ring shows good photophysical properties common for this type of fluorophore. Both molecules were successfully conjugated to two monoclonal antibodies that bind to antigens over-expressed on cancer cells. This demonstrates their applicability for fluorescence labelling of proteins bearing primary amino groups and great potential advantages in the areas of fluorescence microscopy [4].

[1] O. J. Clarke, R. W. Boyle, *Chem. Commun.* (1999) 2231–2232.

[2] N. Malatesti, K. Smith, H. Savoie, J. Greenman, R. W. Boyle, *Int. J. Onc.* **28** (2006) 1561–1569.

[3] C. Staneloudi, K. A. Smith, R. Hudson, N. Malatesti, H. Savoie, R. W. Boyle, J. Greenman, *Immunology* **120** (2007) 512–517.

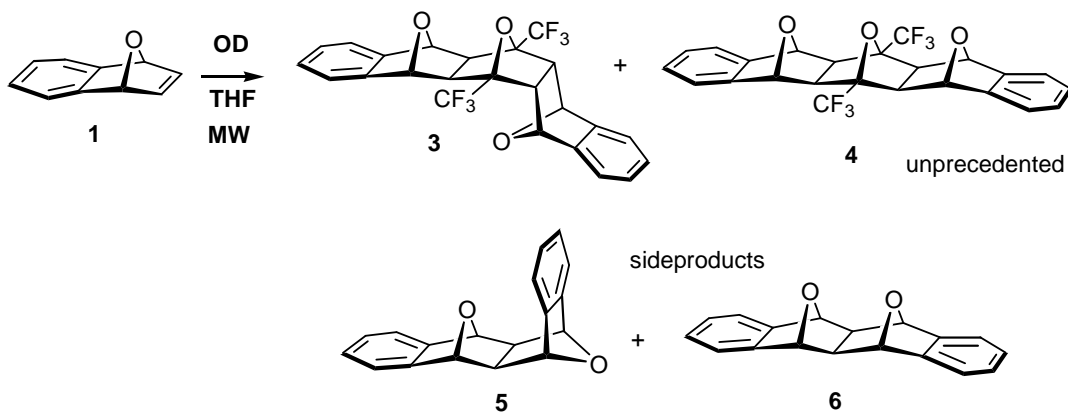
[4] N. Malatesti, R. Hudson, K. Smith, H. Savoie, K. Rix, K. Welham, R. W. Boyle, *Photochem. Photobiol.* **82** (2006) 746–749.

**MIKROVALNE REAKCIJE
2,5-BIS-TRIFLUOROMETIL-1,3,4-OKSADIAZOLA
SA NORBORNENIMA**

**MICROWAVE REACTIONS OF
2,5-BIS-TRIFLUOROMETHYL-1,3,4-OXADIAZOLE
WITH NORBORNENES**

Davor MARGETIĆ, Pavle TROŠELJ and Željko MARINIĆ
Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Croatia

The reactions of 2,5-bis-trifluoromethyl-1,3,4-oxadiazole **2** with norbornenes [1] under microwave conditions were investigated. MW reactions enabled the reaction times and temperatures to be significantly reduced, as compared to classical thermal reactions. Furthermore, unprecedented stereochemical outcome of the reaction with 7-oxanorbornenes **1** was found, where linear product **4** was isolated, alongside usual bent-shaped cycloadduct **3** [2]. The reaction mechanism was investigated computationally by density functional methods (B3LYP/6-31G*), and stereochemical results explained by stereoelectronic reasons [3].



- [1] R. N. Warrener, D. Margetić, R. A. Russell, *Synlett* (1998) 585.
 [2] R. N. Warrener, *Eur. J. Org. Chem.* (2000) 3363.
 [3] D. Margetić, R. N. Warrener, *Croat. Chem. Acta.* **76** (2003) 357.

HIDROLIZA I RETRO-ALDOLNO CIJEPANJE 2-(1-ADAMANTIL)-3-HIDROKSIBUTANOATA: KOMPETITIVNE REAKCIJE

HYDROLYSIS AND RETRO-ALDOL CLEAVAGE OF 2-(1-ADAMANTYL)-3-HYDROXYBUTANOATE: COMPETING REACTIONS

Post A33

Marija MATKOVIĆ¹, Nikola BASARIĆ¹, Kata MLINARIĆ-MAJERSKI¹,
Ajeet SINGH² and Bishwajit GANGULY²

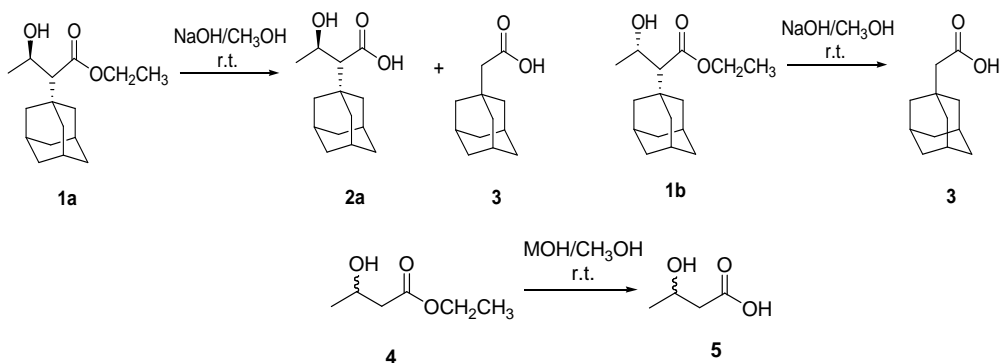
¹ Department of Organic Chemistry and Biochemistry, Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54,
P.O. Box 180, 10002 Zagreb, Croatia

² Analytical Science Division, Central Salt and Marine Chemicals Research Institute (CSIR),
Bhavnagar, Gujarat 364002, India

In the scope of our research on the synthesis of peptides and peptidomimetics with embedded cage molecules [1], we have prepared adamantane analogue of ethyl 3-hydroxybutanoate [2]: *threo*-(**1a**) and *erythro*-(**1b**)-isomers of ethyl 2-(1-adamantyl)-3-hydroxybutanoate.

In order to obtain the corresponding acid derivatives (**2a**) or (**2b**) [3], ethyl esters *threo*-**1a** and *erythro*-**1b** were submitted to the base hydrolysis. Surprisingly, the main product was 1-adamantylacetic acid (**3**), indicating that retro-aldol reaction [4] is in competition with hydrolysis. On the other hand, the parent compound without adamantyl substituent, ethyl 3-hydroxybutanoate (**4**) was efficiently hydrolyzed without retro-aldol reaction.

To get more insight in significant difference observed in the base induced reactions of adamantyl derivatives **1a**, **1b** and parent ester **4**, these reactions were studied by computational methods. Herein, the comparison of theoretical and experimental results will be presented.



[1] M. Matković, J. Veljković, K. Mlinarić-Majerski, K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, *J. Mol. Struct.* **832** (2007) 191.

[2] H.-M. Müller, D. Seebach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **32** (1993) 477.

[3] B. Ganguly, A. Singh, N. Basarić, M. Matković, K. Mlinarić-Majerski, *J. Mol. Struct.* **888** (2008) 238.

[4] J. L. Jensen, H. Hashtroumi, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 3299.

**VREDNOVANJE MODELA ZA ISTRAŽIVANJE
LIPIDNE PEROKSIDACIJE
EVALUATION OF THE MODEL FOR LIPID
PEROXIDATION STUDY**

Post A34

Branka MIHALJEVIĆ, Ivana TARTARO i Nada FILIPOVIĆ-VINCEKOVIĆ
Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

U modelnim sustavima lipida prikladnim za proučavanje lipidne peroksidacije najčešće se koriste prijelazni metali kao djelotvorni inicijatori ovih biološko važnih procesa, koji u organizmu teku reakcijama slobodnih radikala dovodeći ga u stanje oksidacijskog stresa. Dok mehanizmi procesa induciranih prijelaznim metalima još uvijek nisu u potpunosti poznati, pouzdano se zna da željezo ima važnu ulogu kako u pojavi tako i u brzini induciranja i/ili kataliziranja lipidne peroksidacije ovisno o uvjetima reakcijske sredine (pH, utjecaji kelata, prisustvo drugih oksidansa) [1].

U dosadašnjim istraživanjima promicanja peroksidacije lipida, s dodatkom željezovih soli biološkim sustavima istovremeno su generirane sve vrste radikala nastale reakcijama autoksidacije željezovog(II) iona s jedne strane, te radikala lipida nastalih željezom-induciranom katalitičkom razgradnjom hidroperoksida inherentnih lipidnom sistemu, s druge strane. Ovime je proučavanje i razumijevanje mehanizama peroksidacije otežano, napose selektivnog proučavanja faza procesa peroksidacije. Svrha ovog rada je pronaći uvjete pogodne za selektivno istraživanje faze propagacije peroksidacije u jednostavnom modelnom sustavu s nezasićenom masnom kiselinom u vodi. Budući se tumori i upalni procesi razvijaju kod vrlo niskih pH, poseban interes je istražiti lipidnu peroksidaciju u modelnom sustavu u uvjetima sredine veće kiselosti.

Modelni micelarni sustav nezasićenih masnih kiselina ustanovljen je pomoću linolne kiseline, a koristila se neionska površinski aktivna tvar Tween 20. U svrhu karakterizacije nastalih miješanih micela korištena je dinamička metoda raspršenja svjetlosti. Procesni željezom-inducirane oksidacije nezasićenih masnih kiselina praćeni su kod vrijednosti od pH 2.5 do pH 8.0, a korištene su spektrofotometrijske metode UV-dijske konjugacije i feritiocijanatne metode [2].

U ovom radu bit će prikazani rezultati koji pokazuju da je opisan modelni sustav pogodan za proučavanje propagacije peroksidacije nezasićenih masnih kiselina u uvjetima pH koji se razlikuju od onih fizioloških, $\text{pH} \ll 7.4$, s naglaskom na utjecaj strukture nezasićenih masnih kiselina na podložnost oksidaciji.

[1] Z. Cheng, Y. Li, *Chem Rev.* **107** (2007) 748.

[2] B. Mihaljević, B. Katušin-Ražem, D. Ražem, *Free Radical Biol. Med.* **21** (1996) 53.

**ENZIMSKI KATALIZIRANA PRIPRAVA
ENANTIOMERNO ČISTIHX OKSAZOLIDINONA**
**ENZYME CATALYSED SYNTHESIS OF
ENANTIOPURE OXAZOLIDINONES**

Ana MIKLEUŠEVIĆ¹, Maja MAJERIĆ ELENKOV¹, Zdenko HAMERŠAK¹
i Dick B. JANSSEN²

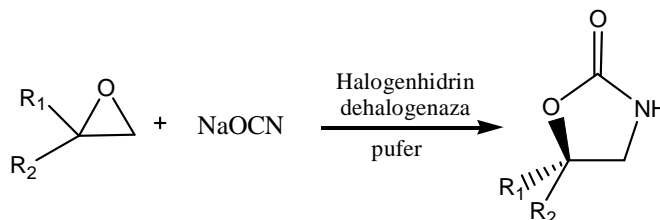
¹ Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

² University of Groningen, Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen, The Netherlands

Post A35

Halogenhidrin dehalogenaze su enzimi koji kataliziraju nehidrolitičko otvaranje epoksida, a kao nukleofile koriste male anione kao što su azid, cijanid i nitrit, te halogenide [1]. Prirodna reakcija koju ovi enzimi kataliziraju je reverzibilna dehalogenacija vicinalnih halogenalkohola u epoksidge, a nalaze se u bakterijama koje koriste halogenorganske spojeve u svom metabolizmu. U prirodi oni su važna karika u lancu detoksikacije halogeniranih ksenobiotika. Kao biokatalizatori oni su posebno zanimljivi stoga što pokazuju enantioselektivnost u reakcijama koje kataliziraju [2].

Nedavno smo otkrili da halogenhidrin dehalogenaza iz *Agrobacterium radiobacter* (HheC) pokazuje aktivnost u reakciji otvaranja epoksidge s cijanatom kao nukleofilom pri čemu kao produkti nastaju 5-supstituirani oksazolidinoni. Koristeći HheC, pripravljeni su enantiomerno obogaćeni oksazolidinoni (e.v.= 68 – 98 %) u visokom iskorištenju što je ujedno i prvi primjer ovakve biokatalitičke transformacije opisane u literaturi.



Ovi produkti predstavljaju interesantne građevne blokove za pripravu farmaceutskih intermedijara te imaju široku primjenu kao kiralni ligandi i kiralna pomoćna sredstva.

- [1] D. B. Janssen, Majerić M. Elenkov, G. Hasnaoui, B. Hauer, J. H. Lutje Spelberg, *Biochem. Soc. Trans.* **34** (2006) 291–295.
 [2] M. Majerić Elenkov, L. Tang, B. Hauer, D. B. Janssen, *Org. Lett.* **8** (2006) 4227–4229.
 [3] M. Majerić Elenkov, L. Tang, A. Meetsma, B. Hauer, D. B. Janssen, *Org. Lett.* **10** (2008) 2417–2420.

**NERED CIJELE MOLEKULE U KRISTALNOJ STRUKTURI
(1-ADAMANTIL)METIL-1-ADAMANTANKARBOKSILATA**

**WHOLE-MOLECULE DISORDER IN THE CRYSTAL
STRUCTURE OF (1-ADAMANTYL)METHYL-1-
ADAMANTANECARBOXYLATE**

Dalibor MILIĆ¹, Dubravka MATKOVIĆ-ČALOGOVIĆ¹, Marija ALEŠKOVIĆ²
and Kata MLINARIĆ-MAJERSKI²

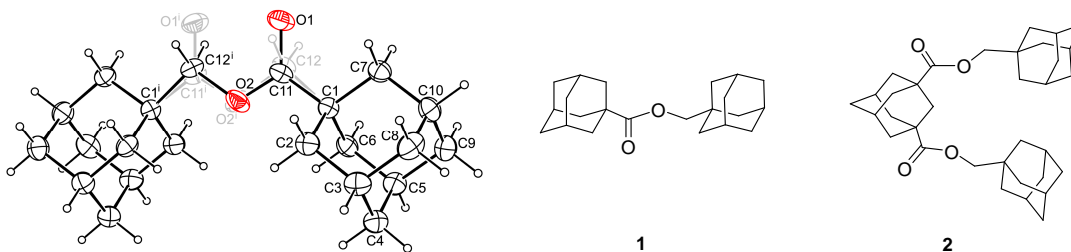
¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a,
10000 Zagreb, Croatia

² Department of Organic Chemistry and Biochemistry, Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54,
10002 Zagreb, Croatia

Two adamantyl esters, 1-(adamantyl)methyl-1-adamantanecarboxylate (**1**) and bis(1-adamantyl)methyl-1,3-adamantanedicarboxylate (**2**) were prepared and characterized by spectroscopic methods [1].

Esters **1** and **2** were prepared in good yield by coupling of the corresponding acid chloride and 1-(hydroxymethyl)-adamantane in the presence of 4-(dimethylamino)pyridine at room temperature.

The structure of ester **1** has been determined by single-crystal X-ray diffraction. The solid-state structure of **1** in the orthorhombic space group *Pbcn* [$a = 18.129(2)$ Å, $b = 9.9360(4)$ Å, $c = 9.9744(7)$ Å] shows four-fold whole-molecule disorder. The ester molecule occupies one of the two different sites, and at each site there is additional disorder over a crystallographic 2-fold rotation axis passing almost through O2 atom. The ester molecules are held together only by van der Waals interactions. This, together with the symmetry and metrics of the unit cell, allows the "misorientation" of molecules thus resulting in the observed whole-molecule disorder in the crystal structure of **1**.



[1] D. Milić, D. Matković-Čalogović, M. Alešković, K. Mlinarić-Majerski, *Croat. Chem. Acta* (2009), submitted.

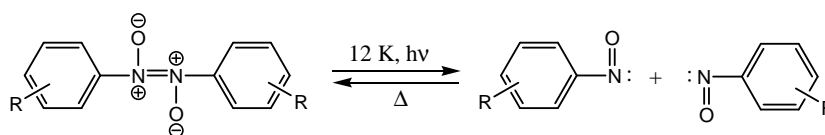
FOTO-TERMIČKE REAKCIJE DERIVATA NITROZOBENZENA U ČVRSTOM STANJU

PHOTOTHERMAL REACTIONS OF NITROSOBENZENE DERIVATIVES IN SOLID STATE

Srđan MILOVAC, Anamarija MIŠKOVIĆ, Tina MEDANČIĆ and Hrvoj VANČIK
Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a,
10000 Zagreb, Croatia

Post A37

Nitrosobenzenes can exist in three distinct molecular forms: monomers which are blue or green, and (Z) or (E)-dimers which are yellow or colorless [1]. At ambient temperature in solid state most of the organic nitroso compounds exist as dimers, while in solution monomer-dimer equilibrium is established [2]. It is



known that at low temperature nitroso dimers can be converted to nitroso monomers photolytically and reverted back to dimers by a simple thermal process [3]. Such photothermal systems, by which we are able to break the chemical bond between two nitrogen atoms and bind them together again, can potentially be used as a chemical "off-on" switch in the possible development of intelligent materials. In this work we investigated monomer-dimer equilibrium of the nitrosobenzene (**1**), m-chloronitrosobenzene (**2**) and p-chloronitrosobenzene (**3**) in the solid state under cryogenic photochemical conditions. It was found that compounds **1** and **3** can be converted to monomers after irradiation with UV light at 12 K, while compound **2** cannot be converted to monomers. Temperature of the conversion of monomers to dimers was 270 K for compound **1** and 295 K for compound **3**. Monomer-dimer transformations were monitored by FTIR spectroscopy. Kinetic of dimerisation of compound **3** was measured by IR spectroscopy at different temperatures and the typical sigmoid kinetic curve was obtained. We have shown that a photothermal "OFF – ON" switching with the compound **3** could be repeated several times without destroying the state of systems.

[1] K. Nakamoto, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 1113.

[2] D. A. Fletcher, B. G. Gowenlock, K. G. Orrell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1997) 2201.

[3] H. Vančik, V. Šimunić-Mežnarić, I. Čaleta, E. Meštrović, S. Milovac, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 1576.

**NOVI ACIKLIČKI ANALOZI NUKLEOZIDA SA STERIČKI
OMETANOM Z-4-AMINO-2-BUTENIL SKUPINOM: SINTEZA,
ISPITIVANJE CITOSTATSKIH I ANTIVIRUSNIH
DJELOVANJA**

Post A38

**THE NOVEL ACYCLIC NUCLEOSIDE ANALOGUES
CONTAINING A STERICALLY CONSTRAINED
Z-4-AMINO-2-BUTENYL MOIETY: SYNTHESIS, CYTOSTATIC
AND ANTIVIRAL ACTIVITY EVALUATION**

Karlo WITTINE¹, Krešimir BENCI¹, Sandra KRALJEVIĆ PAVELIĆ²,
Krešimir PAVELIĆ², Siniša BRATULIĆ², Karlo HOCK², Jan BALZARINI³
and Mladen MINTAS¹

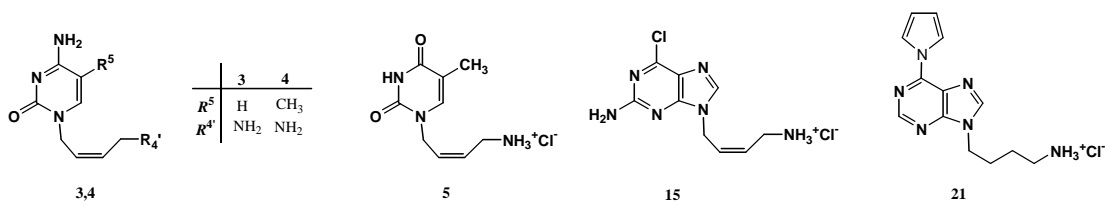
¹ Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology,
University of Zagreb, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Croatia

² Division of Molecular Medicine, Laboratory for systems biomedicine, Ruđer Bošković Institute,
Bijenička cesta 54, P. O. Box 1016, 10001 Zagreb, Croatia

³ Rega Institute for Medical Research, Katholieke Universiteit Leuven, Minderbroedersstraat 10,
B-3000 Leuven, Belgium

Related to our previous studies [1] we have synthesized a series of the novel pyrimidine and purine acyclic nucleoside analogues in which the sugar moiety was replaced by a sterically constrained Z-4-amino-, 4-aminohydrochloride-2-butenyl, or aliphatic 4-aminohydrochloride-2-butyl moiety. Cytostatic activity evaluation of the novel compounds

on selected panel of human tumour cell lines showed that the majority of compounds exerted a non-specific antiproliferative effect at the highest tested concentration (*i.e.* 1×10^{-4} M) against all cell lines. Nevertheless, a rather moderate but selective antiproliferative effects on HeLa cell cultures in comparison to normal fibroblasts WI 38, was observed for compounds **15** and **21**. No antiviral activity was observed, except for compounds **3**, **4** and **5** that showed anti-HIV activity at 50 % effective concentration ranging between 29 and 96 μ M.



[1] V. Krištafor, S. Raić-Malić, M. Cetina, M. Kralj, K. Pavelić, J. Balzarini, E. DeClercq, M. Mintas, *Bioorg. Med. Chem.* **14** (2006) 8126.

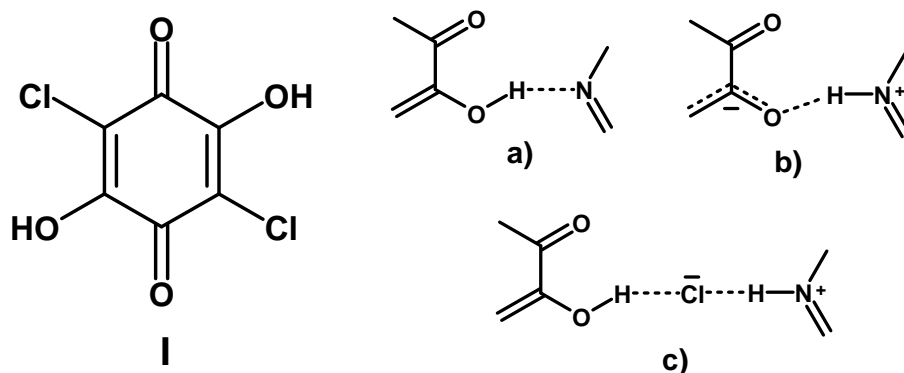
**SOLI I KOKRISTALI KLORANILNE KISELINE
S ORGANSKIM BAZAMA**

**SALTS AND COCRYSTALS OF CHLORANILIC ACID
AND ORGANIC BASES**

Krešimir MOLČANOV i Biserka KOJIĆ-PRODIĆ
Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post A39

Kloranilna kiselina (**I**) jaka je organska kiselina sposobna tvoriti različite međumolekulske interakcije – vodikove veze (jak je donor dvaju protona; ima dva jaka i četiri slabija akceptora), $\pi \cdots \pi$ interakcije i interakcije dipol-dipol. Stoga ima zanimljivu primjenu u kristalnom inženjerstvu i dizajnu funkcionalnih materijala, osobito poroznih materijala koji mogu apsorbirati molekule plinova. Zbog svoje kiselosti (vrijednosti pK_a iznose 0,76 i 3,08) zanimljiv je predmet za izučavanje vodikovih veza i prijenosa protona u čvrstome stanju.



U 11 ovdje opisanih kristalnih struktura kloranilna kiselina prisutna je u tri stanja (de)protoniranja: neutralna molekula (H_2CA), mono-anion (HCA^-) i dianion (CA^{2-}). Izbor organskih baza obuhvaćao je pet vrlo različitih spojeva, od jako bazičnog dimetilamina, preko 2-metilpiridina, 5,6-fenantrolina, triptofana, do gotovo inertne uree. Organske su baze stoga prisutne i u protoniranom i u neutralnom obliku.

Bez obzira na stupanj protoniranja, prevladavaju slični motivi vodikovih veza: u kokristalima i solima, javljaju se srednje jake vodikove veze $O-H \cdots N$ i $N-H \cdots O$ koje se razlikuju samo po položaju protona [a), odnosno b)]. U slučaju neutralne molekule i protonirane baze, u vodikovu se vezu "umeće" kloridni ion kao prenosnik, c).

**IN VITRO AKTIVNOST ETERIČNIH ULJA ODABRANIH
ZAČINSKIH BILJAKA NA INHIBICIJU ENZIMA
ACETILKOLINESTERAZE**

**IN VITRO ACETYLCHOLINESTERASE INHIBITORY
ACTIVITY BY SELECTED SPICE ESSENTIAL OILS**

Olivera POLITEO, Mila JUKIĆ, Franko BURČUL and Mladen MILOŠ

Faculty of Chemistry and Technology, University of Split, Teslina 10, 21000 Split, Croatia

Post A40

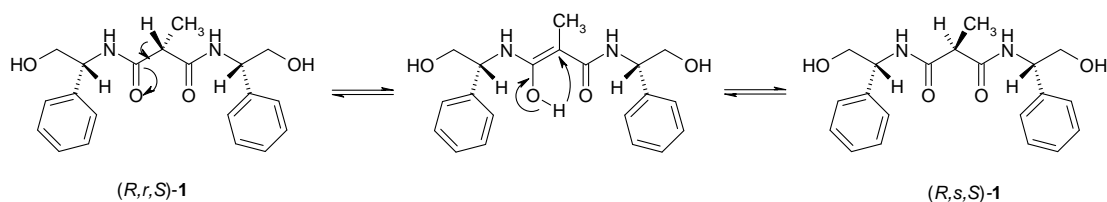
Alzheimer's disease (AD) is a degenerative neurological disorder characterized by senile plaques containing amyloid β protein and loss of cholinergic neuromediators in the brain. The most remarkable biochemical change in AD patients is reduction of acetylcholine (ACh) level in hippocampus and cortex in the brain. Therefore, inhibition of acetylcholinesterase (AChE), the enzyme responsible for hydrolysis of ACh at the cholinergic synapse, is currently the most established approach to treat AD. There are a few synthetic medicines, e.g. tacrine, donepezil, and the natural based-products rivastigmine and eserine for treatment of cognitive dysfunction and memory loss associated with AD. These compounds have been reported to have adverse effects including gastrointestinal disturbances and problems associated with bioavailability, which reinforces the interest in finding better AChE inhibitors from natural resources. In this study, we have tested acetylcholinesterase (AChE) inhibitory activities of eleven essential oils from spices frequently used in Mediterranean cuisine. Obtained results have compared with those for eserine. Based on their AChE inhibitory capacity, eleven spice essential oils can be sorted in descending order: Sage (*Salvia officinalis* L.) > Rock Samphire (*Crithmum maritimum* L.) > Laurel (*Laurus nobilis* L.) > Lavender (*Lavandula officinalis* L.) > Basil (*Ocimum basilicum* L.) > Clove (*Syzygium aromaticum* L.) > Nutmeg (*Myristica fragrans* Houtt.) > Cinnamon (*Cinnamomum zeylanicum* Nees) > Mentha (*Mentha piperita* L.) > Coriander (*Coriandrum sativum* L.) > Marjoram (*Marjorana hortensis* Moench.).

**MEĐUPRETGORBA STEREOIZOMERNIH
BIS(FENILGLICINOLNIH) METILMALONAMIDA**
**INTERCONVERSION OF STEREOISOMERIC
BIS(PHENYLGLYCINOL) METHYLMALONAMIDES**

Tomislav PORTADA, Vesna ČAPLAR, Milan JOKIĆ,
Janja MAKAREVIĆ, Nataša ŠIJAKOVIĆ VUJIČIĆ i Mladen ŽINIĆ
Laboratorij za supramolekularnu i nukleozidnu kemiju, Institut Ruđer Bošković, P. O. Box 180,
10002, Zagreb, Hrvatska

Post A41

Proučavajući gelirajuća svojstva izomernih (optički aktivnih, racemičnih i *meso*) bis(fenilglicinolnih) malonamida[1], uočili smo da u dimetilsulfoksidnim i tetralinskim otopinama čistih spojeva (*R,r,S*)-**1**, odnosno (*R,s,S*)-**1**, pri povišenoj temperaturi dolazi do njihove međupretvorbe. Pretpostavljamo da se uočena promjena odvija mehanizmom keto-enolne tautomerije:



Kinetika te međupretvorbe proučavana je spektroskopijom ^1H NMR u d_6 -DMSO pri različitim temperaturama. Ustanovljeno je da se pri 120 °C ravnoteža uspostavlja za otprilike četiri dana, te da ravnotežna smjesa sadrži 53 % (*R,r,S*)-**1** i 47 % (*R,s,S*)-**1**. Uočena je zanimljiva i za sada neobjašnjena razlika u dinamici pretvorbe ovisno o polaznome spoju. Naime, polazeći od otopine spoja (*R,s,S*)-**1**, koncentracija polaznog spoja mijenja se ekponencijalnim padom i asimptotskim približavanjem ravnotežnoj koncentraciji, dok se polazeći od spoja (*R,r,S*)-**1** koncentracija polaznog spoja mijenja sigmoidalno.

Niti u jednome od mjerenja nije opažena racemizacija na kiralnom središtu amino-alkohola. Duljim zagrijavanjem (šest dana i više) otopina spojeva (*R,r,S*)-**1** i (*R,s,S*)-**1** dolazi do njihove termičke razgradnje.

[1] M. Jokić, V. Čaplar, T. Portada, J. Makarević, N. Šijaković Vujičić, M. Žinić, *Tetrahedron Lett.*, prihvaćeno za objavljivanje.

**PRIJEDLOG PRIDJEVSKE
FUNKCIJSKO-RAZREDNE NOMENKLATURE
A PROPOSAL OF ADJECTIVE
FUNCTIONAL CLASS NOMENCLATURE**

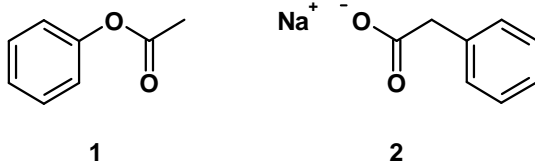
Tomislav PORTADA¹ i Vladimir STILINOVIĆ²

¹Laboratorij za supramolekularnu i nukleozidnu kemiju, Institut Ruder Bošković, P. O. Box 180,
10002, Zagreb, Hrvatska

²Zavod za opću i anorgansku kemiju, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu,
Horvatovac 102a, 10000, Zagreb, Hrvatska

Tijekom druge polovine XX. stoljeća u hrvatskoj kemijskoj nomenklaturi dominirala su kemijska imena tvorena kao polusloženice, primjerice: natrij-acetat, kalij-klorid, kalcij-oksidi, fenil-acetat, etil-metil-ke-ton, stiren-oksidi... Tijekom vremena uočilo se da takav način izražavanja atributnog odnosa ima niz jezičnih i praktičnih nedostataka, pa su zato sredinom devedesetih godina XX. stoljeća polusloženice zamijenjene pridjevskim sintagmama koje puno bolje odgovaraju duhu hrvatskoga književnog jezika. Nažalost, ta zamjena nije provedena dosljedno, pa tako danas imamo s jedne strane natrijev acetat, kalijev klorid i kalcijev oksid, a s druge strane fenil-acetat, etil-metil-ke-ton i stiren-oksidi. Takvo stanje držimo neprirodno i zbunjujućim.

Smatramo da bi se funkcijsko-razredna nomenklatura, po uzoru na binarnu nomenklaturu spojeva tipa soli, a za razliku od supstitucijske nomenklature, trebala temeljiti na pridjevskim sintagmama, tj. da bi, primjerice, umjesto fenil-acetat (**1**) trebalo govoriti i pisati fenilni acetat (drugo je fenilacetat; usp. natrijev fenilacetat **2**), umjesto etil-metil-ke-ton predložimo etilni metilni ke-ton, te umjesto stiren-oksidi – stirenov oksid.



Na posteru i u raspravi nizom će se primjera ukazati na nedostatke postojećega i prednosti novopredloženoga nomenklaturnog rješenja.

[1] T. Portada, V. Stilinović, *Kemija u industriji* **56** (4/2007) 209–215.

**RAZLIKE U AFINITETIMA KOLINESTERAZA PREMA
KIRALNIM KINUCLIDINIJEVIM SPOJEVIMA**
**DIFFERENCES IN CHOLINESTERASES AFFINITIES TOWARD
CHIRAL QUINUCLIDIUM COMPOUNDS**

Ines PRIMOŽIČ¹, Judith Maria ROLLINGER², Hermann STUPPNER²
and Tomica HRENAR¹

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a,
10000 Zagreb, Croatia

² Institut für Pharmazie, Abteilung Pharmakognosie, Leopold-Franzens-Universität Innsbruck,
Innrain 52, A-6020 Innsbruck, Austria

Post A43

Non-quaternary and *N*-benzyl quaternary chiral quinuclidinium esters [1,2] and amides [3,4] of pivalic, butyric and benzoic acid were evaluated as substrates and/or inhibitors of cholinesterases. Inhibitory effect of quinuclidinium amides on acetylcholinesterase (AChE from electric eel) and butyrylcholinesterase (BuChE from horse serum) were determined using a spectrophotometric method (Ellman's reagent) in a microplate assay [5]. Hydrolysis kinetics of chiral esters (HPLC analysis, substrate: benzoylcholine) revealed that (*R*)-enantiomers of tested esters are much better substrates than (*S*)-enantiomers. On the other hand, (*S*)-enantiomers of esters and amides showed higher affinity toward ChEs except in the case of the butyric acid derivatives. In order to explain experimental data concerning activity of enantiomers, molecular docking simulations were performed using AutoDock 4.0 suite of programs [1]. We employed flexible ligand docking (Lamarckian Genetic Algorithm (LGA) search method) allowing all possible torsions in molecules. The results are compared with those for benzoyl choline and galanthamine. It was shown that enantiomeric preference of cholinesterases, as well as rates of hydrolysis, are governed primarily by electrostatic interactions and steric limitations and in the choline subsite. The differences in orientation and relative energies will be presented and discussed.

- [1] I. Primožič, T. Hrenar, S. Tomić, Z. Meić, *J. Phys. Org. Chem.* **15** (2002) 608–614.
[2] I. Primožič, T. Hrenar, S. Tomić, Z. Meić, *Eur. J. Org. Chem.* (2003) 295–301.
[3] R. Odžak, S. Tomić, *Bioorg. Chem.* **34** (2006) 90–98.
[4] R. Odžak, I. Primožič, S. Tomić, *Croat. Chem. Acta.* **80** (2007) 101–107.
[5] J. M. Rollinger, A. Hornick, T. Langer, H. Stuppner, H. Prast, *J. Med. Chem.* **47** (2004) 6248–6254.
[6] G. M. Morris, D. S. Goodsell, R. S. Halliday, R. Huey, W. E. Hart, R. K. Belew, A. J. Olson, *J. Comput. Chem.* **19** (1998) 1639–1662.

SINTEZA I ANTITUMORSKA AKTIVNOST «IN VITRO» NOVIH DERIVATA BENZOTIAZOLA

SYNTHESIS AND ANTITUMOR EVALUATION «IN VITRO» OF NOVEL BENZOTHIAZOLE DERIVATIVES

Post A44

Livio RACANÉ¹, Vesna TRALIĆ-KULENOVIĆ¹, Grace KARMINSKI-ZAMOLA², Lidija ŠUMAN³ i Marijeta KRALJ³

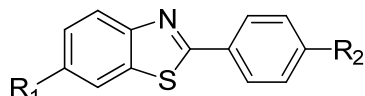
¹Zavod za primijenjenu kemiju, Tekstilno-tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Prilaz baruna Filipovića 28a, 10000 Zagreb, Hrvatska

²Zavod za organsku kemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

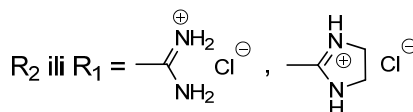
³Zavod za molekularnu medicinu, Institut Ruđer Bošković, Bjenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

Derivati benzotiazola su od značajnog interesa zbog njihovih važnih bioloških i biofizičkih svojstava, a posebno se ističu antitumorska svojstva derivata 2-fenil supstituiranih benzotiazola [1]. Vodeći se dosadašnjim rezultatima antitumorskih svojstava ovih heterocikličkih spojeva, priređeni su novi derivati 2-fenilbenzotiazola, te je ispitana i njihova *in vitro* antitumorska aktivnost.

U ovom radu prikazana je višestupnjevita sinteza različitih monoamidinskih derivata 2-fenilbenzotiazola s amino ili nitro supstutentom na benzotiazolnom dijelu molekule kao i fenilnom dijelu. Razrađena je sinteza ciljanih spojeva iz odgovarajućih amidino- ili nitro-supstituiranih 2-aminotiofenola [2] s *p*-cijanobenzaldehidom ili *p*-nitrobenzoilkloridom reakcijama kondenzacije. *In vitro* antitumorska aktivnost provedena je na staničnim linijama tumora ljudi MOLT-4, HCT 116, SW 620, MCF-7 i H 460. Rezultati pokazuju jaku antiproliferativnu aktivnost svih spojeva, dok se posebno ističe snažniji utjecaj spojeva na stanice tumora dojke (MCF-7) i pluća (H 460), pri čemu neki djeluju u submikromolarnim koncentracijama [3].



R_1 ili $R_2 = -NO_2, NH_2$



- [1] (a) C. O. Leong, M. Suggitt, D. J. Swaine, M. Bibby, M. F. G. Stevens, T. D. Bradshaw, *Mol. Cancer Ther.* **3** (2004) 1565.; (b) L. Racanè, V. Tralić-Kulenović, R. P. Kitson, G. Karminski-Zamola, *Monatsh. Chem.* **137** (2006) 1571.; (c) L. Racanè, R. Stojković, V. Tralić-Kulenović, G. Karminski-Zamola, *Molecules* **11** (2006), 325.
- [2] L. Racanè, V. Tralić-Kulenović, Z. Mihalić, G. Pavlović, G. Karminski-Zamola, *Tetrahedron* (2008), doi: 10.1016/j.tet.2008.10.026.
- [3] I. Čaleta, M. Kralj, M. Marjanović, B. Bertoša, S. Tomić, K. Pavelić, G. Karminski-Zamola, *J. Med. Chem.* (2009), u pripremi.

**INTERAKCIJA DERIVATA DBTAA S DNA / RNA I
ANTIPROLIFERATIVNI UČINCI NA HUMANIM
STANIČNIM LINIJAMA**

**INTERACTION OF DBTAA DERIVATIVES WITH DNA / RNA
AND ANTIPROLIFERATIVE EFFECTS ON HUMAN
CELL LINES**

Post A45

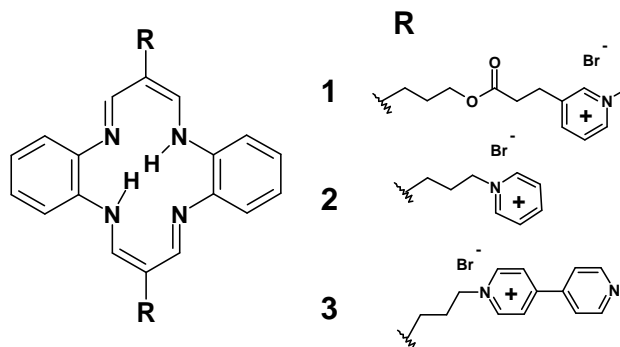
Marijana RADIĆ STOJKOVIĆ¹, Ivo PIANTANIDA¹, Marijeta KRALJ²,
Marko MARJANOVIĆ², Dariusz PAWLICA³ and Julita EILMES³

¹Laboratory for Supramolecular and Nucleoside Chemistry, Division of Organic Chemistry and
Biochemistry, Ruđer Bošković Institute, 10002 Zagreb, Croatia

²Laboratory of Functional Genomics, Division of Molecular Medicine, Ruđer Bošković Institute,
10002 Zagreb, Croatia

³Department of Chemistry, Jagiellonian University, Ingardena 3, 30-060 Kraków, Poland

Previous reports from our laboratory have described the binding properties of a series of dibenzotetraaza[14]annulenes (DBTAA) derivatives [1, 2] (Scheme 1).



Scheme 1. Previously studied dibenzotetraaza[14]annulenes (DBTAA) derivatives [1, 2].

We now report the binding activity of a new series of DBTAA derivatives studied by electronic absorption, circular dichroism and fluorescence spectroscopy, as well as by thermal melting experiments. The intensive hypochromic and bathochromic effect in UV/Vis titrations, high affinity, strong thermal stabilisation of both, DNA and RNA, similar ICD spectra upon DNA and RNA addition strongly support the intercalation between polynucleotide base pairs as dominant mode of binding for all studied compounds. Antiproliferative effect of studied compounds on human tumor and normal cell lines was consistent with the strength of observed interactions with DNA/RNA, thus implying that interactions with cellular DNA and/or RNA are the most likely targets within the cell.

[1] D. Pawlica, M. Radić Stojković, L. Sieroń, I. Piantanida, J. Eilmes, *Tetrahedron* **62** (2006) 9156.

[2] M. Radić Stojković, I. Piantanida, M. Kralj, M. Marjanović, M. Žinić, D. Pawlica, J. Eilmes, *Bioorg. Med. Chem.* **15** (2007) 1795.

**AZA-ALDOLNE REAKCIJE IMINA IZVEDENIH IZ
trans-3-AMINO- β -LAKTAMA**

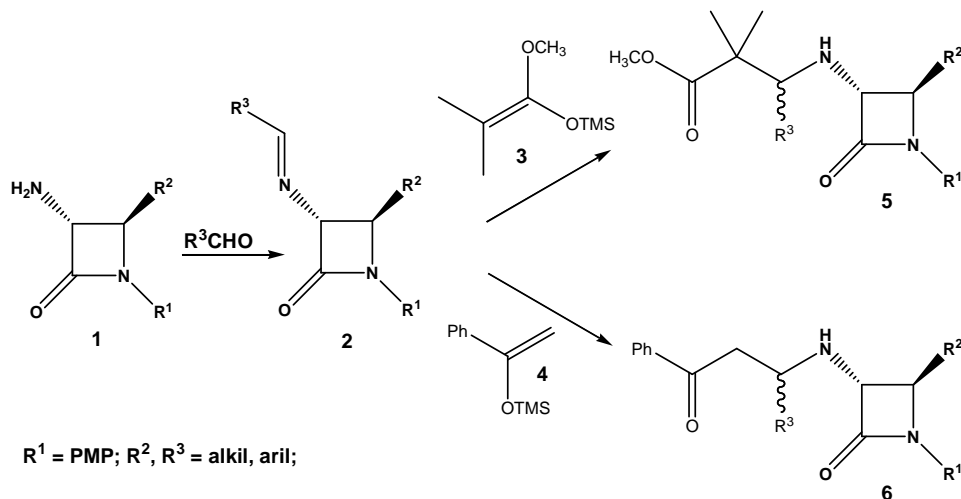
**AZA-ALDOL REACTIONS OF IMINES DERIVED FROM
trans-3-AMINO- β -LACTAMS**

Katarina RADOLOVIĆ i Ivan HABUŠ

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, P. P. 180, 10002 Zagreb, Hrvatska

Post A46

Aldolna kondenzacija imina i odgovarajućih nukleofila predstavlja jedan od najvažnijih pristupa u sintezi polifunkcionalnih spojeva koji sadrže dušik. Ovim pristupom moguće je pripremiti niz optički aktivnih β -aminoestera, β -aminoketona, te aminoalkohola [1-3]. Štoviše, aldolnom kondenzacijom na imino- β -laktamima, te naknadnim otvaranjem β -laktamskog prstena, moguće je dobiti diaminoestere i diaminoalkohole. Slični polifunkcionalni spojevi već su se pokazali kao korisni intermedijari u sintezi inhibitora enzima, modificiranih peptida i aprotinskih aminokiselina, te raznovrsnih makrocikličkih spojeva [4]. Imini **2** korišteni su u asimetričnim aza-aldolnim reakcijama sa sililenol eterima **3** i **4**. Reakcije su provedene u prisustvu različitih Lewisovih kiselina kao katalizatora (ZnI_2 , $In(OTf)_3$, $AlCl_3$, $TiCl_4$,...), te u različitim reakcijskim uvjetima (-20 °C, RT, toluen, acetonitril) [5,6]. U oba slučaja, dolazi do nastajanja diastereomernih smjesa produkata **5**, odnosno **6**, i to u omjerima ovisno o reakcijskim uvjetima i korištenom katalizatoru.



[1] A. Cordova, *Chem. Eur. J.* **10** (2004) 1987.

[2] P. Allef, H. Kunz, *Tetrahedron: Asymmetry* **11** (2000) 375.

[3] S. Yao, X. Fang, K. A. Jorgensen, *Chem. Commun.* (1998) 2547.

[4] G. S. Singh, *Tetrahedron* **59** (2003) 7646.

[5] R. Badorrey, C. Cativiela, M. D. Díaz-de-Villegas, J. A. Gálvez, *Tetrahedron Lett.* **44** (2003) 9189.

[6] H. Ishitani, M. Ueno, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 8180.

**SINTEZA, BIOLOŠKA ISPITIVANJA I
¹⁸F-RADIOOZNAČAVANJE C-6 CUPSTITUIRANIH
 DERIVATA TIMINA**

**SYNTHESIS, BIOLOGICAL EVALUATIONS AND
¹⁸F-RADIOLABELING OF C-6 SUBSTITUTED
 THYMINE DERIVATIVES**

Post A47

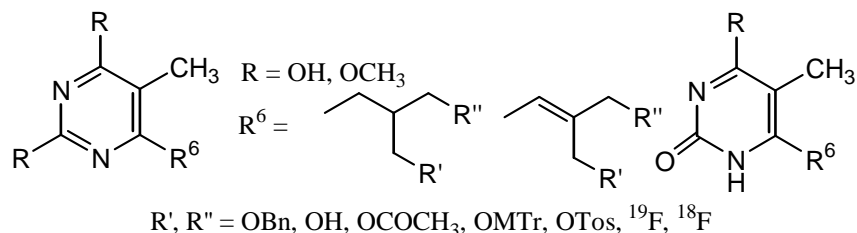
Tatjana GAZIVODA¹, Svjetlana KRIŠTAFOR¹, Miljen MARTIĆ²,
 Simon AMETAMEY², Leonardo SCAPOZZA³ and Silvana RAIĆ-MALIĆ¹

¹Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology,
 University of Zagreb, 10000 Zagreb, Croatia

²Institute of Pharmaceutical Sciences, ETH Zürich, Switzerland

³School of Pharmaceutical Sciences, University of Geneva, Switzerland

The novel C-6 substituted pyrimidine derivatives were designed and synthesized by multistep synthetic strategy involving nucleophilic addition of lithiated 2,4-dimethoxy-5,6-dimethylpyrimidine to 1,3-bis(benzyloxy)propan-2-one, radical deoxygenation, *N*-methylation and deprotection of methoxy and benzyl groups to give the 6-(1,3-dihydroxyisobutyl)-1-methylthymine and its corresponding unsaturated structural congener. The target molecules, which were selectively phosphorylated by *herpes simplex* virus type-1 thymidine kinase (HSV-1 TK) and not by human TK, exhibited good binding affinities for viral TK and no cytotoxicities [1]. Thus, they fulfilled the necessary requirements for their application as tracer molecules for non-invasive TK imaging by positron emission tomography (PET).



- [1] (a) A. Johayem, S. Raić-Malić, K. Lazzati, P. A. Schubiger, L. Scapozza, S. Ametamey, *Chem. & Biodiv.* **3** (2006) 274; (b) S. Raić-Malić, A. Johayem, S. Ametamey, S. Batinac, E. De Clercq, G. Folkers, L. Scapozza, *Nucleosides, Nucleotides & Nucleic Acids* **23** (2004) 1707.

NOVI AMIDOKARBAMATNI DERIVATI KETOPROFENA

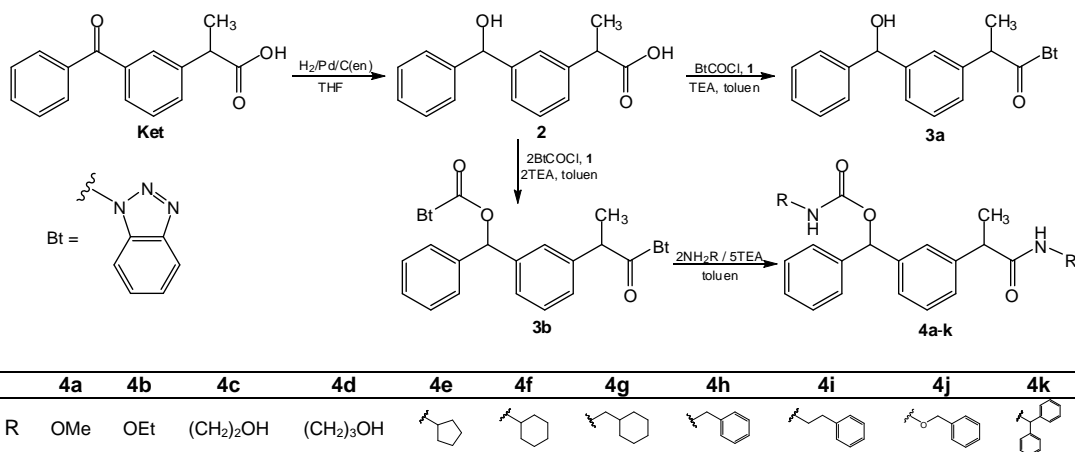
THE NOVEL AMIDOCARBAMATE KETOPROFEN DERIVATIVES

Zrinka RAJIĆ i Branka ZORC

Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, A. Kovačića 1, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post A48

Sve veći broj publikacija govori o korisnosti ketoprofena i drugih NSAID u prevenciji i liječenju raka.[1] U našim prijašnjim istraživanjima sintetizirani su amidi ketoprofena i fenoprofena sa značajnim antiproliferativnim djelovanjem.[2] S obzirom da su lipofilniji amidi pokazali jače djelovanje, u nastavku radova pripravljena je serija još lipofilnijih derivata ketoprofena **4** s amidnom i karbamatnom funkcionalnom skupinom. Karbonilna skupina ketoprofena selektivno je reducirana u hidroksilnu skupinu (HyKet, **2**) katalitičkom hidrogenacijom uz 10%-tni Pd/C(en) u THF-u.[3] HyKet ima dvije funkcionalne skupine koje mogu reagirati s kloridom 1-benzotriazolkarboksilne kiseline[4] (BtCOCl, **1**). U prisutnosti jednog ekvivalenta klorida **1**, reagira samo karboksilna skupina te nastaje benzotriazolid **3a**. Ako se reakcija spoja **2** provodi s dva ekvivalenta BtCOCl, reagira i hidroksilna skupina te nastaje bisbenzotriazolid **3b**. Hidroksilna skupina slabije je reaktivna od karboksilne, reakcija na sobnoj temperaturi ne ide do kraja i kao nusprodukt nastaje spoj **3a**. Na povišenoj temperaturi može doći do polimerizacije zbog reakcije benzotriazolidne skupine jedne molekule **3a** s hidroksilnom skupinom druge molekule. Nukleofilnom supstitucijom benzotriazola u spoju **3b** aminima nastaju amidokarbamatni derivati ketoprofena **4a-k**. Reakcija se provodi u toluenu uz 5 ekvivalenata TEA.



Ispitivanja citostatskog djelovanja amidokarbamata **4a-k** su u tijeku.

- [1] S. S. Husain *et al.*, *Am. J. Gastroenterol.* **97** (2002) 542.
 [2] M. Marjanović *et al.*, *Chem. Biol. Drug Des.* **69** (2007) 222.
 [3] K. Hattori *et al.*, *Tetrahedron* **57** (2001) 4817.
 [4] B. Zorc *et al.*, *Acta Pharm.* **43** (1993) 127.

**SINTEZA NOVIH 1-AMINOADAMANTILNIH
GLIKOKONJUGATA**
**SYNTHESIS OF NOVEL 1-ADAMANTAMINE
GLYCOCONJUGATES**

Rosana RIBIĆ, Damir ŠAHNIĆ, Željka CAR,
Vesna PETROVIĆ PEROKOVIĆ i Srđanka TOMIĆ
Zavod za organsku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post A49

Ugljikohidrati glikokaliksa na koje se specifično vežu proteini lektini [1] imaju ključnu ulogu u staničnom prepoznavanju. Između ostalog, takve interakcije omogućuju infekciju stanica domaćina raznim patogenima kao što je na primjer *E. coli*. α -D-Manopiranozidi s lipofilnim aglikonom pokazali su se kao dobri inhibitori hemaglutinacije *E. coli* [2].

Poznato je da su ciklodekstrini pogodni modeli za razumijevanje nekovalentnih veznih interakcija u vodenom mediju do kojih dolazi prilikom prepoznavanja ugljikohidrata. Budući da se derivati adamantana vežu u šupljinu β -ciklodekstrina [3], adamantil-glikozidi i β -ciklodekstrini koriste se kao dobri modelni sustavi za proučavanje ovih interakcija.

Derivati adamantana pobuđuju veliko zanimanje i zbog svojih bioloških aktivnosti. Neki od njih se koriste kao terapeutici (sedativi, antitumorska sredstva, antibiotici, hipoglikemici, antidepresivni agensi i antiparkinsonici) [4].

Cilj ovoga rada bio je pripremiti *O*-manopiranozilne i *O*-galaktopiranozilne derivate 1-aminoadamantana u kojima je adamantanska podjedinica posredno, preko L-serina, vezana na monosaharide. Prvi korak sinteze bila je *O*-glikozilacija Fmoc-L-Ser direktnom metodom iz peracetiliranih monosaharida. Nakon *in situ* aktivacije karboksilne skupine i stvaranja amidne veze s 1-aminoadamantanom, Fmoc i acetatne zaštite uklonjene su u jednom stupnju korištenjem natrijevog metoksida u metanolu.

Pripremljeni spojevi koristit će se u testovima hemaglutinacije *E. coli*, kao i za proučavanje veznih interakcija s β -ciklodekstrinima i ispitivanje bioloških aktivnosti.

- [4] T. K. Lindhorst, *Essentials of Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, 79–90.
[5] T. K. Lindhorst, S. Kötter, J. Kubich, U. Krallmann-Wenzel, S. Ehlers, V. Kren, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998) 1669–1674.
[6] F. Charbonnier, S. Penade's, *Eur. J. Org. Chem.* (2004) 3650–3656.
[7] *Zbornik radova posvećenih 60. obljetnici Prelog-Seiwerthove sinteze adamantana*, HAZU, Zagreb, 2002, str. 35–45.

**SINTEZA I BIOLOŠKA AKTIVNOST NOVIH
PIRIMIDINSKIH DERIVATA**

**SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF NOVEL
PYRIMIDINE DERIVATIVES**

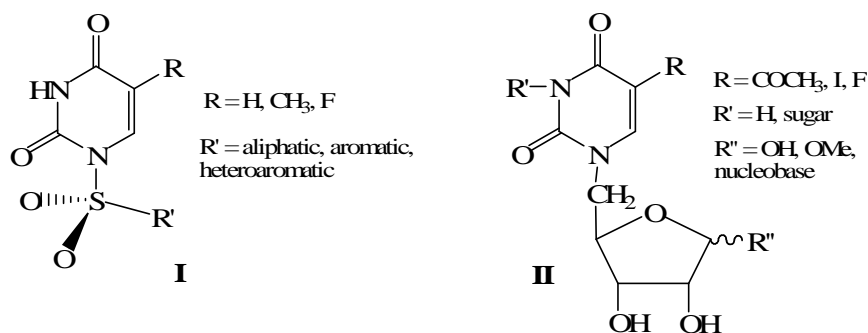
Dijana SAFTIĆ¹, Željka ŽAKIĆ¹, Nataša ŽUPANČIĆ²,
Ljubica GLAVAŠ-OBROVAC³ and Biserka ŽINIĆ¹

¹ Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Croatia

² PLIVA CROATIA Ltd., Prilaz baruna Filipovića 29, 10000 Zagreb, Croatia

³ School of Medicine, Clinical Hospital Osijek, J. J. Strossmayer University of Osijek, J. Huttlera 4,
31000 Osijek, Croatia

As a part of our research program on the synthesis of novel sulfonylurea derivatives as potential anticancer agents [1], and reversed nucleosides as a starting material for the synthesis of optically active aliphatic and "double headed" nucleoside analogues, we synthesized 1-sulfonylpyrimidine derivatives **I** and reversed nucleosides **II**.



The synthesis involved the condensation of silylated pyrimidine bases with aryl, heterocyclic or aliphatic sulfonyl chlorides or reaction of the pyrimidine bases with sulfonyl chlorides or activated sugar derivative in the presence of potassium carbonate, sodium hydride or triethylamine.

New derivatives were tested for their antiproliferative effects using 7 different human tumor cell lines (HeLa, HEP-2, MIAPaCa2, Caco2, SW620, MCF-7, and NCI-H358) and human fibroblasts (WI38) in a parallel with 5-fluorouracil, as a standard antitumor drug. Cell lines were incubated with four 10-fold dilutions (10^{-8} to 10^{-4} M). After 72 hours of incubation, the cell growth rate was evaluated using the MTT assay.

The tested compounds inhibited the growth of different tumor cell lines with varying IC_{50} values (>100 to $2 \mu\text{M}$). In comparison with 5-fluorouracil, all investigated compounds are significantly less cytotoxic on human fibroblasts.

[1] B. Žinić, M. Žinić, I. Krizmanić, *Synthesis of the Sulfonylpyrimidine Derivatives with Anticancer Activity*; EP 0 877 022 B1 (Bulletin 1003/16; 16.04.2003.).

SINTEZA TRIVALENTNOG MANOZIDNOG KLUSTERA SYNTHESIS OF THE TRIVALENT MANNOSIDE CLUSTER

Marina ŠEKUTOR, Vesna PETROVIĆ PEROKOVIĆ i Srđanka TOMIĆ

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

Post A51

Glikoproteini, sastavni dijelovi stanične membrane, imaju važnu ulogu u staničnom prepoznavanju i prijenosu bioloških informacija. Ugljikohidratne komponente glikoproteina okrenute su izvanstaničnoj okolini te djeluju kao ligandi na koje se vežu enzimi, hormoni, antitijela, druge stanice, ali i otrovi, virusi i bakterije [1]. Proces vezanja virusa i bakterija na šećerne komponente glikoproteina stanične membrane ostvaruje se putem specifičnih proteina, lektina, koje patogeni organizmi posjeduju u svojoj strukturi. Poznato je da su u biološkim sustavima multidentatne ugljikohidrat-protein interakcije u prednosti pred monodentatnim interakcijama pa sinteza multivalentnog glikomimetika predstavlja logičan korak pri traženju inhibitora koji bi onemogućio infekciju stanice patogenom [2].

U radu je opisana sinteza trivalentnog manozidnog klustera. Ključan korak u ovoj sintezi je priprava alkohola s tri hidroksilne skupine i nitro-skupinom. Takav nitroalkohol je sintetiziran na nekoliko načina te je ujedno pronađen i optimalan postupak njegove priprave. Michaelovom adicijom nitrometana i akrilonitrila pripravljen je spoj s tri cijano-skupine koji je kiselom hidrolizom preveden u odgovarajuću trikiselinu. Redukcijom trikiseline dobiven je nitroalkohol u zadovoljavajućem prinosu. Kondenzacijom nitroalkohola sa zaštićenom i aktiviranom manozom moguće je pripremiti željeni kluster [3].

Slobodna nitro-skupina ovakvog klustera otvara mogućnost njegove daljnje sintetske nadogradnje, primjerice vezanje neke biološki aktivne molekule, a u skladu s tim bilo bi moguće provesti i odgovarajuća biološka ispitivanja.

- [1] T. K. Lindhorst, *Essentials of Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, 79–90.
- [2] C. R. Bertozzi, L. L. Kiessling, *Science* **291** (2001) 2357–2364.
- [3] S. Kötter, U. Krallmann-Wenzel, S. Ehlers, T. K. Lindhorst, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1998) 2193–2200.

**BIS(FENILGLICINOL)MALONAMIDNI STEREOIZOMERNI
GELATORI: RIJEDAK PRIMJER GELIRAJUĆIH
MESO-SPOJEVA**

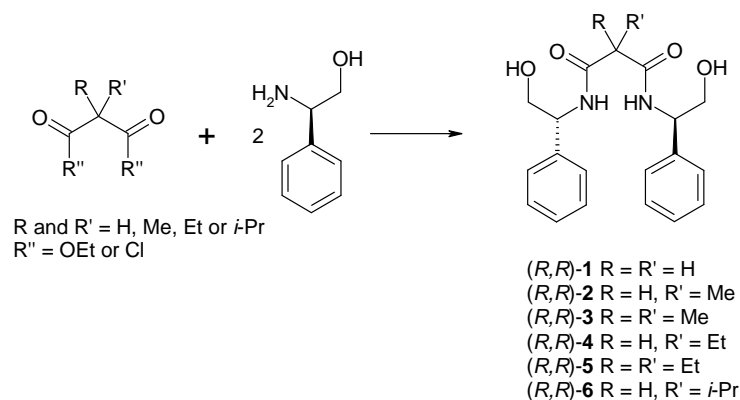
**STEREOISOMERIC BIS(PHENYLGLYCINOL)MALONAMIDE
GELATORS : THE RARE EXAMPLE OF GELLING
MESO COMPOUNDS**

Nataša ŠIJAKOVIĆ VUJIČIĆ¹, Milan JOKIĆ¹, Vesna ČAPLAR¹,
Tomislav PORTADA¹, Janja MAKAREVIĆ¹, Zoran ŠTEFANIĆ²
and Mladen ŽINIĆ¹

¹Laboratory of Supramolecular and Nucleoside Chemistry, Ruđer Bošković Institute,
10002 Zagreb, Croatia

²Laboratory for Chemical and Biological Crystallography, Ruđer Bošković Institute,
10002 Zagreb, Croatia

The influence of gelator stereochemistry on its gelation properties is well documented. In majority of cases an enantiomerically pure compound is better gelator than the racemate and the *meso* isomers show lack of any gelation due to strong tendency for crystallization [1]. In this work we report on gelling properties and influence of stereochemistry on gelation properties of novel malonamide type gelators and provide the evidence that a special type of *meso* gelators, (*R,r,S*)-**2** and (*R,s,S*)-**2**, possessing pseudoasymmetric centers are capable to efficiently gel tetraline [2].



The unsubstituted **1**, the symmetrically substituted dimethylmalonamide **3** and diethylmalonamide **5** lack any gelation ability in contrast to unsymmetrically substituted alkylmalonamides **2**, **4** and **6**. Crystal structures of gelling and non-gelling isomers were determined and their solid state supramolecular organization analyzed to reveal the self-assembly motifs responsible for gelling properties.

[1] J. Makarević, M. Jokić, Z. Raza, Z. Štefanić, B. Kojić-Prodić, M. Žinić, *Chem. Eur. J.* **9** (2003) 5567.

[2] M. Jokić, V. Čaplar, T. Portada, J. Makarević, N. Šijaković Vujičić, M. Žinić, *Tetrahedron Lett.* (2008), in press.

**TERMIČKE (8π , 6π)-ELEKTROCIKLIZACIJE NOVIH
OKTATETRAENSKIH DERIVATA: SINTEZA I
KVANTNO KEMIJSKI RAČUNI**

**THERMAL (8π , 6π)-ELECTROCYCLIZATION OF NEW
OCTATETRAENE DERIVATIVES: SYNTHESIS AND
QUANTUM-CHEMICAL STUDY**

Post A53

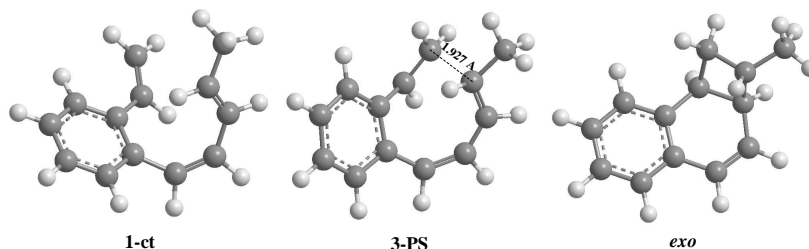
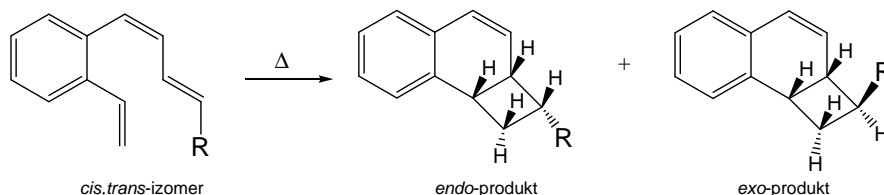
Fabijan PAVOŠEVIĆ¹, Irena ŠKORIĆ¹, Davor MARGETIĆ², Mario VAZDAR²,
Željko MARINIĆ³, Mirjana ECKERT-MAKSIĆ² i Marija ŠINDLER-KULYK¹

¹Zavod za organsku kemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu,
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

²Laboratorij za fizikalno-organsku kemiju, Zavod za organsku kemiju i biokemiju,
Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

³NMR Centar, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

U nastavku istraživanja heteroaromatskih polienskih sustava [1], sintetizirani su novi supstituirani tetraeni (kao smjese *cis,trans*- i *trans,trans*-izomera) u kojima je jedna dvostruka veza konjugiranog sustava ujedno i dio aromatske jezgre. Izomeri su odijeljeni i u potpunosti okarakterizirani spektroskopskim metodama. Izolirani *cis,trans*-izomer podvrgnut je termičkoj reakciji intramolekularne cikloadicije i dobivena je smjesa *endo*- i *exo*-benzo-bicikličkog spoja u omjeru 3:1 (uk. isk. 44%). Eksperimentalna istraživanja termičke (8π , 6π)-elektrociklizacije potkrijepljena su kvantno-kemijskim računima [2].



B3LYP/6-31G(d) optimirane strukture *cis,trans*-isomera (**1-ct**),
3-PS (prijelaznog stanja) i *exo*-produkta

[1] (a) I. Škorić, N. Basarić, Ž. Marinić, A. Višnjevac, B. Kojić-Prodić, M. Šindler-Kulyk, *Chem. Eur. J.* **11** (2005) 543–551.; (b) N. Basarić, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *J. Org. Chem.* **71** (2006) 9382–9392.

[2] (a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 1372.; (b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 785.

SINTEZA I ANTITUMORSKA AKTIVNOST NOVIH DERIVATA IZOINDOLINA

SYNTHESIS AND ANTITUMOR EVALUATION OF NOVEL ISOINDOLINE DERIVATIVES

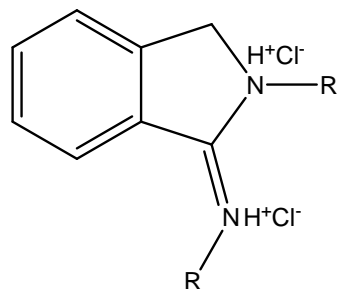
Irena SOVIĆ i Grace KARMINSKI-ZAMOLA

Zavod za organsku kemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu,
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post A54

Izoindolin i njegovi derivati predstavljaju skupinu heterocikličkih spojeva interesantnu medicinskim kemičarima upravo zbog svoje prisutnosti u mnogim prirodnim i sintetskim biološki aktivnim tvarima. Do sada najviše istraživani keto derivati izoindolina pokazuju široki spektar djelovanja, npr. protuupalno, psihostimulativno, analgetičko i antitumorsko djelovanje [1]. N-supstituirani derivati izoindolina djeluju kao inhibitori dipeptidilpeptidaza 8 i 9 koje su aktivne kod dijabetesa tipa II [2]. Također pokazuju i antitumorsko djelovanje [3].

U ovom radu sintetizirani su disupstituirani derivati izoindolina na položajima 1 i 2 reakcijom *o*-ftalaldehida i odgovarajućih amina u apsolutnom etanolu pri sobnoj temperaturi. Dobiveni spojevi prevedeni su u hidrokloridne soli radi bolje topljivosti u vodi. Sintetiziranim spojevima ispitat će se antitumorska aktivnost.



R = supstituirani benzenski prsten ili heterociklički prsten

- [1] N. G. Kundu, M. W. Khan, R. Mukhopadhyay, *J. Indian Chem. Soc.* **78** (2001) 671.
 [2] S. Van Goethem, P. Van der Veken, V. Dubois, A. Soroka, A. Lambeir, X. Chen, A. Haemers, S. Scharpé, I. De Meester, K. Augustyns, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **18** (2008) 4159.
 [3] L. A. Masterson, S. J. Croker, T. C. Jenkins, P. W. Howard, D. E. Thurston, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **14** (2004) 901.

**PROMJENE MOLEKULSKIH KONFORMACIJA
TRIACILMETANÂ U ČVRSTOM STANJU**
**TRANSFORMATIONS OF MOLECULAR CONFORMATIONS
OF TRIACYLMETHANES IN THE SOLID STATE**

Vladimir STILINOVIĆ i Branko KAITNER

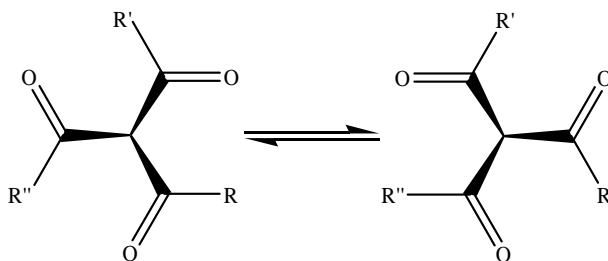
Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a,
10000 Zagreb, Hrvatska

Post A55

Intenzivna istraživanja poduzeta tijekom zadnjih desetljeća na području faznih prijelaza u čvrstom stanju, strukturne neuređenosti, a ponajviše kemijskih reakcija u čvrstom stanju i mehanokemijskih sintetskih metoda, velikim su dijelom pridonjeli napuštanju starog shvaćanja kristala kao mrtvih periodičnih nakupina nepomičnih molekula. Usprkos velikim uspjesima istraživanja u nabrojanim područjima, rijetki su poznati slučajevi promjena molekulske konformacije u kristalima.

Naše se istraživanje usredotočilo na triacilmetanime, acikličke 1,3,3'-triketone. Njihove molekule poprimaju konformacije u kojima triketonska skupina poprima približnu simetriju C_3 , što ih čini kiralnima. U tekućoj fazi jedan enantiomer lako prelazi u drugi istodobnim okretom svih triju karbonilnih skupina te su triacilmetani (prosječno) akiralni ukoliko su im barem dva ogranka jednaka. Iako bi na prvi pogled odgovarajući proces u čvrstom stanju bio krajnje neočekivan, u ovome će priopćenju biti govora upravo o takvim promjenama konformacije u kristalima triacilmetana, izučavanima pomoću difrakcijskih mjerenja na monokristalima pri različitim temperaturama.

Pri uređivanju strukture tripivaloilmetana te pri transformaciji visokotemperaturne faze dipivaloil(3-ciklopentilpropanoil)metana u niskotemperaturnu, dolazi do obrtanja triketonske skupine dijela molekula. Kako pri oba procesa kristali ostaju sačuvani, očito je riječ o promjeni konformacije unutar kristala. Nadalje, detaljnije proučavanje struktura triacilmetanâ, pokazalo je kako u pojedinim kristalima pri sobnoj temperaturi dolazi do obrtanja triketonske skupine što se očituje karakterističnim obrisima u diferentnoj mapi elektronske gustoće. Obrtanje triketonske skupine snižavanjem temperature postaje sve slabije te se pri 120 K više uopće ne opaža. Time smo potvrdili kako do inverzije triketonske skupine u monokristalima triacilmetanâ dolazi pri uređenju struktura i pri faznim prijelazima prve vrste, ali i spontano, nevezano uza strukturne promjene.



Shema 1. Obrtanje konformacije triketonske skupine triacilmetanâ.

**PRIPRAVA I EVALUACIJA BISAMIDINOFENILNIH
DERIVATA 3,4-ETILENDIOKSITOFENA**

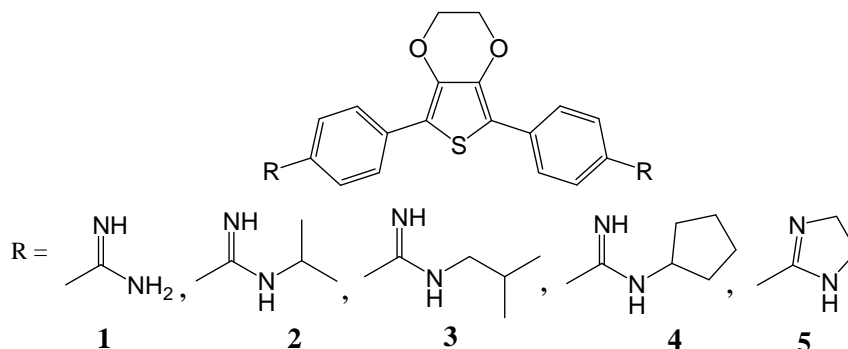
**SYNTHESIS AND EVALUATION OF BISAMIDINOPHENYL
DERIVATIVES OF 3,4-ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE**

Ivana STOLIĆ¹, Ivo PIANTANIDA² i Miroslav BAJIĆ¹

¹Zavod za kemiju i biokemiju, Veterinarski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Heinzlova 55,
10000 Zagreb, Hrvatska

²Zavod za organsku kemiju i biokemiju, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54,
10000 Zagreb, Hrvatska

U nastavku opsežnih ispitivanja utjecaja 3,4-etilendioksitofena kao prenosnice u pripravi potencijalno biološki aktivnih spojeva sintetizirani su bisamidinofenil derivati 3,4-etilendioksitofena **1–5**. Strukture sintetiziranih spojeva određene su spektroskopskim metodama i elementarnom analizom.



Spektroskopskim metodama (UV/VIS, fluorimetrijom i CD spektrofotometrijom) ispitane su biofizikalne interakcije novo priređenih molekula s ct-DNA u svrhu određivanja odnosa između njihove selektivnosti i afiniteta pri vezanju na ct-DNA i protutumorskog djelovanja.

MODIFIKACIJA LIPIDA SLOBODNIM RADIKALIMA: PEROKSIDACIJA VS. IZOMERIZACIJA

LIPID MODIFICATIONS BY FREE RADICALS: PEROXIDATION VS. ISOMERIZATION

Ivana TARTARO i Branka MIHALJEVIĆ
Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post A57

Poznato je da su procesi peroksidacije lipida koji teku reakcijama slobodnih radikala, jedan od glavnih mehanizama nastajanja brojnih patoloških stanja i oštećenja u stanicama organizama izloženih oksidacijskom stresu. Spojevi tiola su dobri donori vodika, te kao djelotvorni hvatači slobodnih radikala imaju važnu ulogu u usporavanju procesa lipidne peroksidacije. Istovremeno, radikali tiola nastali tijekom oksidacijskog stresa mogu uzrokovati izomerizaciju dvostruke veze u polinezasićenim masnim kiselinama (PUFA) stvarajući geometrijske *trans* izomere. Za razliku od *cis* izomera koji su zastupljeni u prirodi, *trans* izomeri PUFA posjeduju specifična strukturalna i kemijska svojstva koja se neposredno odražavaju na svojstva biomembrana nepovoljna za njeno funkcioniranje.

U dosadašnjim istraživanjima djelotvornost radikala tiola u procesu izomerizacije lipida proučavana je u modelnim sustavima liposoma, kao i u stanicama i tkivima živih organizama [1]. Svrha našeg rada je istraživanje modifikacije PUFA inducirane slobodnim radikalima u jednostavnim modelnim micelarnim sustavima. Prikazat će se rezultati modifikacije PUFA u prisustvu radikala tiola, te će biti uspoređeni s rezultatima peroksidacije inducirane u oksidacijskim uvjetima izomerizacije. Istraživanja su provedena u razrađenim micelarnim sustavima u kojima su se spomenuti procesi u prisutnosti β -merkaptetanola pratili nakon induciranja γ -zračenjem dozom do 100 Gy, u ravnoteži sa zrakom, odnosno u uvjetima bez dostupnosti kisika. Za analizu izomera esterificiranih PUFA upotrebljena je plinska kromatografija [1], dok je za određivanje stupnja peroksidacije odnosno kvantitativno određivanje hidroperoksida PUFA korištena spektrofotometrijska feritiocijanatna metoda [2].

Rezultati u uvjetima smanjene koncentracije kisika u micelarnim otopinama linolne kiseline (LiH) pokazali su da nastajanje hidroperoksida LiH, iako mikromolarnih koncentracija, ovisi o dozi zračenja. Pritom je inducirana izomerizacija, te se volumni udio *trans* izomera povećavao s dozom zračenja do 20%. U prisustvu kisika značajno je inducirano nastajanje hidroperoksida, ali pritom nije opaženo nastajanje *trans* izomera. U ovom radu bit će predložen mehanizam izomerizacije micelarnih sustava PUFA u oksidativnim uvjetima, u usporedbi s mehanizmom izomerizacije PUFA inducirane radikalima tiola u pravim otopinama PUFA.

Ovaj rad je obavljen u okviru suradnje u COST Akciji (CM0603): Free Radicals in Chemical Biology.

- [1] C. Ferreri, S. Kratzsch, O. Brede, B. Marciniak, C. Chatgililoglu, *Free Radical Biol. Med.* **38** (2005) 1180.
[2] B. Mihaljević, B. Katušin-Ražem, D. Ražem, *Free Radical Biol. Med.* **21** (1996) 53.

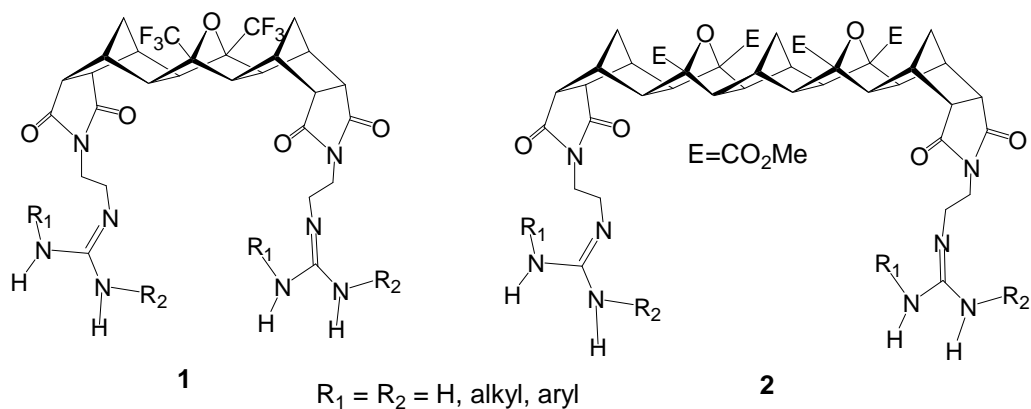
**DIZAJN I SINTEZA POLINORBORNANSKIH RECEPTORA
ANIONA S GVANIDINSKIM FUNKCIONALNOSTIMA**
**DESIGN AND SYNTHESIS OF POLYNORBORNANE ANION
RECEPTORS WITH GUANIDINE FUNCTIONALITIES**

Pavle TROŠELJ and Davor MARGETIĆ

Ruder Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Croatia

Post A58

Since anionic species are very abundant in nature, it is of great theoretical and practical value to investigate binding of those species toward host molecules. It is known that size complementarity is of a key importance in a design of molecules that act as hosts (receptors) for different anions [1]. Polynorbornane frameworks, which could be tailored in several sizes, are ideal for exploring aforementioned selectivity [2]. Apart that guanidine (and guanidinium cation) readily forms H-bonded complexes which makes it an excellent functionality for anion recognition [3].



The results of predictions of selectivity of bis-guanidine molecules of interest **1-2** toward various anions, studied using density functional theory calculations are presented [4].

- [1] D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed.* **27** (1988) 1009–1020
 [2] A. J. Lowe, F. M. Pfeffer, *Chem. Comm.* (2008) 1871–1873
 [3] A. P. Davis, J. B. Joos, *Coord. Chem. Rev.* **240** (2003) 143–156
 [4] D. A. Jose, A. Singh, A. Das, B. Ganguly, *Tetrahedron Lett.* **48** (2007) 3695–3698

SINTEZA I NEENZIMSKA PREGRADNJA DERIVATA ENDOMORFINA 1

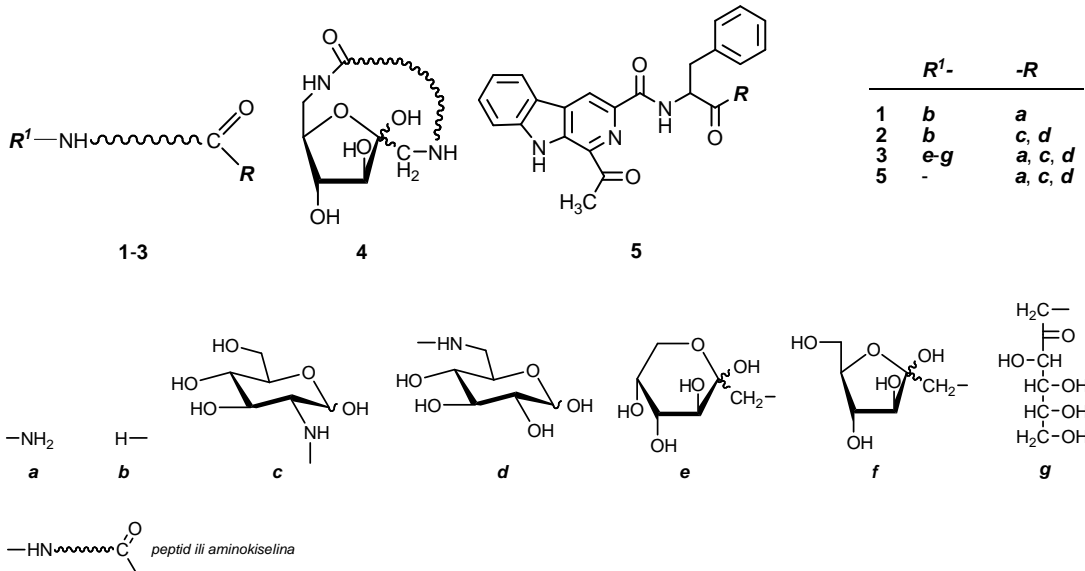
SYNTHESIS AND NONENZYMATIC REARRANGEMENT OF ENDOMORPHIN 1 DERIVATIVES

Antonija TRONTEL i Lidija VARGA-DEFTERDAROVIĆ

Laboratorij za kemiju ugljikohidrata, peptida i glikopeptida, Zavod za organsku kemiju i biokemiju,
Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post A59

Endomorfini su endogeni μ -receptor selektivni opioidni tetrapeptidi izolirani iz mozga sisavaca. Kao i ostale opioidne peptide i endomorfina 1 (Tyr-Pro-Trp-Phe-NH₂) (1) karakterizira jaka podložnost enzimskoj razgradnji pri čemu nastaju i kraći fragmenti amidiranog C-terminalnog kraja Pro-Trp-Phe-NH₂, Trp-Phe-NH₂, i Phe-NH₂ (2). Iako je jedan od načina enzimske stabilizacije peptida sinteza njihovih ugljikohidratnih analoga, ugljikohidratni dio glikopeptida ne štiti peptid od neenzimske interakcije sa reducirajućim šećerima i reaktivnim endogenim oksoaldehidima (Amadorijeva pregradnja i Pictet-Spenglerova reakcija). Kako bi se u tom smislu ispitao utjecaj ugljikohidratne molekule provedena je (I) sinteza glikokonjugata endomorfina 1 i njegovih kraćih fragmenata vezanjem 2-amino-2-deoksi- i 6-amino-6-deoksi-D-glukoze, amidnim tipom veze, na C-terminalni kraj peptida (2) i (II) ispitan je tijekom neenzimske interakcije pripremljenih analoga sa D-glukozom i metilgliksalom u smislu nastajanja Amadorijevih (3 i 4) i β -karbolinskih spojeva (5).



**UTJECAJ KOMPLEKSA S PRIJENOSOM NABOJA NA
KOLIČINU PRODUKATA DEALKILACIJE TIJEKOM
AROMATIZACIJE SUPSTITUIRANIH
4-ALKIL-1,4-DIHIDROPIRIDINA**

Post A60

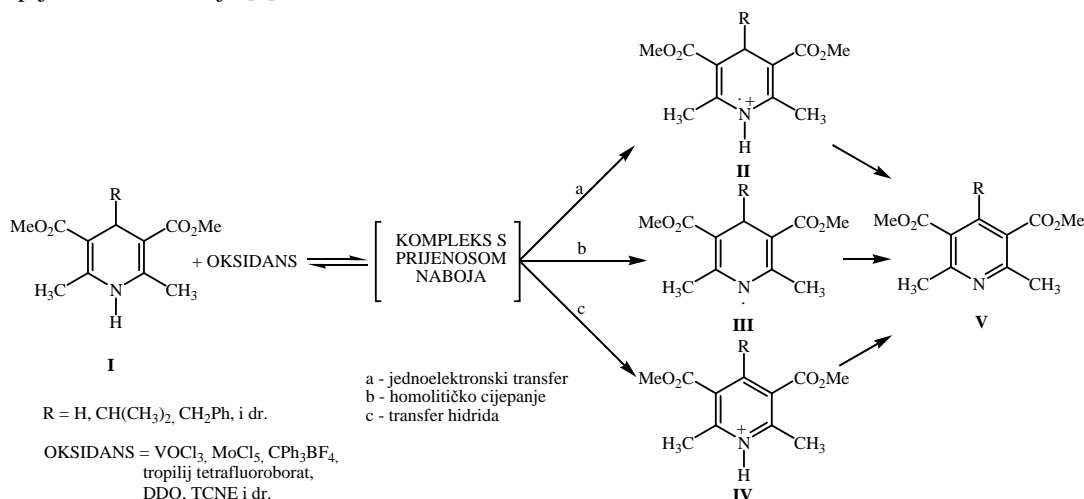
**THE ROLE OF CHARGE-TRANSFER COMPLEX ON
DEALKYLATION PROCESS DURING THE AROMATIZATION
OF SUBSTITUTED 4-ALKYL-1,4-DIHYDROPYRIDINES**

Mladen LITVIĆ¹, Mirela FILIPAN-LITVIĆ¹, Maja REGOVIĆ¹,
Marija GLAVANOVIĆ¹, Ivana EDIŠAR¹, Karolina MLINARIĆ¹,
Danijela LESJAK¹, Vladimir VINKOVIĆ² i Zrinka MIKULDAŠ LADIŠIĆ¹

¹Služba istraživanja, BELUPO d.d., Danica 5, 48000 Koprivnica, Hrvatska

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

Metabolizam 1,4-dihidropiridinskih lijekova započinje aromatizacijom do odgovarajućih supstituiranih piridinskih derivata. Za razliku od arilnih skupina na položaju 4 dihidropiridinskog prstena, alkilne skupine su djelomično ili gotovo potpuno uklonjene tijekom reakcije aromatizacije (V, R = H). U svrhu utvrđivanja količine produkata dealkilacije, u ovisnosti o vrsti alkilne skupine, istraživane su reakcije sa različitim oksidansima. Utvrđeno je da tzv. kompleks s prijenosom naboja u nekim slučajevima (R = CH₂Ph) direktno utječe na vrstu mehanizma aromatizacije (putevi a, b i c) te sprječava dealkilaciju [1].



Dobiveni eksperimentalni rezultati ukazuju na mogućnost da tzv. „transfer hidrida” (put c) teče u tri stupnja koji uključuju transfer prvog elektrona, deprotonaciju te zatim transfer drugog elektrona s dihidropiridina na oksidans.

[1] M. Filipan-Litvić, M. Litvić, V. Vinković, *Tetrahedron* **64** (2008) 5649–5656.

ALUMINIJEV TETRAFLUOROBORAT KAO JAKA I SELEKTIVNA LEWISOVA KISELINA U ORGANSKOJ SINTEZI: JEDNOSTAVNA I EFIKASNA PRIPRAVA DIHIDROPIRIMIDINONA BIGINELLIJEVOM REAKCIJOM

ALUMINIUM TETRAFLUOROBORATE AS A STRONG AND SELECTIVE LEWIS ACID IN ORGANIC SYNTHESIS: A SIMPLE AND EFFICIENT PROTOCOL FOR THE SYNTHESIS OF DIHYDROPYRIMIDINONES BY BIGINELLI REACTION

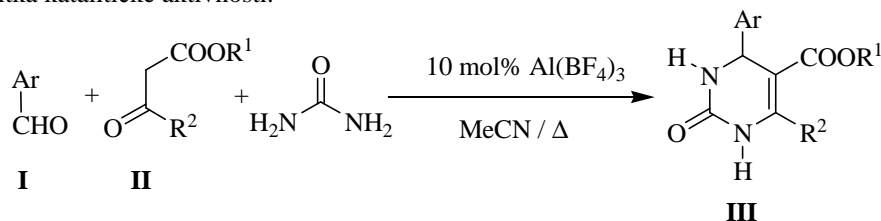
Post A61

Mladen LITVIĆ¹, Ivana EDIŠAR¹, Zrinka MIKULDAŠ LADIŠIĆ¹,
 Danijela LESJAK¹, Karolina MLINARIĆ¹, Maja REGOVIĆ¹,
 Marija GLAVANOVIĆ¹, Mirela FILIPAN-LITVIĆ¹ i Vladimir VINKOVIĆ²

¹Služba istraživanja, BELUPO d.d., Danica 5, 48000 Koprivnica, Hrvatska

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

Trokomponentna kondenzacija aldehida (**I**), acetoacetatnih estera (**II**) i uree u prisustvu protičnih ili Lewisovih kiselina uz nastanak dihidropirimidinona (**III**), najjednostavnija je metoda njihove pripreve. Prvi ju je proveo Pietro Biginelli 1893. godine, te je stoga poznata kao Biginellijeva reakcija [1]. U literaturi je opisan čitav niz katalizatora koji efikasno kataliziraju Biginellijevu reakciju te daju dihidropirimidinone u visokim prinosima [2] bez neovisno o steričkim svojstvima reaktanata [3]. Pronađeno je da aluminijev tetrafluoroborat ($\text{Al}(\text{BF}_4)_3$) efikasno katalizira Biginellijevu reakciju na temperaturi povrata acetonitrila te daje produkte u vrlo visokim prinosima nakon jednostavne obrade reakcijske smjese. $\text{Al}(\text{BF}_4)_3$ je Lewisova kiselina koja dosad nije korištena u klasičnoj organskoj sintezi. Za razliku od bezvodnog aluminijevog(III) klorida koji u prisutnosti vode i polarnih otapala značajno gubi svoju aktivnost, dokazano je da je $\text{Al}(\text{BF}_4)_3$ stabilan u gotovo svim otapalima bez gubitka katalitičke aktivnosti.



[1] P. Biginelli, *Gazz. Chim. Ital.* **23** (1893) 360.

[2] Capanec, M. Litvić, A. Bartolinčić, M. Lovrić, *Tetrahedron* **61** (2005) 4275.

[3] Capanec, M. Litvić, M. Filipan-Litvić, I. Grüngold, *Tetrahedron* **64** (2007) 11822.

FOTOKEMIJA β , β' -DITIOFENSKIH DERIVATA *o*-DIVINILBENZENA

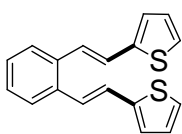
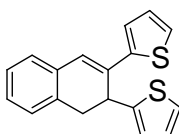
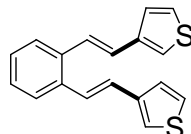
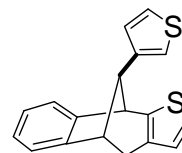
PHOTOCHEMISTRY OF β , β' -DITHIOPHENE *o*-DIVINYLBENZENE

Dragana VUK¹, Željko MARINIĆ² i Marija ŠINDLER-KULYK¹

¹ Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19,
10000 Zagreb, Hrvatska

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

U okviru proučavanja fotokemijskih reakcija heterostilbenskih spojeva [1] studirani su stiriltiofeni [2], kao i utjecaj položaja sumpora [3] u tiofenskom prstenu na sam tijek reakcije. U ovom radu pripremljeni su novi 2- i 3- ditiofenski derivati *o*-divinilbenzena i podvrgnuti fotokemijskom ispitivanju. Tijekom osvjetljavanja 2,2'-(1,2-fenilendivinilen)ditiofena (**1**), nakon primarne cis/trans-izomerizacije, kao posljedica [1,6] elektrociklizacije i 1,5 H pomaka formira se dihidronaftalenska struktura **2** kao glavni produkt, uz tragove više neidentificiranih dimernih produkata. Za razliku od spoja **1**, 3,3'-(1,2-fenilendivinilen)ditiofen (**3**) fotokemijski reagira na potpuno drugi način i nastaje biciklo[3.2.1.]oktadienska struktura **4** kao glavni fotoprodukt, uz tragove dimernih produkata. Ovaj fotokemijski pristup, ovisno o položaju heteroatoma u prstenu i strukturi početnih spojeva, omogućuje nastajanje novih kompliciranih heteropolicikličkih struktura, koje se inače klasičnim sintetskim postupkom mnogo teže dobivaju.

**1****2****3****4**

- [1] I. Škorić, N. Basarić, Ž. Marinić, A. Višnjevac, B. Kojić-Prodić, M. Šindler-Kulyk, *Chem. Eur. J.* **11** (2005) 543.
 [2] S. Ciorba, G. Galiazzo, U. Mazzucato, M. Šindler-Kulyk, I. Škorić, A. Spalletti, *J. Photochem. Photobiol. A* **187** (2007) 325.
 [3] D. Vidaković, I. Škorić, M. Horvat, Ž. Marinić, M. Šindler-Kulyk, *Tetrahedron* **64** (2008) 3928.

**SINTEZA 9-DEAZAGVANINSKIH DERIVATA KAO
POTENCIJALNIH INHIBITORA PNP ENZIMA**
**SYNTHESIS OF 9-DEAZAGUANINE DERIVATIVES AS
POTENTIAL PNP ENZYME INHIBITORS**

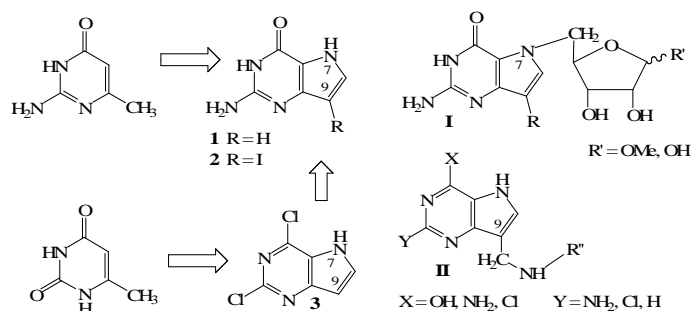
Željka ŽAKIĆ¹, Hamit ISMAILI² and Biserka ŽINIĆ¹

¹Ruder Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Croatia

²Faculty of Natural Sciences, University of Prishtina, 11000 Prishtina, Kosovo

Post A63

Purine nucleoside phosphorylase (PNP) is the key enzyme of the purine salvage pathway. It catalyzes the reversible phosphorylation of purine ribonucleosides and 2'-deoxyribonucleosides to the free base and ribose-1-phosphate or 2'-deoxyribose-1-phosphate. The inhibitors of PNP may be useful in treatment of various autoimmune diseases, other T-cell proliferative disorders and T-cell cancers [1]. Therefore, we designed and synthesized novel pyrrolo[3,2-*d*]pyrimidine derivatives (9-deazaguanine) bearing modified sugar units at N-7 **I** and different substituents at C-9 **II** positions of the 9-deazaguanine system expecting inhibition activity and biological answers.



There are only very few routes to the pyrrolo[3,2-*d*]pyrimidine ring system, and the most commonly used approach starts from pyrimidines with appropriate functional groups at C-5 and C-6 positions to allow formation of the pyrrole ring. Following this procedure with some modifications we prepared 9-deazaguanine **1** as well as its 9-iodo derivative **2** and 2,6-dichloro-9-deazapurine **3**.

For the preparation of N-7 substituted 9-deazaguanine derivatives **I**, we explored the condensation of nucleobase anion with 5-tosyl protected ribose derivative as a chiral starting material.

Mannich reaction is used for preparation of C-9 substituted derivatives **II** that incorporate a 9-deazaguanine or a 2,6-dichloro-9-deazapurine linked via a methylene group to a sugar substituted amine or aliphatic amine.

All products were characterized by IR, UV, ¹H and ¹³C NMR spectra.

[1] A. Bzowska, E. Kulikowska, D. Shugar, *Pharmacol. Ther.* **88** (2000) 349.

**INFRACRVENI SPEKTRI U IDENTIFIKACIJI
SLIKARSKIH PIGMENATA**
**INFRARED SPECTRA IN IDENTIFICATION
OF PAINTING PIGMENTS**

Vlasta ALLEGRETTI ŽIVČIĆ¹ i Marija BOŠNJAK²

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

² Hrvatski restauratorski zavod, Prirodoslovni laboratorij, Kamenita 15, 10000 Zagreb, Hrvatska

Spektroskopski podaci u svijetu nalaze široku primjenu u identifikaciji pigmenata na predmetima različitog podrijetla i sastava, primjerice na manuskriptima, umjetničkim slikama, arheološkim ostacima keramike i slično. Time se doprinosi rješavanju problema restauriranja, konzerviranja, datiranja i autentificiranja istraživanih predmeta.

Analizirana su dva uzorka s oltarske slike iz župne crkve u Balama, slikane uljanom bojom na platnu, autora Mateja Pončuna (Matteo Ponzzone). Matej Pončun najznačajniji je domaći umjetnik 17. stoljeća u Dalmaciji, potekao iz kruga venecijanskog slikara Jacopa Palme Mlađeg. Tridesetih godina 17. stoljeća kada je bio na vrhuncu svojeg stvaralaštva, boravio je i slikao u Istri i Primorju a poglavito Dalmaciji. Poznat je niz njegovih djela, a neka se još istražuju uz pretpostavku da su potekla iz njegove majstorske radionice. Uzorci su uzeti tijekom restauracije, iz područja vidljive plave boje. Pored klasičnih metoda analize uzoraka – „mokre kemije” (kvalitativna kemijska mikroanaliza koja uključuje otapanje ili razaranje uzorka i karakteristične reakcije sastojaka) i snimanja mikropresjeka (reflektirano ultraljubičasto i vidljivo zračenje uz povećanje snimke obično za 200 puta), za analizu je primijenjena i infracrvena spektroskopija, kao pouzdana i brza analitička metoda. Klasičnim metodama utvrđeno je postojanje prusko plavog i ultramarina u jednom, a samo ultramarina u drugom uzorku, dok su u oba uzorka nađeni tragovi olovnog bijelog i oker žutog bojila. Usporedbom infracrvenih spektara niza čistih spojeva i standarda s onima analiziranih uzoraka utvrđeno je između ostalog postojanje cijanidnog i karbonatnog iona, što upućuje na prisutnost pigmenta prusko plavog, kalcijevog karbonata u obliku pigmenta ili punila za podlogu slike, te nekih dodatnih komponenata. Imajući na umu da je slika nastala u 17. stoljeću, prisutnost pigmenta prusko plavog navodi na zaključak da je slika mjestimice retuširana. Naime, pigment prusko plavo je sintetskog porijekla koji je u uporabi od početka 18. stoljeća dok je ultramarin zemljani pigment čija primjena je poznata od 16. stoljeća.

Primjena infracrvene spektroskopije omogućuje jednostavno, kemijski nedestruktivno određivanje ne samo pigmenata, već i ostalih komponenata slikarskih boja i podloga. Rezultati su u skladu s onima dobivenim kvalitativnom kemijskom mikroanalizom te se međusobno nadopunjuju. Kombinacija metoda omogućuje detaljnije tumačenje umjetničkog djela s konzervatorsko-restauratorskog stajališta, te doprinosi boljem poznavanju i očuvanju naše kulturne baštine.

VALIDACIJA METODE ZA ODREĐIVANJE NITRATA I NITRITA U POVRĆU

VALIDATION OF THE METHOD FOR DETERMINATION OF NITRATES AND NITRITES IN VEGETABLES

Martina BEVARDI, Jasna BOŠNIR i Gordana HORVAT

Zavod za javno zdravstvo „Dr. Andrija Štampar”, Mirogojska 16, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post A65

Nitrati i nitriti su grupe spojeva koje, osim što pripadaju kategoriji aditiva u mesnim proizvodima, mogu se naći kao kontaminanti u zelenom povrću poput špinata, blitve i zelene salate. U navedenu hranu dolaze kao posljedica tretiranja tla dušičnim gnojivima. Kako je primjena navedenih gnojiva u sve većem porastu tako je kontrola prisutnosti nitrata i nitrita sve važnija. U prilog tome govori i implementacija Direktive Europske unije u naš pravilnik koji propisuje način uzorkovanja kao i metode određivanja navedenih kontaminanata.

U ovom radu opisan je postupak validacije analitičke metode za određivanje nitrata i nitrita u zelenom lisnatom povrću. Metoda se provodi tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti (HPLC). Opisan je postupak validacije metode koja je provedena u laboratoriju, a temelji se na dostupnim literaturnim podacima vezanim uz ovu problematiku.

U postupku validacije opisani su linearnost, ponovljivost pripreme uzorka, ponovljivost mjerenja uzorka, određivanje granice detekcije i kvantifikacije, te iskorištenje.

Dobivenim postupkom validacije dokazano je da su dobiveni rezultati ponovljivi te da je korištena metoda prihvatljiva za određivanje nitrata i nitrita za rutinsku analizu u traženom koncentracijskom području.

**RAZGRADNJA IMIDAKLOPRIDA U TLIMA
MASLINIKA ISTRE I KVARNERA**

**IMIDACLOPRID DEGRADATION IN ISTRIAN
AND KVARNER OLIVE ORCHARD SOILS**

Dalibor BROZNIĆ, Jelena MARINIĆ, Marin TOTA,
Gordana ČANADI JUREŠIĆ and Čedomila MILIN

Rijeka University School of Medicine, Braće Branchetta 20, 51000 Rijeka, Croatia

Post A66

Neonicotinoids are increasingly replacing the organophosphate and methylcarbamate acetylcholinesterase inhibitors which are losing their effectiveness because of selection for resistant pest populations. Imidacloprid is the most important neonicotinoid with low soil persistence, high insecticidal potency and relatively low mammalian toxicity. In Croatia, imidacloprid is most commonly used in olive growing areas, including Istria and Kvarner islands, as an effective mean of olive fruit fly infestation control.

This paper describes degradation processes of imidacloprid and investigates the relationships between soil properties (particle size, organic matter content, acidity) and degradation characteristics in four soils, representative of northern Adriatic region, namely island of Krk and a coastal Istrian region. Imidacloprid was tested at two doses: 0.5 and 5 mg kg⁻¹ for 180 days. Residues of imidacloprid and concentration of 6-chloronicotinic acid (6-CNA), which is a degradation product of imidacloprid, were analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC).

High clay and organic carbon content and low soil acidity in Istrian soils accelerate degradation rate of imidacloprid, which is adequately described by a first-order kinetic model. The imidacloprid degradation processes are continuous, though not very rapid, with the organic carbon content, as a dominant factor governing degradation. According to half-life of more than 110 days, imidacloprid can be categorized as persistent pesticide. 6-CNA was detected in all soil samples 30 days after application. However, liberate usage of imidacloprid can disturb environmental cycling, adversely affecting non-target organisms, including plant and animal species, and thus imposing a risk to the human health.

**RASPODJELA Zn I Cr U SEDIMENTU NA
DVIJE POSTAJE KAŠTELANSKOG ZALJEVA**
**Zn AND Cr DISTRIBUTION IN SEDIMENT AT
TWO STATIONS IN THE KAŠTELA BAY**

Maša BULJAC¹, Danijela BOGNER², Štefica CERJAN-ŠTEFANOVIĆ³ i
Karmen MARGETA³

¹ Sveučilišni studijski centar za stručne studije, Livanjska 5/III, 21000 Split, Hrvatska

² Institut za oceanografiju i ribarstvo, Šetalište I. Meštrovića 63, 21000 Split, Hrvatska

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

Post A67

Kaštelanski zaljev je poluzatvoreni bazen u kojem je zbog razvoja industrije u drugoj polovici XX. stoljeća došlo do povećanja koncentracija različitih antropogenih elemenata u sedimentu zbog promjene fizičko-kemijskih uvjeta u samom sedimentu i morskom okolišu. Na dvije postaje (u blizini Vranjica i u centralnom dijelu Kaštelanskog zaljeva), u prosincu 2007., uzet je sediment gravitacijskim korerom, te su analizirani poduzorci sedimenta debljine 1 cm do dubine od 10 cm. Određen je cink i krom (AAS-plamena tehnika), udio organske tvari i karbonata (gravimetrijski), te granulometrijski sastav sedimenta (prosijavanje i areometriranje).

Maseni udio cinka bio je u rasponu od 34,82 do 285,48 ppm, a kroma od 8,61 do 57,71 ppm. Udio organske tvari kretao se u rasponu od 4,76 do 10,03 %, a karbonata od 37,09 do 60,59 %. Na istraživanom području istaložen je sitno zrnati sediment i to siltozna glina.

Iako se udjeli Zn i Cr smanjuju sa dubinom sedimenta između njih postoji negativna statistički značajna korelacija ($r = -0,42$; $p = 0,002$; $N = 52$). Cink se akumulira u sedimentu koji sadrži viši udio karbonata ($r = 0,81$; $p = 0$; $N = 52$) i niži udio organske tvari ($r = -0,72$; $p = 0$; $N = 52$), dok za krom vrijedi obrnuto (karbonati $r = -0,55$; $p = 0$; $N = 52$; organska tvar $r = 0,45$; $p = 0$; $N = 52$).

Dobiveni rezultati u ovom istraživanju se podudaraju s literaturnim podacima.

ISTRAŽIVANJE HIDRAZINOLIZE FTALIZOIMIDNOG I FTALIMIDNOG AMIDNOG DERIVATA IZ KLASSE PENAMSKIH SPOJEVA

HYDRAZINOLYSIS STUDY OF PHTHALISOIMIDO- AND PHTHALIMIDO-PENAM AMIDE DERIVATIVES

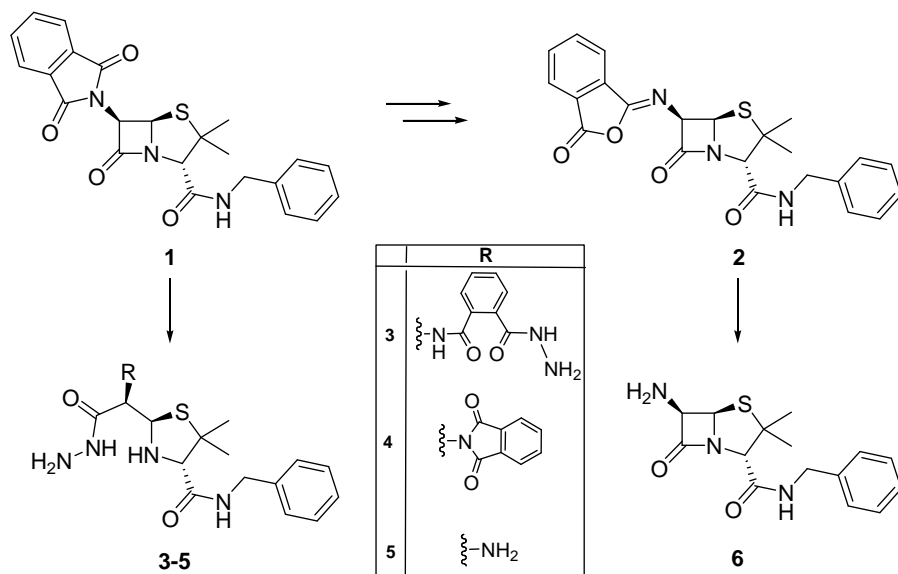
Helena CERIĆ¹ and Marija ŠINDLER-KULYK²

¹ PLIVA Croatia Ltd., Research and Development, Prilaz baruna Filipovića 25, 10000 Zagreb, Croatia

² Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Croatia

Phthalimido- β -lactams are more stable to a wide variety of reaction conditions than the corresponding amido derivatives, facilitating many chemical procedures that were otherwise impracticable [1]. The obvious advantages of the phthaloyl group have been overshadowed by the lack of a selective removal method in the presence of a highly sensitive azetidinone system. That is especially the case with penams [2], whose phthalimido group has to be converted to phthalisoimido group *prior* to hydrazinolysis.

In continuation of our work [3], new phthalimido- and phthalisoimido-penam amides (**1,2**) have been prepared as model compounds. Hydrazinolysis with various hydrazine agents was studied in order to establish the feasibility of dephthaloylation of penam class compounds and susceptibility of different carbonyl functions, present in each compound.



[1] (a) B. G. Ramsay, R. J. Stoodley, *J. Chem. Soc. C* (1969) 1319. ; (b) R. A. Boissannas, *Adv. Org. Chem.* **3** (1963) 179.

[2] S. Kukulja, S. R. Lammert, A. I. Ellis, *Croat. Chem. Acta* **49** (1977) 779.

[3] H. Cerić, M. Kovačević, M. Šindler, *12th European Symposium on Organic Chemistry*, 2001, Groningen, NL, P1-185.

**GEOKEMIJSKE KARAKTERISTIKE PRIRODNIH PLINOVA
JUŽNOG DIJELA PANONSKOG BAZENA**

**GEOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF NATURAL GASES
IN THE SOUTHERN PART OF THE PANNONIAN BASIN**

Veronika ČULJAK, Irenka STANKOVIĆ, Darko ŠPANIĆ i Slavica ČADEŽ

INA-Industrija nafte Zagreb, PF korporativnih procesa, Sektor razvoja i istraživanja,
Služba za ispitivanje stijena i ležišnih fluida, Odjel za geokemiju, Lovinčićeva 1,
10002 Zagreb, Hrvatska

Post A69

U radu je prikazana genetska karakterizacija prirodnih plinova na osnovu izotopne vrijednosti ugljika i vodika u metanu prirodnih plinova, te kemijskom sastavu plinova centralnog dijela Dravske depresije i nekih manjih istraživanih plinskih i plinsko kondenzatnih polja. Prema kemijskom sastavu, a pogotovo prema sastavu stabilnih izotopa ugljika i vodika ispitivani prirodni plinovi su pretežno termičkog porijekla. Plinovi u centralnoj Dravskoj i Murskoj depresiji prema GC analizi, karakteriziraju se kao mokri plinovi (C₂₊ 3,4 – 15,7 %). Ugljikovi i vodikovi stabilni izotopi variraju unutar vrijednosti ($\delta^{13}\text{C}$ –31,1 i –42,1 ‰; δD –157 i –167 ‰). Prema Schoellu [3], te plinove svrstavamo u „migracijske, termičke plinove vezane uz kondenzat“.

Analizirani plinovi su generirani iz matičnih stijena miocenske starosti koje prema tipu organskog facijesa ukazuju na terigenu prirodu njihovih prekursora. Determiniran je kerogen tipa III koji je dostigao visoki stupanj zrelosti odnosno termalna maturacija dostigla je plinsko–kondenzatni prozor.

Plinovi tih lokaliteta sadrže i anorganske komponente kao CO₂, H₂S, N₂, He i Hg. Udio CO₂ varira u širokom rasponu od 0,2 do 67,3 %. Visoke koncentracije CO₂ u plinu povezuju se sa utjecajem pretežno karbonatnih stijena ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ –0,75 i –5,8 ‰) te specifičnim hidrodinamskim uvjetima ležišta [1].

Plinovi iz manjih plinskih i naftno plinskih polja istočno od Dravske i Savske depresije prema rezultatima plinsko kromatografskih analiza također pripadaju mokrim plinovima [2]. Izotopni odnosi ugljika u metanu variraju u granicama od $\delta^{13}\text{C}$ –39,8 do –47,9 ‰. Odgovarajući izotopni odnosi vodika kreću se između δD –163 do –170 ‰. Ove izotopne vrijednosti ukazuju na termičku prirodu analiziranih plinova vezanih uz naftu.

[1] G. Baric, I. Mesic, Jungwirth, *Croatia. Organic Gechem.* **29** (1–3) (1998) 571–582.

[2] G. Baric, *Geologica Croatica* **49** (2) (1996) 191–195.

[3] M. Schoell, *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **67** (1983) 2225–2238.

[4] B. P. Tissot, *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **68** (1984) 545–563.

REGRESIJSKI MODELI PREDVIĐANJA ANTIOKSIDACIJSKE AKTIVNOSTI DESERTNOG VINA PROŠEK

REGRESSION PREDICTION MODELS OF ANTIOXIDANT ACTIVITY OF DESSERT WINE PROŠEK

Jasenka GAJDOŠ KLJUSURIĆ¹, Irena BUDIĆ-LETO²,
Želimir KURTANJEK¹ i Tomislav LOVRIĆ¹

¹ Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Hrvatska

² Institut za jadranske kulture i melioraciju krša, Put Duilova 11, 21000 Split, Hrvatska

Nagomilavanje slobodnih radikala može dovesti do narušavanja zdravlja kao i ubrzati starenje te organizam postaje podložniji nizu degenerativnih promjena. Antioksidansi su tvari koje štite stanice od oksidacijskog djelovanja slobodnih radikala. Praćenjem aktivnosti antioksidansa mogu se izdvojiti one namirnice i napitci koje su uspješniji u sprječavanju oksidacijskog stresa. Dosadašnja istraživanja isticala su vina kao jake antioksidanse, dok slatka, desertna autohtona vina nisu još dovoljno istražena [1]. Antioksidacijska aktivnost slatkog desertnog vina Prošek određena je korištenjem dviju metoda: DPPH i Briggs-Rauscherovom (BR) reakcijom. Svaka metoda ima svoje specifičnosti, a posebno se može istaknuti DPPH metoda. DPPH metodom prati se reakcija između stabilnog radikala 1,1-difenil-2-pikrilhidrazila (DPPH•) i uzorka u kojem se mjeri antioksidacijska aktivnost. BR reakcija se temelji na inhibicijskom efektu vezanja slobodnih radikala i obustavi oscilacija reakcije dodatkom uzorka koji sadrži antioksidanse. Vrijeme prekida oscilacija se naziva vremenom inhibicije (IT – inhibition time) i ono je proporcionalno koncentraciji antioksidansa u uzorku. pH BR reakcije \approx 2, kao u želucu čovjeka, te se često koristi kako mjera kojom bi se pretpostavilo djelovanje antioksidanasa iz istraživanih uzoraka u probavnom sustavu čovjeka [2].

U 22 uzorka koji su pratili promjene antioksidacijske aktivnosti od prosušenog grožđa do vina određivani su flavonoidi, neflavonoidi i ukupni fenoli. Za iste uzorke utvrđeno je vrijeme inhibicije primjenom Briggs-Rauscherove reakcije te redukcija DPPH• sa antioksidantom praćena je smanjenjem apsorbancije pri valnoj duljini od 515 nm. Predloženi su regresijski modeli koji povezuju antioksidacijske aktivnosti te masenu koncentraciju flavonoida, neflavonoida i ukupnih fenola.

Linearni regresijski modeli predloženi su za vrijednosti antioksidacijskih aktivnosti vina dobivenih različitim metodama s koncentracijom ukupnih fenola, flavonoida i neflavonoida. Korelacije su izražene koeficijentom višestruke linearne korelacije, te koeficijentom parcijalne korelacije, a vrijednosti koeficijenata su se kretale od 0,2 do 0,85.

[1] I. Budić-Leto, T. Lovrić, I. Pezo, J. Gajdoš Kljusurić, *Food Technol. Biotechnol.* **43** (2005) 47.

[2] J. Gajdos Kljusuric, S. Djaković, I. Kruhac, K. Kovacevic Ganic, D. Komes, Z. Kurtanjek, *Acta Alimentaria* **34** (2005) 483

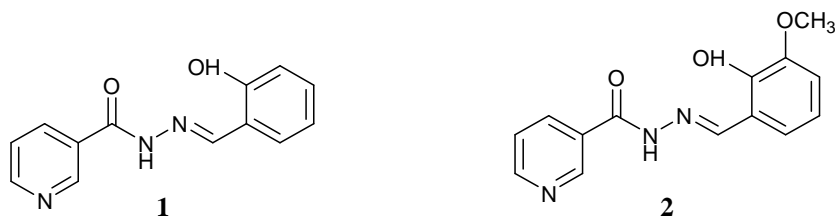
**KOMPLEKSIRANJE METALNIH IONA S
AROILHIDRAZONIMA**
**THE COMPLEXATION OF METAL IONS BY
AROYL-HYDRAZONES**

Nives GALIĆ, Katja MAGDIĆ i Vladislav TOMIŠIĆ

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

Post A71

Kondenzacijom salicilaldehida i *o*-vanilina s nikotinhidrazidom pripremljeni su spojevi iz skupine aroilhidrazona: N'-saliciliden-3-piridinkarbohidrazid (**1**) i N'-(2-hidroksi-3-metoksifenilmetiliden)-3-piridinkarbohidrazid (**2**).



Zbog slabe topljivosti hidrazona u vodi, utjecaj različitih metalnih iona na elektronska apsorpcijska svojstva spojeva **1** i **2** istražen je u puferiranom sustavu otapala dioksan/voda ($\varphi_{\text{H}_2\text{O}} = 50\%$). Ioni Mn^{2+} , Cd^{2+} i Ca^{2+} ne utječu na apsorpcijske spektre aroilhidrazona, dok ioni Cr^{3+} i Ni^{2+} uzrokuju taloženje. Reakcija kompleksiranja Zn^{2+} sa spojem **1** je fotosjetljiva. Spektrofotometrijskim titracijama istraženo je kompleksiranje Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} i Al^{3+} s pripremljenim spojevima. Kondicionalne konstante stabilnosti kompleksnih spojeva stehiometrije 1:1 određene su gdje je to bilo moguće, te iznose: $\lg\{K(\text{Al1})\} = 5,92$; $\lg\{K(\text{Al2})\} = 5,57$; $\lg\{K(\text{Zn2})\} = 3,27$ i $\lg\{K(\text{Co1})\} = 4,69$.

LIŠĆE *Vitis vinifera* L. KAO BOGAT IZVOR STILBENA***Vitis vinifera* L. LEAVES AS A RICH SOURCE OF STILBENES**Ivana GENERALIĆ¹, Ivica LJUBENKOV², Danijela SKROZA¹, Ana TESKERA¹,
Mladen MILOŠ¹, Mladen BOBAN³ i Višnja KATALINIĆ¹¹ Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, Teslina 10, 21000 Split, Hrvatska² SMS-Prehrambeni razvojni centar, Kurtovići bb, 21231 Klis, Hrvatska³ Medicinski fakultet, Sveučilište u Splitu, Šoltanska 2, 21000 Split, Hrvatska

Post A72

Vinova loza (*Vitis vinifera* L.), jedna od najstarijih kultura koje se uzgajaju na Mediteranu, igra značajnu ulogu u životu čovjeka ne samo zbog visoke nutritivne vrijednosti ploda, već i zbog pozitivnog učinka na zdravlje različitih pripravaka od pojedinih dijelova biljke. U narodnoj medicini osobito je poznato korištenje listova loze u liječenju različitih bolesti kože, jetre, krvnih žila, te kod probavnih problema. Pozitivni učinci vinove loze, grožđa i proizvoda od grožđa, povezuju se s bioaktivnim polifenolima. Posljednjih godina pažnja istraživača usmjerena je prema polifenolima iz grupe stilbena. Brojna pozitivna svojstva resveratrola, polifenola koji se povezuje s Francuskim paradoksom, izuzetno su dobro dokumentirana.

U ovom radu određen je fenolni profil i antioksidacijska svojstva ekstrakata lišća 6 karakterističnih sorti *Vitis vinifera* L. dalmatinskog podneblja (bijeje sorte: Pošip i Maraština, crne sorte: Vranac, Syrah, Lasin, Merlot). Biljni materijal, mladi listovi vinove loze ubrani u svibnju, prosušeni su na zraku, homogenizirani i ekstrahirani su 80 % etanolom u trajanju od 60 minuta pri 60 °C. Alkoholni ekstrakti su upareni do suha, otopljeni u metanolu i filtrirani. Spektrofotometrijskim metodama određen je maseni udio ukupnih fenola, flavonoida, neflavonoida i flavana. Antioksidacijska svojstava određena su metodama FRAP i DPPH. Separacija, identifikacija i kvantifikacija stilbena urađena je primjenom HPLC-RP-PAD tehnike.

Rezultati istraživanja potvrđuju da su ekstrakti lišća izuzetno bogati fenolnim spojevima. Visoka koncentracija fenola u ekstraktima rezultirala je, kao što je i očekivano, izrazito dobrim antioksidacijskim svojstvima što je dokazano objema korištenim antioksidacijskim metodama. Udio ukupnih fenola kretao se od 18,84 – 27,98 g GAE/L ekstrakta, a najveća koncentracija ovih spojeva nađena je u ekstraktima lišća sorte Vranac. Udio neflavonoida bio je u svim ekstraktima viši u odnosu na udio flavonoida. Flavani su se kretali u rasponu od 1,80 – 13,35 g EE/L. HPLC analizom u svim ekstraktima je potvrđena je prisutnost flavonoida i stilbena. Među polifenolima iz grupe stilbena identificirani su resveratrol monomeri (*cis*- i *trans*-resveratrol) i resveratrol derivati (astringin i piceid/isorhapontin). Prosječni udio stilbena u ekstraktima lišća kretao se od 32,14 – 193,95 mg/L ekstrakta. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da se osim grožđa za koje je poznato da obiluje fenolnim spojevima i lišće loze može se smatrati dobrim izvorom ovih vrlo vrijednih fitokemikalija.

**DIMENZIONIRANJE KROMATOGRFSKIH KOLONA KOD
ODREĐIVANJA RADIONUKLIDA - PRIMJENA U
ODREĐIVANJU RADIOAKTIVNOG STRONCIJA**

**DIMENSIONING OF CHROMATOGRAPHIC COLUMNS FOR
RADIONUCLIDES DETERMINATION - APPLICATION IN
RADIOSTRONTIUM DETERMINATION**

Post A73

Željko GRAHEK i Martina ROŽMARIĆ MAČEFAT

Laboratorij za radioekologiju, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

Za razliku od kromatografskih određivanja kod kojih se odjeljivanje i detekcija analita odvijaju u jednom stupnju, određivanje radionuklida zahtijeva izolaciju i odjeljivanje ciljanog radionuklida od niza elemenata te odvojeno detekciju na specifičnom detektoru (osim u pojedinim slučajevima kad je moguća sukcesivna detekcija). Ukoliko se radi o određivanju niskih aktivnosti podrazumijeva se izdvajanje malih količina elementa iz uzorka složenog sastava što u pravilu znači da kromatografska kolona radi pod velikim opterećenjem (za razliku od klasične analitičke kolone). Kako određivanje ovisi o efikasnosti izolacije i odjeljivanja za točno određivanje potrebno je optimalno dimenzionirati kolonu. To znači da je potrebno odrediti dimenzije kolone koja će omogućiti maksimalnu efikasnost izolacije ciljanog elementa u što kraćem vremenu.

Određivanje radioaktivnog stroncija posebno je interesantno zbog činjenice da sadržaj stroncija u pojedinim tipovima uzoraka znatno varira što se direktno odražava na njegovo ponašanje na kolonama određenih dimenzija (moguća je promjena adsorpcijske izoterme).

Stoga će u radu biti pokazano kako se primjenom teorijskih modela kromatografije uz eksperimentalno određivanje faktora kapaciteta mogu približno odrediti dimenzije kolone za izolaciju radioaktivnog stroncija. Na temelju eksperimentalno snimljene krivulje prodora i/ili krivulje eluiranja i teorijskih modela linearne i nelinearne kromatografije pokazat će se kako se dimenzionira Sr kolona. Određeni parametri (dimenzije) kolone bit će upotrijebljeni za simuliranje ponašanja Sr u različitim uvjetima te će se na temelju toga izvesti jednadžba za određivanje volumena prodora. Isto tako dat će se rješenje za krivulju prodora za izotermu paraboličnog tipa dobivenu pomoću Laplaceove i Cole-Hoplove transformacije.

SADRŽAJ FLAVONOIDA U MATE ČAJU QUANTITY OF FLAVONOIDS IN MATE TEA

Vicente Simon HAAS, Mirza BOJIĆ, Željko MALEŠ i Marica MEDIĆ-ŠARIĆ
Farmaceutsko–biokemijski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Ante Kovačića 1, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post A74

Mate čaj (port. *erva mate*, španj. *yerba mate*) se dobiva usitnjavanjem osušenih dijelova, listova i stabljike, grmolike biljke *Ilex paraguariensis* St.-Hil. (*Aquifoliaceae*). Sadrži metilksantinske derivate, poglavito kofein, fenolne kiseline i saponine, te se primjenjuje kao svakodnevna zamjena za kavu (psihostimulans) na graničnom području Brazila, Argentine i Paragvaja; zemlji *gaúchoa*.

Način pripreme ovisi o području, a u Rio Grande do Sul se priprema u izdubljenom komadu drveta (*cuia*) bogato ukrašenom izvana, u koji se stavlja mate čaj. Pije se uz pomoć cjedila u obliku slamke (*bomba*), a posuda ide od ruke do ruke, te svatko dodaje vruću vodu iz termosice i ispija gorkastu tekućinu (slika 1).



Slika 1. Tradicionalni način pripreme mate čaja (*chimarrão*).

Mate čaju pripisuju se različiti farmakološki učinci, a u novije vrijeme ističe se antioksidacijsko djelovanje zbog visokog sadržaja polifenola. Sadržaj flavonoida u literaturi je sporadičan pa je u ovom radu trebalo istražiti prisustvo polifenola u mate čaju pripremljenom na tradicionalan način.

Ekstrakcija je provedena s vrućom vodom sa i bez dodatka limunske kiseline, uz dodatak manje količine etanola. Uzorak je pročišćen ekstrakcijom na čvrstoj fazi, a identifikacija provedena tankoslojnom kromatografijom. Određivanje količine utvrđenih sastavnica provedeno je denzitometrijski i spektrofotometrijskom metodom prema Christu i Mülleru. Utvrđen sadržaj flavonoida iznosi $0,30 \% \pm 0,5\%$.

**KLASIFIKACIJA POLIMORFNIH FORMI ENTAKAPONEA
KORIŠTENJEM VIBRACIJSKE SPEKTROSKOPIJE**
**CLASSIFICATION OF POLYMORPHIC FORMS OF
ENTACAPONE USING VIBRATIONAL SPECTROSCOPY**

Tomica HRENAR, Snežana MILJANIĆ, Andrea KIŠIĆ, Zlatko MEIĆ
and Predrag NOVAK

Faculty of Science, Department of Chemistry, University of Zagreb, Horvatovac 102a,
10000 Zagreb, Croatia

Post A75

Entacapone is a known catechol-O-methyl transferase inhibitor used in the treatment of Parkinson's disease [1]. It exists in two stereoisomeric forms *E* and *Z* (Figure 1). Originally, (*E*)-isomer was chosen because of a more favourable synthetic route. However, during the crystallization process several polymorphic forms can be isolated according to different conditions (solvents, temperature, etc).

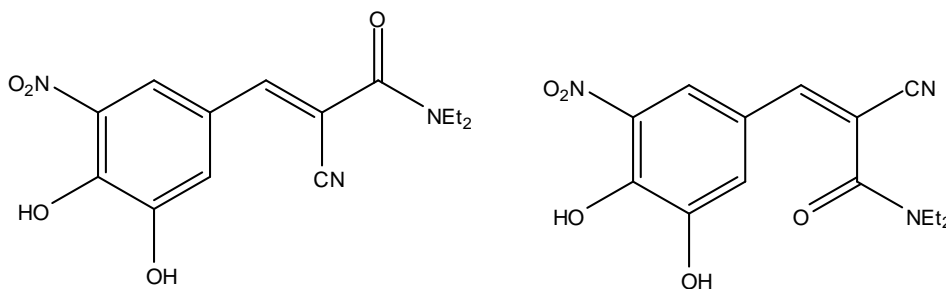


Figure 1. (*E*)- and (*Z*)- stereoisomers of entacapone

Vibrational spectroscopy (IR and Raman) in combination with principal component analysis provide an efficient and reliable procedure for reduction of multidimensional data sets which facilitate analysis. Results obtained from a set of vibrational spectra show that classification of polymorphic forms of entacapone can be carried out using only few principal components. A first two principal components are covering the majority of the variance, thus enabling a significant data-set reduction

[1] <http://www.fda.gov>

**PREKLAPANJE MASENOG BROJA IZOTOPA U ANALIZI
MULTIELEMENTNIH PROFILA - MODEL KRLJUŠT
(RIBLJA KOŽA)**

**THE ISOTOPE MASS NUMBER OVERLAP IN THE
MULTIELEMENT PROFILE ANALYSIS – THE *CHESHCHUYA*
(FISH SKIN) MODEL**

Rastko MOMČILOVIĆ¹, Juraj PREJAC², Glen LYKKEN³, Nikola IVIČIĆ⁴ and
Berislav MOMČILOVIĆ⁵

¹Faculty of Electro Engineering and Computing, 10000 Zagreb, Croatia

²University Hospital Center, 10000 Zagreb, Croatia

³Department of Physics, University of North Dakota, ND 58201-7219, USA

⁴Institute for Medical Research and Occupational Health, 10000 Zagreb, Croatia

⁵Institute for the Research and Development of the Sustainable Eco Systems, 10000 Zagreb, Croatia

The appearance of the inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was the major analytical advance in the accurate analysis of the minute amount of the large number of elements in the small volume of the same biological matrices sample. Eventually, the very new condition of available multielement profiles was created where, paradoxically, the elements (or some of them), are in a „search” for their biological function. However, the advance of ICP-MS increases the importance of up till now „soft” analytical errors due to the great number of the isotope of the different elements sharing the same mass numbers, to the apparently „hard” error status. Today, indeed, the very nature of the existence of the isotopes of different elements sharing the same mass number is at the cutting edge of the scientific research. The aim of this eclectic work is to show the map of isotopes within the element and between the elements [number of isotopes within the element (number of the isotopes sharing the same mass number between the elements)], in order to visualize the spectrum of possible analytical errors. There are 1497 isotopes of the natural 92 elements of the Periodic system. Indium has the highest number of the isotopes [35(136)], whereas antimony (Sb) has the greatest cluster of the isotopes sharing the same mass number [33(223)]. Iodine, the heaviest essential trace element which deficiency appeared to be highly associated with the development of human depression, has 24 isotopes within the cluster of 207 element isotopes sharing the same mass numbers, *i. e.* [24(207)]. Indeed, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Xe, Cs, Ba, La, Ce, Pr, and Nd are 13 different elements comprising the iodine cluster by sharing the same mass numbers. It is reasonable to assume that by controlling of the difference in the isotope mass numbers and their valence will allow for a more advanced research in the metabolism of elements.

Acknowledgements. This work was supported by the RCI, Isle of Man, United Kingdom; McDonald's, Zagreb, Croatia; and MZOS, Zagreb, Croatia, Grants 022-0222412 -2403 and 292-0222412-2405.

**PROFIL HLAPLJIVIH SPOJEVA
MONOFLORNOG MEDA MANDARINE**

**PROFILE OF VOLATILE COMPOUNDS OF
MONOFLORAL MANDARIN HONEY**

Igor JERKOVIĆ¹, Zvonimir MARIJANOVIĆ², Matea ŠARIĆ¹,
Mirko GUGIĆ² i Iva LJUBIČIĆ²

¹ Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, Teslina 10/V, 21000 Split, Hrvatska

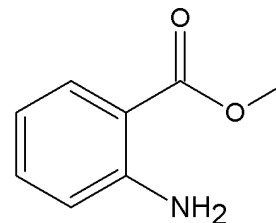
² Veleučilište Marko Marulić u Kninu, Krešimirova 30, 22300 Knin, Hrvatska

Post A77

U novije vrijeme sve više se koristi analiza hlapljivih spojeva medova s ciljem karakterizacije botaničkog porijekla i identifikacije potencijalnih biomarkera [1]. Analizirani uzorci meda potječu iz doline Neretve, gdje su košnice postavljene u području plantaža mandarina (*Citrus reticulata*) kako bi se osigurala monoflornost (dokazana peludnom analizom s min. 45 % peludnih zrnaca) za razliku od prethodno istraživanih hlapljivih spojeva uzoraka *Citrus* medova iz Španjolske [2] i Grčke [3] gdje točna *Citrus* vrsta nije određena.

Za određivanje profila hlapljivih spojeva uzoraka korištena je ultrazvučna ekstrakcija s organskim otapalom pentan : dietil-eter = 1 : 2 v/v na 25 ± 5 °C. Analiza dobivenih ekstrakata je provedena spregnutom tehnikom plinska kromatografija-spektrometrija masa (GC-MS). Glavni spojevi su bili viši zasićeni alifatski ugljikovodici, viši alifatski alkoholi i kiseline, ali se općenito ne mogu smatrati pouzdanim biomarkerima zbog vjerojatnog porijekla iz biljnih ili pčelinjih voskova. Derivati benzena kao što su benzaldehid, benzil-alkohol i 2-feniletanol su pronađeni u većini europskih medova, a prisutni su i u medu mandarine s manjim postocima. Identificiran je nizak postotak spojeva nastalih Maillardovim reakcijama i Streckerovim degradacijama. Za razliku od drugih *Citrus* medova u kojima je sadržaj derivata linaloola bio značajan, kod uzoraka meda mandarine nađeno je samo nekoliko derivata: 1-hidroksilinalool, 2,6-dimetil-okta-3,7-dien-2,6-diol i 3,7-dimetil-okta-1,5,7-trien-3-ol. Također, u istraženim uzorcima nisu pronađeni aldehidi jorgovana koji su identificirani mikroekstrakcijom na krutoj fazi u drugim *Citrus* medovima.

Za karakterizaciju botaničkog podrijetla *Citrus* medova poznati biomarker je metil-antranilat (**1**) koji je identificiran i ovom metodom (0,3 – 0,6 %) u svim uzorcima meda mandarine.



1

- [1] L. F. Cuevas-Glory, J. A. Pino, L. S. Santiago, E. Sauri-Duch, *Food Chem.* **103** (2007) 1032.
 [2] L. Castro-Vázquez, M. C. Díaz-Maroto, M. S. Pérez-Coello, *Food Chem.* **103** (2007) 1228.
 [3] E. Alistandrakis, D. Daferera, P. A. Tarantilis, M. Polissiou, P. C. Harizanis, *Food Chem.* **82** (2003) 575.

**KEMOMETRIJSKA ANALIZA DEGRADACIJE BILJNIH
JESTIVIH ULJA PRI VISOKOJ TEMPERATURI**
**CHEMOMETRIC ANALYSIS OF HIGH-TEMPERATURE
DEGRADATION OF EDIBLE VEGETABLE OILS**

Ozren JOVIĆ¹, Tomislav SMOLIĆ², Zorica JURIŠIĆ³, Zlatko MEIĆ¹
i Tomica HRENAR¹

¹ Faculty of Science, Department of Chemistry, University of Zagreb, Horvatovac 102a,
10000 Zagreb, Croatia

² Agrokor d.d., Research and Development Department, Trg Dražena Petrovića 3,
10000 Zagreb, Croatia

³ Zvijezda d.d., Development Department, Marijana Čavića 1, 10000 Zagreb, Croatia

As registered from previous studies, oils submitted to thermal degradation went physical and chemical changes [1]. Changes in infrared spectra of several vegetable oils after exposure to frying were monitored using ATR-FTIR spectroscopy and principal component analysis. Commercial samples of extra virgin olive oil, sunflower oil, rapeseed oil, hazelnut oil and palm oil were exposed to frying at the temperature of (230 ± 1) °C during five hours. Samples of 5 ml were taken from the frying flask every 10 minutes which gave total of 32 samples for FTIR measurement and further statistical analysis.

The aim of this study was to investigate the effects in vibrational spectra during the frying process and to assign possible structural changes of particular vegetable oil using the eigenvectors obtained from principal component analysis. Furthermore, from the vibrational spectra a kinetic model of oil degradation was established. In this study we recognized the most prominent changes in the vibrational band at 967 cm^{-1} which arise from the formation of *trans*- fatty acids [2] and in the C–H stretching area due to decrease in degree of unsaturation [3]. These changes are not so prominent for palm oil because palm oil does not contain so many unsaturated fatty acids as other measured vegetable oils in this study. There are also changes in vibrational bands at 1163 cm^{-1} , 1118 cm^{-1} and 1097 cm^{-1} due to the formation of ketones, aldehydes and free fatty acids from esters [4].

[1] A. F. Valdés, A. B. Garcia, *Food Chemistry* **98** (2006) 214.

[2] M. D. Guillén, N. Cabo, *J. Sci. Food. Agric.* **75** (1997) 1.

[3] R. G. Arnold, T. E. Hartung, *J. Food Sci.* **36** (1971) 166.

[4] N. Vlachos, Y. Skopelitis, M. Psaroudaki, V. Konstantinidou, A. Chatzilazarou, E. Tegou, *Anal. Chim. Acta* **573–574** (2006) 459.

**PROCJENA ANTIOKSIDACIJSKE AKTIVNOSTI
KARAKTERISTIČNOG MEDITERANSKOG BILJA
KORIŠTENJEM BRIGGS-RAUSCHER REAKCIJE**

**EVALUATION OF ANTIOXIDANT CAPACITY OF SOME
TYPICAL MEDITERRANEAN PLANTS USING
BRIGGS-RAUSCHER REACTION**

Post A79

Mila JUKIĆ, Franko BURČUL, Olivera POLITEO i Mladen MILOŠ
Zavod za biokemiju, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, Teslina 10,
21000 Split, Hrvatska

Briggs-Rauscherova reakcija predstavlja jedan od najimpresivnijih kemijskih oscilatora. U ovom radu izvršena je primjena ove reakcije na mjerenje antioksidacijske aktivnosti etanolnog (EtOH) i etilacetatnog (EtAc) ekstrakta karakterističnih drvenih vrsta Mediterana: planike (*Arbutus unedo* L.), lovora (*Laurus nobilis* L.) i crnog bora (*Pinus nigra* spp. *dalmatica*).

Dodatkom antioksidansa dolazi do neposrednog gašenja oscilacija. Promjene u reakcijskoj smjesi prate se kao promjene potencijala gdje je vrijeme inhibicije tj. prestanak oscilacija proporcionalno s koncentracijom dodanog antioksidansa. Preliminarna istraživanja za navedene ekstrakte pokazala su da EtAc ekstrakti imaju puno manji antioksidacijski potencijal od odgovarajućih EtOH ekstrakta. Kod EtAc ekstrakata kao najjači antioksidans se pokazao ekstrakt crnog bora, a kod EtOH ekstrakta ekstrakt planike koji je od svih ispitivanih uzoraka pokazao najbolju sposobnost inhibicije oscilacija, tj. najveću antioksidacijsku aktivnost.

**ODABRANE ZNAČAJKE SIROVE NAFTE –
METODE ISTRAŽIVANJA –
OSIGURANJE KVALITETE REZULTATA**

**SELECTED CHARACTERISTICS OF CRUDE OIL – TEST
METHODS – RESULTS QUALITY ASSURANCE**

Post A80

Ljubica JURANIĆ i Stefica PODOLSKI

INA Industrija nafte d.d., PF KP, Sektor istraživanja i razvoja, Lovinčićeva bb,
10000 Zagreb, Hrvatska

Odabrani su najvažniji parametri istraživanja nafte: gustoća i količina sumpora. Gustoća i količina sumpora su osnovne i bitne značajke kvalitete nafte. Podaci se koriste za ocjenu upotrebne vrijednosti u rafinerijama, a isto tako određuju cijenu sirovine na tržištu.

Istraživanja gustoće i količine sumpora provedena su prema ASTM i ISO metodama na automatiziranim instrumentima.

Određena je preciznost metoda, a rezultati su prikazani uz mjernu nesigurnost. Osiguranje kvalitete rezultata potvrđena je sudjelovanjem u programu ASTM Interlaboratory Crosscheck

STUDIJ KINOLILAMINOFOSFONATNIH DERIVATA SPEKTROMETRIJOM MASA

MASS SPECTROMETRIC STUDY OF QUINOLYLAMINOPHOSPHONATE DERIVATIVES

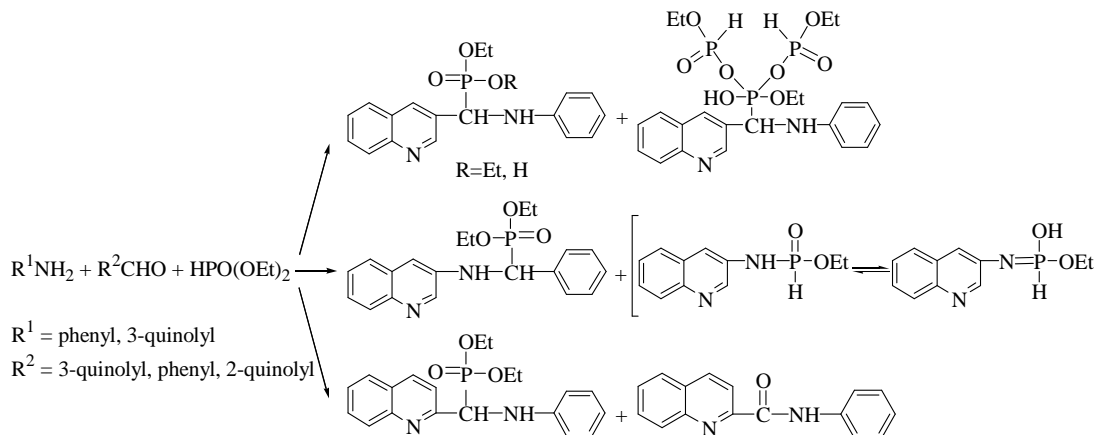
Marina JURIBAŠIĆ¹, Laura STELLA², Pietro TRALDI² and
Ljerka TUŠEK-BOŽIĆ¹

¹ Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, 10002 Zagreb, Croatia

² CNR, Istituto di Scienze e Tecnologie Molecolari, Laboratorio di Ricerche in Spettrometria di Massa,
Corso Stati Uniti 4, 35127 Padova, Italy

Post A81

Synthetic and spectroscopic studies of α -aminophosphonate derivatives continue to attract considerable attention due to various biological properties of these organophosphorus compounds [1]. One of the simplest synthetic methods towards aminophosphonates is Kabachnik-Fields reaction, three-component one-pot reaction of amine, carbonyl and hydrophosphorous compound [2]. We have recently directed our attention towards microwave-assisted synthesis of aminophosphonate derivatives [3]. Using Kabachnik-Fields approach, a series of aminophosphonate diester derivatives was prepared and some unexpected by-products were isolated. In this work, we present the mass spectrometric study of diester 2-quinolylaminophosphonate, along with the diester and unusual monoester 3-quinolylaminophosphonate derivatives.



- [1] P. Kafarski, B. Lejczak, in: *Aminophosphonic and Aminophosphinic Acids. Chemistry and Biological Activity*, V. P. Kukhar, H. R. Hudson (Eds), John Wiley & Sons, Chichester, 2000, pp. 407.
- [2] R. A. Cherkasov, V. I. Galkin, *Russ. Chem. Rev.* **67** (1998) 857.
- [3] (a) Lj. Tušek-Božić, M. Juribašić, M. Komac, V. Cmrečki, I. Zrinski, J. Balzarini, E. De Clercq, *Lett. Org. Chem.* **4** (2007) 332; (b) M. Juribašić, L. Stella, Ž. Marinić, M. Vinković, P. Traldi, Lj. Tušek-Božić, *Lett. Org. Chem.* in press.

**IZGRADNJA HRVATSKOGA NAZIVLJA U
ANALITIČKOJ KEMIJI**

**CONSTRUCTION OF CROATIAN TERMINOLOGY IN
ANALYTICAL CHEMISTRY**

Marija KAŠTELAN-MACAN¹, Tomislav PORTADA², Njegomir RADIĆ³
i Vladimir GRDINIĆ⁴

¹ Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19,
10000 Zagreb, Hrvatska

² Laboratorij za supramolekularnu i nukleozidnu kemiju, Institut Ruđer Bošković,
P. O. Box 180, 10002 Zagreb, Hrvatska

³ Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, Teslina 10, 21000 Split, Hrvatska

⁴ Vinkovićeveva 23, 10000 Zagreb, Hrvatska

Na hrvatskom se nazivlju u analitičkoj kemiji do sada nije sustavno radilo pa je ono danas neujednačeno i neusklađeno s hrvatskom jezičnom normom. Cilj je projekta uspostavljanje i normiranje hrvatskoga analitičko-kemijskog nazivlja kako bi ono moglo biti prihvaćeno i primjenjivano ne samo u struci, nego i u državnoj upravi. Da bi se to postiglo, nužna je suradnja kemičara s jezikoslovcima.

Cilj je projekta Hrvatsko nazivlje u analitičkoj kemiji pregledati, prikupiti i proanalizirati postojeću građu i izvore, te prevesti IUPAC-ov *Compendium of Analytical Nomenclature* i druge europske i međunarodne dokumente iz područja analitičke kemije, što će obogatiti građu za enciklopedijski rječnik hrvatskoga jezika.

Do sada je pregledana, prikupljena i dijelom obrađena građa za budući rječnik iz više izvora (udžbenici, Hrvatske norme, Hrvatska farmakopeja) te prevedena poglavlja iz *Compendium of Analytical Nomenclature* (IUPAC) koja obrađuju tehnike odjeljivanja i neke metode određivanja. Obradeni su i principi mjerenja te osiguravanje kvalitete analitičkoga procesa. Suradnici na projektu objavili su dosad nekoliko radova i prikazali rezultate na više skupova. Na posteru i u raspravi bit će prikazani primjeri prijevoda i prilagodbe engleskih naziva hrvatskoj standardnojezičnoj normi.

**VALIDACIJA METODE ODREĐIVANJA ADSORBILNIH
ORGANSKI VEZANIH HALOGENA (AOVH) U VODI I
ELUATIMA TLA I OTPADA**

**VALIDATION OF METHOD FOR DETERMINATION OF
ADSORBABLE ORGANICALLY BOUND HALOGENS (AOX) IN
WATER AND ELUATES OF SOIL AND WASTE**

Post A83

Vedrana LAZIĆ, Želimira CVETKOVIĆ i Dinko PUNTARIĆ

Zavod za javno zdravstvo „Dr. Andrija Štampar“, Mirogojska 16, 10000 Zagreb, Hrvatska

Adsorbilni organski vezani halogeni, AOVH (engl. Adsorbable organically bound halogens, AOX) predstavljaju mjeru za sumu organski vezanih halogena (klor, brom i jod) koji se pod određenim uvjetima adsorbiraju na aktivnom ugljenu. Aktivni ugljen se pod određenim uvjetima spaljuje u struji kisika na 950 °C, pri čemu nastaju hidrogen-halidi. Nakon sušenja sagorjivnih plinova, halidi se određuju mikrokulometrijski, a rezultati se izražavaju kao koncentracija klorida.

U ovom radu opisan će se postupak validacije metode za određivanje koncentracije adsorbibilnih organski vezanih halogena (AOVH) u vodi i vodenim eluatima tla i otpada na instrumentu Standard multiX2000 (Analytik Jena AG) prema metodi HRN EN 1485:2002 [1].

Validacija metode obuhvaća linearnost, ponovljivost pripreme uzorka, ponovljivost mjerenja uzorka, određivanje granice detekcije i granice kvantifikacije.

Dobiveni rezultati pokazuju da je korištena metoda prihvatljiva za određivanje koncentracije adsorbibilnih organski vezanih halogena (AOVH) u koncentracijama većim od 50 µg/l.

[1] HRN EN 1485:2002 Kakvoća vode-Određivanje adsorbibilnih organski vezanih halogena (AOVH) (EN 1485:1996)

**UTJECAJ TEMPERATURE NA RAMANOVE SPEKTRE
POLIMORFA ENTAKAPONEA**

**TEMPERATURE EFFECT ON RAMAN SPECTRA
OF ENTACAPONE POLYMORPHS**

Snežana MILJANIĆ, Andrea KIŠIĆ i Predrag NOVAK

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

Post A84

Entakapone pripada skupini lijekova koji se koristi u liječenju Parkinsonove bolesti. Većina svojstava čvrstih oblika lijekova, što uključuje i terapijska svojstva, ovisi o karakteristikama čvrste faze odnosno pojedinih polimorfni formi. Ramanova spektroskopija pokazala se kao prigodna metoda za praćenje nastanka i karakterizaciju pojedinih kristalnih oblika lijekova. U ovome radu istražen je utjecaj temperature na Ramanove spektre čvrstih uzoraka izomera i polimorfni formi entakaponea. Snimljeni su FT-Ramanovi spektri *Z*-izomera te formi A, D, i δ *E*-izomera u području između 30 i 170 °C.

U spektrima *Z*-izomera i polimorfa A i D *E*-izomera povećanje temperature prati pad intenziteta vibracijskih vrpca i njihov pomak prema manjim valnim brojevima. Opisane promjene u spektru upućuju na slabljenje veza u kristalnoj strukturi koje rezultira taljenjem uzoraka pri 150 – 160 °C.

Izuzetak je entakapone polimorfne forme δ . Uz spektralne značajke koje upućuju na nestajanje postojeće kristalne strukture, u spektrima snimljenim pri 150 i 160 °C uočavaju su nove vrpce. Obzirom da nove vrpce nalikuju Ramanovim vrpcama entakapone forme A, za pretpostaviti je da je temperaturom potaknuta pretvorba polimorfa iz forme δ u formu A prije konačnog taljenja uzorka pri 170 °C.

**ODREĐIVANJE SADRŽAJA AROMATSKOG UGLJIKA
¹³C NMR SPEKTROMETRIJOM U DIZELSKIM GORIVIMA
AROMATIC CARBON CONTENT OF HYDROCARBONS BY
¹³C NMR SPECTROSCOPY APPLIED TO DIESEL FUELS**

Jelena PARLOV VUKOVIĆ, Vlasta SRIĆA, Branka ŠPEHAR i Tatjana TOMIĆ
INA-Industrija nafte d.d. PFKP, Sektor istraživanja i razvoja, Lovinčićeva bb, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post A85

U ovom radu su prikazani i analizirani rezultati dobiveni metodom određivanja sadržaja aromatskog ugljika ¹³C NMR spektroskopijom u dizelskim gorivima.

Dizelska goriva su tekući proizvodi prerade nafte, a koriste se kao pogonsko gorivo za pokretanje motora u kojima se goriva smjesa samostalno pali u atmosferi vrućeg stlačenog zraka. To su složene smjese s vrlo mnogo različitih tekućih i u tekućem djelu otopljenih krutih ugljikovodika te organskih spojeva s ugrađenim sumporom, dušikom i kisikom u molekuli. Što su goriva teža molekule su veće i složenije građe. Slično ostalim tekućim naftnim proizvodima u dizelskim gorivima mogu se identificirati četiri osnovne grupe ugljikovodika: parafini, olefini, nafteni i aromati.

Sadržaj aromata jedna je od ključnih karakteristika goriva te može utjecati na druge karakteristike goriva, destilacijsko područje, viskoznost, stabilnost. Aromatičnost je definirana kao množinski omjer aromatskog i ukupnog ugljika u uzorku.

Za testiranje metode koristili su se komercijalni uzorci dizelskog goriva različitog porijekla iz redovite opskrbe tržišta.

Metoda je bazirana na ASTM D5292-99 te IP 392/90 s malim modifikacijama te se može primijeniti na sve ugljikovodične smjese koje su topive u kloroformu te nije ograničena na određeno destilacijsko područje. Napravljena je korelacija s rezultatima dobivenim metodom određivanja sastava srednjih destilata (220 – 500 °C) ¹H NMR spektroskopijom te rezultatima dobivenim standardnim test metodama EN 12916 i CR 13840.

- [1] IP 392/90 Determination of aromatic hydrogen and carbon content-High resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy method.
- [2] B. K. Sharma, A. Adhvaryu, J. M. Perez, S. Z. Erhan, *Fuel processing technology* **89** (2008) 984–991.
- [3] EN 12916:2006 Petroleum products-Determination of aromatic hydrocarbon types in middle distillates-High performance liquid chromatography method with refractive indeks detection.
- [4] CR 13840 Petroleum products-Determination of polyaromatic hydrocarbons-ultraviolet spectrometry metod.

S – TOLTERODIN TARTARAT**S – TOLTERODINE TARTRATE**

Dubravka PAVLIČIĆ, Mihaela TUKSAR, Dubravka ŠIŠAK and Nada KOŠUTIĆ
Hulita PLIVA Croatia Ltd., Prilaz baruna Filipovića 29, 10000 Zagreb, Croatia

Post A86

(*R*)-Tolterodine, (*R*)-*N,N*-diisopropyl-3-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-3 phenylpropylamine is a muscarinic receptor antagonist which is used for the treatment of urinary urge incontinence and other symptoms of bladder overactivity. Previously we described single crystal structure of *R*-tolterodine tartrate [1]. In continuation of work in this field we prepared *S*-tolterodine (Figure 1) as its (*R,R*)-tartaric acid salt and solved its crystal structure (Figure 2). *S*-tolterodine is useful in patients where urinary incontinence is caused by non-cholinergic mechanisms or in patients where antimuscarinic side effects (dry mouth, blurry vision, tachycardia, memory impairment) are not acceptable. It is also an effective medicament for the treatment of gastrointestinal disorders (gastrointestinal hyperactivity) [2].

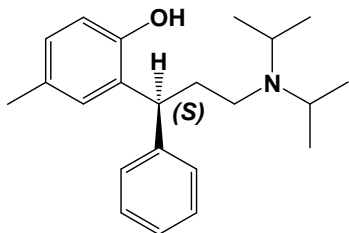


Figure 1. *S*-tolterodine.

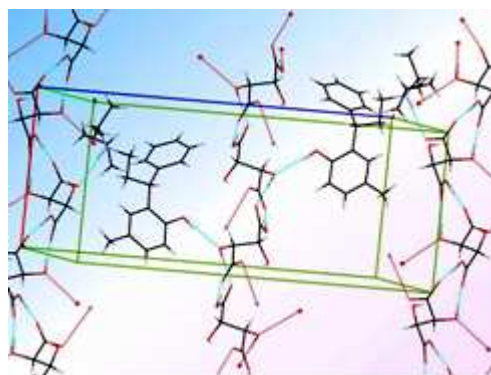


Figure 2. Crystal structure of *S*-tolterodine tartrate.

After synthesis of racemic tolterodine, each enantiomer in optically pure form was obtained by resolution of diastereomeric salt of tolterodine where resolving agent was (*R,R*)-tartaric acid. Crystallization and recrystallizations of tolterodine tartrate were performed and chemical and enantiomeric purity were monitored by HPLC.

Solid-state behaviour of so prepared *S*-tolterodine tartrate was additionally characterized using spectroscopic, thermal and other methods (IR, DSC, TG, DVS, GC, potentiometric titration, optical rotation, MS, SEM, melting point).

[1] N. Košutić-Hulita, M. Žegarac, *Acta Cryst.* **C61** (2005) 171–173.

[2] G. Aberg, US 6,310,103 B1 (Jan. 29, 1998)

**ANTIOKSIDACIJSKA AKTIVNOST ETERIČNOG ULJA I
UKUPNI SADRŽAJ FENOLA I FLAVONOIDA BILJNE
VRSTE *Achillea millefolium***

**ANTIOXIDANT ACTIVITY OF ESSENTIAL OIL AND TOTAL
PHENOL AND FLAVONOIDS CONTENT OF *Achillea millefolium***

Post A87

Zora PILIĆ, Ivan DRAGIČEVIĆ i Ivana MIŠKOVIĆ

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

Istraživana je antioksidacijska aktivnost (AA) eteričnog ulja[1] osušenog lišća biljne vrste *Achillea millefolium* koja raste na području Hercegovine, kao i ukupni sadržaj fenola i flavonoida. Za analizu antioksidacijske aktivnosti korištena je DPPH UV/VIS spektrofotometrijska metoda[2][3] (free radical scavenging). Ekstrakti esencijalnog ulja u apsolutnom etanolu pokazivali su srednje jaku reducirajuću moć, prosječna vrijednost iznosi $IC_{50} = 2,76$ mg/ml. Kao standardi su korišteni timol ($IC_{50} = 2,87$ mg/ml), C-vitamin ($IC_{50} = 0,019$ mg/ml) i galna kiselina ($IC_{50} = 0,005$ mg/ml). Ukupni sadržaj fenola određivan je UV/VIS spektrofotometrijskom metodom koristeći Folin-Ciocalteu reagens. Ukupni sadržaj fenola je iznosio 23,34 mg/ml GAE. Kao standard je korištena galna kiselina. Ukupni sadržaj flavonoida (kvercentinskog tipa) određivan je UV/VIS spektrofotometrijskom metodom koristeći $AlCl_3$ (F-Al metoda). Sadržaj flavonoida je iznosio 0,41 %.

Izvršena istraživanja ukazuju na antioksidacijsku aktivnost eteričnog ulja *Achillea millefolium*, što potvrđuju i relativno visoki ukupni sadržaji flavonoida i fenola.

- [1] E. Limon *et al.*, *Herbs: An Introduced Bibliography 1971-1980*, The Scientific Literature on Selected Herbs and Medicinal Plant of the Temperate zone, Archon Books, Hamden, 1984.
- [2] M. Couladis, O. Tzakou, S. Kujundzic, M. Sokovic, N. Mimica-Dukic, *Phytotherapy Research* **18** (2004) 40.
- [3] G. Miliauskas, P. R. Venskutonis, T. A. van Beek, *Food Chemistry* **85** (2004) 231.

**ELEKTROSTATSKA SORPCIJA KATIONA NA ANIONSKE
IZMJENJIVAČE I NJENA PRIMJENA U ODREĐIVANJU
RADIONUKLIDA****ELECTROSTATIC SORPTION OF CATIONS ON ANION
EXCHANGERS AND ITS APPLICATION IN RADIONUCLIDES
DETERMINATION**

Martina ROŽMARIĆ MAČEFAT i Željko GRAHEK

Laboratorij za radioekologiju, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

Određivanje niskih aktivnosti čistih alfa i beta emitera u kompleksnim (prirodnim) uzorcima zahtijeva kvantitativnu izolaciju ciljanog radionuklida iz uzorka uz istovremeno odjeljivanje od niza drugih elemenata. U tu svrhu najčešće se koriste novosintetizirane ekstrakcijsko-kromatografske smole koje osim visoke cijene karakterizira i gubitak kapaciteta tijekom upotrebe. Kao dobra alternativa zbog niske cijene kao i kemijske i mehaničke stabilnosti mogu poslužiti ionski izmjenjivači. Međutim kako kompleksni uzorci u pravilu sadrže velike količine iona koje je potrebno odijeliti od ciljanog radionuklida upotreba ionskih izmjenjivača za njihovo vezanje i odjeljivanje na klasičan način, zbog ograničenog kapaciteta i neselektivnosti, gotovo da je nemoguća. Da bi se ionski izmjenjivači mogli primjenjivati za navedena odjeljivanja nužno je da kapacitet izmjenjivača ne bude ograničavajući faktor odnosno ionska zamjena ne smije biti dominantan mehanizam vezanja iona.

Stoga će u radu biti pokazano kako se anionski izmjenjivači u nitratnom obliku u kombinaciji s alkoholnim otopinama mogu upotrebljavati za vezanje i odjeljivanje različitih kationa [1,2]. Razmatrat će se mehanizam vezanja kationa na anionske izmjenjivače te će se pokazati utjecaj dielektrične konstante medija na jakost vezanja kationa odnosno promjenu selektivnosti izmjenjivača (jakost vezanja Ca, Sr, Y, Pb, Th, U, Am, Pu na izmjenjivač Amberlite CG-400 u NO₃⁻ obliku iz otopina HNO₃ u metanolu, etanolu, acetonu itd). Nadalje, pokazat će se utjecaj promjene dielektrične konstante na jakost vezanja pojedinih kationa na izmjenjivač u ovisnosti o temperaturi. Na kraju će se pokazati kako je ovaj način vezanja kationa na anionski izmjenjivač moguće praktično primijeniti za razvoj metoda izolacije i određivanja radionuklida u prirodnim uzorcima.

[1] Ž. Grahek, M. Rožmarić Mačefat, *Anal. Chim. Acta* **534** (2005) 271–279.

[2] Ž. Grahek, M. Rožmarić Mačefat, K. Košutić, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **268** (2006) 179–190.

**NUSPRODUKTI VINIFIKACIJE KAO IZVOR
BIOLOŠKI AKTIVNIH POLIFENOLA**
**VINIFICATION BY-PRODUCTS AS A SOURCE OF
BIOLOGICALLY ACTIVE POLYPHENOLS**

Danijela SKROZA¹, Ivana GENERALIĆ¹, Ivica LJUBENKOV², Mladen MILOŠ¹,
Mladen BOBAN³ i Višnja KATALINIĆ¹

¹ Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, Teslina 10, 21000 Split, Hrvatska

² SMS-Prehrambeni razvojni centar, Kurtovići bb, 21231 Klis, Hrvatska

³ Medicinski fakultet, Sveučilište u Splitu, Šoltanska 2, 21000 Split, Hrvatska

Post A89

Prosječna ukupna svjetska proizvodnja grožđa u stalnom je porastu i iznosi >60 milijuna tona godišnje. U procesu proizvodnje i prerade grožđa zaostaju ogromne količine otpada i nusprodukata koji se nedovoljno ili nikako ne iskorištavaju i opterećuju okoliš.

Cilj ovog rada bio je istražiti polifenolni sastav peteljkovine grožđa različitih sorti *Vitis vinifera* L. Istraživanjem su obuhvaćene tri crne sorte (Vranac, Trnjak i Rudežuša) i dvije bijele sorte (Okatica bijela i Kujundžuša). Grožđe je ubrano u fazi tehnološke zrelosti. Ekstrakcija fenolnih spojeva iz prethodno odvojene i usitnjene peteljkovine urađena je postupkom kratkotrajne maceracije s 80%-tnim etilnim alkoholom. Pimjenom spektrofotometrijskih metoda određen je maseni udio ukupnih fenola, flavonoida, neflavonoida i flavana u ekstraktima. Separacija, identifikacija i kvantifikacija pojedinih flavonoida i stilbena urađena je primjenom HPLC-RP-PAD tehnike. Rezultati istraživanja ukazuju da su svi ekstrakti bogati fenolnim spojevima. Maseni udio ukupnih fenola kretao se od 10,37 – 19,82 g GAE/L ekstrakta. Polifenoli iz grupe flavonoida bili su znantno više zastupljeni u odnosu na neflavonoidne polifenole. Prosječni udio flavonoida u ekstraktima kretao se od 96,69 do 99,15 %. Udio flavana kretao se od 2,2 – 5,1 g EE/L ekstrakta peteljki grožđa. Rezultati kromatografske analize potvrdili su prisutnost biološki zanimljivih fenolnih spojeva. Dokazana je prisutnost (+)-katehina, (-)-epikatehina, procijanidina B1 i kvercetin-4-glukozida. Među stilbenima (neflavonoidnim pololifenolima) potvrđena je prisutnost resveratrol monomera (*trans*- i *cis*-resveratrola) te derivata reveratrola (piceida i astringina).

Rezultati istraživanja potvrđuju da ekstrakti peteljkovine grožđa, čak i kad su pripremljeni jednostavnim i kratkotrajnim postupkom ekstrakcije, sadrže vrijedne, biološki zanimljive polifenolne spojeve. Posebno treba istaknuti prisutnost monomera i derivata resveratrola. Konzumiranje hrane bogate resveratrolom povezuje se, pored ostalog, i s manjim rizikom od kardiovaskularnih bolesti (Francuski paradoks). Peteljkovina koja zaostaje u procesu vinifikacije može se koristiti kao jeftina sirovina za proizvodnju ovih biološki atraktivnih polifenolnih spojeva. Ekstrakti peteljkovine bogati flavonoidima i stilbenima mogu vrlo lako naći svoju primjenu u prehrambenoj industriji za proizvodnju biološki vrijednih prehrambenih proizvoda.

**SPEKTROSKOPSKA ANALIZA STEROLA U HRVATSKIM
MASLINOVIM ULJIMA**
**SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF STEROLS IN CROATIAN
OLIVE OILS**

Post A90

Tomislav SMOLIĆ¹, Ozren JOVIĆ², Zorica JURISIĆ³, Zlatko MEIĆ²
and Tomica HRENAR²

¹ Agrokor d.d., Research and Development Department, Trg Dražena Petrovića 3,
10000 Zagreb, Croatia

² Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a,
10000 Zagreb, Croatia

³ Zvijezda d.d., Development Department, Marijana Čavića 1, 10000 Zagreb, Croatia

Classification and authentication of extra virgin olive oils by their level of fatty acid unsaturation applying multivariate statistical methods is one of the common approaches [1]. Another approach in authenticity tests is differentiation of oils on the basis of more characteristic minor compounds like sterols or other non-triglycerides. Sterols, as one of discriminating factors, contribute fuller characterisation of oils, both by variety and the state of maturity of the olives [2]. β -sitosterol is the most abundant sterol in vegetable oils with (75 – 93) % of the total sterolic fraction (Figure 1).

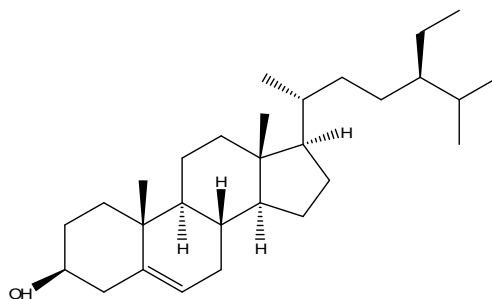


Figure 1. β -sitosterol

A total of 90 extra-virgine olive oils samples from different olive varieties, representing Dalmatia region of Croatia (Brač, Makarska, Marina) were collected. Vibrational spectra of these samples were submitted to principal component analysis providing a high-quality description with only a few eigenvectors (first principal component was covering more than 90 % of the total variance). Major differences among the set of samples reveal that the sterol content varies according to the maturity of the olives and/or geographical position.

[1] V. Baeten, P. Hourant, M. T. Morales, R. Aparacio, *J. Agric. Food. Chem.* **46** (1998) 2638.

[2] A. Amati, F. Carraro Zanitaro, G. Ferri, *Riv. Ital. Sostanze Grasse* **48** (1971) 39.

**STABILNI IZOTOPI UGLJIK U GEOKEMIJSKOJ
KARAKTERIZACIJI ORGANSKE TVARI U STIJENI**
**THE ORGANIC MATTER GEOCHEMICAL
CHARACTERISATION BY STABLE CARBON
ISOTOPE COMPOSITION**

Post A91

Irenka STANKOVIĆ i Veronika ČULJAK

INA-Industrija nafte Zagreb, PF korporativnih procesa, Sektor razvoja i istraživanja,
Služba za ispitivanje stijena i ležišnih fluida, Odjel za geokemiju, Lovinčičeva 1,
10002 Zagreb, Hrvatska

Stabilni izotopi ugljika svojstvena su i tipična obilježja organske tvari, pri čemu odnos težih ^{13}C i lakših ^{12}C izotopa ugljika primarno odražava razlike u genetskoj raznolikosti izvornog organskog materijala. Izotopni odnos objašnjava također uvjete deponiranja organske tvari kao i promjene nastale tijekom njene termalne maturacije [1].

Određivanja su provedena na uzorcima kerogena, bitumena, nafte kao i frakcijama zasićenih i aromatskih ugljikovodika nafte i bitumena (bušotine s područja Hrvatske). Rezultati izotopnih analiza kerogena s raznih lokaliteta (21 uzorak) u rasponu su od $-26,92$ do $-22,26$ $\delta^{13}\text{C}$ ‰ te pokazuju razlike u tipovima organskog facijesa na istrživanim lokalitetima, koje su pretežno odraz različitih udjela raznorodnih organskih materijala u izvornoj organskoj tvari, ali i okolišnih uvjeta taloženja.

Izotopni parametri upotrijebljeni su također za korelaciju kerogena, bitumena i nafte. Izotopni sastav analiziranih bitumena (17 uzoraka) iz Savske i Bjelovarske depresije pokazuje pozitivnu korelaciju prema odgovarajućim kerogenima obzirom na malu ($\Delta\delta^{13}\text{C} < -2,2$ ‰), ali karakterističnu izotopnu razliku, koja sugerira primarno porijeklo bitumena generiranih iz njima odgovarajućih matičnih stijena. Veće razlike u izotopnim vrijednostima $\Delta\delta^{13}\text{C} > -5,19$ ‰ između bitumena i kerogena ili negativna korelacija nafte s pripadajućim kerogenima upućuje pak na sekundarno porijeklo analiziranih ugljikovodika.

Odabrani uzorci kerogena, bitumena i nafte iz dvije bušotine Bjelovarske depresije pokazuju smanjivanje izotopnih vrijednosti $\delta^{13}\text{C}$ u slijedu od kerogena prema nafti. Obogaćivanje ugljikovodičnih produkata lakšim izotopom ^{12}C u odnosu na kerogen rezultat je kinetičkog izotopnog efekta u tijeku generiranja ugljikovodika [2].

Izotopni odnosi zasićenih i aromatskih ugljikovodika u naftama karakteriziraju marinsko i/ili terestrično porijeklo njihove izvorne organske tvari [3]. Rezultati analiza osam ispitivanih nafte s područja Hrvatske omogućili su njihovu klasifikaciju u dvije skupine prema tipu i okolišu taloženja njihovih prekursora.

- [1] J. Hoefs, *Stable Isotope Geochemistry*, 4th edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1997, 168 p., 73 figures, 22 tables.
- [2] W. D. Waples, *Geochemistry in Petroleum Exploration*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht/Boston/Lancaster, USA, 1985, pp.29–30, pp.80–81
- [3] Z. Sofer, *The Amer. Assoc. of Petrol. Geol. Bulletin* **68** (1) (1984) 31–49.

**ANALIZA KLOR- I HIDROKSITRIAZINA U TLU: USPOREDBA
ULTRAZVUČNE I MIKROVALNE EKSTRAKCIJE**
**ANALYSIS OF CHLORO- AND HYDROXYTRIAZINES IN SOIL:
A COMPARISON OF ULTRASONIC AND
MICROWAVE-ASSISTED EXTRACTION**

Sanja STIPIČEVIĆ i Vlasta DREVENKAR

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, 10000 Zagreb, Hrvatska

Optimirani su uvjeti i uspoređena je djelotvornost i ponovljivost ultrazvučne i mikrovalne ekstrakcije za određivanje izvornih klorotriazinskih herbicida i produkata njihove razgradnje u tlu. Istraživani spojevi bili su klorotriazini: atrazin, simazin, propazin, deetilatrazin, deizopropilatrazin i deetildeizopropilatrazin, te hidrokstiazini: hidroksiatrazin, deetilhidroksiatrazin i deizopropilhidroksiatrazin. Uzorci su pripremljeni dodatkom metanolne otopine spojeva vlažnom ili na zraku osušenom i prosijanom (≤ 1 mm) tlu (3 g do 5 g) suspendiranom u acetonu. Nakon što je otapalo otpareno stajanjem uzorka na sobnoj temperaturi uz povremeno potresanje radi postizanja homogenosti, uzorci su ekstrahirani dva puta po pet minuta u ultrazvučnoj kupelji metanolom ili smjesom otapala $\varphi(\text{aceton}, n\text{-heksan}) = 2:1$ [1] ili su podvrgnuti mikrovalnoj ekstrakciji metanolom. Omjer mase (g) ekstrahiranog uzorka tla i volumena (ml) otapala bio je 1:6. Mikrovalna ekstrakcija provedena je pet minuta pri 80°C uz miješanje uzoraka magnetskom miješalicom. Ekstrakti su upareni u struji dušika, a suhi je ostatak otopljen u smjesi otapala $\varphi(\text{metanol}, \text{fosfatni pufer pH } 7)=1:3$. Uzorci su analizirani tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti uz UV detektor s nizom dioda.

Pri masenim udjelima spojeva u tlu od 15 mg kg^{-1} klorotriazinski spojevi ekstrahirali su se ultrazvučnom ekstrakcijom gotovo kvantitativno (analitički povrat $>90\%$) bez obzira na primijenjeno otapalo. Podjednako visoki analitički povrati klorotriazina postignuti su i pri za jedan red veličine nižim masenim udjelima u tlu ($0,4 \text{ mg kg}^{-1}$). Suprotno tome, ultrazvučna ekstrakcija smjesom acetona i *n*-heksana nije djelotvorna za akumuliranje bazičnih i polarnijih hidrokstiazina (analitički povrat $<5\%$), dok su ekstrakcijom ovih spojeva metanolom postignuti, ovisno o tlu i masenom udjelu, povrati od 9% do 74% za deizopropilhidroksiatrazin, od 26% do 59% za deetilhidroksiatrazin i 34% do 60% za hidroksiatrazin.

Djelotvornost i ponovljivost mikrovalne ekstrakcije klor- i hidrokstiazina metanolom iz tla nisu se značajno razlikovale od vrijednosti postignutih ultrazvučnom ekstrakcijom istim otapalom. Istražena je mogućnost da se djelotvornost ekstrakcije hidrokstiazinskih spojeva poboljša mikrovalnom ekstrakcijom tih spojeva iz vlažnog tla.

[1] S. Stipičević, S. Fingler, L. Zupančić-Kralj, V. Drevenkar, *J. Sep. Sci.* **26** (2003) 1237.

**ODREĐIVANJE ODABRANIH POLUMETALA U UZORCIMA
ŠKOLJKE *MYTILUS GALLOPROVINCIALIS*
DETERMINATION OF SELECTED SEMI-METALS IN SHELL
*MYTILUS GALLOPROVINCIALIS***

Lovorka PITAREVIĆ SVEDRUŽIĆ, Mijona BARUNČIĆ i Sanda RONČEVIĆ
Zavod za analitičku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post A93

Morski organizmi zbog mogućnosti akumuliranja zagađivala, elemenata i kemijskih spojeva, vrlo su korisni za praćenje stanja ekosustava kojeg nastanjuju. Istraživanja su pokazala da se bioakumulacija može pratiti za većinu elemenata koji stvaraju dvovalentne ione i lipofilne organske spojeve. Uglavnom se za procjenu stanja morskih ekosustava u analizi koristi meko tkivo dagnje, no moguće je u tu svrhu analizirati i ljušturu školjke[1,2].

U ovom radu istražen je sastav ljušture dagnje (*Mytilus galloprovincialis*) metodom atomske emisijske spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES). U uzorcima prikupljenim na 15 lokacija u Jadranskom moru određen je sadržaj As, Se, Sb i Sn metodom atomske emisijske spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu s prethodnim generiranjem hidrida (HG-ICP-AES). Analitički postupak pripreme uzoraka uključivao je mikrovalnu digestiju te su u svrhu kontrole digestije korišteni certificirani referentni materijali morskih sedimenata (MESS-3 i IAEA-433). Utjecaji matrice istraženi su na standardnim uzorcima kalcita i aragonita (PJSC i CESA) dodatkom otopina elemenata poznatih koncentracija. Istražena je mogućnost simultane analize polumetala u uzorcima. Uspoređeni su i korigirani intenziteti emisije linija odabranih polumetala u otopinama uzoraka obzirom na intenzitete u otopini koja simulira matricu. Izračunati su sadržaji polumetala u određivanim uzorcima te su primjećene varijacije obzirom na lokacije uzorkovanja školjaka.

[1] J. Burger, M. Gochfeld, *Sci. Total Environ.* **368** (2006) 937–950.

[2] M. Maanan, *Environ. Poll.* **153** (2008) 176–183.

ODREĐIVANJE SADRŽAJA ALKENA U SREDNJIM NAFTNIM PRODUKTIMA TEKUĆINSKOM KROMATOGRAFIJOM VISOKE DJELOTVORNOSTI

ALKENE CONTENT DETERMINATION IN MIDDLE OIL DISTILLATES BY HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY

Tatjana TOMIĆ¹, Nada UZORINAC NASIPAK¹, Sandra BABIĆ²
i Liviana ŠKROBONJA³

¹ Služba centralni ispitni laboratorij, Sektor istraživanja i razvoja, PF Korporativnih procesa,
INA Industrija nafte d.d., Lovinčičeva, bb, 10000 Zagreb, Hrvatska

² Zavod za analitičku kemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu,
Marulićev trg 20, 10000 Zagreb, Hrvatska

³ Rafinerija nafte Rijeka, INA Industrija nafte d.d., Urinj, bb, 51000 Rijeka, Hrvatska

Alkeni se rijetko nalaze u sirovoj nafti, međutim, tokom prerade nafte, osobito pri postupcima termičke i katalitičke razgradnje, nastaju znatne količine nezasićenih spojeva. Određivanje sadržaja alkena poželjno je kako za optimizaciju katalitičkog procesa i poznavanje mehanizama kemijskih reakcija koje se odvijaju za vrijeme konverzijskih procesa tako i za osiguranje kvaliteta krajnjih komercijalnih produkata. Zbog toksičnosti, sadržaj alkena u komercijalnim naftnim produktima i zakonski je reguliran.

U radu su analizirani uzorci srednjih naftnih produkata tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti normalnih faza (NP-HPLC) uz detekciju detektorom UV/DAD. Istraženi su slijedeći produkti: dizelska goriva (eurodizel, dizel i eurodizel plavi), uzorci petroleja, ekstra lakog lož ulja te lakih i teških plinskih ulja. Alkanski ugljikovodici odijeljeni su od aromatskih na amino modificiranoj silika-gel koloni uz n-heptan kao pokretnu fazu. Izabrana nepokretna faza pokazuje mali afinitet prema alkenima i zasićenim ugljikovodicima, a značajan afinitet prema aromatskim ugljikovodicima. Problem ko-eluiranja alkena i zasićenih ugljikovodika na ovoj kromatografskoj koloni riješen je primjenom detekcijskog sustava UV/DAD koji detektira alkene zbog prisutnih π -elektrona iz dvostruke veze, dok su zasićeni ugljikovodici neaktivni u UV području. Valna duljina odabrana za praćenje alkena je 210 nm, prema maksimumu kalibracijskog standarda, a vrijeme zadržavanja je 4,2 minute. Kako bi se kvantitativno odredio sadržaj alkena u uzorcima, napravljena je kalibracija metodom vanjskog standarda uz 2,3-dimetil-1-buten kao kalibracijski standard.

**RAZDVAJANJE FLUORIDNIH I FOSFATNIH IONA IZ
OTPADNIH VODA INDUSTRIJE GNOJIVA**
**SEPARATION OF FLUORIDE AND PHOSPHATE IONS FROM
FERTILIZER INDUSTRY WASTEWATERS**

Štefica CERJAN STEFANOVIĆ¹, Šime UKIĆ¹, Tomislav BOLANČA¹,
Ivana ILIŠEVIĆ¹ i Stjepan LEAKOVIĆ²

¹ Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 20,
10000 Zagreb, Hrvatska

² Petrokemija d.d., Aleja Vukovar 4, 44320 Kutina, Hrvatska

Post A95

U proizvodnim procesima Petrokemije d.d., tvornice mineralnih gnojiva Kutina, velik problem predstavljaju otpadne vode bogate fluoridnim i fosfatnim ionima. Takve vode nije moguće ispuštati u prirodne prijemnike voda, pa je stoga problematika uklanjanja ili barem reduciranja koncentracija tih ionskih vrsta izrazito aktualna. Prema važećem postupku u tvornici, fluoridi i fosfati se uklanjaju taloženjem. Međutim, procesom taloženja stvara se nadalje i velika količina fosfo-gipsa o čijem zbrinjavanju također treba voditi računa. Tim postupkom se ujedno gube vrijedne sirovine za daljnju proizvodnju: fosfati i fluoridi.

Postupak, koji se nameće kao moguće rješenje, je pročišćavanje voda opterećenih fosfatima i fluoridima metodom ionske izmjene.

Mogućnost izdvajanja spomenutih iona iz procesnih voda ispražena je na tri tipa sintetskih ionskih izmjenjivača: Lewatit VP OC 1074, Lewatit MONOPLUS M500, Lewatita M500, (Bayera) uz eluense različitog sastava: 1M NaCl, 0,35M NaOH, 1M NaOH. Eksperimentiralo se sa sintetski priređenim otopinama, koje su sadržavale realno očekivane vrijednosti iona: 2000 ppm F⁻ i 3000 ppm PO₄³⁻.

Pokazano je da je izborom odgovarajućeg eluensa na istraživanim smolama moguće ostvariti potpunu separaciju fluoridnih i fosfatnih iona, čime ovaj postupak osim separacije nudi i dodatnu mogućnost, a to je ponovna uporaba separiranih komponenti u procesima proizvodnje gnojiva. Postupkom ionske izmjene uklonjena je potreba stvaranja novog zagađivala - fosfo-gipsa.

EVALUACIJA MEHANIZMA KIRALNOG PREPOZNAVANJA POMOĆU HPLC I NMR TEHNIKA

EVALUATION OF THE CHIRAL RECOGNITION MECHANISM BY HPLC AND NMR

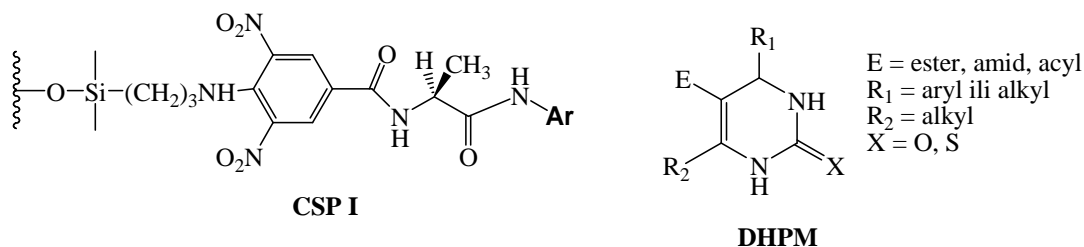
Marijana VINKOVIĆ¹, Ivana GAZIĆ² and Vladimir VINKOVIĆ²

¹NMR centre, Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10002 Zagreb, Croatia

²Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10002 Zagreb, Croatia.

Post A96

Enantioseparations by liquid chromatography (LC) have considerably advanced during the past decade not only for determining enantiomeric purity but also for preparative isolating the pure enantiomers. The preparation of a chiral stationary phase (CSP) capable of effective chiral recognition is the key in this separation technique. In the development of new chiral sorbents for LC a comparison of the selectivity displayed by the selector in free solution and immobilized on silica, respectively, is very important. There are not so many options to study chiral interactions free from the support and, among the various spectroscopic techniques, NMR can be the most useful tool in the search for chiral recognition properties of the selector. In both chiral chromatography and chiral NMR the formation of diastereomeric complexes is essential for the observed enantiodiscrimination. An obvious advantage of studying chiral selectors in solution is that there are no interfering contributions of non-selective interactions from the support. With NMR it is therefore possible to obtain the "true" separation factor and better insight to a mechanistic understanding of chiral recognition between a chiral selector and an analyte.



Recently, CSPs based on L-alanine and 4-chloro-3,5-dinitrobenzoic acid (**CSP I**) were reported by our group and used for the liquid chromatography resolution of several racemic dihydropyrimidonic compounds (DHPM) [1], known biologically active substance. All analysed DHPM compounds were resolved with reasonable separation factors. Herein, we report the NMR study of the soluble chiral selectors similar to above mentioned CSPs against a DHPM compounds.

[1] I. Gazić, D. Kontrec, A. Lesac, V. Vinković, *Tetrahedron Asymm.* **16** (2005) 1175–1182.

**IZUČAVANJE REAKCIJE MORINA I RUTENIJA(III)
SPEKTROFOTOMETRIJSKOM METODOM**
**SPECTROPHOTOMETRIC STUDIES OF THE INTERACTION
OF RUTHENIUM(III) WITH MORIN**

Vlasta VOJKOVIĆ, Jasna JAKOVLJEVIĆ i Dijana MALJEVAC
Zavod za analitičku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post A97

U novije vrijeme sve se više istražuju kompleksni spojevi metala s organskim ligandima koji su sastavni dio biljaka i imaju važnu ulogu u farmaceutskoj industriji, a posebna pažnja posvećuje se flavonoidima. Kompleksni spojevi imaju izraženije fiziološko djelovanje nego sami flavonoidi pa se time proširuje farmakološka primjena flavonoida [1,2].

Mnogi spojevi rutenija(III) zbog citostatičkog djelovanja, selektivnosti prema tumorskim stanicama i relativno niske toksičnosti imaju sve veći značaj u liječenju tumorskih oboljenja [3,4]. Stoga su, u ovom radu koji je slijed istraživanja reakcija rutenija s flavonoidima, provedena istraživanja sa svrhom pronalaženja uvjeta za nastajanje kompleksa između rutenija i morina kao potencijalnog agensa s biološkom aktivnošću odnosno sustava za spektrofotometrijsko određivanje rutenija.

U slabije acetatno kiselim otopinama (pH=5) nastaje maslinasto zeleno obojeni kompleks rutenij(III)-morin, čiji apsorpcijski spektar ima maksimum pri 450 nm. Reakcija između Ru^{III} i morina je spora, a može se ubrzati zagrijavanjem sustava oko 25 minuta pri 70 °C. Linearna ovisnost vrijednosti apsorpcije o koncentraciji rutenija(III) postoji u rasponu $c(\text{Ru}^{\text{III}}) = 1 \times 10^{-5} - 8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Job-ovom metodom utvrđeno je da su metal i ligand u kompleksu vezani u omjeru $\text{Ru}^{\text{III}} : \text{morin} = 2:3$.

- [1] Q. Zhang, L. F. Wang, X. Liu, S. B. Li, F. Y. He, *Trans. Met. Chem.* **21** (1996) 23.
- [2] J. Zhou, L. F. Wang, J. Y. Wang, N. Tang, *J. Inorg. Biochem.* **83** (2001) 41.
- [3] L. Mishra, A. K. Yadaw, S. Bhattacharya, S. K. Dubey, *J. Inorg. Biochem.* **99** (2005) 1113.
- [4] C. Scolaro, A. B. Chaplin, C. G. Hartinger, A. Bergamo, M. Cocchietto, B. K. Keppler, G. Sava, P. J. Dyson, *Dalton Tans.* **43** (2007) 5065.

**RAZGRADNI PRODUKTI GLUKOZINOLATA JADRANSKE
RUMENICE (*AURINIA LEUCADEA* (GUSS.) C. KOCH)
GLUCOSINOLATE DEGRADATION PRODUCTS OF *AURINIA
LEUCADEA* (GUSS.) C. KOCH**

Post A98

Marina ZEKIĆ, Ani RADONIĆ, Maja VERŠIĆ i Josip MASTELIĆ
Zavod za organsku kemiju, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, Teslina 10/V,
21000 Split, Hrvatska

Posljednjih dvadesetak godina interes istraživačke zajednice usmjeren je prema istraživanjima povoljnog učinka na zdravlje hrane biljnog porijekla. Biološki aktivni sekundarni metaboliti koji hrani biljnog porijekla daju boju, aromu (miris i okus), prirodnu toksičnost za štetočine i, ponekad, ljude nazivaju se fitokemikalije ili nutraceutici. U ovu grupu spojeva spadaju karotenoidi, fenolni spojevi - prvenstveno flavonoidi, fitoestrogeni i grupa sumporovih spojeva iz povrća porodice kupusnjača - glukozinolati.

Glukozinolati su tioglukozidi, spojevi β -tioglukozidne strukture pronađeni u 16 porodica reda Capparales, od kojih je za čovjeka najznačajnija porodica *Brassicaceae* (*Crucifera*) u koje spadaju razne vrste kupusa, brokula, kelj, cvjetača, radič i sl. [1,2]

U ovom radu istraživani su glukozinolati endemične biljke porodice *Brassicaceae*, jadranske rumenice (*Aurinia Leucadea* (Guss.) C. Koch), rasprostranjene duž jadranskog priobalja, a ubrane na južnim padinama Marjana. Korištena je indirektna metoda određivanja glukozinolata koja se sastoji od hidrolize glukozinolata (toplinske i enzimatske) te izolacije i identifikacije oslobođenih hlapljivih hidrolitičkih produkata. Za izolaciju hlapljivih spojeva korištene su metode vodene destilacije i ekstrakcije s organskim otapalom. Kemijski sastav i udio hlapljivih spojeva određen je vezanom tehnikom plinska kromatografija – spektrometrija masa. U uzorcima hlapljivih spojeva izoliranim metodom vodene destilacije prevladavaju izotiocijanati, a u uzorku dobivenom ekstrakcijom nitrili.

Korištenjem različitih metoda izolacije hlapljivih razgradnih produkata glukozinolata iz biljnog materijala omogućeno je lakše zaključivanje o njihovim nehlapljivim prekursorima.

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

[2] J. W. Fahey, A. T. Zalcmann, P. Talalay, *Phytochemistry* **59** (2002) 237.

**KEMIJSKA SVOJSTVA I ANTIOKSIDACIJSKA AKTIVNOST
MASLINOVIH ULJA ODABRANIH AUTOHTONIH SORTI
CHEMICAL PROPERTIES AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF
OLIVE OILS FROM SELECTED AUTOCHTONOUS OLIVE
CULTIVARS**

Post A99

Mirella ŽANETIĆ¹, Lorenzo CERRETANI² and Michele DI CARLO³

¹ Institut za jadranske kulture i melioraciju krša, Put Duilova 11, 21000 Split, Croatia

² Dipartimento di Scienze degli Alimenti, Università di Bologna, P.zza Goidanich 60,
47023 Cesena (FC), Italy

³ Dipartimento di Scienze degli Alimenti, Università di Teramo, Via C. Lerici 1,
Mosciano Stazione (TE) 64023, Italy

Chemical characterization was carried out on 22 virgin olive oil samples obtained from 5 autochthonous olive cultivars (Oblica, Lastovka, Levantinka, Drobnica, Mastrinka cvs.) from middle Dalmatia region. The olives that came from different groves in Croatia were all processed by centrifugation system in two phases. Several qualitative parameters were evaluated (free acidity, peroxide value and UV spectrophotometric indices) according to the official methods described in the EEC Regulation n. 2568/91 of the Commission of the European Union. The analyses of major (fatty acids) and minor components (phenolic fraction and their antioxidant power evaluated by ABTS^{•+} and electrochemical test) was also carried out. Liquid–liquid extraction of phenolic compounds from olive oils was performed following the protocol described by Pirisi *et al.* [1], modified according to Rotondi *et al.* [2]. Radical scavenging activity of phenolic extracts by ABTS^{•+} essay was performed according to Re *et al.* [3]. An amperometric flow injection method (FIA) was used for the evaluation of the antioxidant power (AOP) of the phenolic extracts of the oil samples. The results for all samples have shown to fall in the category of extra virgin olive oil, depending on analysed analytical parameters. Moreover, the oils had very good storage capacity, depending on fatty acid composition, and also very good phenols content. Particularly, among the most representative varieties, oils produced from Lastovka variety had the tendency to higher antioxidant activity, followed by oils from Oblica and Levantinka.

- [1] F. M., Pirisi, A. Angioni, P. Cabras, V. L. Garau, M. T. Sanjust di Teulada, M. K. Dos Santos, G. Bandino, *J. Chromatogr. A* **768** (1997) 207–213.
[2] A. Rotondi, A. Bendini, L. Cerretani, M. Mari, G. Lercker, T. Gallina Toschi, *J. Agric. Food Chem.* **52** (2004) 3649–3654.
[3] R. Re, N. Pellegrini, A. Proteggente, A. Pannala, M. Yang, C. Rice Evans, *Free Rad. Biol. Med.* **26** (1999) 1231–1237.

**SASTAV MASNIH KISELINA *DIPLODUS VULGARIS*, L.
IZ KVARNERSKOG ZALJEVA**

**FATTY ACID COMPOSITION OF *DIPLODUS VULGARIS*, L.
FROM THE KVARNER BAY**

Sunčica OSTOJIĆ¹, Lara BATIČIĆ¹, Neven VARLJEN², Miljenko KAPOVIĆ³ i
Jadranka VARLJEN¹

¹ Department of Chemistry and Biochemistry, School of Medicine, University of Rijeka,
Braće Branchetta 20, 51000 Rijeka, Croatia

² Department of Physical Medicine and Rehabilitation, School of Medicine, University of Rijeka,
Thallassotherapie Opatija, Maršala Tita 188/1, 51410 Opatija, Croatia

³ Department of Biology, School of Medicine, University of Rijeka, Braće Branchetta 20,
51000 Rijeka, Croatia

The nutritional importance of fish consumption is associated with the content of n-3 polyunsaturated fatty acids (n-3 PUFA) [1]. The two-banded seabream, *Diplodus vulgaris*, L. occupies an important place in the fishing activity of Croatia because it is appreciated in the mediterranean type of diet [2]. The fish muscle tissue was analyzed for the lipid and moisture contents. The fatty acid composition of neutral (triglycerides-TG) and polar (phosphatidylethanolamine-PE, phosphatidylcholine-PC, phosphatidylinositol/ phosphatidylserine-PIPS) lipid classes was determined. Fish specimens were obtained from the Kvarner Bay, north of the Adriatic Sea. The total lipid content amounted to 1.0 ± 0.4 %. The moisture content was 77.8 ± 2.7 %. There have been identified 16 different fatty acids in the analyzed fish muscle tissue samples. The major constituents of the total fatty acids were saturates: palmitic (C16:0) and stearic acid (C18:0); monoenes: oleic (C18:1 n-9) and palmitoleic acid (C16:1); polyunsaturated: arachidonic (C20:4 n-6), eicosapentaenoic (C20:5 n-3, EPA) and docosahexaenoic acid (C22:6 n-3, DHA). The fatty acid composition showed a more favorable profile in neutral lipid fractions, containing more mono-, di- and poly- unsaturates. The degree of unsaturation, expressed as unsaturation index, amounted from 0.93 to 1.18. The n-3/n-6 ratio, as a marker of biomedical importance for fish lipids was also calculated and amounted from 0.95 to 1.85. It can be concluded that *D. Vulgaris*, L. is a good source of natural n-3 PUFA, which are known for their many benefits in human health and diseases. Therefore, it would be suitable for inclusion in highly unsaturated low-fat diets.

[1] A. R. Heller, *Mini. Rev. Med. Chem.* **8** (2008) 105.

[2] J. Varljen, L. Batičić, G. Sinčić-Modrić, N. Varljen, M. Kapović, *J Food Lipids* **12** (2005) 286.

**ULOGA FRIESOVIH I CLAROVIH STRUKTURA U
PREDVIĐANJU π -REZONANCIJSKIH ENERGIJA
BENZENOIDA**

**ON FRIES AND CLAR STRUCTURES IN PREDICTING
 π -RESONANCE ENERGIES OF BENZENOIDS**

Ivana ANĐELIĆ¹, Jelena SEDLAR², Damir VUKIČEVIĆ¹ and Ante GRAOVAC^{1,3}

¹Faculty of Science, University of Split, Nikole Tesle 12, 21000 Split, Croatia

²Faculty of Civil Engineering and Architecture, Matice Hrvatske 15, 21000 Split, Croatia

³Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Croatia

We investigated benzenoids with five, six and seven rings. A correlation between π -electron resonance energies DRE and TRE and number of Kekule structures in these molecules has been studied. We tried to improve the correlation by taking also into account Fries and Clar structures.

Post A101

**RAZVOJ MODELA ZADRŽAVANJA U IONSKOJ
KROMATOGRFIJI KORIŠTENJEM UMJETNIH
NEURONSKIH MREŽA**

**DEVELOPMENT OF RETENTION MODEL IN ION
CHROMATOGRAPHY BY USING ARTIFICIAL NEURAL
NETWORKS**

Post A102

Tomislav BOLANČA, Štefica CERJAN STEFANOVIĆ, Šime UKIĆ
i Kristina SRZENTIĆ

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

Modeliranje zadržavanja u ionskoj kromatografiji je ključan faktor u globalnom optimizacijskom procesu, a moguće ga je izvesti korištenjem umjetnih neuronskih mreža. Kaskadne unaprijedne umjetne neuronske mreže imaju prednost dodavanja neurona u skrivenom sloju u ovisnosti o kompleksnosti fizikalno-kemijske separacije koja se modelira. Takova struktura u mogućnosti je potencijalno ubrzati algoritam predviđanja te dodatno djelovati u procesu sprječavanja pretreniranja modela zadržavanja.

Cilj ovog rada je ispitati mogućnost korištenja kaskadnih unaprijednih umjetnih neuronskih mreža za modeliranje zadržavanja u ionskoj kromatografiji. Razvijen je model za sljedeće ione: bromat, nitrit, bromid, jodid i perklorat. Model zadržavanja je optimiran te su određeni optimalna funkcija aktivacije, trening metodologija, broj neurona u skrivenom sloju te je ispitana mogućnost minimalizacije podataka potrebnih za razvoj modela. Karakteristike razvijenog modela su ispitane korištenjem neovisnog skupa eksperimentalnih podataka. Dokazano je da se razvijeni model uspješno može koristiti za predviđanje zadržavanja u ionskoj kromatografiji.

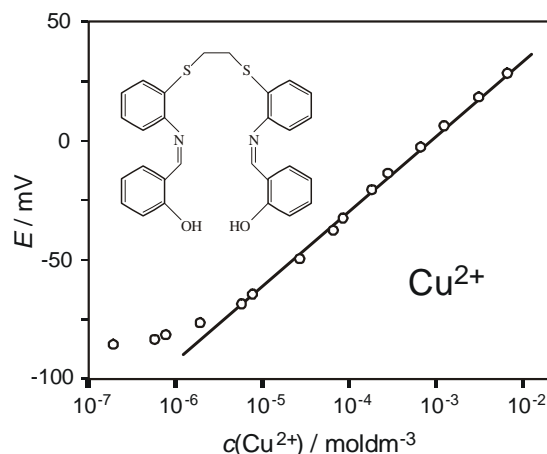
**BAKAR(II) ION SELEKTIVNA ELEKTRODA NA BAZI
1,2-DI-(O-SALICILALDIMINOFENILTIO)ETANA
COPPER(II) ION SELECTIVE ELECTRODE BASED ON
1,2-DI-(O-SALICYLALDIMINOPHENYLTHIO)ETHANE**

Marijo BUZUK, Slobodan BRINIĆ, Eni GENERALIĆ, Filipa CAKTAŠ
and Marija BRALIĆ

Faculty of Chemistry and Technology, University of Split, Teslina 10/V, 21000, Split, Croatia

Post A103

1,2-di-(o-salicylaldiminophenylthio)ethane was synthesized and used as ion carrier in the fabrication of copper(II) ion selective PVC membrane electrodes. Influence of different component ratios, and different plasticizers was studied to obtain a sensor with optimal response for determination of copper(II) in water sample in wide pH range. The best performances are obtained by a membrane electrode having *o*-NPOE as plasticizer and NaTPB as anionic additive. This electrode shows a linear potential response to copper(II) ion in concentration range down to 1×10^{-6} mol dm⁻³, with average slope of (31.15 ± 2.95) mV/decade.



It is suitable for copper(II) determinations within pH between 3.5 and 7.3, and it works well over a period of 2 months. The potentiometric selectivity coefficients, determined by fixed interference method, indicate excellent selectivity for Cu^{2+} ions with respect to the examined cations. No interference of chlorides and other examined anions was noticed. The described membrane electrode can be used in analytical measurements by direct potentiometry as well as in potentiometric titrations.

- [1] G. Rajsekhar, C. P. Rao, P. K. Saarenketo, E. Kolehmainen, K. Rissanen, *Inorganic Chem. Comm.* **5** (2002) 649.
[2] E. Bakker, P. Bühlmann, E. Pretsch, *Talanta* **63** (2004) 3.

ODREĐIVANJE KONSTANTI IONIZACIJE MESALAZINA POTENCIOMETRIJSKIM I SPEKTROMETRIJSKIM TITRACIJAMA

MESALAZINE IONIZATION CONSTANTS DETERMINATION BY POTENTIOMETRIC AND SPECTROMETRIC TITRATIONS

Dražen ČAVUŽIĆ

PLIVA Croatia Ltd., Prilaz baruna Filipovića 25, 10000 Zagreb, Croatia

Mesalazine, 5-amino-2-hydroxybenzoic acid is a non-steroid anti-inflammatory drug, widely used for the treatment of inflammatory bowel diseases like Chron's disease and ulcerative colitis. It has two easily ionisable groups: amino and carboxylic group. While its amino group is moderately weak base, carboxylic group is strong acid, with pK_a around 2, thus mesalazine in solution exists as a zwitter ion. Mesalazine titration curve is shown on Figure 1. In order to measure pK_a around 2, one would have to start titration at pH well below 2, where water acts as a buffer, and glass electrodes perform badly, which renders potentiometry unsuitable for the purpose.

To determine pK_a of the carboxylic group, spectrometric titration was performed: mesalazine was titrated at 37 °C, in 0.15 mol dm⁻³ NaCl, from pH = 0.5 to pH = 10.7 and UV spectrum of titrand solution was acquired before each titrant addition.

Acquired UV spectra, corrected for dilution, multiplicative scatter and baseline drift are shown on Figure 2. Spectral data were analyzed by chemometric approach: factor analysis (alternate least squares regression) combined with hard-modeling (formal mathematical model of acid-base equilibria).

Beside ionization constants, species concentration profile and UV spectra of the „pure“ components were also calculated.

Agreement between results for amino group ionization constant obtained by potentiometry and spectrometry was excellent, $pK_a = 5.29$ in both cases.

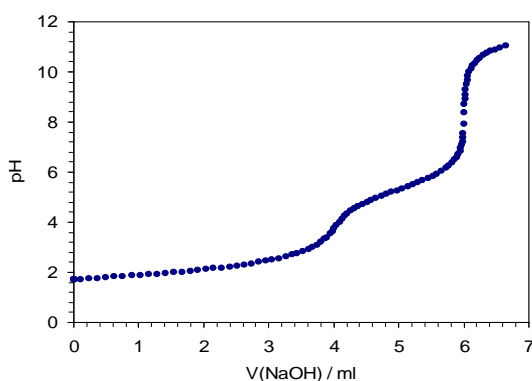


Figure 1. Potentiometric titration of mesalazine in 0.15 M NaCl at 37 °C

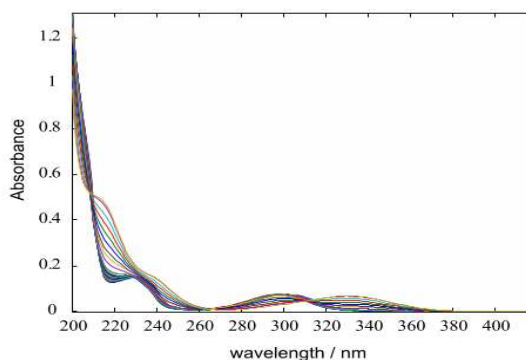


Figure 2. Corrected UV spectra of mesalazine acquired during titration in 0.15 M NaCl at 37 °C

ISTRAŽIVANJE RAVNOTEŽE RODAMINSKIH BOJA SPEKTROSKOPIJOM POVRŠINSKI POJAČANOG RAMANOVOG RASPRŠENJA

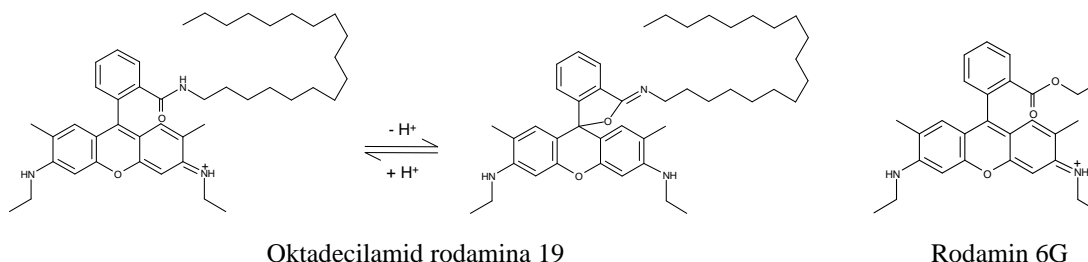
STUDY OF RHODAMINE DYES EQUILIBRIUM USING SURFACE ENHANCED RAMAN SCATTERING

Adriana DIJANOŠIĆ, Snežana MILJANIĆ i Zlatko MEIĆ

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

Post A105

Primjenom spektroskopije površinski pojačanog Ramanovog raspršenja (SERS) ispitan je utjecaj vodenog medija različite pH-vrijednosti na ravnotežu između različitih oblika oktadecilamidnog derivata rodamina 19 i svojstva etilesterskog derivata rodamina 19 (rodamin 6G). U metanolu i vodenim otopinama niske pH-vrijednosti favoriziran je ravnolančani kationski oblik oktadecilamida rodamina 19 dok je u vodi i vodenim otopinama visoke pH-vrijednosti ravnoteža pomaknuta prema cikličkom neutralnom obliku [1].



U Ramanovim spektrima stabilnih metanolnih otopina vibracijske vrpce rodamina nisu opažene. U koloidnim otopinama, međutim, adsorpcija molekula na nanočestice srebra praćena je pojačanjem signala i pojavom vibracijskih vrpca u SERS spektru.

Intenzivne vrpce u SERS spektru kisele koloidne otopine oktadecilamidnog derivata rodamina 19 pripisane su vibracijama benzenske i ksantenske jedinice protoniranih molekula. U bazičnom mediju kationski oblik prelazi u neutralni oblik pri čemu vibracijske vrpce izostaju. Za pretpostaviti je da negativno nabijeni citratni ioni, koji okružuju čestice srebra i stabiliziraju koloidnu otopinu, pospješuju adsorpciju kationske boje na površinu metalnih nanočestica. Gubitkom pozitivnog naboja u koloidnim otopinama visokog pH nastali neutralni oblik desorbira se s koloidnih čestica što rezultira slabljenjem signala u SERS spektru. U slučaju rodamina 6G, molekule koja nije podložna konverziji oblika, vibracijske vrpce jakog intenziteta uočene su u SERS spektrima i kiselih i lužnatih koloidnih otopina.

[1] S. Miljanić, Z. Cimerman, L. Frkanec, M. Žinić, *Anal. Chim. Acta* **468** (2002) 13.

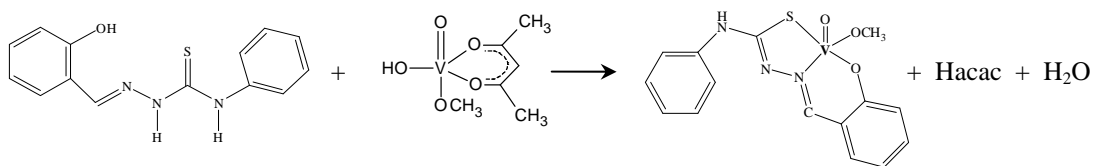
**KINETIKA REAKCIJE
OKSOBIS(2,4-PENTANDIONATO)VANADIJA(IV) SA
SALICILALDEHID 4-FENILTIOSEMİKARBAZONOM
U METANOLU**

**KINETICS OF REACTION OF
OXOBIS(2,4-PENTANEDIONATO)VANADIUM(IV) WITH
SALICYLALDEHYDE 4-PHENYLTHIOSEMICARBAZONE
IN METHANOL**

Gordan HORVAT, Ivan NEMET, Mihaela TUKSAR, Mirta RUBČIĆ,
Nives GALIĆ, Marina CINDRIĆ i Vladislav TOMIŠIĆ

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

Kinetika reakcije $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ sa salicilaldehid 4-feniltiosemikarbazonom (sal-4-phtsc) [1] u metanolu istražena je spektrofotometrijski pri 25 °C i ionskoj jakosti $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (NaCl). Uočeno je relativno sporo stvaranje kompleksa $[\text{VO}(\text{sal-4-phtsc})(\text{OCH}_3)]$, što je potvrđeno i masenom spektrometrijom. Zakon brzine reakcije određen je metodom izolacije. Reakcija je prvog reda s obzirom na oba reaktanta i ovisna je o vrijednosti pH otopine. Na temelju dobivenih rezultata predložen je mehanizam reakcije u kojoj kao reaktant sudjeluje vrsta $[\text{VO}(\text{acac})(\text{OH})(\text{OCH}_3)]$ nastala oksidacijom $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ u metanolnoj otopini [2]:



[1] M. Cindrić, M. Rubčić, I. Đilović, G. Giester, B. Kamenar, *Croat. Chem. Acta* **80** (2007) 583.

[2] R. Grybos, A. Samotus, N. Popova, K. Bogolitsyn, *Transition Met. Chem.* **22** (1997) 61.

**UTJECAJ SKRIVENIH PARAMETARA NA REZULTATE
VOLTAMETRIJSKIH MJERENJA**

**THE INFLUENCE OF HIDDEN PARAMETERS ON
VOLTAMMETRIC RESULTS**

Dijana JADREŠKO i Marina ZELIĆ

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

Post A107

Različite voltametrijske tehnike karakterizirane su različitim eksperimentalnim parametrima (vremenskim i potencijalnim), dok suvremene živine elektrode (statična živina kap, SMDE) uključuju osim toga i mogućnost odabira veličine kapi. Poznato je da se neki parametri mogu podešavati, neki se ne mogu mijenjati ali se zna njihova vrijednost, dok se neki parametri ne mogu niti podešavati, niti im se zna točna vrijednost (vrijeme stvaranja kapi, a u nekim slučajevima i način uzorkovanja struje). Za potpunu interpretaciju eksperimentalnih rezultata i pripadajuće matematičke simulacije, potrebno je poznavati sve veličine koje utječu na oblik voltamograma. Iz tog razloga, pokazalo se potrebnim ispitati utjecaj različitih skrivenih parametara na rezultate voltametrijskih mjerenja, kao i moguće određivanje istih.

**PRIMJENA FICKOVOG ZAKONA DIFUZIJE NA
ODREĐIVANJE PROPUSNOSTI KOŽE**

**APPLICATION OF FICK'S LAW OF DIFFUSION TO
DETERMINE THE SKIN PERMEABILITY**

Ivone JAKAŠA¹ and Sanja KEŽIĆ²

¹Laboratory for Analytical Chemistry, Department of Chemistry and Biochemistry, Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Croatia

²Coronel Institute of Occupational Health, Academic Medical Center, University of Amsterdam, Meibergdreef 15, 1105AZ Amsterdam, The Netherlands

Chemicals pass the skin barrier by process of passive diffusion. The diffusion rate of a compound which determines the rate of absorption through the skin can therefore be described by Fick's laws of diffusion. Information on absorption rate of a chemical across the *Stratum Corneum*, the principal barrier of the skin, can be used to characterize the skin barrier function, which can further be useful in diagnostics of skin diseases such as atopic dermatitis (AD).

The purpose of this study was to elaborate a method for the determination of diffusion rate of polyethylene glycols (PEG) of different molecular weights (150-590 Da) which were used as model penetrants. For that purpose experimental protocol was developed, which included: (1) development of a sensitive analytical method for the determination of PEGs in the *Stratum Corneum*, (2) development of a mathematical model based on Fick's second law of diffusion (Eq. 1) to characterize the penetration parameters and (3) evaluation of the method in a patient control study.

$$C(x) = KC_{veh} \left\{ 1 - \frac{x}{L} \right\} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{n\pi} KC_{veh} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{L^2}\right) \quad (1)$$

The analytical method for the determination of PEGs was based on derivatization with pentafluoropropionic anhydride (PFPA), subsequent gas chromatography-electron capture detection (GC-ECD) and GC-MS. The concentration of PEG oligomers in healthy individuals and AD patients was determined in the layers of the *Stratum Corneum* obtained by consecutive removal of the *Stratum Corneum* by adhesive tapes. The amount of PEG oligomers in a subsequent strip was plotted as a function of the relative *Stratum Corneum* depth. The non-steady state diffusion equation (Eq. 1) was fitted to the data enabling determination of diffusion rate and partitioning coefficient.

The developed method showed to be suitable to detect differences in skin barrier function between diseased and normal skin. The diffusion through AD skin was twice as high as through normal skin, decreasing with increasing MW of the PEG. The observed enhanced diffusion and lower partitioning tended to be more pronounced in patients with active AD compared to those with inactive AD. This indicates that the state of the disease influences permeability of the skin.

**ELEKTRONSKA STRUKTURA, PRIJENOS ELEKTRONA I
BIOLOŠKA AKTIVNOST NEKIH SUPSTITUIRANIH
BENZOKINONA I KINONKLORIMIDA**

**ELECTRONIC STRUCTURE, ELECTRON-TRANSFER AND
BIOLOGICAL ACTIVITY OF SOME BENZOQUINONES AND
QUINONECHLOROIMIDES**

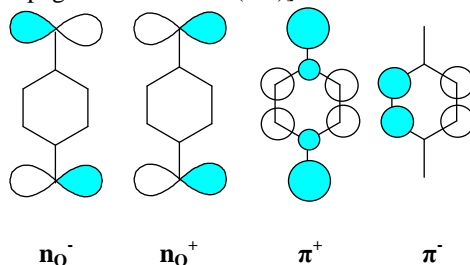
Post A109

Branka KOVAČ¹ i Igor NOVAK²

¹ Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

² Charles Sturt University, POB 883, Orange NSW 2800, Australia

Benzokinonski (BQ) spojevi su zanimljivi zbog svojih različitih kemijskih svojstava i biološke aktivnosti. Kemijski zanimljivo ponašanje uključuje procese prijenosa elektrona i protona. Budući da temeljna aktivnost BQ proizlazi iz reverzibilnih procesa prijenosa elektrona, prirodno je da se njihova elektronska struktura proučava pomoću uv fotoelektronske (UPS) spektroskopije. Ta metoda omogućuje vrlo dobar uvid u elektronsku strukturu molekula u plinskoj fazi. Prikazat ćemo rezultate mjerenja pri promjenljivoj fotonskoj energiji (HeI/HeII spektri) i time ukloniti dvojbe pri tumačenju UPS ove klase spojeva. Tumačenje će biti potpomognuto i kvantnokemijskim računima [teorija funkcionala gustoće (DFT), propagatorske metode (GF)] .



Analiza fotoelektronskih spektara supstituiranih benzokinona i kinonklorimina pokazuje da supstitucija benzokinonske jezgre ima značajni učinak na sposobnost prijenosa elektrona. Ujedno ćemo ukazati na važnost utjecaja konformera na molekulska i elektronska svojstva ubikinona i u plinskoj fazi, a ne samo u otopini kao što se prije mislilo. Iz eksperimentalnih podataka deducirat ćemo i veličinu HOMO-LUMO energijskog razmaka koji je pokazatelj intramolekulnog prijenosa elektrona. Kvantnokemijski proračun elektronskog afiniteta [razlika ukupne energije neutralne molekule i njenog radikal-aniona] dobiven je G3MP2/B3LYP metodom.

**UTJECAJ DULJINE LANCA
POLI(ALILAMIN HIDROKLORIDA) NA KOMPLEKSIRANJE S
NATRIJEVIM POLI(STIRENSULFONATOM)**

**INFLUENCE OF POLY(ALLYLAMINE HYDROCHLORIDE)
CHAIN LENGTH ON COMPLEXATION WITH SODIUM
POLY(STYRENESULFONATE)**

Maja POLDRUGAČ, Josip POŽAR i Davor KOVAČEVIĆ
Fizičko-kemijski zavod, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu,
Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska

Miješanjem vodenih otopina pozitivno i negativno nabijenih polielektrolita (polikationa i polianiona) dolazi, prvenstveno zbog elektrostatskih interakcija, do nastajanja polielektrolitnih kompleksa [1,2]. Konduktometrijskim i potencimetrijskim eksperimentima ispitano je kompleksiranje slabog polikationa poli(alilamin hidroklorida) (PAH) s jakim polianionom natrijevim poli(stirensulfonatom) (PSS). Potencimetrijska mjerenja izvedena su uporabom indikatorskih elektroda selektivnih na natrijeve i kloridne ione. Ispitan je utjecaj duljine lanca poli(alilamin hidroklorida) na kompleksiranje s natrijevim poli(stirensulfonatom).

Potencimetrijske titracije su pokazale da dolazi do kompleksiranja između poli(alilamin hidroklorida) i natrijevog poli(stirensulfonata) i da je taj proces popraćen otpuštanjem odgovarajućih protuiona (Na^+ , odnosno Cl^-) s polielektrolitnih lanaca u otopinu. Budući da su završne točke titracije vrlo izražene kod potencimetrijskih titracija, a nešto manje u slučaju konduktometrijskih titracija, pokazalo se da je potencimetrija osjetljivija metoda za promatranje nastajanja i stehiometrije polielektrolitnih kompleksa od konduktometrije. Potencimetrijskim i konduktometrijskim eksperimentima uočeno je da je kompleksiranje reverzibilno, te je pokazano da duljina lanca poli(alilamin hidroklorida) ne utječe značajno na kompleksiranje s natrijevim poli(stirensulfonatom).

[1] S. A. Sukhishvili, E. Kharlampieva, V. Izumrudov, *Macromolecules* **39** (2006) 8873–8881.

[2] D. Kovačević, S. Borković, J. Požar, *Colloid Surf. A* **302** (2007) 107–112.

**KINETIČKO SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE
N-ACETIL-L-CISTEINA U FARMACEUTSKIM PRIPRAVCIMA**
**KINETIC SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF
N-ACETYL-L-CYSTEINE IN PHARMACEUTICALS**

Lea KUKOČ MODUN i Njgomir RADIĆ

Zavod za analitičku kemiju, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Sveučilište u Splitu, Teslina 10/V,
21000 Split, Hrvatska

Post A111

N-acetil-L-cistein (NAC) je aminotiolni antioksidans koji se koristi kao mukolitička tvar te je djelotvoran protuotrov kod trovanja paracetamolom. U ovoj prezentaciji predstavljena je kinetička spektrofotometrijska metoda kojom se brzo, ekonomično i jednostavno može odrediti koncentracija NAC-a u farmaceutskim pripravcima. Kinetička metoda uspoređena je s klasičnom spektrofotometrijskom metodom. Obje metode temelje se na ukupnoj reakciji koja se sastoji od redoks-reakcije i reakcije formiranja kompleksa. U prvom koraku, redoks-reakciji, NAC reducira Fe(III) do Fe(II), dok u drugom koraku, reakciji formiranja kompleksa, reducirani Fe(II) sa 2,4,6-tripiridil-s-triazinom (TPTZ) formira stabilan kompleks plave boje, s apsorpcijskim maksimumom pri $\lambda = 593$ nm.

Aparatura korištena za kinetička spektrofotometrijska mjerenja opisana je u ranije objavljenom radu [1].

NAC se može odrediti kinetičkom spektrofotometrijskom metodom u koncentracijskom rasponu od $1,0 \times 10^{-6}$ mol dm⁻³ do $1,0 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³. Metoda je primijenjena na određivanje NAC-a u farmaceutskim pripravcima. Ne postoje značajne razlike između deklariranih količina NAC-a i onih određenih ovom metodom. Preciznost metode ispitana je izvođenjem postupka iskorištenja, kod čega se poznate množine standarda NAC-a dodaju u uzorke određivanja opisanom metodom. Izračunato iskorištenje je bilo $(100 \pm 0,5)$ % što ukazuje da je opisana kinetička spektrofotometrijska metoda pouzdana za određivanje NAC-a u farmaceutskim pripravcima.

[1] A. Martinović, L. Kukoč-Modun, Nj. Radić, *Anal. Lett.* **40** (2007) 805.

**ISTRAŽIVANJA HOMOLOGA ETOKSILATA OLEIL
ALKOHOLA I RAVNOLANČANIH MASNIH ALKOHOLA
POTENCIOMETRIJSKIM VISOKO-OSJETLJIVIM SENZOROM
ZA NEIONSKE TENZIDE**

**INVESTIGATION OF THE HOMOLOGS OF TALLOW FATTY
ALCOHOL AND OLEYL ALCOHOL ETHOXYLATES USING
HIGH SENSITIVE POTENTIOMETRIC SENSOR FOR
NON-IONIC SURFACTANTS**

Dubravka MADUNIĆ-ČAČIĆ¹ and Milan SAK-BOSNAR²

¹Saponia Chemical, Pharmaceutical and Foodstuff Industry, M. Gupca 2, 31000 Osijek, Croatia

²Department of Chemistry, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Franje Kuhača 20,
31000 Osijek, Croatia

Tallow fatty alcohol and oleyl alcohol ethoxylates are groups of commercially interesting polyethoxylated nonionic surfactants (EONS) widely represented in detergents, household cleaning and personal care products. For the investigation of mentioned groups of EONS, in a recent work we optimised and characterised PVC liquid membrane surfactant sensitive electrode with the aim to obtain stable, reproducible and long-lived device applicable for the end-point detection in potentiometric titrations of EONS in reaction based on the formation of tetraphenylborate (TPB) salts of pseudocationic complexes of EONS with barium cation. The membrane incorporates 1,3-didecyl-2-methylimidazolium-tetraphenylborate (DMI-TPB) as the electroactive recognition element, previously developed in our laboratories and successfully employed in potentiometric titrations of ionic surfactants [1,2], and bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) as plasticizer. This study included characterisation of the sensor with emphasis on Ba-ethoxylates response. Because of non-stoichiometric reaction of EONS and barium ion, a special testing procedure was developed for dynamic response investigation of the electrode on Ba-ethoxylates for investigated EONS homologs, Triton X-100 and Brij 35 as representatives of analytical grade EONS and two polyethylene glycols (PEG 600 and PEG 1000). The reaction stoichiometry of barium ethoxylates for the investigated EONS was examined with well known titration procedure [3], using here presented self-designed potentiometric sensor as end-point indicator. The sensor is usable in real solutions with high accuracy and precision, with some exceptions for low ethoxylated EONS, and presence of strong interferences, for example high concentration of anionic surfactants.

[1] D. Madunić-Čačić, M. Sak-Bosnar, R. Matešić-Puač, Z. Grabarić, *Sensor Lett.* **6** (2008) 339.

[2] D. Madunić-Čačić, M. Sak-Bosnar, O. Galović, N. Sakač, R. Matešić-Puač, *Talanta* **76** (2008) 259.

[3] A. Seher, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **63** (1961) 617.

**RAČUNANJE TUNELIRANJEM IZAZVANOG CIJEPANJA
OSNOVNOG VIBRACIJSKOG STANJA U DIMERIMA
MRAVLJE KISELINE**

**CALCULATING THE VIBRATIONAL GROUND STATE
TUNNELING SPLITTINGS OF FORMIC ACID DIMER
ISOTOPOLOGUES**

Post A113

Momir MALIŠ¹, Ivana MATANOVIĆ² and Nađa DOŠLIĆ²

¹ Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Zagreb, 10000 Zagreb, Croatia

² Department of Physical Chemistry, Ruđer Bošković Institute, 10000 Zagreb, Croatia

Intramolecular hydrogen bonds are of great importance for understanding a variety of phenomena in chemistry, physics and biology. The simplest system with a double intramolecular hydrogen bond is the formic acid dimer (HCOOH-HOOCH), which is of great importance for development of theoretical methods for describing hydrogen atom transfer processes. We determined the vibrational ground state tunneling splittings in asymmetrical (HCOOH-DOOCH) and symmetrical (HCOOD-DOOCH) deuterium substituted isotopologues of formic acid dimer with a recently developed generalized approximation to the reaction path (GARP) method [1], which was very reliable in determining tunneling splittings in vibrational ground and CO-stretch excited state [2-4]. For each isotopologue an orthogonal mass-weighted internal coordinate set, based on the Hirschfelder "mobile" [5], was optimized with a sequence of kinematic rotations that self-consistently lead to three coordinates that change significantly along the intrinsic reaction path for a synchronized proton/deuterium or double deuterium transfer. Three-dimensional reaction surface Hamiltonians were constructed and the splittings were calculated by numerically solving the vibrational time-independent Schrödinger equations using the Fourier grid Hamiltonian method [6]. A ratio of splittings of 1:0.2:0.045 is obtained for HCOOH-HOOCH:HCOOH-DOOCH:HCOOD-DOOCH [7].

- [1] I. Matanović, N. Došlić, B. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **128** (2008) 84103.
- [2] F. Madeja, M. Havenith, *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 7162.
- [3] M. Ortlieb, M. Havenith, *J. Phys. Chem. A* **111** (2007) 7355.
- [4] I. Matanović, N. Došlić, O. Kühn, *J. Chem. Phys.* **127** (2007) 14309.
- [5] J. O. Hirschfelder, *Int. J. Quant. Chem.* **3** (1969) 17.
- [6] C. C. Marston, G. G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.* **91** (1989), 3571.
- [7] M. Mališ, I. Matanović, N. Došlić, *J. Phys. Chem. A*, submitted.

**POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE D-PENICILAMINA I
N-ACETYL-L-CISTEINA U FARMACEUTICIMA
KORIŠTENJEM JODID SELEKTIVNE ELEKTRODE**

**POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF
D-PENICILLAMINE AND N-ACETYL-L-CYSTEINE IN
PHARMACEUTICAL BY USING IODIDE ION-SENSITIVE
ELECTRODE**

Anita MARTINOVIĆ¹ i Njegomir RADIĆ²

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

² Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Sveučilište u Splitu, Teslina 10/V, 21000 Split, Hrvatska

U ovom radu opisana je optimizacija i primjena jednostavne kinetičko-potenciometrijske metode određivanja dvaju tiola, D-penicilamina (PEN) i N-acetil-L-cisteina (NAC), u farmaceutskim pripravcima. Metoda se temelji na redoks reakciji odabranih tiola s jodatom ($1,0 \times 10^{-4}$ M) u kiselom mediju, uz prisutnost male količine jodida ($5,0 \times 10^{-6}$ M). Promjena potencijala, ΔE , kontinuirano je mjerena korištenjem elektrokemijskog članka s komercijalnom jodid-selektivnom elektrodom (ISE). Trajanje jednog mjerenja je sedam minuta. Ukupni volumen reakcijske otopine je 25,0 mL. Linearna ovisnost potencijala zabilježenog u određenom vremenu o koncentraciji tiola ostvarena je u koncentracijskom području od $1,0 \times 10^{-6}$ do $1,0 \times 10^{-4}$ M. Određena je granica dokazivanja za PEN $9,0 \times 10^{-8}$ M i za NAC $1,0 \times 10^{-7}$ M. Pri optimizaciji metode određivanja ispitan je utjecaj pH, koncentracije jodata i jodida, te različitih interferencija na reakcijski sustav. Rezultati dobiveni analizom komercijalno dostupnih farmaceutskih pripravaka pokazuju zadovoljavajuću primjenjivost metode pri analizi realnih uzoraka.

**KVANTNA TRANSLACIJSKO-ROTACIJSKA DINAMIKA
METANA U KLATRAT HIDRATIMA**
**QUANTUM TRANSLATION-ROTATION DYNAMICS OF
METHANE IN CLATHRATE HYDRATES**

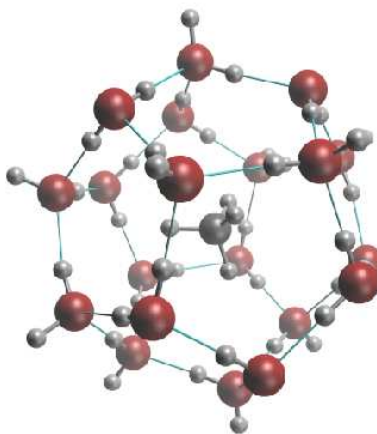
Ivana MATANOVIĆ¹ i Zlatko BAČIĆ²

¹Ruder Bošković Institute, Department of Physical Chemistry, 10000 Zagreb, Croatia

²Department of Chemistry, New York University, New York 10003, USA

Post A115

Methane hydrate represents a special class of inclusion compounds in which methane molecules are encapsulated in the cages formed by the network of hydrogen-bonded water molecules. The main interest in these systems arises from the possibility that methane hydrate may be a major energy resource in the future and the role it could play in past and future climate changes. Theoretical simulations can provide valuable insights in exploring the properties of methane hydrates and guide the future experimental investigations. In order for theory to yield results which have a predictive power it is essential to have: *i*) quantitative description of the methane-water potential and *ii*) the methodology for accurate calculation of the various spectroscopic observable that can be compared with the experimental data. For that purpose we have developed a computer program for full dimensional quantum calculations of the translational-rotational energy levels and wave functions of a polyatomic molecule which is confined in (or bounded to) a much heavier entity. Here we will present the results of the first stage of the program *i.e.* 6D bound state calculations of the energy levels and wave functions of a methane molecule trapped inside the small and large cages of sI clathrate hydrate. Obtained results elucidate for the first time the quantum dynamics of the coupled translational and rotational motion of the methane molecule within the cages of sI clathrate hydrate.



**PROCJENA KONSTANTI RAVNOTEŽE VEZIVANJA
AMINOKISELINA NA BAKROVE(II) I NIKLOVE(II)
KOMPLEKSE PIRIDILSKIH DERIVATA
ASPARAGINSKE KISELINE**

**ESTIMATION OF EQUILIBRIUM CONSTANTS FOR AMINO
ACID BINDING TO COPPER(II) AND NICKEL(II) PYRIDYL
ASPARTIC ACID COMPLEXES**

Ante MILIČEVIĆ and Nenad RAOS

Institute for Medical Research and Occupational Health, Ksaverska cesta 2, P.O.B. 291,
10001 Zagreb, Croatia

Logarithms of stability constants K_2 , for binding of naturally occurring amino acids to copper(II) and nickel(II) complexes (ML) with *N*-pyridyl- or *N*-methylpyridyl-L-aspartic acid [1], were correlated to valence connectivity index of the 3rd order ($^3\chi^v$) of ML complexes. Fair agreement with the experiment was obtained when it was assumed that pyridyl ring is not bonded to central atom for mixed complexes with amino acids having ability of side chain bonding to metal ion (threonine and phenylalanine). The best regressions gave respectively $S.E._{cv}$ ($\log K_2$) of 0.06 and 0.11 for Cu(*N*-pyr-L-Asp) and Ni(*N*-pyr-L-Asp) complexes with amino acids.

[1] R. Nakon, P. R. Rechani, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 2431–2435.

**KARAKTERIZACIJA KATEHINA IZ ZELENOG ČAJA
PRIMJENOM PRAVOKUTNOVALNE VOLTAMETRIJE
CHARACTERISATION OF GREEN TEA CATECHINS USING
SQUARE WAVE VOLTAMMETRY**

Ivana NOVAK¹, Marijan ŠERUGA¹ i Šebojka KOMORSKY-LOVRIĆ²

¹ Prehrambeno-tehnološki fakultet, Franje Kuhača 18, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku,
31000 Osijek, Hrvatska

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

Post A117

Katehini su grupa prirodnih spojeva s fenolnom strukturom, raširena u nekim biljnim vrstama. Glavni nutritivni izvor katehina je zeleni čaj, koji se dobiva ekstrakcijom iz listova biljke *Camellia sinensis*. Katehini su zbog svoje izvanredne antioksidacijske aktivnosti odgovorni za brojne povoljne učinke zelenog čaja na ljudsko zdravlje.

(-)-Epigalokatehin galat (EGCG) čini oko 50 % ukupnih katehina zelenog čaja i on najviše doprinosi biološkoj aktivnosti čaja. Drugi po zastupljenosti katehin u zelenom čaju je (-)-epigalokatehin (EGC), a identificirani su još (-)-epikatehin (EC) i (-)-epikatehin galat (ECG), te male količine odgovarajućih epimera: (-)-katehin galat (CG), (+)-katehin (C) i (-)-galokatehin (GC).

Cilj ovog rada bio je ispitati elektrokemijsko ponašanje EGCG, EGC i galne kiseline (GA) na elektrodi od staklastog ugljika, te utvrditi optimalne eksperimentalne uvjete za direktno kvantitativno određivanje katehina u zelenom čaju primjenom pravokutnovalne voltametrije. Mjerenja su provedena u širokom rasponu pH (2 do 9) i pravokutnovalnih frekvencija (8 Hz do 1000 Hz), te su utvrđeni optimalni eksperimentalni uvjeti.

Elektrokemijska svojstva katehina određena su strukturnim značajkama ovih spojeva, tj. brojem hidroksilnih skupina vezanih na B prsten molekule, te prisustvom galoilne skupine na položaju 3 prstena C.

Najniže detektirane koncentracije EGCG, EGC i galne kiseline pri $\text{pH} = 2$ i $f = 100 \text{ Hz}$ su $3 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, $1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ i $4,2 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$.

**DIMERI KARBOKSILNIH KISELINA: INFRACRVENI
SPEKTAR OBLIKOVAN RAMAN AKTIVNIM MODOVIMA
CARBOXYLIC ACID DIMERS: INFRARED SPECTRUM
SHAPED BY RAMAN ACTIVE MODES**

Post A118

Jurica NOVAK¹, Milena PETKOVIĆ² i Nađa DOŠLIĆ¹

¹Zavod za fizičku kemiju, Institut Ruđer Bošković, 10000 Zagreb, Hrvatska

²Fakultet za fizičku kemiju, Sveučilište u Beogradu, 11000 Beograd, Srbija

Analizom plohe potencijalne energije dimera octene kiseline i njegovih izotopologa u blizini minimuma energije, pokazano je da uz strukturu minimalne energije i C_{2h} simetrije veliki utjecaj na IR spektar u području frekvencija OH istezanja imaju i dvije rotamerne strukture C_s i C_{2h} simetrije. Račun u reduciranoj dimenzionalnosti otkriva složenu shemu sprege vibracijskih modova. Minimalističkim 2D modelom pokazano je da ekscitonska sprega ima manji utjecaj na crveni pomak vrpce antisimetričnog OH istezanja od izrazite anharmoničnosti lokalnih modova OH istezanja. U 8D modelu istražene su Fermijeve rezonancije moda OH istezanja s odabranim modovima iz područja otisaka prstiju, te je simuliran IR spektar koristeći multikonfiguracijsku vremenski ovisnu Hartree metodu. Dobiveno je dobro slaganje s eksperimentom i objašnjene su glavne karakteristike spektra.

**STRUKTURA U OTOPINI I DEUTERIJSKI IZOTOPNI EFEKTI
2-METOKSIBENZALDEHID-4-FENILTIOSEMIKARBAZONA**

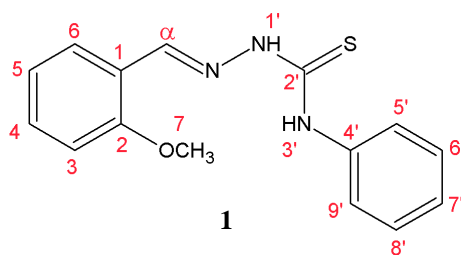
**SOLUTION STRUCTURE AND DEUTERIUM ISOTOPE
EFFECTS IN 2-METHOXYBENZALDEHYDE-4-
PHENYLTHIOSEMICARBAZONE**

Post A119

Katarina PIČULJAN¹, Antonija PETRINA¹, Predrag NOVAK¹ i Vilko SMREČKI²¹Zavod za analitičku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska²Centar za NMR, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

Tiosemikarbazoni i njihovi metalni kompleksi pripadaju razredu biološki aktivnih spojeva koji pokazuju antikancerogeno, antivirusno, antibakterijsko, antiupalno i fungicidno djelovanje. Istraživanje strukture i vodikovih veza u otopini može značajno doprinijeti razumijevanju njihove biološke aktivnosti. Izotopni efekti u NMR spektrima dobar su pokazatelj strukture i reaktivnosti molekula.

Dosadašnja istraživanja su pokazala da salicilaldehid-4-feniltiosemikarbazon [1,2] postoji u lokaliziranom hidroksi-tionskom obliku koji je stabiliziran vodikovim vezama.



2-Metoksibenzaldehid-4-feniltiosemikarbazon (**1**) umjesto OH ima OMe skupinu u položaju 2 pa je ovaj rad usmjeren prema istraživanju utjecaja ove supstitucije na ukupnu strukturu, tautomernu ravnotežu i prirodu vodikovih veza u otopini. U tu svrhu korišteni su spektroskopija NMR i kvantno kemijski izračuni.

U svrhu daljnje karakterizacije spoja **1** pripremljen je i deuterirani izotopomer **1** (ND) te su izmjereni i analizirani sekundarni deuterijski izotopni efekti na ¹³C NMR kemijske pomake.

[1] P. Novak, K. Pičuljan, T. Biljan, T. Hrenar, M. Cindrić, M. Rubčić, Z. Meić, *Croat. Chem. Acta* **80** (2007) 575–581.

[2] P. Novak *et al.*, *J. Mol. Struct.* (2008), doi:10.1016/j.molstruc.2008.08.020.

ELEKTRIČNI MEĐUPOVRŠINSKI SLOJ SREBROV Klorid / VODENA OTOPINA ELEKTROLITA

ELECTRICAL INTERFACIAL LAYER SILVER CHLORIDE / AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION

Post A120

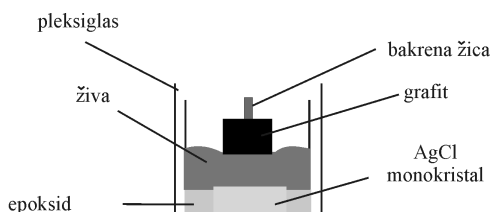
Tajana PREOČANIN, Filip ŠUPLJICA, Maja LOVKOVIĆ i Nikola KALLAY
Fizičko-kemijski zavod, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu,
Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska

Konstrukcija elektrode [1] načinjena od monokristala srebrova klorida omogućila je mjerenje površinskog potencijala srebrova klorida [2]. Potencijal na površini (Ψ_0) važno je svojstvo električnog međupovršinskog sloja. Uz poznavanje točke nul-potencijala (pH_{pzp} , $\Psi_0 = 0$) omogućava određivanje omjera površinskih koncentracija pozitivnih i negativnih površinskih skupina ($\equiv\text{Cl}^-$ i $\equiv\text{Ag}^+$), i izračunavanje ravnotežnih parametara na ispitivanoj međupovršini (ravnotežne konstante asocijacije srebrovih i kloridnih iona, te protuiona).

Nizom potenciometrijskih titracija ispitan je utjecaj ionske jakosti i vrste protuiona na površinski potencijal. Rezultati pokazuju da je površinski potencijal niži od Nernstovog potencijala; ovisnost Ψ_0 o $-\lg[a(\text{Cl}^-)]$ je linearna s nagibom 13 % nižim od Nernstovog nagiba ($-RT\ln 10/F$).

Numeričkim simulacijama ispitan je utjecaj ionske jakosti, izbora ravnotežnih parametara i električnog kapaciteta međupovršinskog sloja na vrijednosti površinskog potencijala [3]. Eksperimentalni rezultati uspoređeni su s rezultatima numeričkih simulacija.

Također je ispitan utjecaj pH na površinski i elektrokinetički potencijal međupovršine srebrov klorid / vodena otopina elektrolita. Rezultati se mogu objasniti nejednakom asocijacijom hidroksilnih i vodikovih iona na površinu srebrova klorida. Takvi rezultati zamijećeni su i kod drugih hidrofobnih površina (teflon/voda, led/voda, zrak/voda, dijamant/voda, safir/voda, ...) [4].



Slika 1. Monokristalna elektroda srebrova klorida.

- [1] N. Kallay, Z. Dojnović, A. Čop, *J. Colloid Interface Sci.* **286** (2005) 610–614.
 [2] N. Kallay, F. Šupljika, T. Preočanin, *J. Colloid Interface Sci.* **327** (2008) 384–387.
 [3] N. Kallay, F. Šupljika, T. Preočanin, u pripremi.
 [4] J. Lützenkirchen, T. Preočanin, N. Kallay, *PCCP* **10** (2008) 4946–4955.

**UTJECAJ IONSKE JAKOSTI I VRSTE ELEKTROLITA NA
MEĐUPOVRŠINU TITANOV DIOKSID / ELEKTROLIT**
**EFFECT OF IONIC STRENGTH AND TYPE OF ELECTROLYTE
ON TITANIUM DIOXIDE / ELECTROLYTE INTERFACE**

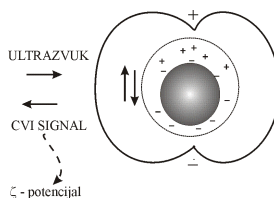
Tajana PREOČANIN, Atiđa SELMANI i Hrvojka KRANJČEVIĆ

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

Post A121

Na granici faza titanijev dioksid / vodena otopina elektrolita nastaje električni međupovršinski sloj koji je karakteriziran plohama odgovarajućih potencijala i površinskih naboja. Stanje elektroneutralnosti površine može se opisati s nekoliko karakterističnih točaka: točka nul-potencijala (pH_{pzc} , $\Psi_0 = 0$), izoelektrična točka (pH_{iep} , $\zeta = 0$), točka nul-naboja (pH_{pzc} , $\sigma_0 = 0$) te točka elektroneutralnosti pH_{eln} , u kojoj je $\Psi_0 = \zeta = \sigma_0 = 0$. Uslijed asocijacije protuiona na površinska mjesta dolazi do pomaka karakterističnih točaka (prema kiselom ili baznom području). Cilj istraživanja bio je pronaći elektrolit čiji se anioni i kationi zanemarivo ili podjednako vežu na površinu titanijeva dioksida te se sve tri karakteristične točke nalaze pri istom pH ($\text{pH}_{\text{pzc}} = \text{pH}_{\text{iep}} = \text{pH}_{\text{pzc}} = \text{pH}_{\text{eln}}$).

Metodom akustoforeze ispitan je utjecaj ionske jakosti i vrste elektrolita na elektrokinetički potencijal, te izoelektričnu točku titanijeva dioksida. Za razliku od klasičnih elektroforetskih instrumenata koji za određivanje pokretljivosti (odnosno ζ -potencijala) koloidnih čestica koriste optičke metode, metodom akustoforeze se ultrazvukom djeluje na koloidnu česticu, koja počinje vibrirati te ako je nabijena generirati električno polje. Mjeri se tzv. CVI signal koji se preračunava u ζ -potencijal [1]. Metodama masene titracije i elektrolitne titracije ispitan je utjecaj ionske jakosti i vrste elektrolita na površinski naboj i točku nul-naboja titanijeva dioksida [2]. Simultano mjerenje više parametara koji karakteriziraju međupovršinski sloj titanijev dioksid / vodena otopina elektrolita omogućilo je određivanje ravnotežnih parametara upotrebom modela površinskih reakcija (SCM, *Surface Complexation Model*) [3].



Slika1. Utjecaj ultrazvuku na nabijenu koloidnu česticu i generiranje CVI signala.

- [1] A. S. Dunkin, P. J. Goetz, *Ultrasound for Characterizing Colloids, Particle Sizing, Zeta Potential, Rheology*, Elsevier, Amsterdam, Nizozemska, 2002.
 [2] T. Preočanin, N. Kallay, *Croat. Chem. Acta* **79** (2006) 95–106.
 [3] T. Preočanin, W. Janusz, N. Kallay, *Colloids Surf. A* **297** (2007) 30–37.

**SPEKTROSKOPSKI I POTENCIOMETRIJSKI STUDIJ
KOMPLEKSA ŠKROB-TRIJODID I NJEGOVA PRIMJENA ZA
RAZVOJ NOVOG AMILAZNOG SENZORA**

**SPECTROSCOPIC AND POTENTIOMETRIC STUDY OF
STARCH-TRIIODIDE COMPLEX AND ITS APPLICATION FOR
DEVELOPMENT OF A NEW AMYLASE SENSOR**

Post A122

Nikola SAKAČ¹, Milan SAK-BOSNAR¹, Dubravka MADUNIĆ-ČAČIĆ²,
Aleksandar SZECHENYI³ and Barna KOVACS³

¹ Department of Chemistry, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, F. Kuhača 20,
31000 Osijek, Croatia

² Saponia Chemical, Pharmaceutical and Foodstuff Industry, M.Gupca 2, 31000 Osijek, Croatia

³ Department of General and Physical Chemistry, University of Pecs, Ifjusag 6, H-7624 Pecs, Hungary

Starch forms with triiodide a complex of violet-blue colouration (the colour depends on the starch nature). Amylase catalyses the hydrolysis of starch, which results with the reduction of colour intensity of the initial complex [1]. The colour changes were followed spectrophotometrically and used as a basis for the development of a new optical amylase sensor.

The another approach is based on the redox potential change detection [2]. Amylase catalyses the hydrolysis of starch from starch-triiodide complex releasing of triiodide ion. The change of triiodide ion concentration (which exists only in excess of iodide ion) causes the change of the triiodide/iodide redox couple ratio, which results in the changes of the electrode potential of platinum redox electrode. The electrode potential changes may be used as a basis for the development of a new potentiometric amylase sensor.

In the first phase of the investigations a potassium triiodide (KI₃) solution has been prepared and its composition and stability have been optimised. Next a starch-triiodide complex has been prepared by optimisation of starch and triiodide concentration. UV-VIS spectrometry was used for the both, potassium triiodide and starch-triiodide complex preparation and optimisation. The reaction kinetics of biocatalytic degradation of the starch-triiodide complex using alpha-amylase has been thoroughly investigated (temperature, buffer composition) using fiber optic spectrometry and direct potentiometry and the results obtained were used for the amylase sensor development. The sensor was tested on the model and real amylase containing solutions.

[1] H. Fuwa, *J. Biochem.* **41** (1954) 583.

[2] H. Ohura, T. Imato, Y. Asano, S. Yamasaki, *Talanata* **45** (1998) 565.

**NOVI OSJETLJIVI POTENCIOMETRIJSKI SENZOR ZA
ETOKSILIRANE NEIONSKE TENZIDE****NOVEL HIGH SENSITIVE POTENTIOMETRIC SENSOR FOR
ETHOXYLATED NONIONIC SURFACTANTS**

Milan SAK-BOSNAR¹, Nikola SAKAČ¹, Olivera GALOVIĆ¹,
Mirela SAMARDŽIĆ¹, Dubravka MADUNIĆ-ČAČIĆ² and
Zorana GRABARIĆ³

¹ Department of Chemistry, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, F. Kuhača 20,
31000 Osijek, Croatia

² Saponia Chemical, Pharmaceutical and Foodstuff Industry, M. Gupca 2, 31000 Osijek, Croatia

³ Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Pierottijeva 6,
10000 Zagreb, Croatia

Post A123

Ethoxylated nonionic surfactants (EONS) form complexes with a variety of monovalent and divalent cations, alkaline earth metals and transition metals. Most of the analytical methods for determining the presence of polyethoxylated nonionic surfactants are based on the formation of tetraphenylborate (TPB) salts of pseudocationic complexes of nonionics surfactants with some metal cations [1,2].

A new sensitive nonionic surfactant sensor has been prepared, based on 1,3-didecyl-2-methyl-imidazolium-tetraphenylborate ion-exchange complex as a sensing material incorporated into PVC-membrane plasticized with o-NPOE. The sensor exhibited positive linear non-Nernstian response toward different nonionic surfactants and Nernstian response toward tetraphenylborate in barium chloride solution. It has been used as an end-point indicator for potentiometric titration of analytical and technical grade polyethoxylated nonionic surfactants. The interfering effect of some alkaline, alkaline earth, and heavy metal cations, has been demonstrated by displaying their calibration curves compared with that of Triton X-100. The sensor has been applied to the study of the reaction stoichiometry of barium and Triton X-100 pseudoionic complex formation and its reaction with tetraphenylborate. The mechanism of complexing, at a fixed Ba²⁺ concentration, has been proposed for Triton X-100 concentrations above the stoichiometric concentration. It was also evidenced that the concentration of the formed pseudoionic complex increased with an increase in Ba²⁺ concentration, at a fixed Triton X-100 concentration, even after the consumption of Triton X-100 as the limiting reactant. These results suggest that the standardization of sodium tetraphenylborate and the determination of polyethoxylated nonionic surfactants (EONS) in real samples must be performed at a specified Ba²⁺ concentration for each particular EONS investigated.

[1] R. J. Levins, R. M. Ikeda, *Anal. Chem.* **37** (1965) 671.

[2] M. Sak-Bosnar, D. Madunic-Cacic, R. Matesic-Puac, Z. Grabaric, *Anal. Chim. Acta* **581** (2007) 355.

**USPOREDBA UTJECAJA MONOMERNE I DIMERNE
POVRŠINSKI AKTIVNE TVARI NA TRANSFORMACIJU
AMORFNOG KALCIJEVOG FOSFATA**

**THE COMPARISON OF THE INFLUENCE OF MONOMERIC
AND DIMERIC SURFACTANTS ON THE TRANSFORMATION
OF AMORPHOUS CALCIUM PHOSPHATE**

Atiđa SELMANI¹, Darija JURAŠIN², Nada FILIPOVIĆ-VINCEKOVIĆ²
and Maja DUTOUR SIKIRIĆ²

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a,
10000 Zagreb, Croatia

²Ruder Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Croatia

A major problem encountered in the application of bone bioimplant materials is their slower rate of resorption in comparison to the rate of new bone formation. It was shown that the rate of new bone formation coincides more closely with the resorption rate of poorly crystalline or amorphous calcium phosphate (ACP) cements and ceramics [1]. But these materials still exhibit problems of mechanical strength, injectability, and application techniques. Coating ACP with surfactants could be the solution to some of these problems. In recent years, dimeric surfactants, consisting of two single-chain ionic surfactants linked by a spacer at head level, have attracted considerable attention due to their superior properties in comparison to conventional surfactants. In this work we have compared the influence on the transformation of ACP of monomeric dodecyltrimethylammonium bromide, DTAB, with corresponding dimeric dimethylene-1,2-bis(dodecyldimethylammonium bromide), 12-2-12.

ACP was precipitated by mixing equimolar calcium and phosphate solutions in the absence and presence of 12-2-12 surfactant monomers or micelles. Self-assembly of surfactant under conditions conducive to ACP formation was investigated by surface tension, zeta potential and size measurements. Transformation of ACP to crystalline phase was followed by monitoring pH. Precipitate was characterized by electron microscopy, size and zeta potential measurements. Obtained data were analyzed by one-way ANOVA.

It was found that in the presence of phosphate ions DTAB forms only spherical micelles. 12-2-12 forms two kinds of micelles, spherical micelles at lower concentrations and larger micelles at higher concentrations, while in the absence of phosphate small and larger micelles are present in all investigated concentration region. DTAB monomers do not have significant influence on ACP transformation, while micelles, although not significantly affecting the rate of transformation, do significantly reduce the size of ACP particles. Both 12-2-12 monomer and micelles induces ACP formation, the size of the effect increasing in the order monomer – spherical micelles – larger micelles.

[1] P. Frayssinet, J. L. Trouilelet, N. Rouquet, E. Azimus, A. Autefage, *Biomaterials* **14** (1993) 423.

**KONDUKTOMETRIJSKO ISTRAŽIVANJE CsBr U SMJESI
2-BUTANOLA I VODE ($w(2\text{-BuOH}) = 5\%$)
CONDUCTOMETRIC STUDY OF CsBr IN
2-BUTANOL + WATER MIXTURE ($w(2\text{-BuOH}) = 5\%$)**

Vesna SOKOL, Katarina GALIĆ i Renato TOMAŠ

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

Post A125

Način odvijanja određenih kemijskih reakcija ovisi o svojstvima medija u kojima se odvijaju. Kao reakcijski medij često se koristi dvokomponentni sustav alkohol – voda, jer se tada njegov utjecaj na termodinamičko ili kinetičko ponašanje kemijskih reakcija može ispitati mijenjanjem udjela komponenata. U ovom radu istražena je termodinamika reakcije asocijacije Cs^+ i Br^- -iona u miješanom otapalu 2-butanola i vode s masenim udjelom alkohola 5 % u temperaturnom području od 15 °C do 35 °C. Mjerena je vodljivost razrijeđenih otopina cezijeva bromida u rasponu molaliteta od $2 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$ do $1 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$. Za obradu konduktometrijskih podataka korištena je Lee-Wheatonova jednadžba za provodnost u verziji Pethybridgea i Taba [1]. Podešavanje triju parametara (A_0 , K_A i R) nije dalo ujednačene vrijednosti asocijacijskog razmaka R . Zato je obrada podataka ponovljena uz fiksiranu vrijednost parametra R koji je izjednačen s Bjerrumovim kritičnim razmakom q . Dobivene vrijednosti parametara A_0 i K_A , kao i izvedene termodinamičke veličine za reakciju asocijacije, uspoređene su s onima za CsBr u sustavu otapala 2-butanol/voda s masenim udjelom alkohola 10 % [2], te 70 %, 80 %, 90 % i 95 % [3].

- [1] A. D. Pethybridge, S. S. Taba, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **76** (1980) 368.
[2] A. Prkić, Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2005.
[3] V. Sokol, R. Tomaš, I. Tominić, *Polish J. Chem.* **82** (2008) 1585.

UTJECAJ TEMPERATURE I MNOŽINSKOG UDJELA TENZIDA U SMJESI NA MICELIZACIJU

EFFECT OF TEMPERATURE AND MOLAR FRACTION OF SURFACTANTS ON MICELLIZATION

Jozo BUDIMIR, Ranka KUBIČEK, Jasmin SULJAGIĆ i Mersiha SULJKANOVIĆ
Tehnološki fakultet, Univerzitet u Tuzli, Univerzitetska 8, 75000 Tuzla, Bosna i Hercegovina

Suvremeno izučavanje funkcionalnih svojstava tenzida temelji se na istraživanjima sustava s mješovitim micelama.

Interakcije tenzid-tenzid-otapalo najčešće se analiziraju u skladu s postavkama Rubingha i Hollanda, a temeljene su na ionskoj jakosti otopina i ionskoj zaštiti micela. Promjene termodinamičkih parametara promatrane su u korelaciji s molekulskim interakcijskim parametrom (β^M).

U ovom radu je istraživana utjecaj temperature i množinskog udjela tenzida u smjesi na micelizaciju. Određen je množinski udio tenzida u micelama, kao i udio tenzida u površinskom sloju, kod kritične micelizacijske koncentracije (CMC). Na temelju ovisnosti površinske napetosti o temperaturi, te korištenjem kompjutorskog programa Polymath, izračunati su termodinamički parametri ΔG_M , ΔH_M i ΔS_M za više tenzidnih smjesa.

Za pripremu tenzidnih smjesa korišteni su: natrijev dodecilsulfat (SDS), natrijev dodecilbenzensulfonat (SDBS), heksadeciltrimetilamonijev bromid (CTAB), tetradeciltrimetilamonijev bromid (TTAB), dodeciltrimetilamonijev bromid (DTAB), polietilen glikol p-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil eter (Triton X-100).

**KOMPLEKSIRANJE KATIONA ALKALIJSKIH METALA S
AMIDNIM DERIVATOM KALIKS[4]ARENA**
**COMPLEXATION OF ALKALI METAL CATIONS BY
CALIX[4]ARENE AMIDE DERIVATIVE**

Vladislav TOMIŠIĆ¹, Gordan HORVAT¹, Leo FRKANEC²,
Vladimir STILINOVIĆ³ i Branko KAITNER³

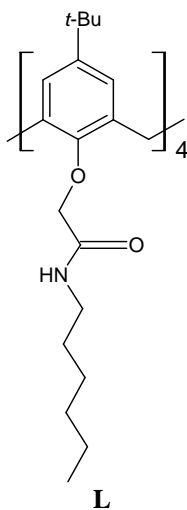
¹Zavod za fizikalnu kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska

²Laboratorij za supramolekularnu i nukleozidnu kemiju, Zavod za organsku kemiju i biokemiju,
Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

³Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post A127

Derivati kaliksarena koji na fenolnim atomima kisika posjeduju supstituente s karbonilnom skupinom vrlo dobro vežu katione alkalijskih i zemnoalkalijskih metala. U ovom je radu konduktometrijskim, potenciometrijskim, mikrokolorimetrijskim, UV i NMR spektrometrijskim titracijama te rentgenskom strukturnom analizom istraženo kompleksiranje alkalijskih kationa s novim amidnim derivatom kaliks[4]arena, **L**.



Određene su konstante stabilnosti kompleksa LiL^+ , NaL^+ i KL^+ u acetonitrilu pri 25 °C, dok vezanje većih kationa Rb^+ i Cs^+ nije uočeno. Vrijednosti dobivene različitim eksperimentalnim metodama izvrsno se slažu. Kalorimetrijske titracije su, pored konstanti stabilnosti, pružile i podatke o entalpiji te entropiji reakcija kompleksiranja. Sve su proučavane reakcije entalpijski kontrolirane. Entalpijski doprinosi najpovoljniji je u slučaju iona Na^+ što rezultira najvećim afinitetom liganda **L** prema tom kationu.

**TEORIJSKI STUDIJ NEADIJABATSKE
DEAKTIVACIJE PIROLA**

**THEORETICAL INVESTIGATION OF THE NONADIABATIC
DEACTIVATION OF PYRROLE**

Post A128

Mario VAZDAR¹, Mirjana ECKERT-MAKSIĆ¹,
Mario BARBATTI² i Hans LISCHKA²

¹ Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

² Institute for Theoretical Chemistry, University of Vienna, Währingerstrasse 17,
1090-Vienna, Austria

Neadijabatska dinamika pirola u pobuđenom stanju proučavana je miješanom kvantno-klasičnom metodom na multireferentnoj (MR-CISD) razini teorije u svrhu razumijevanja njegove iznimno brze neradijativne deaktivacije. Rezultati prijašnjih istraživanja Sobolewskog i suradnika pokazali su da do deaktivacije pirola dolazi istežanjem NH veze [1,2]. Međutim, naša istraživanja dinamike fotodisocijacije pirola pokazala su da se taj proces pojavljuje samo u 85 % izračunanih trajektorija, dok je za 15 % mehanizma deaktivacije odgovorno izvijanje pirolskog prstena iz ravnine [3,4]. Detaljnijom analizom rezultata utvrđeno je da taj mehanizam uključuje dva stupnja. U prvom stupnju dolazi do prijelaza molekula iz S_4 u S_1 stanje. Taj proces je vrlo brz i traje samo 44 fs. Drugi stupanj odgovara deaktivaciji iz S_1 stanja u osnovno stanje i traje 80 fs. Detaljnije će se diskutirati uloga stožastih presjeka u deaktivacijskom procesu.

- [1] V. Vallet, Z. G. Lan, S. Mahapatra, A. L. Sobolewski, W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **123** (2005) 144307.
- [2] A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002) 1093.
- [3] M. Barbatti, M. Vazdar, A. J. A. Aquino, M. Eckert-Maksić, H. Lischka, *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 164323.
- [4] M. Vazdar, M. Barbatti, M. Eckert-Maksić, H. Lischka, rad u pripremi.

**ELEKTRODEPOZICIJA BIZMUTA NA
UGLJIKOVIM ELEKTRODAMA
ELECTRODEPOSITION OF BISMUTH ONTO
CARBONACEOUS ELECTRODES**

Nives VLADISLAVIĆ, Slobodan BRINIĆ i Zoran GRUBAČ
Kemijско-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, Teslina 10/V, 21000 Split, Hrvatska

Post A129

Za razliku od žive, bizmut je ekološki prihvatljiv metal. S teškim metalima kao što su Pb, Cd, Sn, Zn stvara slitine. To njegovo svojstvo može se koristiti za određivanje teških metala u otopinama (pitka voda, rijeke, mora) metodom otapanja („stripping voltametrija”). Za uspješnu primjenu bizmuta ovom metodom dobro je poznavati početni stadij elektrodepozicije bizmuta iz odabranog elektrolita.

Kinetika i mehanizam katodne depozicije bizmuta na ugljikovim elektrodama (staklasti ugljik, grafit i ugljikova mikrovlakna) studirani su metodama cikličke voltametrije i kronoamperometrije. Kao elektrolit korištena je otopina dušične kiseline s različitim koncentracijama Bi^{3+} kationa. Mjerenja su provedena na stacionarnim elektrodama i na rotirajućim disk elektrodama. Potencijal katodne nukleacije bizmuta određen je iz cikličkih voltamograma.

Numeričkom analizom strujnih tranzijenata snimljenih u blizini potencijala katodne nukleacije određen je mehanizam nukleacije bizmuta na pojedinom substratu. Korištenjem teorijskih jednadžbi za trenutnu i progresivnu nukleaciju određeni su brzina nukleacije, koeficijent difuzije, gustoća nukleusa i gustoća aktivnih centara. Vrijednosti koeficijenata difuzije dobivene iz nukleacijskih mjerenja uspoređene su s vrijednostima dobivenim mjerenjima na rotirajućoj disk elektrodi primjenom Levicheve jednadžbe.

[1] J. Wang, J. Lu, S. B. Hočevar, P. A. M. Farias, *Anal. Chem.* **72** (2000) 3218.

[2] Z. Grubač, M. Metikoš-Huković, *Thin Solid Films* **413** (2002) 248.

[3] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta* **7** (1983) 879.

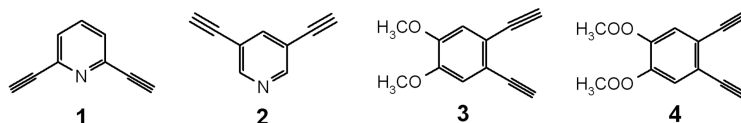
ISTRAŽIVANJE VODIKOVIH VEZA DIACETILENSKIH AROMATSKIH SPOJEVA IR-SPEKTROSKOPIJOM

IR STUDY OF HYDROGEN BONDING OF DIACETYLENIC AROMATIC COMPOUNDS

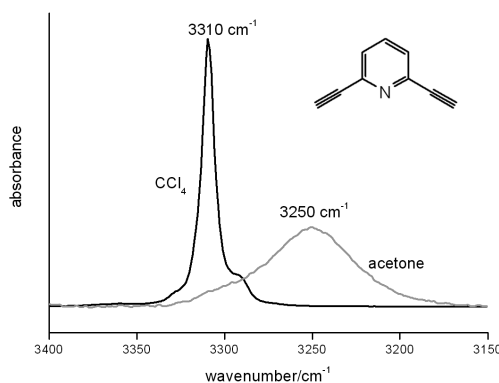
Post A130

Danijela VOJTA, Boris ZIMMERMANN and Goran BARANOVIĆ
Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Croatia

Spectroscopic investigation of phenylacetylene revealed its capability of making hydrogen bonds [1]. The extensive analysis of the region of the acetylenic hydrogen stretching enables the determination of its acidity and basicity. Moreover, such study demands the distinguishing interaction contributions from the other anharmonic effects characteristic for acetylenic compounds that occur not only in the mentioned spectral range [2] but also in the region of the acetylenic stretching [3]. Therefore, the hydrogen bond formation is expected in the other aromatic terminal acetylenes and diacetylenes (**1-4**).



The preliminary IR spectra of dissolved compounds indicate exceptional sensitivity on the different hydrogen donor/acceptor solvent abilities.



The present discovery of the hydrogen bond formation in crystals is supplemented by the vibrational study of 2,6-diethynylpyridine [4].

According to these results, further investigation is going to be concerned with the determination of the stability constants of the hydrogen-bonded complexes created by these aromatic diacetylenes and different proton acceptors.

- [1] R. West, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 765.
 [2] C. S. Kraihanzel, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 3670.
 [3] D. Vojta, G. Baranović, to be published.
 [4] M. Ohkita, T. Suzuki, K. Nakatani, T. Tsuji, *Chem. Lett.* **10** (2001) 988.

ODREĐIVANJE ENTALPIJA OTAPANJA KRISTALNIH FORMI SILDENAFIL HIDROKLORIDA IZOPERIBOLNIM REAKCIJSKIM KALORIMETROM

DISSOLUTION ENTHALPIES DETERMINATION OF SILDENAFIL HYDROCHLORIDE CRYSTAL FORMS BY ISOPERIBOLIC REACTION CALORIMETER

Post A131

Miroslav ŽEGARAC, Dražen ČAVUŽIĆ,
Ernest MEŠTROVIĆ i Miljenko DUMIĆ

PLIVA Croatia Ltd., Prilaz baruna Filipovića 29, 10000 Zagreb, Croatia

In continuation of our work on preparation and characterization of different sildenafil salts [1], several different crystal forms of sildenafil hydrochloride were prepared. To obtain more information about the stability of crystal forms, including anhydrous forms, hydrates, solvates and mixed solvates, their enthalpies of dissolution in water using isoperibolic reaction calorimeter were determined, showing that hydrated forms II and V were more stable in comparison to anhydrous forms I and VII (Figure 1).

Modular isoperibolic reaction calorimeter was built in-house. It consists of 100 ml reaction cell made of thin glass, immersed in high volume thermostated water bath (40 l). Reaction cell is equipped with stirrer, heater for calibration and thermistor probe. The precision of temperature measurement is 1 ppm. Measurement data were collected by in-house developed programme made on LabView 7.1 platform and processed in Microsoft Excel. Non-linear regression was performed using MicroMath Scientist programme. Since dissolution of sildenafil hydrochloride was very fast, impulse model was employed for regression of dissolution data, while for regression of calibration data, step model was used.

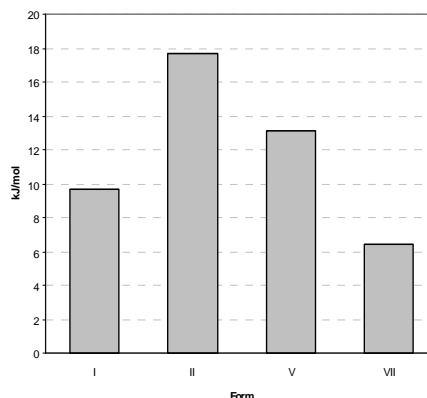


Figure 1. Dissolution enthalpies for anhydrous (I and VII) and hydrated (II and V) forms

Also, we noticed that some forms showed phase transition prior to dissolution, which was also measured. A link between dissolution enthalpies determined in this work and laboratory stability testing will be also given.

- [1] M. Žegarac, H. Cerić, M. Devčić, M. Dumić, *Book of Abstracts*, XX Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers, Zagreb, 2007, p. 47.

KOMPLEKSI DEHIDROBENZOPIRIDOANULENA U OTOPINI COMPLEXES OF DEHYDROBENZOPYRIDOANNULENES IN SOLUTION

Boris ZIMMERMANN¹, Goran BARANOVIĆ¹ i Dubravka GEMBAROVSKI²

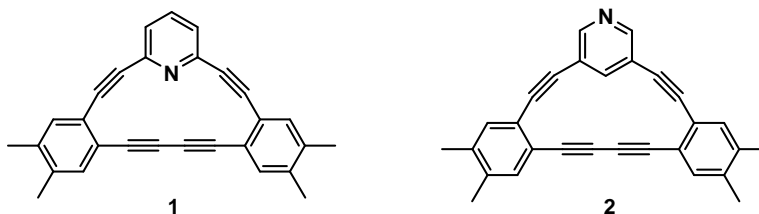
¹ Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000, Zagreb, Hrvatska

² GlaxoSmithKline, Research Centre Zagreb, Prilaz baruna Filipovića 29, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post A132

Azaarenski dehidroanuleni su nova skupina makrocikličkih liganada koji mogu stvarati komplekse s metalima preko slobodnog elektronskog para na atomu dušika i koji u potpunosti iskorištavaju svojstvo konformacijske krutosti aromatskih dehidroanulena [1]. Ugradnjom heteroatoma u krutu π -makrocikličku strukturu stvaraju se razne mogućnosti primjene ovih spojeva s obzirom na njihov veliki fizikalni, kemijski i biološki potencijal, a naročito u područjima supramolekulske kemije i molekuskog prepoznavanja.

Strukturni izomeri dehidrodibenzopirido[15]anulena (makrocikli **1** i **2**) pripremljeni su kako bi se odredile mogućnosti kompleksiranja azaarenskih dehidroanulena s različitim metalima. U ovom istraživanju su po prvi puta sistematski proučene razlike u kompleksiranju izomernog para azaarenskih dehidroanulena, kao i utjecaj otapala i metalnih soli na kompleksiranje u otopini. Spektroskopska i strukturna svojstva makrocikala određena su ¹H- i ¹³C-NMR, IR, Ramanovim, MS i UV/Vis mjerenjima, te DFT računom za optimiranje geometrije i analizu vibracijskih i pobuđenih elektronskih stanja. Obzirom da je cilj istraživanja bila spektroskopska asignacija različitih specija koje nastaju kompleksiranjem dehidrodibenzopirido[15]anulena, UV/Vis titracijska mjerenja su kombinirana s kemometričkim metodama kako bi se procijenila stehiometrija i konstante stabilnosti različitih kompleksa.



Mjerenja jasno pokazuju da u pravim uvjetima ovi makrocikli postižu brzo, kvantitativno i neselektivno kompleksiranje. Ovi rezultati upućuju da azaarenski dehidroanuleni imaju puno veći potencijal za stvaranje metalnih kompleksa nego što su sva ranija mjerenja predviđala.

[1] Y. Yamaguchi, Z. Yoshida, *Chem. Eur. J.* **9** (2003) 5430.

**UTJECAJ NATRIJEVA DODECIL–SULFATA NA
NASTAJANJE STRUVITA, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
INFLUENCE OF SODIUM DODECYL SULFATE
ON THE FORMATION OF STRUVITE, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**

Vesna BABIĆ-IVANČIĆ

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

Post A133

Jedna od magnezijevih soli fosforne kiseline, magnezijev amonijev fosfat heksahidrat, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, poznata je pod imenom struvit. Pojavljuje se i kao prirodni mineral guano. Vrlo često je nađen kod obrade sustava otpadnih voda, može se pojaviti i kao kamenac kotlovac a nađen je i u sastavu mokraćnih i/ili bubrežnih kamenaca čije nastajanje kod ljudi i životinja uzrokuje najčešće infekcija urinarnog trakta. Zbog njegove važnosti, istraživanja o struvitu bila su usmjerena u razna područja te su mu opisana mnoga fizička i kemijska svojstva [1-3]. Kod obrade industrijskog, gradskog i agrikulturnog otpada postoji mogućnost nalaza i detergenata pri čemu u otpadnim vodama više su prisutni anionski i neionski surfaktanti, a kationski se češće detektiraju u medicinskom otpadu. Budući su literaturni podaci o međusobnoj povezanosti i utjecaju površinski aktivnih tvari na nastajanje i transformaciju struvita nedostatni istraživanja su usmjerena i prema tom cilju.

U ovom je radu određena kritična micelacijska koncentracija (cmc) pri $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ za anionski surfaktant, natrijev dodecil-sulfat, u vodenoj otopini MgCl_2 , koncentracije $5 \times 10^{-2}\text{ mol dm}^{-3}$, pri $\text{pH} = 8,5$. Istražen je utjecaj spomenutog detergenta na nastajanje struvita i/ili smjesu struvit, njuberit u sustavima pri $\text{pH}_i = 8,5$ te $25\text{ }^\circ\text{C}$. Početne koncentracije reaktanata iznosile su: 1) $c(\text{PO}_4^{3-})_i = c(\text{NH}_4^+)_i = 1 \times 10^{-1}\text{ mol dm}^{-3}$ i $c(\text{Mg}^{2+})_i = 2,3 \times 10^{-1}\text{ mol dm}^{-3}$; 2) $c(\text{PO}_4^{3-})_i = c(\text{NH}_4^+)_i = c(\text{Mg}^{2+})_i = 4 \times 10^{-2}\text{ mol dm}^{-3}$; 3) Istražena je i koncentracija karakteristična za fiziološko područje nastajanja infektivnog kamenca te sustav u kojem se koncentracije iona (Mg^{2+} , PO_4^{3-} i NH_4^+) se nalaze unutar širokog područja koncentracija tih iona u otpadu. 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 vodom, osušen i analiziran FT-IR spektroskopijom.

Izmjerena vrijednost cmc za natrij dodecil sulfat bila je niža ($5,47 \times 10^{-4}\text{ mol dm}^{-3}$) od literaturne vrijednosti u čistoj vodi $(7-8) \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$. U ispitivane sustave natrijev dodecil-sulfat dodan je u koncentraciji koja je bila jednaka eksperimentalno određenoj i navedenoj kritičnoj micelacijskoj koncentraciji, a rezultati su uspoređeni sa sustavima bez dodatka površinsko aktivne tvari.

- [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.

**SINTETSKI ETRINGIT I NJEGOVI KROMOVI ANALOZI:
IMOBILIZACIJA HEKSAVALENTNOG KROMA I
OKSOANIONA KROMA**

**CHROMIUM ANALOGUES OF SYNTHETIC ETRINGITE:
IMOBILIZATION OF HEXAVALENT CHROMIUM AND
CHROMIUM OXYANIONS**

Post A134

Tomislav BALIĆ, Ivana BEŠLIĆ, Ivana ŠIPEK i Berislav MARKOVIĆ

Odjel za Kemiju, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

Etringit je kompleksna kalcijeva sol koja nastaje u ranim fazama hidratacije portland cementa, kemijske formule $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6](\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ [1]. U krutom agregacijskom stanju čini igličaste kristale u kojima su $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ oktaedri povezani preko kalcijevih(II) iona. Niz $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ oktaedara paralelan je s c osi kristala, tako čineći valjkastu strukturu unutar koje se smještaju molekule vode i sulfatni ioni. Takva struktura omogućuje relativno laku zamjenu sulfatnih iona s oksoanionima teških metala. Prema nekim autorima također postoji mogućnost zamjene aluminijeva(III) kationa s kationima teških metala [2]. Predmet istraživanja ovog rada je zamjena sulfatnih iona te iona aluminija(III) sintetiziranog etringita s kromatnim anionima odnosno kromovim kationima pri čemu nastaju kromovi analozi etringita. Svi sintetizirani uzorci karakterizirani su metodama rentgenske difrakcije i FTIR spektroskopije. Dobiveni rezultati poslužili su za identifikaciju istih spojeva prilikom hidratacije portland cementa u uvjetima onečišćenosti kromovim spojevima.

[1] T. Matschei, B. Lotenbach, F. P. Glasser, *Cement and Concrete Research* **37** (2007) 118–130.

[2] M. Chrysochoou, D. Dermatas, *Journal of Hazardous Materials* **136** (2006) 20–33.

**KARAKTERIZACIJA U ČVRSTOM STANJU I
LUMINESCENCIJA NANOKRISTALIČNIH
 β -Ga₂O₃:Er i Y₂O₃:Ho**

**SOLID STATE CHARACTERISATION AND LUMINESCENCE
OF NANOCRYSTALLINE β -Ga₂O₃:Er AND Y₂O₃:Ho**

Post A135

Tomislav BILJAN¹, Andreja GAJOVIĆ² and Zlatko MEIĆ³

¹ PLIVA CROATIA Ltd., Research and Development, Prilaz baruna Filipovića 29,
10000 Zagreb, Croatia

² Ruđer Bošković Institute, POB 180, 10000 Zagreb, Croatia

³ Department of Chemistry, Faculty of Science, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Croatia

Luminescence from lanthanide doped materials has attracted much attention in recent years [1], due to their use in the variety of applications in novel light emitting devices; such as phosphors [2], solid state lasers [1], optical amplifiers and optical waveguides especially in the NIR region where optical communication systems operate [1]. Particularly interesting is Er³⁺ with emission at 1.54 μ m that corresponds to the wavelength of minimal optical loss in silica based optical fibers [1].

Nanocrystalline β -Ga₂O₃:Er [3] and Y₂O₃:Ho [4] have been synthesized by solution combustion method using ethylene glycol as the fuel. The variety in the shape and size of particles, in both β -Ga₂O₃:Er and Y₂O₃:Ho, was observed by TEM. The histogram of the particle size distribution for β -Ga₂O₃:Er and for Y₂O₃:Ho confirms the predominance of the small particle sizes with a log-normal distribution. The mean particle size calculated from the distribution was 16.9(5) nm for β -Ga₂O₃:Er and 27.6(9) nm for Y₂O₃:Ho, which is in line with values of the average crystallite size estimated from XRD measurements (21(3) nm for β -Ga₂O₃:Er and 25(2) nm for Y₂O₃:Ho). The appearance of the rings in SAED patterns indicated nanosized crystallites, as observed by TEM, and determined from broadening of the XRD lines.

Luminescence properties have been studied by using Raman spectrometers with excitation in NIR and visible. All bands present in spectra of β -Ga₂O₃:Er are assigned to 4f¹¹ \rightarrow 4f¹¹ transitions of Er³⁺ and bands present in spectra of Y₂O₃:Ho to 4f¹⁰ \rightarrow 4f¹⁰ transitions of Ho³⁺. Main characteristic of luminescence spectrum of β -Ga₂O₃:Er is a strong Er³⁺ NIR emission at 1.54 μ m due to the ⁴I_{13/2} \rightarrow ⁴I_{15/2} transition under the 1064 nm excitation [3]. The intensity of this technologically important transition can be significantly (around 60 times) increased by the Yb³⁺ codoping. Main characteristics of luminescence spectra of nanocrystalline Y₂O₃:Ho are strong emissions between 1120 and 1225 nm and 710 and 765 nm due to the ⁵I₆ \rightarrow ⁵I₈ and (⁵S₂ + ⁵F₄) \rightarrow ⁵I₇ transitions of Ho³⁺, respectively [4].

[1] A. J. Kenyon, *Progr. Quant. Electr.* **26** (2002) 225.

[2] S. Ekambaram, K. C. Patil, M. J. Maaza, *Alloys. Compd.* **393** (2005) 81.

[3] T. Biljan, A. Gajović, Z. Meić, *J. Lumin.* **129** (2008) 377.

[4] T. Biljan, A. Gajović, Z. Meić, E. Meštrović, *J. Alloys Compd.* **431** (2007) 217.

PSEUDOPOLYMORPHISM OF THE AZITHROMYCIN RELATED SUBSTANCE N

PSEUDOPOLIMORFIZAM SRODNE SUPSTANCIJE N AZITROMICINA

Post A136

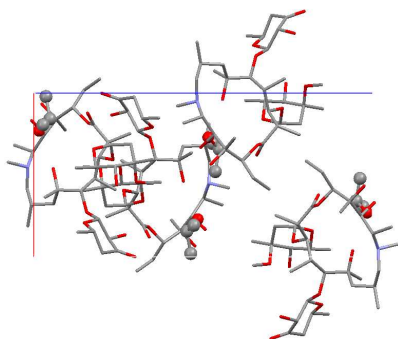
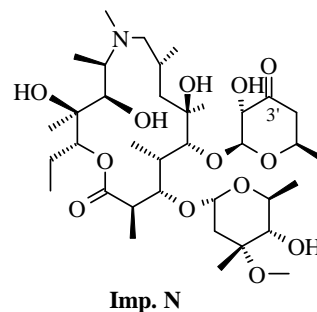
Tomislav BILJAN¹, Maša RAIĆ LINARIĆ¹, Mirjana BUKVIĆ KRAJAČIĆ^{1,3},
Katarzyna KACZOROWSKA², Anna STANKIEWICZ² and Miljenko DUMIĆ¹

¹ PLIVA Croatia Ltd., Research and Development, Prilaz baruna Filipovića 29, 10000 Zagreb, Croatia

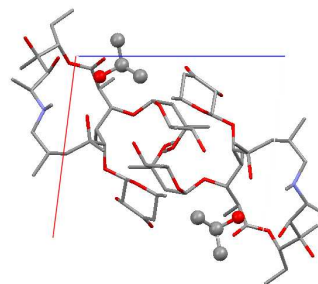
² PLIVA Kraków S.A., Mogilska 80, 31-546 Kraków, Poland

³ Present address: GlaxoSmithKline Research Centre Zagreb, Prilaz baruna Filipovića 29,
10000 Zagreb, Croatia

As a continuation of our efforts to determine solid state characteristics of drug substances [1,2,3] and their impurities [4] which is an important feature of drug development process, we present here the formation and single crystal x-ray characterization of azithromycin impurity N solvates from acetone, ethanol and isopropanol, and their interconversions. In addition, the crystallization of Imp. N from isopropanol led to the formation of concomitant pseudopolymorphs appearing in the orthorhombic and monoclinic space groups $P2_12_12_1$ and $P2_1$, respectively, both of stoichiometry 1 : 1.



Azithromycin Imp. N $P2_12_12_1$ isoproprololate



Azithromycin Imp. N $P2_1$, isoproprololate

- [1] A. Danilovski, D. Filić, M. Orešić, M. Dumić, *Croat. Chem. Acta* **74** (2001) 103–120.
 [2] M. Dumić, M. Vinković, M. Orešić, E. Meštrović, A. Danilovski, A. Dumbović, Z. Knežević, G. Lazarevski, D. Filić, D. Cinčić, K. Lazarić, D.-K. Bučar, US 6,936,591 B2.
 [3] M. Dumić, M. Vinković, M. Orešić, E. Meštrović, A. Danilovski, A. Dumbović, Z. Knežević, G. Lazarevski, D. Filić, D. Cinčić, K. Lazarić, D.-K. Bučar, WO 03/077830 A2.
 [4] S. Prugovečki, A. Danilovski, Z. Šiljković, M. Orešić, M. Dumić, *Book of Abstracts*, 2nd Pharmaceutical Powder X-ray Diffraction Symposium, Concordville, Pennsylvania, U.S.A., 2002, p. 39.

**BAKROVI(II) KOMPLEKSI S *ORTHO*-HIDROKSIARILNIM
KETONIMA**

**COPPER(II) COMPLEXES WITH *ORTHO*-HYDROXY ARILE
KETONES**

Anita BLAGUS¹ i Branko KAITNER²

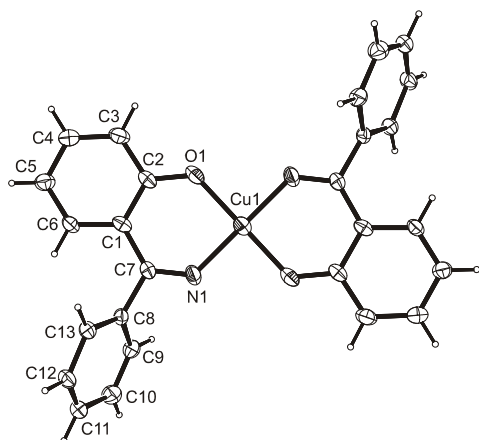
¹ Odjel za kemiju, Sveučilište J. J. Strossmayer, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek, Hrvatska

² Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska

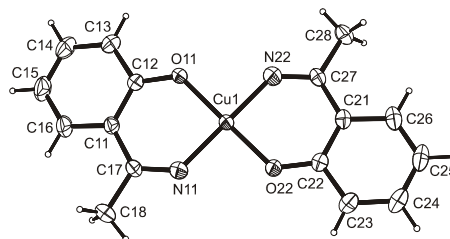
Post A137

Derivati 2-hidroksiacetofenona često se koriste kao kelatni ligandi pri kompleksaciji dvovalentnih prijelaznih metala [1]. Deprotonirani karbonilno-fenolni anioni koordiniraju se na metalni ion kao *O,O*-didentatni ligandi pri čemu nastaju šesteročlani kelatni prstenovi [2]. Priređena su dva bakrova(II) kompleksa: bis(2-hidroksiacetofenonato- κ^2O,O')bakar(II), **1** i bis(2-hidroksibenzo-fenonato- κ^2O,O')bakar(II), **2**. Bakrov(II) atom kod obje molekule kvadratno je koordiniran s 4 kisikova atoma. Dvije molekule razlikuju se samo u C*7 supstituentu o čemu ovisi građa ostatka. Kompleks **1** kristalizira u monoklinskom sustavu s prostornom grupom *C2/c*, a spoj **2** u triklinskom sustavu, *P* $\bar{1}$. Između molekula benzofenonskog kompleksa nisu pronađene nikakve međumolekularne interakcije kraće od 3,5 Å dok se kod acetofenonskog spoja diskretne molekule povezuju isključivo slabim međumolekularnim interakcijama vrste C–H...O [3,422 Å].

Identifikacija priređenih spojeva napravljena je rentgenskom strukturnom te IR spektroskopskom analizom.



Spoj 1



Spoj 2

[1] S. Rayati, M. R. Yaftian, H. R. Khavasi, *Acta Cryst.* E63 (2007) m898–m899.

[2] F. Basuli, S-M. Peng, S. Bhattacharya, *Polyhedron* 17 (1998) 2191–2197.

KISELO-BAZNA SVOJSTVA MANGANOVIIH TETRA-ETILPIRIDIL PORFIRINA

ACID-BASE PROPERTIES OF MANGANESE TETRA(ETHYLPYRIDYL)PORPHYRINS

Tin WEITNER, Ana BUDIMIR and Mladen BIRUŠ

Faculty of Pharmacy and Biochemistry, University of Zagreb, A. Kovačića 1, 10000 Zagreb, Croatia

In recent years there has been a considerable interest in manganese porphyrins due to their unique electronic properties which allow them to function as sodium dismutase (SOD) mimetics. Accessibility of several oxidation states of manganese enables removal of reactive oxygen and nitrogen species, such as superoxide and peroxynitrite, and consequently facilitates relief of oxidative stress. Investigated manganese tetra(*ortho*-ethylpyridyl) porphyrin $\text{Mn}^{\text{III}}\text{TE-2-PyP}^{5+}$ and manganese tetra(*meta*-ethylpyridyl) porphyrin $\text{Mn}^{\text{III}}\text{TE-3-PyP}^{5+}$ (Figure 1) have the formal reduction potential close to the potential of the SOD enzyme itself and excellent *in vitro* and *in vivo* SOD-like activity [1,2]. In aqueous solution, manganoporphyrins coordinate two axial water molecules, and they can undergo up to two ionization steps in the alkaline pH range. Data in the literature with respect to these ionization reactions are diverse, both in the methods and in the results.

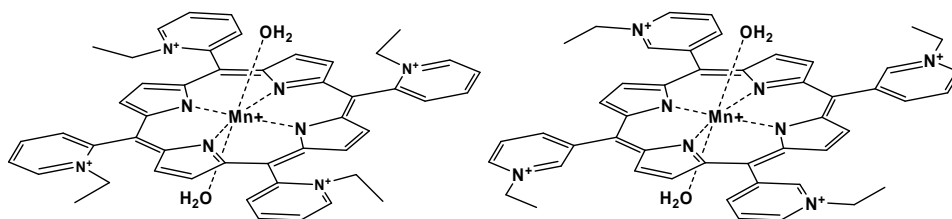


Figure 1. Chemical structure of $\text{Mn}^{\text{III}}\text{TE-2-PyP}^{5+}$ and $\text{Mn}^{\text{III}}\text{TE-3-PyP}^{5+}$.

The equilibrium spectrophotometric measurements reveal that in the basic aqueous solution three forms of Mn^{III} - and Mn^{II} -porphyrins coexist in equilibrium. The equilibrium constants obtained by the spectrophotometric pH titrations exhibit small standard deviations confirming the reliability of the measurements. The deprotonation sites in *meta*-complexes are slightly more basic than in *ortho*- ones. It is also interesting to note that the first $\text{p}K_{\text{a}}$ values for both $\text{Mn}^{\text{II}}\text{TE-2-PyP}$ and $\text{Mn}^{\text{II}}\text{TE-3-PyP}$, are smaller than the analogous $\text{p}K_{\text{a}}$ values obtained for Mn^{III} analogues.

- [1] I. Batinić-Haberle, L. Benov, I. Spasojević, P. Hambright, A.L. Crumbliss, I. Fridovich, *Inorg. Chem.* **38** (1999) 4011.
- [2] H. Saba, I. Batinić-Haberle, S. Munusamy, T. Mitchell, C. Lichti, J. Megyesi, L. A. MacMillan-Crow, *Free Radic. Biol. Med.* **42** (2007) 1571.

**1-(BIFENIL-2-ILAMINOMETILEN)-1H-NAFTALEN-2-ON I
NJEGOVI KOORDINACIJSKI SPOJEVI S BAKROM(II) I
KOBALTOM (II)**

**1-(BIPHENYL-2-YLAMINOMETHYLENE)-1H-NAPHTHALEN-2-
ONE AND ITS COPPER(II) AND COBALT(II) COMPLEXES**

Post A139

Dominik CINČIĆ i Branko KAITNER

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

Većina objavljenih radova o Schiffovim bazama s dvije kondenzirane jezgre tiče se spojeva izvedenih iz 2-hidroksi-1-naftaldehida [1]. Takvi spojevi kao potencijalni polidentatni ligandi mogu raditi raznovrsne koordinacijske spojeve s većinom prijelaznih metala. Ovisno o prirodni supstituenta na dušikovom atomu naftaldiminskog dijela molekule Schiffove baze uglavnom su monoanionski *N,O*-kelatirajući ligandi.

Sintetizirana je Schiffova baza 1-(bifenil-2-ilaminometil)-1*H*-naftalen-2-on i njezini koordinacijski spojevi s bakrom(II) i kobaltom(II) te im je određena kristalna i molekulska struktura difrakcijom rentgenskih zraka na jediničnom kristalu. Spojevi su opisani još metodama FT IR spektroskopije, termičke analize (TG, DSC) te difrakcijom rentgenskih zraka na praškastom uzorku. Ligand je priređen kondenzacijom 2-hidroksi-1-naftaldehida s 2-aminobifenilom u metanolnoj otopini, dok su koordinacijski spojevi priređeni direktnom sintezom liganda i acetatne soli metala u smjesi acetonitrila i metanola.

Molekula slobodnog liganda je u keto-aminskom obliku. Naftaldiminski dio molekule neplanaran je s kutom od 8,2° između dviju ravnina, gdje prvu ravninu opisuju ugljikovi atomi dviju kondenziranih jezgri, a drugu atom dušika sa susjednim ugljikovim atomima. Kristalna struktura slobodnog liganda građena je od diskretnih molekula i uz unutarmolekulske vodikove veze vrste N–H...O prisutne su još slabe međumolekulske C_{ar}–H...O vodikove veze. Molekule su povezane u lance koji se prostiru duž kristalografske osi *a*. Koordinacijski spojevi bakra i kobalta izostrukturalni su s malim razlikama koordinacijskog okruženja oko metalnog centra. Koordinacijsko okruženje bakrovog atoma otprilike je nešto manje od pola puta između planarne i tetraedarske koordinacije s kutom od 36,6° između dviju O–Cu–N ravnina, dok je u kobaltovom spoju izrazito nepravilno tetraedarsko koordinacijsko okruženje s kutom od 64,8° između ravnina O–Co–N. Obje kristalne strukture građene su od diskretnih molekula s prisutnim slabim C_{ar}–H...O vodikovim vezama koje povezuju molekule u lance duž kristalografske osi *b*. Kao posljedica koordinacije na metal zamijećena je izrazita promjena konformacije liganda.

[1] (a) Cambridge Structural Database, V 5.29; (b) F. H. Allen, *Acta Cryst.* **B58** (2002) 380–388.

**SUPRAMOLEKULSKA SINTEZA U ČVRSTOM STANJU:
IZOSTRUKTURNOST I KOKRISTALI S
HALOGENSKIM VEZAMA****SUPRAMOLECULAR SOLID STATE SYNTHESIS:
ISOSTRUCTURALITY AND HALOGEN-BONDED
COCRYSTALS**Dominik CINČIĆ¹, Tomislav FRIŠČIĆ² and William JONES²¹Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science,
University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Croatia²Department of Chemistry, Pfizer Institute for Pharmaceutical Materials Science,
University of Cambridge, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, UK

Halogen bonds are similar to hydrogen bonds both in terms of length (typically 2.7–3.0 Å) and directionality, involving an electron-deficient halogen atom and an electron donor (e. g. N or O). For this reason, halogen bonding provides an additional opportunity for the crystal engineer to design functional solid-state architectures [1]. In comparison to hydrogen bonds, which usually involve a modest number of acceptor atoms (typically O or N), the set of halogen-bond acceptors is larger, encompassing, among others, O, N, S, and Se.

We describe a mechanism for the mechanochemical synthesis of halogen-bonded cocrystals [2] and demonstrate the supramolecular and structural equivalence of halogen-bond donors (e. g. I and Br) and acceptors (e. g. O, NH and S). We synthesised *via* grinding seven isostructural halogen-bonded cocrystals, involving six different molecules: 1,4-dibromo- and 1,4-diiodotetrafluorobenzene as donors and thiomorpholine, thioxane, morpholine, and piperazine as acceptors. The formation of isostructural cocrystals indicates how cocrystallization may be used to overcome shape and functional group dissimilarities that affect molecular arrangement in the solid state [3].

Also, we demonstrate the potential and the possibilities of a cocrystal-based strategy to systematically construct isostructural materials with controllable properties [4,5]. This strategy utilises cocrystal formation to combine structurally equivalent functionalities in the solid.

[1] P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati, G. Resnati, *Acc. Chem. Res.* **38** (2005) 386–395.

[2] D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 7524–7525.

[3] D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *Chem. Eur. J.* **14** (2008) 747–753.

[4] D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *New. J. Chem.* **32** (2008) 1776–1781.

[5] D. Cinčić, T. Friščić, W. Jones, *Chem. Matter.* **20** (2008) 6623–6626.

**REAKCIJA DVOSTRUKO CIKLOPALADIRANIH
AZOBENZENA S 2,2'-BIPIRIDINOM**

**REACTION OF DOUBLE CYCLOPALLADATED
AZOBENZENES WITH 2,2'-BIPYRIDINE**

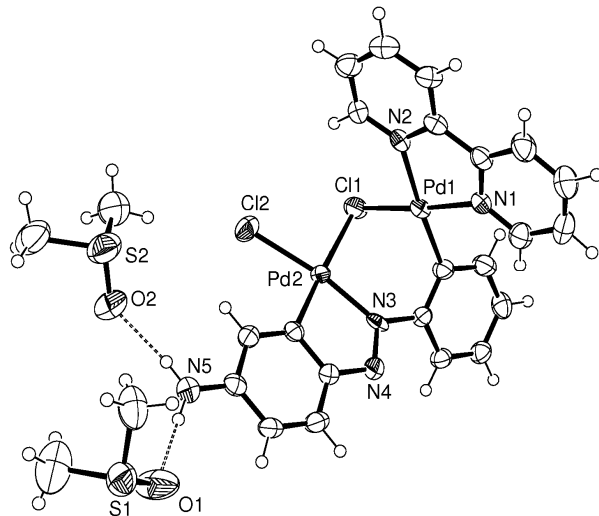
Željka TOMLJENVIĆ, Krešimir MOLČANOV, Marina JURIBAŠIĆ
and Manda ĆURIĆ

Ruder Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10002 Zagreb, Croatia

Post A141

A set of novel Pd(II) dinuclear complexes $[\text{PdCl}\{\mu_2\text{-Cl}\}(\mu\text{-AZB})\text{Pd}(\text{bpy})]$ with an unprecedented structure have been prepared in acetone by the reaction of double cyclopalladated complexes $\{(\text{DMF})\text{PdCl}(\mu\text{-AZB})(\text{DMF})\text{PdCl}\}$ [1,2] with excess of 2,2'-bipyridine. Their structural and spectroscopic properties were determined by the X-ray diffraction analysis as well as by the ^1H NMR, IR, UV-VIS and fluorimetric studies.

The crystal structure of all complexes revealed that two palladium atoms are bridged by chlorine atom and azobenzene ligand forming six-membered ring.



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

[2] D. Babić, M. Ćurić, K. Molčanov, G. Ilc, J. Plavec, *Inorg. Chem.* (2008), in press.

**ADUKTI BIS(BENZOILACETONATO)MANGANA(II) S
DIMETIL-SULFOKSIDOM I 4-METILPIRIDINOM**

**ADUCTS OF BIS(BENZOYLACETONATO)MANGANESE(II)
WITH DIMETHYL SULFOXIDE AND 4-METHYLPYRIDINE**

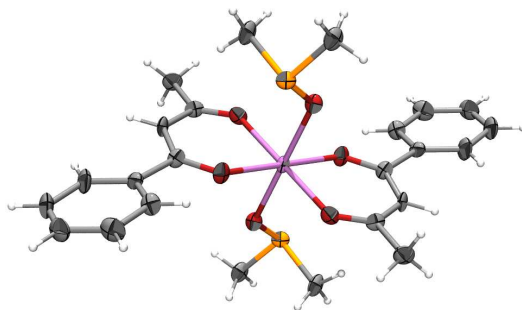
Post A142

Ivica CVRILA, Vladimir STILINOVIĆ i Branko KAITNER

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

Diketonati prijelaznih metala spadaju u najproučavanije koordinacijske spojeve. Najveća se pozornost poklanjala spojevima s acetilacetonom i dibenzoilmetanom te prijelaznim metalima u stabilnijim oksidacijskim stanjima. U sklopu našeg istraživanja, pripravljena su dva adukta bis(benzoilacetonato)mangana(II) (spoja koji dosada još nije kristalografski opisan), bis(benzoilacetonato)bis(dimetilsulfoksid)mangan(II) (**I**) i bis(benzoilacetonato)bis(4-metilpiridin)mangan(II) (**II**), koji su potom okarakterizirani rendgenskom strukturnom analizom te spektroskopskim i termičkim metodama.

Oba spoja kristaliziraju u prostornoj grupi $P 2_1/c$, s dvije molekule u jediničnoj ćeliji. Atomi mangana smješteni su u centrima inverzije. U oba spoja mangan je heksakoordiniran, s donornim atomima u vrhovima iskrivljenog oktaedra, pri čemu su diketonatni ligandi u *trans*-položaju. Duljine veza s adendima nešto su veće nego one s kisikovim atomima iz diketonata. U molekuli spoja (**I**) duljina veze između manganovog atoma i dimetil-sulfoksidnog kisika je 2,231(8) Å, veze manganovog i kisikovih atoma duge su 2,108(8) Å i 2,142(8) Å, manganov atom je 0,230 Å udaljen od ravnine kelatnog prstena, a kut između ravnina kelatnog i benzenskog prstena iznosi 18,17°. Duljina veze manganovog i piridinskog dušikovog atoma u spoju (**II**) iznosi 2,340(2) Å, a veze manganovog atoma s atomima kisika iz benzoilacetona duge su 2,1212(17) Å i 2,1277(19) Å. Kelatni prsten je planarniji jer je manganov atom 0,065 Å udaljen od ravnine kelatnog prstena, dok je diedarski kut između ravnina benzenskog i kelatnog prstena 39,68°. Izraženija deformacija oktaedra u molekuli (**I**) vjerojatno je posljedica jačeg vezanja dimetil-sulfoksidnog atoma kisika nego piridinskog dušika za mangan(II).



Slika 1. Bis(benzoilacetonato)bis(dimetil-sulfoksid)mangan(II).

**CILJANA SINTEZA METALO-ORGANSKIH MREŽASTIH
STRUKTURA S METAL(II)- β -DIKETONATIMA I MALIM
POLIFUNKCIONALNIM LIGANADIMA**

**DIRECTED SYNTHESIS OF METAL-ORGANIC NETWORKS
WITH METAL(II)- β -DIKETONATES AND SMALL
POLYFUNCTIONAL MOLECULES AS BUILDING BLOCKS**

Post A143

Nataša TUTEK, Denis BEŠIĆ, Gabrijela DUMBOVIĆ i Nenad JUDAŠ
Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science,
University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Croatia

β -Diketonate ligands (*i. e.* acetylacetone, α -benzylacetylacetone and dibenzoylmethane) were used to prepare coordinatively unsaturated M^{II} - β -diketonate complexes (where $M^{II} = Cu^{II}, Ni^{II}, Co^{II}$). It has been previously shown that this class of compounds exhibit the intriguing ability to act as hosts for both small and bulky molecules (*e. g.* solvent molecules and fullerenes) [1]. In addition, metal(II)- β -diketonates were recently recognized as building blocks for 1D hydrogen-bonded coordination polymers [2,3]. In particular, β -diketones were used as chelating ligands for Cu^{II} , Co^{II} and Ni^{II} to direct their self-assembly process with ditopic molecular linkers towards the formation of 1D polymers.

In this contribution the design, synthesis and structural analysis of 2D hydrogen-bonded structures based on infinite 1D coordination polymers, which are composed of metal(II)- β -diketonates (where $M^{II} = Cu^{II}, Ni^{II}, Co^{II}$) and small polyfunctional ligands such as hexamethylenetetramine, pyrazine, 4,4'-bipyridine, nicotinamide and pyridine will be described. Specifically, it will be shown how an appropriate polyfunctional ligand can orchestrate the self-assembly process of 1D coordination polymers into 2D hydrogen-bonded networks. The structural analysis was performed *via* single-crystal X-ray diffraction.

- [1] D. V. Soldatov, *J. Chem. Cryst.* **36** (2006) 747–768.
[2] C. B. Aakeröy, N. Schultheiss, J. Desper, *Inorg. Chem.* **44** (2005) 4983–4991.
[3] L. R. MacGillivray, G. S. Papaefstathiou, T. Friščić, D. B. Varshney, T. D. Hamilton, *Top. Curr. Chem.* **248** (2004) 201–221.

**MEHANOKEMIJSKO ISPITIVANJE SOLVATOKROMIZMA
KOORDINACIJSKOGA POLIMERA IZGRADENOG OD
DINUKLEARNIH JEDINKI BAKROVA(II) ACETATA**

**SOLVATOCHROMISM IN A COORDINATION POLYMER
INVOLVING FLEXIBLE Cu(II) PADDLEWHEEL UNITS
EXPLORED BY LIQUID-ASSISTED GRINDING SCREENING**

Post A144

Tomislav FRIŠČIĆ¹ and Nenad JUDAŠ²

¹ Department of Chemistry, University of Cambridge, Lensfield Road,
Cambridge CB21EW, United Kingdom

² Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science,
University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Croatia

The use of mechanical grinding is rapidly becoming a method of choice for the construction of materials based on non-covalent interactions, such as halogen or hydrogen bonds, as well as of metal-ligand coordination bonds. In the latter context, the application of mechanochemistry is particularly attractive, as it allows the rapid and clean (*i. e.* solvent-free) construction of porous metal-organic polymers and frameworks [1,2].

We now demonstrate how liquid-assisted grinding (LAG), a mechanochemical approach developed for cocrystal synthesis, allows the exploration of solvent inclusion within self-assembled porous coordination polymers composed of copper(II) acetate paddlewheel units, bridged by ditopic bis(pyridine) ligands.

In particular, the poster presentation will describe mechanochemical solvatochromism, *i. e.* the colour changes that result from the inclusion of guest molecules with different sizes and chemical functionalities within such porous materials, and that are related to changes in the coordination environments of the constituent Cu(II) centres.

[1] W. J. Belcher, C. A. Longstaff, M. R. Neckenig, J. W. Steed, *Chem. Commun.* (2002) 1602.

[2] D. Braga, M. Curzi, A. Johansson, M. Polito, K. Rubini, F. Grepioni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 142.

**POVEZIVANJE VODIKOVIM VEZAMAU ČVRSTIM FAZAMA
TRIPTAMINSKIH SOLI ORGANSKIH KISELINA
HYDROGEN BONDING IN SOLID SALTS OF
TRYPTAMINE WITH ORGANIC ACIDS**

Nenad JUDAŠ¹ and Tomislav PORTADA²

¹Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science,
University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Croatia

²Laboratory of Supramolecular and Nucleoside Chemistry, Ruđer Bošković Institute, PO Box 180,
10002 Zagreb, Croatia

Post A145

This presentation is a result of our continuing efforts in preparing a workshop on parallel synthesis, combinatorial chemistry and intermolecular interactions in hydrogen-bonded ionic crystals of organic salts [1,2]. The title compounds belongs to the class of compounds that can be used for isomeric separation by crystalline inclusion or for studies on isomeric selectivity, host design and molecular recognition [3–7].

The poster presentation will discuss molecular networks based on hydrogen bonding in the solid phases of the tryptamine 2-metoxibenzoate (**I**) and the tryptamine 3,5-dinitrobenzoate dihydrate (**II**) and related compounds.

Crystal data. (I) $(C_{10}H_{13}N_2)^+ \cdot (C_8H_7O_3)^-$, $M_r = 312.36$, Monoclinic, $P 2_1/c$, $a = 10.2683(4) \text{ \AA}$, $b = 6.5538(2) \text{ \AA}$, $c = 24.5462(11) \text{ \AA}$, $\beta = 97.699(4)^\circ$, $V = 1636.98(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.27 \text{ g cm}^{-3}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, $R = 0.0459$, $wR = 0.1478$ for 2159 with $[F_o > 4\sigma(F_o)]$ out of the 2868 reflections and 225 variable parameters.

Crystal data. (II) $(C_{10}H_{13}N_2)^+ \cdot (C_7H_3O_6N_2)^- \cdot 2 H_2O$, $M_r = 200.2$, Triclinic, $P \bar{1}$, $a = 6.8432(3) \text{ \AA}$, $b = 12.0299(4) \text{ \AA}$, $c = 12.4241(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 72.424(3)^\circ$, $\beta = 84.340(3)^\circ$, $\gamma = 72.392(3)^\circ$, $V = 950.91(11) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.43 \text{ g cm}^{-3}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, $R = 0.0421$, $wR = 0.1109$ for 2294 with $[F_o > 4\sigma(F_o)]$ out of the 2974 reflections and 294 variable parameters.

- [1] N. Judaš, T. Portada, *Acta Cryst.* **E64** (2008) o774–o775.
- [2] T. Portada, N. Judaš, *Acta Cryst.* **E64** (2008) o262.
- [3] G. Bocelli, A. Cantoni, *Acta Cryst.* **C45** (1989) 1660–1661.
- [4] D. Casarini, R. K. Harris, A. M. Kenwright, *J. Mol. Struct.* **355** (1995) 121–125.
- [5] S. Perez, R. P. Scaringe, *Macromolecules* **20** (1987) 68–77.
- [6] F. Toda, K. Tanaka, T. Hyoda, T. C. W. Mak, *Chem. Lett.* (1988) 107–110.
- [7] D. E. Williams, *Acta Cryst.* **21** (1966) 340–349.

**PRIPRAVA LIGANTNO AKTIVIRANIH DINUKLEARNIH
Cu(II)-KARBOKSILATNIH GRAĐEVNIH JEDINICA *IN SITU* I
SUPRAMOLEKULSKA IZOSTRUKTURNOST**

**SYNTHESIS OF DECORATED Cu(II) PADDLE-WHEEL
BUILDING-BLOCKS *IN SITU* AND
SUPRAMOLECULAR ISOSTRUCTURALITY**

Gabrijela DUMBOVIĆ, Gordan TRAJBAR and Nenad JUDAŠ
Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science,
University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Croatia

Copper(II) carboxylates are based on a robust dinuclear paddlewheel unit to which additional ligands are attached by coordinating in the apical positions. Their simple syntheses have made copper(II) carboxylates interesting for materials science, especially for constructing porous metal-organic frameworks [1-5]. The ability of such molecules to form adducts through binding additional ligands, in one application leads to formation of metal-containing frameworks (MOFs) [2,3,4]. By reacting the 4,4'-bipyridine and phenazine molecules with bis(3-benzylpentane-2,4-dionato)copper(II) and tetra- μ -benzoato- $\kappa^8 O:O'$ -dicopper(II) complexes we have succeeded to isolate and determine the crystal and molecular structures of the following two compounds:

- (I) tetra- μ -acetato- $\kappa^8 O:O'$ -bis[(4,4'-bipyridine- κN)dicopper(II)] and
(II) tetra- μ -benzoato- $\kappa^8 O:O'$ -bis[(phenazine- κN)dicopper(II)].

These observations provide us with a new method to construct decorated paddle-wheel building-blocks *in situ*. The structure of the compounds suggest guidelines to achieve supramolecular isostructurality, useful for the synthesis of multi-component metal-organic materials following a design based on solid solution.

Crystal data. (I) $C_{28}H_{28}O_8N_4Cu_2$, $M_r = 675.643$, Tetragonal, $I4_1/a$, $a = b = 20.4168(3)$ Å, $c = 13.9213(4)$ Å, $V = 5803.03(2)$ Å³, $Z = 8$, $D_c = 1.55$ g cm⁻³, $\lambda(MoK\alpha) = 0.71073$ Å, $R = 0.0387$, $wR = 0.1039$ for 1770 with [$F_o > 4\sigma(F_o)$] out of the 2850 reflections and 189 variable parameters.

- [1] G. S. Papaefstathiou, L. R. MacGillivray, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** (2002). 2070–2073.
[2] G. S. Papaefstathiou, L. R. MacGillivray, *Coord. Chem. Rev.* **246** (2003) 169–184.
[3] C. B. Aakeröy, N. Schultheiss, J. Desper, *Inorg. Chem.* **44** (2005) 4983–4991.
[4] L. R. MacGillivray, G. S. Papaefstathiou, T. Frisčić, D. B. Varshney, T. D. Hamilton, *Top. Curr. Chem.* **248** (2004) 201–221.
[5] M. W. Hosseini, *Chem. Commun.* (2005) 5825–5829.

KOMPLEKSI LANTAN – LUTEOLIN I LANTAN – FISETIN U INTERAKCIJI S NUKLEINSKIM KISELINAMA

LANTHANUM – LUTEOLIN AND LANTHANUM – FISETIN COMPLEXES IN INTERACTION WITH NUCLEIC ACIDS

Iva JURANOVIĆ CINDRIĆ¹, Ivo PIANTANIDA²,
Martina MATONIČKIN^{2,3} i Gordana RUSAK³

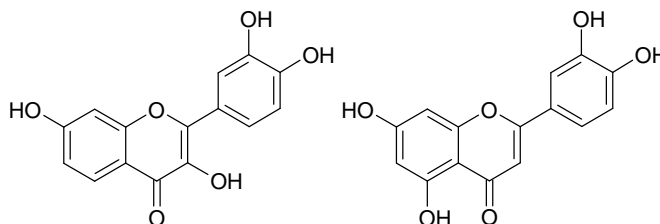
¹Zavod za analitičku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska

²Laboratorij za supramolekularnu i nukleozidnu kemiju, Zavod za organsku kemiju i biokemiju,
Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

³Biološki odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Rooseveltov trg 6,
10000 Zagreb, Hrvatska

Post A147

Flavonoidi su skupina prirodnih polifenolnih spojeva široko rasprostranjenih u biljkama kao sekundarni metaboliti. Istraživanja su pokazala da se neki flavonoidi (npr. kvercetin) sami ili u obliku njihovih metalnih kompleksa vežu na DNA [1]. Fisetin i luteolin su flavonoidi strukturno srodni kvercetinu (slika 1).



Slika 1. Kemijska struktura fisetina i luteolina.

UV/Vis apsorpcijskom spektroskopijom provedena je karakterizacija fisetina i luteolina te je istražena njihova interakcija s lantanom, kao i interakcije nastalih flavonoidnih kompleksa La(III) sa sintetskim polinukleotidima. Dobiveni rezultati upućuju na značajan afinitet vezanja kompleksa La(III)/fisetina i La(III)/luteolina na istraživane dvolančane (*ct*-DNA, poli A - poli U, poli G – poli C) i jednolančane (poli A, poli U, poli G, poli C) polinukleotide. Usporedbom rezultata s prije provedenim istraživanjima interakcija fisetina i luteolina s istim polinukleotidima, ali bez lantana, utvrđen je značajan utjecaj lantana u vezanju flavonoidnih kompleksa La(III) za polinukleotide. Prisustvo lantana od presudne je važnosti za stabilnost kompleksa, kao i za mjerljiv spektroskopski odgovor jer uzrokuje velike spektroskopske promjene.

[1] M. Marinić, I. Piantanida, G. Rusak, M. Žinić, *J. Inorg. Biochem.* **100** (2006) 288.

**KRISTALIZACIJA BROMO DERIVATA
INZULINA GOVEDA**

**CRYSTALLIZATION OF SOME BROMO-DERIVATIVES OF
BOVINE INSULIN**

Izidora JURINIĆ, Vitomir VUŠAK, Ivica ĐILOVIĆ, Biserka PRUGOVEČKI
and Dubravka MATKOVIĆ-ČALOGOVIĆ

Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science,
University of Zagreb, Horvatovac 102 a, 10000 Zagreb, Croatia

Insulin is a polypeptide hormone produced by the β -cells in the pancreas. Insulin is a viable hormone in the human body because it controls level of glucose in the bloodstream. When glucose enters the blood, the pancreas should automatically produce the right amount of insulin to move glucose into our cells. The cells produce the energy from glucose that they need to carry out their functions. Without insulin, person can eat indefinite amount of food, and actually be in a state of starvation, since many of our cells cannot access the calories contained in the glucose without the action of insulin. This is why Type 1 diabetics, who's bodies cannot produce insulin can be in very bad condition without insulin shots.

The hormone insulin is a protein consisting of two polypeptide chains referred to as the A chain and B chain. A and B chains are linked together by two disulfide bonds, and an additional disulfide is formed within the A chain. The A chain consists of 21 amino acids and the B chain of 30 amino acids. The crystal structure of T₆ bovine insulin was described by Smith *et al.* in 2005 [1].

This work presents the crystallization of iodo-, bromo-, molybdenum(VI), copper(II) and vanadium(IV) derivatives of bovine insulin. Crystals were grown by the hanging drop vapour diffusion crystallisation method originally established by Cutfield [2]. The crystallization conditions which were the most effective will be discussed.

[1] D. A. Smith *et al.*, *Acta Cryst.* **D61** (2005) 1476.

[2] S. M. Cutfield, *D. Phil Thesis*, University of Oxford, 1975.

**ESI-MS STUDIJE KOMPLEKSA Fe(II) S MIJEŠANIM
LIGANDIMA KOJI SADRŽE 1,10-FENANTROLIN I
1,10-FENANTROLIN-5,6-DION KAO LIGANDE**

**ESI-MS STUDIES OF MIXED-LIGAND Fe(II) COMPLEXES
CONTAINING 1,10-PHENANTHROLINE AND
1,10-PHENANTHROLINE-5,6-DIONE AS LIGANDS**

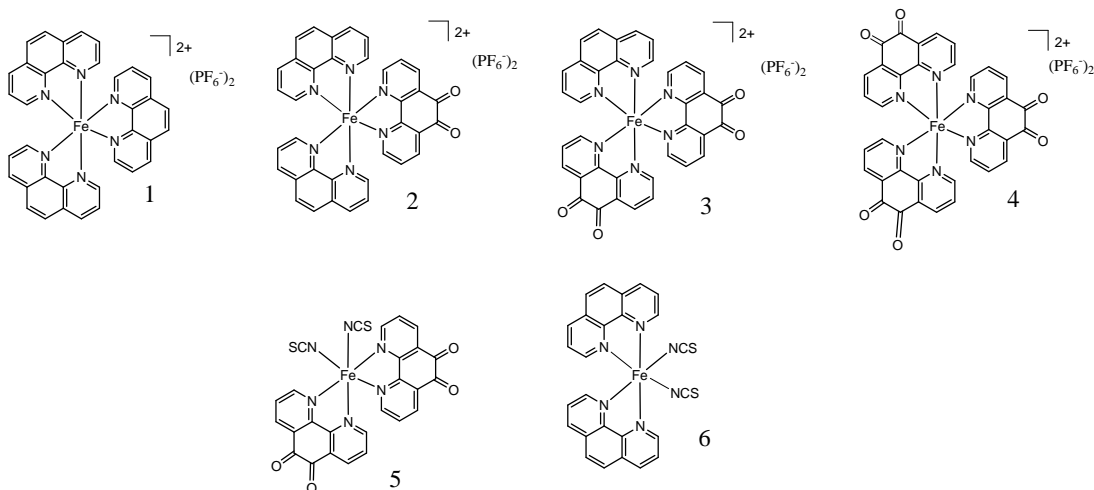
Post A149

Renata KOBETIĆ¹, Dubravka GEMBAROVSKI², Goran BARANOVIĆ¹
and Vesna GABELICA²

¹ Department of Chemistry, Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, P.O. Box 180,
10002 Zagreb, Croatia

² GlaxoSmithKline, Research Centre Zagreb, Prilaz baruna Filipovića 29, 10000 Zagreb, Croatia

In order to monitor the progression of the synthesis and the separation of novel mixed-ligand iron complexes containing 1,10-phenanthroline, 1,10-phenanthroline-5,6-dione, and NCS⁻ as ligands all products were mass analyzed by electrospray ionization ion trap MS/MS. The spectra of methanol, acetonitrile, water and ethanol solutions were collected and the results were compared. It was detected under applied ESI-MS conditions that methanol, water and ethanol formed solvent clusters around the free or complexed 1,10-phenanthroline-5,6-dione. Due to the solvent-ligand hydrogen bond formation the solvent-ligand clusters formed in polar protic solvents. The number of protic solvent molecules per complex ion in cluster depended on the number of 1,10-phenanthroline-5,6-dione ligands in the complex ion. Unlike methanol, ethanol or water, acetonitrile was not involved in the formation of the solvent clusters with the iron complexes containing 1,10-phenanthroline-5,6-dione as ligand. We also showed that the NCS⁻ group under certain solvent conditions served as a bidentate ligand.



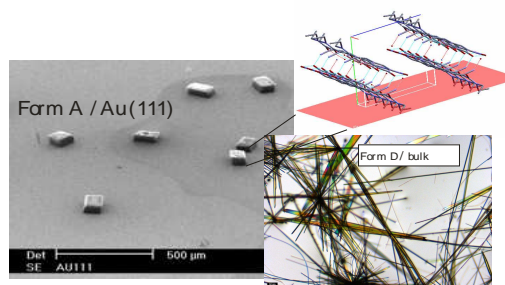
KRISTALNI POLIMORFIZAM DIRIGIRAN MONOKRISTALNOM POVRŠINOM Au (111) CRYSTAL POLYMORPH DIRECTING via SINGLE CRYSTAL Au (111) SURFACE

Post A150

Ana KWOKAL¹, Dubravka ŠIŠAK² and Kevin J. ROBERTS³¹ PLIVA Croatia Ltd., R&D, Prilaz baruna Filipovića 29, 10000 Zagreb, Croatia² Laboratory for crystallography, ETH Züerich, Wolfgang-Pauli-Str.10, Züerich, Switzerland³ Institute of Particle Science and Engineering, University of Leeds, LS2 9JT, Leeds, UK.

Gold single crystal surface is found to act as nucleation catalyst providing polymorphic-specific templates for oriented crystal growth. It has been shown that heterogeneous nucleation can be directed by specific interaction at the interface, implying that substrate structure and composition play major role in the molecular ordering and subsequent nucleation and crystal growth [1]. This work addresses to directing and promoting nucleation of case drug entacapone, (*E*)-2-Cyano-*N,N*-diethyl-3-(3,4-dihydroxy-5-

nitrophenyl) propenamide by the gold single crystal surfaces Au(100) and Au(111) [2]. Crystallisation of entacapone from the acetone/aqueous solution under quiescent conditions in the presence of freshly prepared clean gold surface template revealed concomitant crystal growth of entacapone prismatic form A at the gold surface and fibrous crystals form D in the bulk solution (Figure). Without presence of template from the same solution and conditions in all cases crystallised form D. These findings revealed specific binding of Entacapone molecules at Au surface leading to surface oriented growth. Entacapone crystal orientation and crystal plane indexes at gold substrate have been determined by single crystal method. Crystal plane (010) is found to lay parallel to the gold surface revealing that entacapone most probably binds through CN π -electron donating bond with nearly vertical orientation of molecules to the gold surface. The form A [3] has stacked moiety and molecules are tilted with the same angle to the plane (010), while form D [4] has fish bone structure, hence is assumed that probability of arrangement found in form A is more energetically favourable at the Au surface, while this study is currently in progress.

[1] M. D. Ward, *Chemical Reviews* **101** (2001) 1697–1725.[2] A. Kwokal, T. Nguyen, K. J. Roberts, ready for *Crystal Growth & Design*.[3] J. Leppanen *et al.*, *J. Mol. Struct.* **562** (2001) 129–135.

[4] A. Kwokal, D. Šišak, K. J. Roberts, to be published.

**UTJECAJ VREMENA OZRAČIVANJA UZORKA PERLE U
SPEKTROMETRIJI EMISIJE RENTGENSKIH ZRAKA
INFLUENCE OF IRRADIATION TIME ON THE USABILITY
OF FUSION BEAD SAMPLES IN X – RAY EMISSION
SPECTROMETRY**

Post A151

Vjera NOVOSEL–RADOVIĆ¹, Nikol RADOVIĆ², Katica DUŽIĆ¹
i Franjo ŠAFAR¹

¹Željezara Sisak, M. Cvetkovića 2, 44000 Sisak, Hrvatska

²Geodetski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Kačićeva 26, 10000 Zagreb, Hrvatska

Tijekom uporabe standardnih uzoraka visoko pečene troske (pripremljenih tehnikom taljenja u obliku perle) u baždarenju poluautomatskog rentgenskog spektrometra, tipa Philips je zapažena promjena vrijednosti izmjerenih relativnih intenziteta analitičkih linija: SiK_α i CaK_α . Za iznalaženje uzroka su uporabljeni model uzorci pripremljeni od certificiranog uzorak visoko pečene troske BCS 367. Usitnjeni (5 minuta u WC priključku) i homogenizirani (30 minuta u polietilnskom priključku uz prisutnost kuglice od pleksiglasa, mlina za usitnjavanje i homogenizaciju, tipa Spex) smjesom topitelja ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$; 100 : 10 : 5) u omjeru 1 : 100 uzorci su taljeni u grafitnom lončiću ravnog dna na 1100°C/ 25 min u komornoj peći i lagano hladeni na zraku [1]. Uzorci perle dobre protaljenosti/ pozitivnog t – testa [2] izravno su izlagani primarnom snopu rentgenskih zraka od 0 do 7200 minuta u nosaču uzorka PW 1427/40 poluautomatskog spektrometra (anoda Cr 20 mA/ 45KV). Relativni intenzitet analitičkih linija SiK_α i CaK_α su mjereni sukcesivno svakih 300 minuta 10 puta. Za korekciju utjecaja instrumenta je uporabljen referentni uzorak perle pohranjen u eksikator. Sve izmjerene vrijednosti su obrađene matematički uporabom programa Statistica.

Rezultati istraživanja, ukazuju na promjenu izmjerenih vrijednosti relativnih intenziteta analitičkih linija SiK_α i CaK_α s vremenom izlaganja primarnom snopu rentgenskih zraka. Prema dobivenim rezultatima pretražne elektronske mikroskopije nastala odstupanja su uzrokovana pojavom efekta površine uzorka perle (u obliku nastanka tankog, hrapavog ispucanog filma), efekta segregacije (u obliku izlučenih kristala neodređenog oblika) i heterogenosti.

[1] Vj. Novosel–Radović, Da. Maljković, R. Dmitrović, *X – Ray Spectromet.* **12** (1) (1983) 8–10.

[2] N. Radović, Vj. Novosel–Radović, K. Dužić, *XIX Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Knjiga sažetaka*, HDKIT i HKD, Zagreb, 2005., str. 268.

STRUKTURA I REAKTIVNOST 1-BENZILPIRIDINIJ-4-ALDOKSIMA, 1-FENACILPIRIDINIJ-4-ALDOKSIMA I NJIHOVIH PENTACIANOFERAT(II)-KOMPLEKSA
STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND REACTIVITY OF 1-BENZYLPIRIDINIUM-4-ALDOXIME, 1-PHENACYLPYRIDINIUM-4-ALDOXIME AND THEIR PENTACYANOFERRATE(II) COMPLEXES

Igor PICEK¹, Nicoletta BURGER¹, Dalibor MILIĆ² and Blaženka FORETIĆ¹

¹Faculty of Medicine, University of Zagreb, Šalata 3, 10000 Zagreb, Croatia

²Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Croatia

A detailed structural characterization of the title ligands was made by vibrational spectroscopy as well as by X-ray diffraction in the case of 1-phenacylpyridinium-4-aldoxime chloride. Their complexes with the aquapentacyanoferrate(II) ion were examined in solution, isolated as solids and characterized by elemental analysis, UV-Vis and IR spectral data. They are found to be substituted pentacyanoferrates(II) of the 1:1 molar ratio where is the oxime group linked to the iron through the nitrogen atom. The complexes were prepared also in the form of the respective zinc salts whose composition was deduced by particle induced X-ray emission analysis (PIXE). A Zn/Fe proportion of 1:1 was found, confirming the charge of the complex anions to be -2. In spite of the presence of two donor sites in 1-phenacylpyridinium-4-aldoxime chloride, only the oxime group is found to coordinate to the iron center.

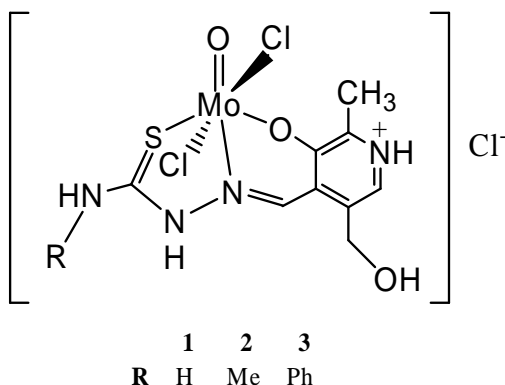
**PIRIDOKSAL TIOSEMIKARBAZONATNI KOMPLEKSI
MOLIBDENA(V)**

**PYRIDOXAL THIOSEMICARBAZONATO COMPLEXES OF
MOLYBDENUM(V)**

Jana PISK, Biserka PRUGOVEČKI, Višnja VRDOLJAK and Marina CINDRIĆ
Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science,
University of Zagreb, Horvatovac 102 a, 10000 Zagreb, Croatia

Post A153

The coordination chemistry of molybdenum has attracted appreciable attention due to its presence in certain enzymes. Its biochemical role is based on the ability to form stable complexes with the *ONS* ligands [1,2]. Pyridoxal thiosemicarbazone ligands are of a great interest because of their antiviral, antitumor and antibacterial properties [3,4]. In this paper we report molybdenum(V) complexes coordinated by tridentate thiosemicarbazonato ligands derived from pyridoxal (H_2L^1 - pyridoxal thiosemicarbazone ligand, H_2L^2 - pyridoxal 4-methylthiosemicarbazone ligand, H_2L^3 - pyridoxal 4-phenylthiosemicarbazone ligand). All complexes were prepared by the reactions of $(NH_4)_2[MoOCl_5]$ and appropriate ligand in dry acetonitrile or in dry ethanol under nitrogen atmosphere. In all complexes the ligands are coordinated to molybdenum as the *ONS* donors through phenolic oxygen, imine nitrogen and thiol sulphur.



All complexes were characterised by means of chemical analysis, IR spectroscopy and TG measurements. Crystal and molecular structure of the complex $[MoOCl_2(H_2L^3)]Cl$ was solved by X-ray diffraction method.

Ligands were characterised by DSC measurements and by one and two-dimensional NMR.

- [1] B. Modec *et al.*, *Inorg. Chim. Acta* **361** (2008) 2863.
 [2] V. Vrdoljak *et al.*, *Polyhedron* **26** (2007) 3363.
 [3] M. B. Ferrari *et al.*, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1995) 3035.
 [4] E. W. Y. Tido *et al.*, *Inorg. Chim. Acta* **360** (2007) 3896.

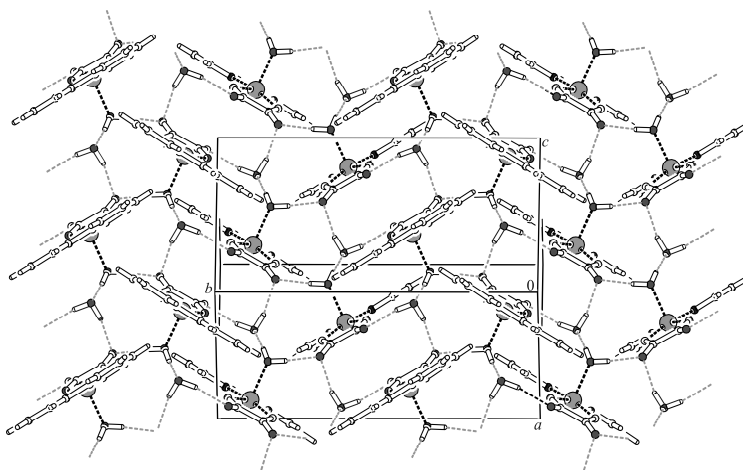
**NOVI MONONUKLEARNI OKSALATNI KOMPLEKSI
BAKRA(II) S TRODIMENZIJSKIM UREĐENJEM
THREE-DIMENSIONAL ARCHITECTURE OF NEW
MONONUCLEAR OXALATE COPPER(II) COMPLEXES**

Post A154

Pavica PLANINIĆ, Marijana JURIĆ, Lidija ANDROŠ,
Dijana ŽILIĆ i Krešimir MOLČANOV
Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

Kompleksni spojevi prijelaznih metala, uz pogodan odabir liganada i pratećih iona, pružaju velike mogućnosti za izgradnju novih supramolekulskih mreža zanimljivih strukturnih i drugih značajki. U ciljanom pristupu dobivanju takvih sustava, korištenje oksalatne skupine kao premosnog liganda, a ujedno i kao akceptora vodikovih iona, može dovesti do nastajanja dvo- i trodimenzijskih slagalina poželjnih optičkih ili magnetskih svojstava.

U okviru naših opsežnijih istraživanja na pripravi novih anorgansko-organskih koordinacijskih polimera kao mogućih novih funkcionalnih materijala [1–3], pripravljena su dva nova mononuklearna kompleksa bakra(II), $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**) i $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (**2**), u kojima se u kvadratno-piramidnom okruženju središnjeg metalnog atoma, uz oksalatnu skupinu i molekulu vode nalazi i 2,2'-bipiridin (bpy). Spojevi **1** i **2** kristaliziraju u različitim prostornim grupama i predstavljaju zanimljiv primjer solvatomorfizma [2]. Bogata mreža vodikovih veza (slika 1) i π - π -interakcija povezuje neutralne jedinice mononuklearnih spojeva u trodimenzijsku strukturu. Priređeni kompleksi mogu poslužiti i kao građevne jedinice u pripravi složenijih homo- i heteropolinuklearnih sustava.



Slika 1. Mreža vodikovih veza u spoju **1**.

- [1] M. Jurić, P. Planinić, N. Brničević, D. Milić, D. Matković-Čalogović, D. Pajić, K. Zadro, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 2701–2710.
[2] M. Jurić, B. Perić, N. Brničević, P. Planinić, D. Pajić, K. Zadro, G. Giester, B. Kaitner, *Dalton Trans.* (2008) 742–754.
[3] M. Jurić, P. Planinić, N. Brničević, D. Matković-Čalogović, *J. Mol. Struct.* **888** (2008) 266–276.

RADIJACIJSKO MODIFICIRANJE POLI(ETILEN OKSID)A U ČVRSTOM STANJU, TALINI I OTOPINI

RADIATION MODIFICATION OF SOLID, MOLTEN AND DISSOLVED POLY(ETHYLENE OXIDE)

Irina PUCIĆ i Tanja JURKIN

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

Post A155

Poli(etilen oksid) je polukristalan polimer široke primjene (polielektroliti, hidrogelovi, farmaceutici). Zbog kemijskog sastava PEO ozračen u kontaktu s kisikom u pravilu degradira, dok se u inertnoj atmosferi umrežuje, ali na konačni ishod utječu razni faktori. I degradacija i umreženje smanjuju stupanj kristalnosti, što je i poželjno za neke primjene PEO (npr. kod polimernih elektrolita ionska vodljivost u amorfnoj fazi je 2-3 puta veća nego u kristalnoj).

Cilj ovog istraživanja je diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), rendgenskom difrakcijom i FTIR spektroskopijom pratiti promjene unesene ^{60}Co γ -zračenjem u PEO uzorke različitih molekularnih masa koji su pri zračenju bili u čvrstom stanju, talini ili otopini, u atmosferi zraka ili dušika.

Kako bi se izbjegao utjecaj termičke povijesti, FTIR spektri su snimljeni uz temperaturnu kontrolu, prvo znatno iznad temperature tališta i ponovno nakon hlađenja na sobnu temperaturu. Najznačajnije promjene u spektrima svih ozračenih uzoraka uočene su za $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ vibracije (triplet oko 1100 cm^{-1}). Kod uzoraka zračenih u čvrstom stanju vibracije slobodne $-\text{OH}$ skupine rastu s dozom i inverzno koreliraju s promjenama temperatura kristalizacije, T_c , koje se s dozom smanjuju, a širina DSC maksimuma raste zbog pojave defekata u kristalinitima unesenih zračenjem i širenja distribucije veličine kristalita. Porast intenziteta $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ vibracija kod nižih, a smanjenje kod većih doza, prati promjene toplina kristalizacije ozračenog PEO. Kod manjih doza zbog degradacije u radijacijski osjetljivijoj amorfnoj fazi kristaliziraju nastali kraći lanci uzrokujući spomenuti porast toplina kristalizacije. Pri najvećoj dozi, zbog značajne degradacije i smanjenja ukupne kristaliniteta, triplet se širi, dok se vibracije pri 1342 cm^{-1} i 1360 cm^{-1} , koje su karakteristične za kristalnu fazu, spajaju u jednu apsorpciju što je svojstveno neozračenog PEO talini. U ozračenim uzorcima javlja se karbonilna apsorpcija (izrazitije pri ozračivanju u zraku zbog oksidativne degradacije), te vinilna apsorpcija. Rendgenska difrakcija pružila je dodatne informacije o promjeni stupnja kristalnosti, unesenim defektima, o veličini kristalita i o promjeni njihove orijentacije. U difraktogramima većine uzoraka nisu uočeni značajniji sistematični pomaci linija.

Molekulske mase PEO i forme u kojoj je čvrsti uzorak zračen imaju manji utjecaj na svojstva PEO uzoraka. Kod PEO zračenog u talini promjene opisane za čvrsti uzorak javljaju se pri manjim dozama dok su kod PEO ozračenog u vodenoj otopini uočene najveće promjene stupnja kristalnosti.

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA KOMPLEKSNIH SPOJEVA
VANADIJA(V) S *ONO* SHIFFOVOM BAZOM**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF VANADIUM(V)
COMPLEXES WITH *ONO* SCHIFF BASE**

Mirta RUBČIĆ¹, Marina CINDRIĆ¹ and Matea ROGIĆ²

¹Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science,
University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Croatia

²Undergraduate student, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb,
Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Croatia

Widespread interest in the chemistry of vanadium is based on the recognition of its biological and pharmacological importance [1]. Potential therapeutical use of vanadium compounds in treatment of diabetes and cancer [2], as well as their application in catalytic processes [3], additionally stimulated the development of its coordination chemistry. Schiff bases derived from salicylaldehyde and aminopyridines are well known class of thermochromic compounds, and as such continue to attract interest [4].

In the present work we have been interested in exploring the coordination abilities of *N*-salicydene-3-hydroxy-2-aminopyridine (H_2L), as *ONO* ligand. Two new vanadium(V) complexes (Figure 1.) have been prepared by the reaction of H_2L Schiff base and vanadium precursors ($[VO(acac)_2]$ or $[V_2O_4(acac)_2]$) in the alcoholic solution.

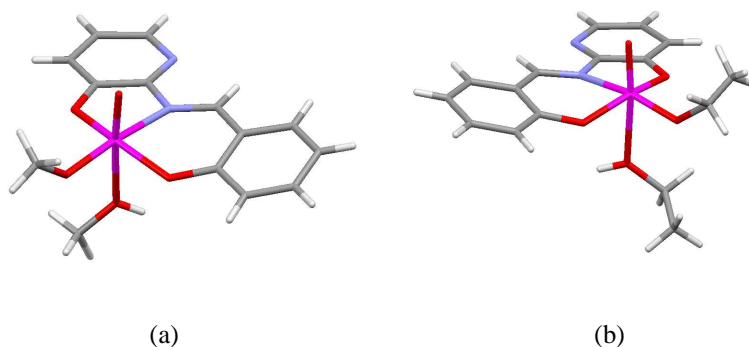


Figure 1. (a) $[VO(OMe)(L)(MeOH)]$; (b) $[VO(OEt)(L)(EtOH)]$

All compounds were characterised by means of by means of chemical analysis, IR spectroscopy, thermogravimetric analysis and single crystal X-ray diffraction methods.

[1] D. Rehder, *Coord. Chem. Rev.* **182** (1999) 297–322.

[2] (a) K. H. Thompson, C. Orvig, *Coord. Chem. Rev.* **219–221** (2001) 1033–1053.; (b) Y. Shechter, I. Goldwaser, M. Mironchik, M. Fridkin, D. Gefel, *Coord. Chem. Rev.* **237** (2003) 3–11.

[3] A. G. J. Ligtenbarg, R. Hage, B. L. Feringa, *Coord. Chem. Rev.* **237** (2003) 89–101.

[4] E. Hadjoudis, *Mol. Eng.* **5** (1995) 301–337.

**SOLVAT OCTENE KISELINE I TRIMERNOG KOMPLEKSA
BAKRA(II) S 1-AMINOCIKLOPROPAN-1-KARBOKSILNOM
KISELINOM****AN ACETIC ACID SOLVATE OF THE TRIMERIC COPPER(II)
COMPLEX WITH 1-AMINOCYCLOPROPANE-1-CARBOXYLIC
ACID**

Post A157

Filip TOPIĆ¹, Nenad RAOS² and Nenad JUDAŠ¹¹Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science,
University of Zagreb, Horvatovac 102a, HR-10000 Zagreb, Croatia²Institute for Medical Research and Occupational Health, P.O. Box 291, HR-10001 Zagreb, Croatia

Although the kinetic stabilities of isomeric *cis*- and *trans*-forms of bis(*N,O*-aminoacidato)copper(II) complexes are expected to be the same in aqueous solution, the crystallization process preferably gives rise to solids composed of only one isomer. Recently, we have succeeded to crystallise a trinuclear chelate complex from an aqueous solution containing Cu(II) ions and the ligand 1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid (acc) that unexpectedly exhibited both structural isomers [1]. Further experiments with this unusual compound have yielded an acetic acid solvate of this trimeric moiety.

Crystal and molecular structures of this solvate, determined by X-ray diffraction, demonstrated again that the solid is built up of trimers of two *cis*- and one *trans*-Cu(acc)₂ bis-chelate units. This observation indicates significant stability of such trimeric units and their possible use as molecular building-blocks in the solid-state synthesis.

Trimeric moieties are cross-linked by an extensive system of hydrogen bonds of the O–H···O and N–H···O type. Solvate molecules of water and acetic acid are hydrogen-bonded to the water molecules acting as ligands, as well as to the chelate moieties, thus linking them into a stable two-dimensional architecture.

[1] N. Judaš, N. Raos, *Inorg. Chem.* **45** (2006) 4892–4894.

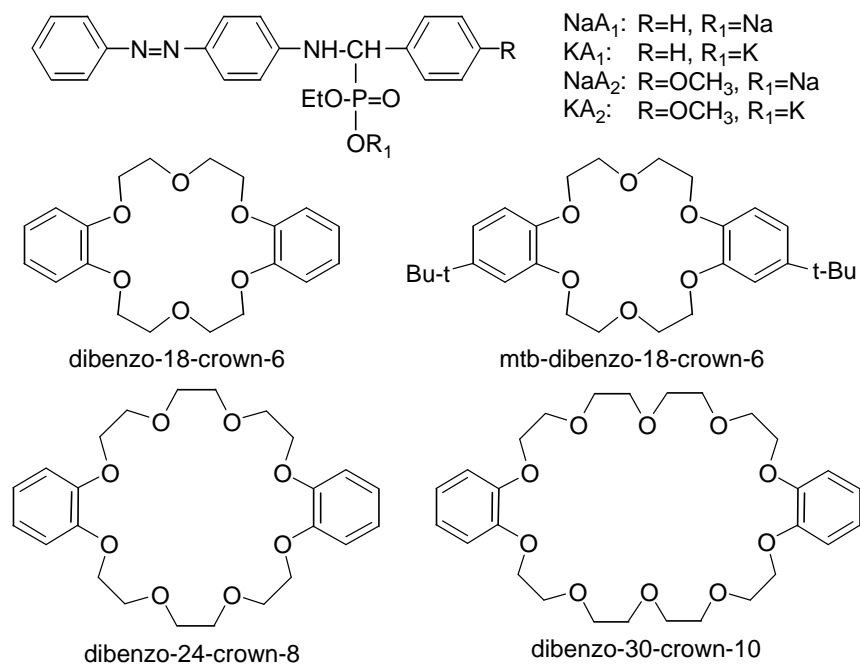
**NATRIJEVI I KALIJEVI BENZENAZOFOSFONATNI
KOMPLEKSI S KRUNASTIM ETERIMA**
**SODIUM AND POTASIJUM BENZENEAZO-PHOSPHONATE
COMPLEXES WITH CROWN ETHERS**

Ljerka TUŠEK-BOŽIĆ¹ and Erik De CLERCQ²

¹Ruder Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Croatia

²Katholieke Universiteit Leuven, Minderbroedersstrat 10, B-3000 Leuven, Belgium

The synthesis and characterization of sodium and potassium benzeneazophosphonate complexes obtained by reaction in the solid state under microwave irradiation of alkali salts (Na/K_{A1} and Na/K_{A2}) with crown ethers containing 18-membered (dibenzo-18-crown-6) and mtb-dibenzo-18-crown-6), 24-membered (dibenzo-24-crown-8) and 30-membered (dibenzo-30-crown-10) macrocyclic ring, was described. The simple work up, eco-friendly solvent free reaction resulted in the formation of the mononuclear complexes in which sodium/potassium ion was bonded to oxygen atoms of the macrocycle and the phosphonic acid oxygen.



The biological activity of the free crown ethers, alkali benzeneazophosphonate salts and their complexes were determined by evaluation of their antitumor activity *in vitro* in human T-lymphoblast CEM/0, murine leukemia L1210/0 and mammary carcinoma FM3A/0 cells, as well as of their antiviral activity against the human immunodeficiency viruses HIV-1 and HIV-2. The investigated compounds showed no or only marginal anti-HIV activity, whereas, all free crown ethers and their complexes demonstrated antitumor activity, which was especially high in the case of mtb-dibenzo-18-crown-6 and its complexes.

ADSORPCIJA SALICILNE KISELINE NA KRISTALNOM SJEMENU KALCITA**ADSORPTION OF SALICYLIC ACID ON THE CALCITE SEED CRYSTALS**

Marko UKRAINCZYK i Damir KRALJ

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

Post A159

Sve se veća pažnja pridaje razvoju novih sustava kontrolirane isporuke farmaceutskih pripravaka u organizam. Razlog interesa farmaceutske industrije za istraživanja takvih sustava leži u činjenici, da je njihovom primjenom moguća kontrola brzine otpuštanja aktivnih tvari, njihova ciljana doprema u specifična tkiva i/ili organe te da mogu stabilizirati aktivne tvari i pospješiti njihovu biodostupnost. Iako su organski sustavi, poput liposoma, raznih polimera i micela, daleko češći u praksi, kao mogući isporučitelji lijekova u novije se vrijeme uvode i istražuju anorganski nosači i organsko/anorganski kompoziti [1,2]. Potencijalna primjena kalcijeva karbonata kao isporučitelja aktivnih farmaceutskih tvari temelji se na njegovoj lakoj dostupnosti, netoksičnosti i dokazanoj biokompatibilnosti. Kako bi kalcijevi karbonati bili podobni za takovu primjenu, potrebno je dobro definirati njihov mineraloški sastav i morfologiju te doseg i mehanizam adsorpcije i/ili apsorpcije aktivne komponente. Cilj je ovoga rada, istražiti mehanizam i doseg adsorpcije salicilne kiseline, protuupalnog nestereoidnog lijeka korištenog kao modelna organska molekula, na kristalnom sjemenu kalcita različitih morfologija: skalenoedri, romboedri i romboedri submikronskih dimenzija.

U ovom je radu korišteno kristalno sjeme pripravljeno u taložnom sustavu $\text{Ca(OH)}_2(\text{s}) - \text{H}_2\text{O}(\text{l}) - \text{CO}_2(\text{g})$, pri čemu je razrađen postupak koji omogućuje dobivanje znatnih količina čistog i dobro definiranoga taloga [3,4]. Talogu su određivani specifična površina, mineraloški sastav, morfologija i veličina čestica. Adsorpcija salicilne kiseline na površinu kalcita potvrđena je FT-IR spektroskopijom te je određena njena površinska koncentracija i površina koju zauzima jedna molekula. Utvrđeno je da je adsorpcija salicilne kiseline na kalcit skalenoedarske morfologije (ispoljene {21-1} plohe) intenzivnija nego na romboedrima (ispoljene {104} plohe). Kako romboedarske plohe kalcita čine kalcijevi i karbonatni ioni uređeni u stehiometrijskom omjeru, za razliku od nestehiometrijskih skalenoedarskih ploha, dobiveni rezultati upućuju na pretežito elektrostatsku narav adsorpcije pri uvjetima u otopini pri kojima je salicilna kiselina potpuno disocirana.

- [1] Y. Ueno, H. Futagawa, Y. Takagi, A. Ueno, Y. Mizushima, *J. Control. Release* **103** (2005) 93.
- [2] C. Wang, C. He, Z. Tong, X. Liu, B. Ren, F. Zeng, *Int. J. Pharm.* **308** (2006) 160.
- [3] M. Ukrainczyk, J. Kontrec, V. Babić-Ivančić, Lj. Brečević, D. Kralj, *Powder Technology* **171** (2007) 192.
- [4] M. Ukrainczyk, J. Kontrec, D. Kralj, *J. Colloid Interface Sci.* (2008), doi: 10.1016/j.jcis.2008.09.045.

(PSEUDO)POLIMORFIJA SILDENAFIL HIDROKLORIDA
(PSEUDO)POLYMORPHISM OF SILDENAFIL
HYDROCHLORIDE

Miroslav ŽEGARAC, Tomislav BILJAN, Ernest MEŠTROVIĆ
 and Miljenko DUMIĆ

PLIVA Croatia Ltd., Prilaz baruna Filipovića 29, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post A160

Sildenafil citrate, chemically 1-[[3-(6,7-dihydro-1-methyl-7-oxo-3-propyl-1*H*-pyrazolo [4,3-*d*]pyrimidin-5-yl)-4-ethoxyphenyl]sulfonyl]-4-methylpiperazine citrate is a drug marketed under the name Viagra® (Dynamico®) and used to treat male erectile dysfunction (impotence) and pulmonary arterial hypertension.

In continuation of our work to prepare and characterize different sildenafil salts [1], we analyzed different crystal forms of sildenafil hydrochloride (**1**), including anhydrous forms I (Figure 1) and VII, hydrates II (Figure 2) and V, solvates with 1,4-dioxane IV, acetonitrile XI and 2-methoxyethanol X and mixed solvate comprising 1,4-dioxane and water III.

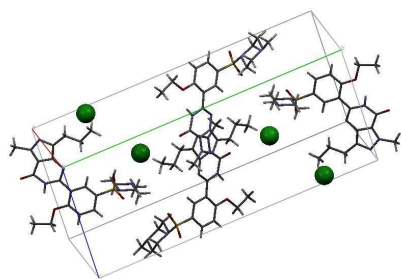


Figure 1. Anhydrous **1** – Form I;
space group P 2₁/c.

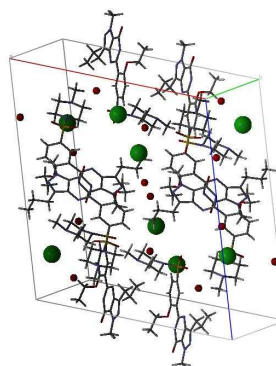


Figure 2. Hydrate **1** - Form II;
space group C 2/c.

All solid forms were characterized (single crystal structures, XRPD, thermal methods). Stability experiments at room conditions and elevated temperature and humidity showed numerous phase transitions. Solubility curves were determined using HPLC with UV-DAD detector. All interconversions between crystal forms of sildenafil hydrochloride were examined and will be presented.

[1] M. Žegarac, H. Cerić, M. Devčić, M. Dumić, *Book of Abstracts*, XX Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers, Zagreb, 2007, p. 47.

B

**KEMIJSKO I BIOKEMIJSKO
INŽENJERSTVO**
CHEMICAL ENGINEERING

**OPTIMIRANJE PROCESA EKSTRAKCIJSKOG
ODSUMPORAVANJA FCC BENZINA
OPTIMIZATION OF EXTRACTIVE
DESULFURIZATION OF FCC GASOLINE**

Tamara ADŽAMIĆ¹, Katica SERTIĆ-BIONDA¹ i Zdenko ZORETIĆ²

¹Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

²INA d.d. Rafinerija nafte Sisak, A. Kovačića 1, 44000 Sisak, Hrvatska

Post B1

S obzirom na sve stroža zakonska ograničenja količine sumpora u motornim gorivima, sve je veći broj novih metoda za duboko odsumporavanje benzinskih i dizelskih goriva, od kojih su neke do sada i uspješno komercijalizirane. Općeprihvaćena, konvencionalna metoda uklanjanja sumporovih spojeva iz ugljikovodičnih goriva je katalitička hidrodesulfurizacija (HDS), učinkovita za uklanjanje tiola, sulfida i disulfida, ali manje učinkovita za tiofene i njegove derivate [1]. Jedna od obećavajućih metoda odsumporavanja benzina je kapljevinska ekstrakcija, odnosno kombinacija oksidacije i ekstrakcije (ODS) [2]. Metoda kapljevinske ekstrakcije temelji se na većoj topljivosti aromata prema nearomatima u odgovarajućim polarnim otapalima [3].

Cilj provedenog istraživanja je optimizirati proces odsumporavanja motornog benzina s procesa fluid katalitičkog kreiranja (FCC) procesom kapljevinske ekstrakcije, upotrebom sulfolana kao ekstrakcijskog sredstva. U tu svrhu proveden je cjeloviti 2³ centralni kompozitni dizajn eksperimenata s ciljem povećanja učinkovitosti uklanjanja sumporovih spojeva iz FCC benzina. Primijenjena je metodologija odzivnih površina kako bi se dobio polinomni model drugog reda koji opisuje proces, te da bi se odredili optimalni uvjeti. Ulazni parametri bili su temperatura, omjer sirovina/otapalo i vrijeme, dok je odziv procesa bila količina sumpora zaostala u uzorku nakon procesa ekstrakcije.

[1] M. Jiang, F. T. T. Ng, *Catal. Today* **116** (2006) 530.

[2] Z. Janović, *Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi*, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, 2005.

[3] J. Rydberg, M Cox, C. Musikas, G. R. Choppin, *Solvent extraction principles and practice*, Marcel Dekker Inc., New York, 2004.

UTJECAJ VELIČINE MIJEŠALA NA PROCES ŠARŽNE KRISTALIZACIJE BORAKSA

THE EFFECT OF IMPELLER SIZE ON THE BATCH COOLING CRYSTALLIZATION OF BORAX

Marija AKRAP, Nenad KUZMANIĆ i Edita M. KESSLER

Zavod za kemijsko inženjerstvo, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Teslina 10/V,
21000 Split, Hrvatska

Post B2

Hidrodinamički uvjeti u kristalizatoru, koji su bitno određeni tipom i veličinom primijenjenog miješala, značajno utječu na svaki pojedini stupanj procesa kristalizacije. U ovom radu ispitivan je utjecaj promjera turbinskog miješala na širinu metastabilne zone, ΔC_{\max} , brzinu nukleacije, B , brzinu rasta kristala, G , te raspodjelu veličina dobivenih kristala natrijevog tetraborata dekahidrata. Eksperimenti su provedeni u šaržnom kristalizatoru volumena 2 L, koji je sadržavao četiri razbijala virova standardnih dimenzija ($b = T/10$) uz konstantnu brzinu hlađenja ($6 \text{ }^\circ\text{C/h}$). Miješanje se provodilo turbinskim miješalom s četiri ravne lopatice (4-SBT) uz brzinu vrtnje od 100 min^{-1} , s tim što se promjer miješala u odnosu na promjer posude, D/d , mijenjao od 0,46 do 0,68. Širina metastabilne zone određivana je vizualnom metodom, tj. promatranjem otopine od temperature zasićenja do temperature na kojoj su uočeni prvi vidljivi nukleusi. Promjena koncentracije otopine boraksa tijekom eksperimenta praćena je uporabom Na-ion selektivne elektrode, dok je rast kristala određivan mikroskopski. U radu je također određivan i utrošak snage korištenih miješala, te je ujedno praćena i promjena tog parametara s procesnim vremenom.

Rezultati rada ukazuju da promjer miješala utječe na širinu metastabilne zone. Korištenjem Mersmannovog nukleacijskog kriterija utvrđeno je da je heterogena primarna nukleacija dominantan nukleacijski mehanizam u ispitivanom sustavu, te su za istu izračunate brzine nukleacije za korištene vrijednosti Re -značajke. Promjer miješala također utječe na rast i raspodjelu veličina kristala.

Na temelju rezultata ispitivanja može se zaključiti da je promjer miješala parametar koji bitno utječe na proces šaržne kristalizacije boraksa hlađenjem, te ga svakako treba uzeti u obzir prilikom dizajniranja šaržnog kristalizatora.

- [1] K. J. Kim, A. Mersmann, *Chem. Eng. Sci.* **56** (2001) 2315.
- [2] Y. H. Kim, K. Lee, K. K. Koo, Y. G. Shul, S. Haam, *Cryst. Res. Technol.* **37** (2002) 928.
- [3] A. Mersmann, *Trans IChemE.* **74** (1996) 812.
- [4] J. W. Mulin, *Crystallization*, 4th edit., Elsevier, Amsterdam, 2004, str. 201–214.
- [5] A. S. Myerson, *Handbook of Industrial Crystallization*, Butterworth-Heinemann, Boston, 1993, str. 43–59.

**KVANTIFIKACIJA MIKROELEMENTATA U PROCESU
PROIZVODNJE DESERTNOG (SLATKOG) VINA PROŠEK OD
PROSUŠENOG GROŽĐA**

**QUANTIFICATION OF MICROELEMENTS IN THE PROCESS
OF PRODUCTION OF DESSERT (SWEET) WINE PROŠEK
MADE FROM DRIED GRAPES**

Irena BUDIĆ-LETO¹, Mia BRKLJAČA¹, Goran ZDUNIĆ¹ i Tomislav LOVRIĆ²

¹ Institut za jadranske kulture i melioraciju krša - Split, Put Duilova 11, 21000 Split, Hrvatska

² Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post B3

Alkoholna fermentacija (AF) je kompleksni proces koji uključuje nekoliko mehanizama. Usporena i nekompletna AF predstavlja veliki problem u vinarskoj industriji pa se stoga vrlo detaljno proučavaju čimbenici koji utječu na normalno odvijanje AF. Najviše proučavani čimbenik usporene AF je limitirajući sadržaj dušičnih spojeva, međutim postoje i drugi čimbenici (temperatura, koncentracija šećera u moštu) koji mogu ograničiti normalan rast i razvoj biomase kvasaca. Mikroelementi u moštu, premda zastupljeni u vrlo malim koncentracijama, mogli bi također imati značajnu ulogu za normalno odvijanje AF s obzirom da su neophodni u metabolizmu kvasca.

U ovom radu praćena je masena koncentracija iona NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+} u moštu iz tradicionalnog (bez dodatka selekcioniranih kvasaca, fermentacija na masulju) i suvremenog postupka fermentacije (dodatak selekcioniranih kvasaca, fermentacija odmah otočenog mošta) sa ciljem utvrđivanja optimalne koncentracije za normalno odvijanje alkoholne fermentacije. U oba postupka korišteno je prosušeno grožđe. Mjerenje koncentracije NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+} iona provedeno je tehnikom ionske kromatografije na kation-izmjenjivačkoj smoli Ion Pac SC16 i CG 16 i kolonom za prigušenje eluensa. Detekcija je provedena konduktometrijskom protočnom ćelijom. Koncentracije iona NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+} u grožđu prije sušenja iznosile su: 46,8; 1503; 34,2; 82 i 88 mg L^{-1} . Sušenjem je došlo do koncentriranja svih iona te je njihova koncentracija nakon sušenja iznosila: 99; 2975; 69; 195 i 197 mg L^{-1} . Koncentracija K^+ i Ca^{2+} iona je opadala tijekom fermentacije, a najmanje se mijenjala koncentracija Mg^{2+} . Utvrđeno je da je odnos $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ iona na početku fermentacije iznosio od 0,73 do 0,85 dok je u fermentaciji iznosio od 1,31 do 1,52 i bio sličan kod oba postupka fermentacije.

Koncentracija NH_4^+ bila je najveća u moštu fermentiranom po tradicionalnom postupku, zbog sporije potrošnje šećera. U fermentaciji mošta po suvremenom postupku, potrošnja NH_4^+ iona je bila veća. Međutim, i pored dodatka određene količine iona, visok udjel šećera bio je ograničavajući faktor odvijanja fermentacije u oba slučaja.

**MODELIRANJE MEMBRANSKOG BIOREAKTORA ZA
OBRADU OTPADNIH VODA****MODELLING OF MEMBRANE BIOREACTOR FOR
WASTEWATER TREATMENT**

Mirjana ČURLIN, Ivan MIJATOVIĆ i Želimir KURTANJEK

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

Post B4

Hidrodinamički uvjeti u membranskim bioreaktorima za obradu otpadnih voda primarno zavise od geometrijskih karakteristika reaktorskog sustava, svojstava fluida te od dinamike aeracije i od osobite su važnosti za projektiranje procesa obrade otpadnih voda i uvećanja procesa u veće mjerilo. S obzirom na složenost bioreaktorskog sustava u ovom radu je ispitan utjecaj procesnih parametara protoka i koncentracije biomase na gustoću vjerojatnosti raspodjele vremena zadržavanja, dinamiku čepjenja membrane, određivanje kritičnog fluksa i dvosupstratne biokinetike razgradnje otpadnih tvari u dva bioreaktora različitih izvedbi uronjenih membrana. Eksperimenti u bioreaktoru s membranom sa šupljim vlaknima (HF MBR) provedeni su pri protocima kapljevine od 7,2 do 16,5 L h⁻¹ i za protoke zraka od 1,7 do 3,4 m³ h⁻¹ a za bioreaktor s okvirnom pločastom membranom (PF MBR) pri istim protocima kapljevine za protoke zraka od 0,5 i 1 m³ h⁻¹. Provedena je usporedba dobivenih rezultata s modelom idealnog protočnog kotlastog reaktora, te dva teorijska modela strujanja u reaktorima: modelom vezanih ćelija (kaskadnim modelom) i disperzijskim modelom, kako bi se definiralo odstupanje realnog sustava membranskih bioreaktora od idealnih uvjeta. Dobiveni rezultati prosječnih vremena zadržavanja pokazuju veoma mala odstupanja od modela idealnog protočnog kotlastog reaktora ako sustav membranskih bioreaktora radi bez aktivnog mulja. Za sustave membranskih bioreaktora s aktivnim muljem, koji pokazuju znatna odstupanja od prosječnih vremena zadržavanja za idealni protočni kotlasti reaktor, istražen je utjecaj koncentracije biomase aktivnog mulja na prosječna vremena zadržavanja. Postavljen je linearni regresijski model zavisnosti omjera prosječnih vremena zadržavanja realnog i idealnog reaktora o koncentraciji biomase aktivnog mulja izraženoj kao MLSS s koeficijentom korelacije od $R^2 = 0,837$.

Rezultati istraživanja omogućuju određivanje optimalnih uvjeta provedbe procesa obrade za postizanje visoke učinkovitosti uklanjanja organskih tvari, te daju smjernice za eventualno otklanjanje nedostataka u postojećem sustavu membranskih bioreaktora, kao i za projektiranje novih sustava.

- [1] D. Olivet, J. Valis, M. A. Gordilo, A. Freixo, A. Sanchez, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **80** (2005) 425–432.
- [2] B. Jin, P. Lant, *Chem. Eng. Sci.* **59** (2004) 2379–2388.
- [3] L. J. Burrows, A. J. Stokes, J. R. West, C. F. Forster, A. D. Martin, *Wat. Res.* **33** (1999) 367–374.

**PRANJE PLINOVA I INTEGRACIJA OTPADNE VODE PRI
PROIZVODNJI NPK GNOJIVA**
**GAS SCRUBBING AND WASTE WATER INTEGRATION IN
NPK FERTILIZER PRODUCTION**

Igor DEJANOVIĆ, Tanja RADANOVIĆ, Ildiko SIPOS, Josipa VIDIĆ
i Ljubica MATIJAŠEVIĆ
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19,
10000 Zagreb, Hrvatska

Post B5

Kiseli i alkalni plinovi koji nastaju prilikom proizvodnje NPK gnojiva predstavljaju ozbiljan problem, kako ekološki, jer zagađuju zrak i tlo, tako i ekonomski, jer su rezultat nedovoljnog iskorištenja sirovina, zastarjele tehnologije, a potrebno je i plaćanje naknada za njihovo ispuštanje u atmosferu.

U ovom radu napravljeno je idejno rješenje obrade kiselih i alkalnih plinova koji nastaju prilikom proizvodnje gnojiva s ciljem zadovoljenja graničnih vrijednosti koje smije imati pojedina onečišćujuća tvar u zraku.

Obrada kiselih plinova provodi se apsorpcijom u vodi, a alkalnih plinova apsorpcijom u razrijeđenoj dušičnoj kiselini. Pročišćeni otpadni plinovi ispuštaju se u atmosferu. Kako bi se osiguralo opterećenje kapljevnom potrebno za neometani rad, veći dio efluenta se recirkulira u kolone. Otpadna voda koja nastaje većim se dijelom ponovo koristi za pranje, a ostatak se vraća u reaktorski dio postrojenja. Ovim rješenjem, osim što su zadovoljene granične vrijednosti emisija u zrak, potpuno je zatvoren tok vode u procesu, tako da nema otpadne vode, a uz to se maksimalno može iskoristiti postojeća oprema na postrojenju.

TOPLINSKA INTEGRACIJA DESTILACIJSKIH KOLONA HEAT INTEGRATION OF DISTILLATION COLUMNS

Igor DEJANOVIĆ, Milenko KARIĆ i Ljubica MATIJAŠEVIĆ

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

Post B6

Destilacija je najčešća separacijska tehnika u kemijskoj procesnoj industriji i veliki potrošač energije. Udio troškova energije u odnosu na ukupne troškove u nekim slučajevima je veća od 70 %, tako da je osnovni cilj što više smanjiti troškove energije. Kod konvencionalne destilacije to se može napraviti izborom boljih radnih uvjeta (ušteta do 10 %), poboljšanim sustavom vođenja i regulacije (do 10 %), boljom izolacijom (do 2 %) i zamjenom plitica punilima (do 45 %). Energija se također može uštedjeti toplinskom integracijom destilacijskih kolona, odnosno iskorištenjem energije koja se javlja unutar procesa destilacije.

Prvi korak za uštedu energije je primjena iskustvenih pravila pri projektiranju toplinski integriranih destilacijskih sustava, čija se složenost povećava kako se povećava broj komponenata koje treba razdvojiti.

U radu je dan primjer integriranog pristupa uštede energije pri razdvajanju C3 frakcije od C4 frakcije i propilen/propan frakcije, na temelju raspoloživih podataka dobivenih sa rafinerijskog postrojenja. Napravljena je usporedba primjene toplinske pumpe i kaskade destilacijskih kolona.

**MATEMATIČKO MODELIRANJE ENZIMSKE SINTEZE
IZOAMILACETATA U IONSKOJ KAPLJEVINI**
**MATHEMATICAL MODELING OF ENZYME SYNTHESIS OF
ISOAMYLACETATE IN IONIC LIQUID**

Dubravka SOMOGYI¹, Zvezdana FINDRIK¹, Ana VRSALOVIĆ PRESEČKI¹,
Erika FEHÉR², Laszlo GUBICZA² i Đurđa VASIĆ-RAČKI¹

¹ Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Savska cesta 16, 10000 Zagreb, Hrvatska

² Pannon University, Research Institute of Chemical and Process Engineering, Egyetem u.10,
H-8200 Veszprem, Hungary

Post B7

Esteri su značajna skupina organskih spojeva koji se koriste u industriji, kao arome, dodaci parfemima, otapala i sl. Najzastupljeniji su acetati alkohola [1]. U ovom radu je proučavana sinteza izoamilacetata. Osnovna značajka izoamilacetata je miris po bananama. Sintaza je provedena esterifikacijom octene kiseline i izoamilnog alkohola uz enzim lipazu iz *Candida antarctica* (Novozyme 435) u dvofaznom sustavu. Jedna faza sustava je bila ionska kapljevinna (1-butil-3-metilimidazolijev heksafluorofosfat - [bmim]PF₆), a druga izoamilni alkohol – supstrat u suvišku. Proveden je niz eksperimenata kojima je cilj bio odrediti kinetiku reakcije, te razviti matematički model procesa u šaržnom reaktoru. Obzirom da se radi o dobro poznatom reakcijskom sustavu [2], provedena su mjerenja u šaržnom reaktoru, pri ranije određenim [2], optimalnim uvjetima – $n = 100$ rpm i $T = 50$ °C. Ispitana je ovisnost početne reakcijske brzine o koncentraciji octene kiseline (supstrata), te se pokazalo da se radi o Michaelis-Menteničinoj kinetici. Utjecaj izoamilnog alkohola na početnu reakcijsku brzinu esterifikacije nije ispitan jer je on bio otapalo (druga faza), te je bio u suvišku (4 puta više nego ionske kapljevine). Svi eksperimenti su provedeni pri visokoj koncentraciji izoamilnog alkohola [2] koji nema utjecaj na početnu reakcijsku brzinu, te je stoga prilikom razvoja kinetičkog modela zanemareno prisustvo drugog supstrata, a brzina reakcije je opisana kinetičkim modelom jednosupstratne reakcije. Također je ispitan utjecaj produkata na početnu reakcijsku brzinu. Pokazalo se da izoamilacetat nema utjecaja na početnu reakcijsku brzinu, dok voda ima. Poznato je da lipaze zahtijevaju određenu minimalnu koncentraciju vode za aktivnost, međutim povećavanjem koncentracije vode u sustavu dolazi do smanjenja početne reakcijske brzine, te ona djeluje kao inhibitor. Povratna reakcija hidrolize estera nije ispitivana jer se voda i izoamilacetat ne miješaju, te dodatkom ionske kapljevine nastaje trofazni sustav. Na temelju izmjenjenih eksperimentalnih podataka procijenjeni su kinetički parametri matematičkog modela koristeći program Scientist, te je razvijen matematički model esterifikacije u šaržnom reaktoru. Kinetika reakcije je opisana jednosupstratnom Michaelis-Menteničinom kinetikom s uključenom kompetitivnom inhibicijom produktom (vodom). Provedeni su šaržni eksperimenti esterifikacije octene kiseline i izoamilnog alkohola, te se pokazalo da matematički model dobro opisuje eksperimentalne podatke. Postignuta je 100 %-tna konverzija octene kiseline.

[1] A. Güvenc, N. Kapucu, U. Mehmetoğlu, *Process Biochemistry* **38** (2002) 379–386.

[2] E. Fehér, V. Illeová, I. Kelemen-Horvát, K. Bélafi-Bakó, M. Polakovič, L. Gubicza, *J Mol. Cat. B: Enzym* **50** (2008) 28–32.

**KORELACIJA IZMEĐU GRANIČNE VRIJEDNOSTI KISIKA
(LOI) I SADRŽAJA FOSFORA NA CELULOZONOM
MATERIJALU OBRAĐENOM SREDSTVIMA
PROTIV GORENJA**

**CORRELATION BETWEEN LIMITING OXYGEN INDEX (LOI)
AND PHOSPHORUS CONTENT OF CELLULOSE MATERIALS
TREATED WITH FLAME RETARDANT AGENTS**

Post B8

Sandra FLINČEC GRGAC¹, Drago KATOVIĆ¹,
Sandra BISCHOF VUKUŠIĆ¹ i Marija ROMIĆ²

¹ Tekstilno-tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Prilaz baruna Filipovića 28a,
10000 Zagreb, Hrvatska

² Agronomski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Svetošimunska cesta 25, 10000 Zagreb, Hrvatska

Otpornost prema zapaljenju i gorenju zaštitne odjeće i tkanina predstavlja odlučujući zahtjev za osiguravanje i zaštitu ljudskih života.

Ispitivani su efekti višefunkcionalnih obrada protiv gorenja i gužvanja provedenih na pamučnom materijalu. Uspoređene su vrijednosti granične količine kisika (LOI) s količinom fosfora vezanog na celulozni materijal. Osim klasičnog organofosfornog sredstva s N-metilolnom fosfornom komponentom za obradu protiv gorenja, korišten je i hidroksi funkcionalan organofosforni oligomer siromašan formaldehidom, koji se inače upotrebljava za obradu poliuretanskih materijala protiv gorenja. Razlog primjene ovog sredstva je njegova ekološka prihvatljivost.

S obzirom da sredstva koja se koriste za obradu protiv gorenja imaju smanjenu tendenciju vezivanja s funkcionalnim grupama celuloze, nužno je za postizanje postojanosti obrade na pranje koristiti sredstvo za umrežavanje, kao naprimjer: polikarboksilne kiseline, dimetiloldihidroksietilen ureu ili melamin formaldehidnu smolu uz odgovarajuće katalizatore. Na uzorcima nakon obrade i pranja ispitana je otpornost na gorenje vertikalno orijentiranog uzorka prema standardiziranoj metodi (ISO 6940–1984), mjerena je minimalna koncentracija kisika (LOI) prema metodi (ASTM D 2863–77), određena je koncentracija fosfora u uzorcima na optičkom emisijskom spektrometru s induktivno spregnutom plazmom (ICP – OES), prekidna čvrstoća određena je prema standardiziranoj metodi (ISO 13934/1-EN ISO 13934/1) te su određeni kutevi oporavka prema metodi (HRN F.S2.018).

Dobiveni rezultati izmjereni po prethodno navedenim metodama govore u prilog dobroj učinkovitosti obrade protiv gorenja s ekološki povoljnijim sredstvima na pamučnom materijalu. Rezultati dobiveni s hidroksi funkcionalnim organofosfornim oligomernim spojem koji ne sadrži N-metilolnu komponentu potiču na razmišljanje o daljnjem poboljšanju u smislu postojanosti same obrade.

**UTJECAJ PROCESNIH PARAMETARA I PRETHODNE
OBRADE NA KVALITETU I KINETIKU SUŠENJA ORGANSKIH
UZORAKA JABUKA**

**INFLUENCE OF PROCESS PARAMETERS AND
PRETREATMENTS ON QUALITY AND DRYING KINETICS OF
ORGANIC APPLE SAMPLES**

Stela JOKIĆ, Darko VELIĆ, Mate BILIĆ, Jasmina LUKINAC,
Mirela PLANINIĆ and Ana BUCIĆ-KOJIĆ

Department of Process Engineering, Faculty of Food Technology,
University J. J. Strossmayer of Osijek, Franje Kuhača 18, 31000 Osijek, Croatia

Post B9

The drying characteristics of "Florina" apple were investigated using a laboratory tray drier at different drying temperatures, different airflow velocities and different pretreatments. Fresh samples of apple were cut into tube-shaped samples, diameter 20 mm and height 5 mm. Temperatures of drying for non-treated samples were 50, 60, and 70 °C, and airflow velocities 1.5 and 2.75 m s⁻¹. To speed-up drying kinetics and to prevent enzymatic and non-enzymatic browning during dehydration process, different physical and chemical pretreatments of samples were applied. Prior to drying at temperature of 60 °C and at airflow velocity of 2.75 m s⁻¹, apple samples were treated as follows: blanching in hot water at temperature of 85 °C; dipping in 0.5 % ascorbic acid solution; dipping in 0.3 % L-cysteine solution; dipping in 0.1 % 4-hexyl resorcinol solution; dipping in 0.5 % sodium metabisulfite solution and finally dipping in mixture solution of 0.05 % 4-hexyl resorcinol and 0.5 % sodium metabisulfite. The aim was to obtain apple with approximately 12 % water content, good texture, good rehydration ability and suitable color. The effect of drying temperatures, airflow velocities and different pretreatment methods on the properties of dried materials were investigated using standard analytical methods: thermogravimetric, rehydration, colorimetric. The drying kinetic equations were estimated using Page's mathematical model. The results of the estimation showed good agreement with the experimental data. The best results (reduced drying time, high rehydration ratio and minimum color change) were achieved when samples were pretreated with 4-hexyl resorcinol. Apple samples pretreated with blanching in hot water at temperature of 85 °C resulted in faster drying rate and higher rehydration ratio, but unacceptable change in color appearance.

**POVEĆANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI TiO₂
MODIFIKACIJOM S NATRIJEVIM SILIKATOM**
**INCREASE OF THE PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TiO₂
BY WATER GLASS MODIFICATIONS**

Franjo JOVIĆ i Vesna TOMAŠIĆ

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Savska cesta 16,
10000 Zagreb, Hrvatska

Post B10

Površinska modifikacija TiO₂ natrijevim silikatom znatno utječe na njegovu fotokatalitičku aktivnost pri oksidaciji hlapljivih organskih spojeva (HOS-a) u plinskoj fazi. Učinkovitost pročišćavanja zraka fotokatalitičkom oksidacijom u velikoj mjeri ovisi i o relativnoj vlažnosti zraka. Tijekom fotokatalize dolazi do nastajanja hidroksilnih radikala, koji imaju važnu ulogu u ukupnom mehanizmu reakcije jer djeluju kao primarni oksidans. Međutim, uslijed potrošnje hidroksilnih radikala tijekom reakcije potrebno je njihovo obnavljanje kako bi se održala zadovoljavajuća aktivnost katalizatora. Male količine SiO₂ koji nastaju spomenutom modifikacijom TiO₂ fotokatalizatora dovode do porasta aktivnosti zbog povećanja hidrofилности površine.

U radu je istraživana fotokatalitička oksidacija toluena (kao modelnog hlapljivog organskog spoja) na TiO₂ katalizatoru modificiranom dodatkom različitih udjela natrijevog silikata. Mjerenja su provedena u laboratorijskom anularnom fotokemijskom reaktoru opremljenom s centralno postavljenom UV svjetiljkom. Ispitan je utjecaj različitih procesnih parametara: relativne vlažnosti, ulazne koncentracije toluena i vremena zadržavanja na ukupnu učinkovitost procesa.

U cilju detaljnog opisivanja eksperimentalnog sustava predložen je matematički model fotokemijskog reaktora, uključujući i odgovarajući kinetički model. Na temelju usporedbe teorijskih rezultata dobivenih primjenom pretpostavljenog modela i eksperimentalnih rezultata ocijenjena je prihvatljivost modela.

**UTJECAJ SINTETSKOG ANTIOKSIDANSA NA STABILNOST
BIODIZELA PRIREĐENOG IZ OTPADNOG JESTIVOG ULJA**
**THE INFLUENCE OF SYNTETHIC ANTIOXIDANTS ON THE
STABILITY OF BIODIESEL MADE FROM USED EDIBLE OIL**

Milica KOPIĆ, Vinko RUKAVINA, Branka ŠPEHAR i Marko RADOŠEVIĆ
Sektor istraživanja i razvoja, INA-Industrija nafte d.d., Lovinčićeve b.b., 10000 Zagreb, Hrvatska

Post B11

Biodizel je alternativno dizelsko gorivo dobiveno iz biljnog ulja, životinjske masti ili rabljenog ulja i priređuje se preesterifikacijom, uz upotrebu alkohola i prisustvo katalizatora. Sastoji se od zasićenih i nezasićenih alkilnih estera masnih kiselina, a pojedinačna svojstva različitih masnih estera utječu na sveukupna svojstva biodizelskog goriva. Strukturne značajke molekula masnih estera koje utječu na svojstva goriva su dužina lanca, stupanj nezasićenosti i grananje. Prisustvo dvostrukih veza u molekuli uzrokuje veliku reaktivnost s kisikom, a to je najčešće kad je biodizel u neposrednom kontaktu sa zrakom. Skladištenjem biodizela tijekom dužeg perioda dolazi do promjene svojstava goriva, koja mogu ozbiljno ugroziti kvalitetu goriva. Različite sirovine za proizvodnju biodizela imaju prirodne antioksidanse koji imaju značajan utjecaj na stabilnost biodizelskog goriva. Ovaj rad prikazuje neke parametre pogodne za mjerenje učinaka sintetskog antioksidansa na stabilnost biodizelskog goriva, a to su oksidacijska stabilnost, sadržaj nezasićenih masnih kiselina u metilnom esteru, sadržaj linolenske kiseline u metilnom esteru, jodni broj, kiselinski broj, sadržaj estera, viskoznost.

KINETIČKA ANALIZA U ADIJABATSKOM KALORIMETRU

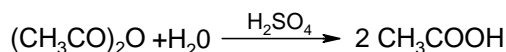
KINETIC ANALYSIS IN ADIABATIC CALORIMETER

Vanja KOSAR i Zoran GOMZI

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Savska cesta 16,
10000 Zagreb, Hrvatska

Post B12

U adijabatskom kalorimetru vođena je reakcija hidrolize anhidrida octene kiseline prema sljedećoj sumarnoj (stehiometrijskoj) jednadžbi:



Tijekom reakcije temperatura se mjerila temperaturnim osjetilima visoke razlučivosti na više položaja unutar reakcijske smjese koja je dobro miješana. Karakteristike eksperimentalnog sustava omogućuju da se s obzirom na veliku osjetljivost termoparnih senzora ($\pm 0,01$ °C) odrede toplinska svojstva reakcije i kod relativno malih toplinskih učinaka (egzotermnih ili endotermnih). Na osnovi izmjerenih temperatura (T_k i T_0) određena je reakcijska entalpija:

$$\Delta H_r = \frac{V_s \rho_s c_{ps} (T_k - T_0)}{n_{A0}}$$

Također, na osnovi mjerenih temperatura tijekom reakcije provedena je kinetička analiza hidrolize anhidrida octene kiseline te je predložen odgovarajući kinetički model. U literaturi se spominju dva mehanizma ove reakcije, i to reakcija 2. reda te reakcija n-tog reda s obzirom na anhidrid. Predloženi kinetički modeli prikazani su jednadžbama:

Reakcija n-reda :

$$r_A = \exp\left(\ln k_0 - \frac{E_a}{R_g T}\right) C_{AN}^n$$

Reakcija 2-reda:

$$r_A = \exp\left(\ln k_0 - \frac{E_a}{R_g T}\right) C_{AN} C_V$$

Kinetička analiza provedena je ID metodom uz Nelder Mead metodu za procjenu parametara modela k_0 i E_a i n . Na osnovi provedene kinetičke analize može se zaključiti o prikladnosti izabranog modela, primijenjenoj metodi analize, slaganju podataka s modelom (procjena parametara), te općim zapažanjima o provedbi eksperimenata.

**ANALIZA CITIRANOSTI ČASOPISA *CHEMICAL AND
BIOCHEMICAL ENGINEERING QUARTERLY*
TIJEKOM 1997. – 2007.**

**AN IMPACT ANALYSIS OF *CHEMICAL AND BIOCHEMICAL
ENGINEERING QUARTERLY* JOURNAL IN THE
PERIOD 1997 – 2007**

Tamara LEKIĆ and Želimir KURTANJEK

Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Pierottijeva 6,
10000 Zagreb, Croatia

Post B13

In this work are presented results of impact factor analysis of publications from *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* journal in the period of the last 10 years. The impact factors are determined according to the SCI-Expanded statistical database JCR (Journal Citation Report) [1,2]. Also are determined the number of each paper downloads according to the journal major topics: chemical engineering, biochemical engineering, environmental engineering and electrochemical engineering. The number of downloads are reported accordingly to HRCAK (Portal of Scientific Journals of Croatia) [3]. A correlation is derived between frequency of downloaded manuscripts recorded at HRCAK and number of citations reported in JCR database. A comparison of the trends in impact factors between *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* and related journals in the fields of chemical and biochemical engineering is reported.

According to ISI Web of Science the number of published items in each year has increased from 24 in 1997 to 54 in 2007, while number of citations rose from 10 in 1997 to 162 in 2007. In comparison, SCOPUS refers to number of citations in 2007 is 182. Impact factor evaluated for the last five years has increased from 0.275 in 2003 to 0.353 in 2007. However, the maximum impact factor of 0.632 was reached in 2005. The distribution by cited year of citations to articles published in *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* approximates a β function, with average value of 19 articles, and reaches maximum value of 33 articles in the period from 2002 – 2004. Contribution of self-citation is rather low, and is estimated to the level of 8 %. During this period manuscripts from Croatia represent 9.7 % of the total number of 578 publications.

The analysis is aimed for improvement of the journal policy toward scientific fields which have the highest impact factor and lead to *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* overall scientific significance.

[1] M. Jokić, M. Andreis, *Scientometrics* **75** (2008) 263.

[2] M. Jokić, *Bibliometrijski aspekti vrednovanja znanstvenog rada*, Sveučilišna knjižara, Zagreb, 2005, str. 67–119.

[3] E. Bauman, Ž. Kurtanjek, *Kemija u industriji* **51** (2002) 133.

**PRIMJENA ANALIZE SLIKE ZA ODREĐIVANJE
PROMJENE VIZUALNIH SVOJSTAVA SUŠENIH
PLOŠKI JABUKA SORTE "GOLD RUSH"**

**AN APPLICATION OF IMAGE ANALYSIS
AS NONDESTRUCTIVE METHOD ON
DRIED ORGANIC APPLE DISCS**

Jasmina LUKINAC, Stela JOKIĆ, Frane ČAČIĆ, Damir MAGDIĆ,
Darko VELIĆ, Mate BILIĆ and Srećko TOMAS

Department of Process Engineering, Faculty of Food Technology, University J. J. Strossmayer of
Osijek, Franje Kuhača 18, 31000 Osijek, Croatia

External features such as size, color and shape deformation were evaluated by applying digital image analysis method on dried organic apple discs variety "Gold Rush". Drying was performed in laboratory tray drier at different temperatures (50, 60, and 70 °C) at airflow velocity of 1.5 m s⁻¹. Different chemical pretreatments were applied on apple discs (dipping in 0.5 % ascorbic acid solution; 0.3 % L-cysteine solution; 0.1 % 4-hexyl resorcinol solution, 1 % sodium metabisulfite solution and mixture solution of 0.5 % ascorbic acid and 0.1 % sodium metabisulfite).

Color changes were obtained by digital image analysis in RGB color model. Basic elements of image analysis system were low voltage halogen lamps with reflector, which provided illumination of sample area of 760 ± 5 Lux, digital camera (Panasonic Lumix DMC-FZ30) and programs for image preprocessing and analysis IrfanView, Adobe Photoshop, Global Lab Image/2 and ImageJ).

Samples were placed at 60 cm from camera and captured directly from the white painted background.

Image processing and analysis were performed using mentioned softwares. Each picture was cropped to provide the same dimension (400 × 400 pixels). Analyses were done using four samples for every category (total number of analyzed pictures exceeds 360).

All parameters related to shape deformation (area, perimeter, Feret's diameter, circularity) decreased with drying time. According to external features, drying temperatures and color changes the optimal drying temperature was found to be 50 °C. The best results were achieved when samples were pretreated with ascorbic acid or mixture of ascorbic acid and sodium metabisulfite solution.

It was found that image analysis method can be used to characterise existing shape deformation during drying and observing the color change on dried organic apple discs.

**UTJECAJ POSTSINTETSKE OBRADJE ZEOLITA
MODIFICIRANIH BAKROM NA AKTIVNOST I STABILNOST U
REAKCIJI KATALITIČKE OKSIDACIJE FENOLA
VODIKOVIM PEROKSIDOM**

**INFLUENCE OF POSTSYNTHESIS TREATMENT OF COPPER
MODIFIED ZEOLITES ON THEIR ACTIVITY AND STABILITY
IN THE CATALYTIC WET PEROXIDE OXIDATION PROCESS**

Post B15

Karolina MADUNA VALKAJ, Ozren WITTINE i Stanka ZRNČEVIĆ
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19,
10000 Zagreb, Hrvatska

Zeoliti se kao katalizatori koriste u nizu industrijskih procesa, a posljednjih godina znanstvena su istraživanja vezana za te materijale usmjerena prema njihovoj potencijalnoj primjeni u procesima pročišćavanja otpadnih voda [1]. Njihova specifična mikroporozna struktura, kao i termička i kemijska stabilnost, čine ih izuzetno pogodnim katalizatorima za katalitičke oksidacijske procese. Katalitičke značajke zeolita, prije svega aktivnost i stabilnost, ključni su pokazatelji potencijalne primjene ovih materijala kao katalizatora za procese katalitičke oksidacije industrijskih otpadnih voda onečišćenih organskim zagađivačima [2,3]. Stoga je temeljni cilj rada proučavanje utjecaja postsintetske obrade komercijalnih zeolita modificiranih bakrom na aktivnost i stabilnost u reakciji katalitičke oksidacije fenola vodikovim peroksidom. Aktivnost katalizatora izražena je brzinom i dosegom reakcije oksidacije fenola i toksičnih međuprodukata reakcije, katehola i hidrokinona, dok je mjera stabilnosti katalizatora bila stupanj ispiranja (leechinga) katalitički aktivne tvari sa zeolitnog nosača u reakcijsku otopinu.

Cu-oblik katalizatora pripravljen je metodom ionske izmjene protonskog oblika komercijalnih ZSM5, Y5 i 13X zeolita, a postsintetska obrada sastojala se u termičkoj obradi pri različitim temperaturama kalciniranja. Reakcija je provedena u šaržnom Parrovom reaktoru pri atmosferskom tlaku i u rasponu temperatura od 323 do 353 K. Koncentracija katalitički aktivne komponente, bakra bila je oko 3 mas. %, dok su početne koncentracije reaktanata iznosile $c_F = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, odnosno $c_{VP} = 0,10 \text{ mol dm}^{-3}$. Dobiveni eksperimentalni podaci testirani su predloženim kinetičkim modelom, 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.* **144** (2007) 663–667.

[3] K. Maduna Valkaj, A. Katović, V. Tomašić, S. Zrnčević, *Chem. Eng. Technol.* **31** (2008) 398–403.

KARAKTERIZACIJA DOMAĆIH NAFTI CHARACTERIZATION OF DOMESTIC CRUDE OILS

Zoran MARIĆ, Maja FABULIĆ RUSZKOWSKI, Marko RADOŠEVIĆ,
Sanda TELEN, Štefica PODOLSKI i Helena TKALČIĆ

Sektor istraživanja i razvoja, INA Industrija nafte, Lovinčičeva bb, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post B16

Nafta je kompleksna smjesa ugljikovodika koja sadrži spojeve sumpora, dušika i kisika te metale. Fizikalno-kemijske karakteristike nafte te iskorištenja i svojstva proizvoda koji se iz nje dobivaju variraju od sirovine do sirovine, ovisno o tipu i koncentraciji ugljikovodika te udjelu hetero-spojeva. Za ocjenu nafte kao potencijalne sirovine za preradu veoma je važno upoznati se s njenim fizikalno-kemijskim karakteristikama.

Podaci dobiveni destilacijom sirove nafte omogućavaju optimalni izbor nafte pri kupovini te procjenu prinosa i kvalitete produkata koji se svakodnevno dobivaju u preradi, prvenstveno motornih goriva. Iako se prerada domaćih nafti smanjuje iz godinu u godinu, veoma je važno izraditi nove eseje (eng. *crude oil assay*) koji se koriste prilikom optimiranja rada jedinica za atmosfersku i vakuum destilaciju u Rafineriji nafte Sisak.

U radu se obrađeni uzorci nafte Slavonija i Moslavina te plinskog kondenzata koji u različitim udjelima čine domaću naftu. Laboratorijska destilacija navedenih uzoraka provedena je prema ASTM D 2892 i ASTM D 5236 metodama. Dobivenim frakcijama iz uzoraka nafte (primarni benzin, teški benzin, petrolej, lako plinsko ulje, teško plinsko ulje, vakuum lako plinsko ulje, vakuum teško plinsko ulje, atmosferski ostatak i vakuum ostatak) određene su fizikalno-kemijske karakteristike. Iz dobivenih podataka načinjeni su novi eseji domaćih nafti koji sadrže niz važnih podataka koji se koriste za valorizaciju domaćih nafti u odnosu na strane nafte, kao i za praćenje ovisnosti promjene kvalitete samih nafti o proteklom vremenu. Dobiveni rezultati destilacijskih krivulja uspoređeni su s krivuljama rađenim prije desetak i više godina.

UTJECAJ TiO_2 NA PROCES SINTERIRANJA MAGNEZIJEVA OKSIDA IZ MORSKE VODE

EFFECT OF TiO_2 ON THE SINTERING PROCESS OF MAGNESIUM OXIDE FROM SEAWATER

Vanja MARTINAC, Miroslav LABOR, Jelena JAKIĆ i Nedjeljka PETRIC
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Sveučilište u Splitu, Teslina 10 / V, 21000 Split, Hrvatska

Post B17

U radu je ispitivan utjecaj dodatka TiO_2 na svojstva magnezijeva oksida dobivenog iz morske vode nestehiometrijskim načinom taloženja uz dodatak 80 % od stehiometrijski potrebne količine dolomitnog vapna kao taložnog sredstva.

Magnezijev oksid dobiven iz morske vode nestehiometrijskim načinom taloženja sadrži borov(III) oksid kao onečišćenje. Tijekom reakcijskog taloženja magnezijeva hidroksida bor koji se nalazi u morskoj vodi (u obliku nedisocirane ortoboratne kiseline H_3BO_3 , a djelomično i kao borat ion H_2BO_3^-) adsorbira se na talog magnezijeva hidroksida, te ga je odgovarajućim načinom ispiranja taloga $\text{Mg}(\text{OH})_2$ potrebno smanjiti na najmanju moguću mjeru. B_2O_3 je nepoželjna primjesa u magnezijevom oksidu dobivenom iz morske vode. Naime, svojstva magnezijeva oksida specijalne namjene, tj. visoke čvrstoće, značajno ovise o sadržaju bora u produktu. Kvalitetni sinterirani magnezijev oksid sadrži vrlo malu količinu B_2O_3 . Granica onečišćenja borom ne bi trebala biti veća od 0,05 mas. % B_2O_3 u vatrostalnom magnezijevom oksidu.

Kod pripreme uzoraka primijenjen je kombinirani način ispiranja taloga magnezijeva hidroksida (3+2), tj. ispiranje dekantacijom vršeno je tri puta zaluženom destiliranom vodom pH vrijednosti 12,50 i dva puta destiliranom vodom pH vrijednosti 6,74. Višekratno ispiranje na filter papiru (5 puta) provedeno je istim sredstvom za ispiranje (svježa destilirana voda pH vrijednosti 6,74).

Izvršeno je zatim izotermno i aktivirano sinteriranje uzoraka MgO (80 %-tno taloženje) bez dodatka TiO_2 i uz dodatak 5 i 8 mas. % TiO_2 pri temperaturi 1700 °C u trajanju 1 sat, sa svrhom da se utvrde svojstva ovih uzoraka prvenstveno s obzirom na udjel B_2O_3 u uzorcima nakon procesa sinteriranja.

Rezultati ispitivanja ukazuju da dodatak od 5 i 8 mas. % TiO_2 izrazito utječe na smanjenje udjela B_2O_3 tijekom aktiviranog sinteriranja magnezijeva oksida iz morske vode, tj. za 82 % – 87 % je manji u odnosu na udjel B_2O_3 u uzorku MgO (80 %-tno taloženje) bez dodatka TiO_2 (0,032 mas. %), te se uzorci mogu karakterizirati kao vatrostalni materijal veoma niskog sadržaja B_2O_3 . Dodatak TiO_2 u količini 5 mas. % dovoljan je da veže prisutni CaO i time utječe na značajnije isparavanje B_2O_3 u procesu aktiviranog sinteriranja magnezijeva oksida iz morske vode. Tijekom sinteriranja postignuto je znatno zgušnjavanje uzoraka, tj. svi ispitivani uzorci imaju veoma malu brojnost otvorenih pora.

**MIKROVALNA PREDOBRAĐA ELEKTROPEĆNE
TROSKE U PROCESU USITNJAVANJA
MICROWAVE ASSISTED COMMINUTION OF STEEL SLAG**

Gordana MATIJAŠIĆ i Krunoslav ŽIŽEK

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

Post B18

Potreban korak u pripremi elektropećne troske za njezinu potencijalnu primjenu u građevinarstvu, proizvodnji cementa i cestogradnji jest proces usitnjavanja. Poznato je da se samo 1 % uložene energije u procesima usitnjavanja troši na lom čestica, dok se ostatak oslobađa u vidu toplinske energije. U ovom radu istražen je utjecaj mikrovalnog zračenja na učinkovitost usitnjavanja.

Ispitivanja su provedena s uzorcima elektropećne troske različitih veličina čestica. Raznolikost stanja disperznosti ostvarena je raspodjelom uzorka u pojedine veličinske intervale (*ASTM E11-95 standard*). Predobrada uzorka provedena je u standardnoj „multi-mode” mikrovalnoj pećnici, a usitnjavanje u laboratorijskom planetarnom mlinu s jednom posudom. Uvjeti suhog usitnjavanja (broj okretaja, veličina posude, veličina i broj tijela za usitnjavanje, vrijeme) te mikrovalnog tretmana (snaga, vrijeme izlaganja) su održavani istima. Komparacija rezultata studije usitnjavanja i usitnjavanja s prethodnom mikrovalnom obradom sagledana je s kinetičkog stajališta.

Mikrovalna predobrada elektropećne troske utječe na kinetiku procesa usitnjavanja što se očituje u pomacima specifičnih brzina loma veličinskih intervala. Uočeni utjecaj znatno ovisi o veličini čestica uzorka. Ovaj rad ukazuje na moguću integraciju mikrovalne obrade u proizvodni proces usitnjavanja i pripreme elektropećne troske.

**UTJECAJ PROCESNIH PARAMETARA NA ADSORPCIJSKO
ODSUMPORAVANJE DIZELSKIH GORIVA**

**THE INFLUENCE OF PROCESS PARAMETERS ON
ADSORPTIVE DESULFURIZATION OF DIESEL FUEL**

Marko MUŽIC, Katica SERTIĆ-BIONDA i Zoran GOMZI

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

Post B19

Adsorpcijsko odsumporavanje jedan je od alternativnih procesa uklanjanja organskih sumporovih spojeva iz ugljikovodičnih motornih goriva, pa tako i iz dizelskih goriva. Primjena adsorpcije za smanjenje sadržaja sumpora u dizelskim gorivima zamišljena je kao nadogradnja procesu hidrodesulfurizacije, temeljnom industrijskom postupku odsumporavanja naftnih frakcija koji se provodi u uvjetima visoke temperature i visokog tlaka, uz prisutnost vodika i katalizatora. Hidrodesulfurizacija je ključan proces u rafinerijskoj obradi naftnih frakcija kojim se uklanjaju velike količine sumpora koji se u sirovini nalazi u obliku tiola, sulfida, disulfida i tiofena, ali se u uobičajenim uvjetima rada ne mogu ukloniti benzotiofeni, dibenzotiofeni i benzonaftotiofeni. Proces adsorpcije omogućuje smanjivanje ukupnog sadržaja sumpora uklanjanjem benzotiofenskih i ostalih sumporovih spojeva primjenom odgovarajućeg adsorbensa u uvjetima sniženog tlaka i niže temperature. Proces adsorpcijskog odsumporavanja proveden je u laboratorijskoj aparaturi za šaržnu adsorpciju. U radu je utvrđen utjecaj različitih adsorbensa, vremena, temperature, početnog sadržaja sumpora, mase i veličine čestica adsorbensa na promjenu ukupnog sadržaja sumpora u dizelskom gorivu.

KORIŠTENJE OTPADNOG JESTIVOG ULJA KAO SIROVINE U PROCESU KATALITIČKOG KREKIRANJA

APPLICATION OF USED EDIBLE OIL AS FEEDSTOCK IN CATALYTIC CRACKING PROCESS

Maja FABULIĆ RUSZKOWSKI¹, Marko RADOŠEVIĆ¹, Ivica JERBIĆ²,
Vlasta SRIĆA¹ i Sanda TELEN¹

¹ Sektor istraživanja i razvoja, INA Industrija nafte, Lovinčićeva bb, 10000 Zagreb, Hrvatska

² Rafinerija nafte Sisak, INA Industrija nafte, A. Kovačića 1, 44000 Sisak, Hrvatska

Post B20

Istraživanja za dobivanje motornih goriva iz obnovljivih izvora intenzivirana su smanjenjem rezervi nafte, a time i pridobivih količina motornih goriva mineralnog porijekla te ekološkim zahtjevima. Najznačajnija goriva iz obnovljivih izvora koja se danas koriste u transportu su biodizel i bioetanol. Europska direktiva koja promovira upotrebu biogoriva u cestovnom transportu postavila je za indikativne ciljeve udjele biogoriva u ukupnoj količini goriva za 2005 g. od 2,0 % i 2010 g. od 5,75 %. 2007. godine donesena je Odluka Vlade Republike Hrvatske kojom se obvezuje proizvođače i distributere goriva u Hrvatskoj da motorna goriva plasirana na hrvatsko tržište sadrže 0,9 % biokomponenti.

U procesu fluid katalitičkog kreiranja (FCC) moguće je kao udio u standardnoj FCC sirovini koristiti različite vrste biokomponenti kao što su sve vrste jestivih ulja (suncokretovo, sojino, repičino i palmino ulje) te otpadna jestiva ulja. Radi povećane ukupne kiselosti nastalog produkta koja izaziva koroziju opreme ne preporučuje se korištenje ulja kao samostalne sirovine u ovom značajnom sekundarnom rafinerijskom procesu.

U radu je kao sirovina korišteno otpadno suncokretovo ulje koje se dodavalo standardnoj FCC sirovini u iznosu od 10 % v/v i 20 % v/v. Ispitivanje prinosa i raspodjele produkata načinjeno je testom mikroaktivnosti te su dobiveni rezultati uspoređeni s prinosima i produktima dobivenim iz standardne FCC sirovine. Korišten je ravnotežni zeolitni katalizator iz FCC jedinice iz naših rafinerija.

Pokazano je kako se korištenjem biokomponenti kao komponenti standardne FCC sirovine djelomično mogu zadovoljiti zahtjevi za korištenje biogoriva u cestovnom transportu te omogućiti kvalitetno zbrinjavanje otpadnih jestivih ulja bez velikih dodatnih ulaganja.

MODELIRANJE PROCESA IONSKE IZMJENE BAKRA NA SINTETSKOM ZEOLITU NaX

MODELLING OF THE COPPER ION EXCHANGE PROCESS ON THE SYNTHETIC ZEOLITE NaX

Sandra SVILOVIĆ, Davor RUŠIĆ, Ratimir ŽANETIĆ,
Renato STIPIŠIĆ i Anita BAŠIĆ

Kemijско-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, Teslina 10/V, 21000 Split, Hrvatska

Post B21

U ovom radu provedena su kinetička ispitivanja na sustavu bakar-zeolit NaX u neprotlačnom kotlastom reaktoru uz miješanje. Eksperimenti su provedeni miješanjem 1 g zeolita NaX s 0,2 dm³ otopine bakrovog (II) nitrata, različitih početnih koncentracija, brzinom od 180 okr/min i pri temperaturi od 298 K. U određenim vremenskim intervalima uzimani su uzorci točno određenog volumena te su centrifugirani i filtrirani. Koncentracija bakrovih (II) iona u filtratu određena je UV/Vis spektrofotometrom.

Dobiveni eksperimentalni podaci testirani su Ritchijevim kinetičkim modelom

$$q_t = q_e \left\{ 1 - \left[\frac{1}{1 + k_2 t} \right] \right\} \quad (1)$$

pri čemu su izračunati parametri modela: konstanta brzine, k_2 , i maksimalni kapacitet izmjene, q_e [1-3].

Daljnjom analizom pronađena je ovisnost između konstante brzine odnosno maksimalnog kapaciteta izmjene i početne koncentracije [4]. Uvrštavanjem dobivenih ovisnosti u jednadžbu (1) dobiva se model ovisnosti količine izmijenjenog metala o početnoj koncentraciji i vremenu. Ovim je omogućeno predviđanje količine izmijenjenog bakra za bilo koju početnu koncentraciju i vrijeme kontakta uz navedene eksperimentalne uvjete.

[1] A. Günay, E. Arslankaya, İ. Tosun, *J. Hazard. Mater.* **146** (2007) 362.

[2] X.-S. Wang, J. Huang, H.-Q. Hu, J. Wang, Y. Qin, *J. Hazard. Mater.* **142** (2007) 468.

[3] A. M. El-Kamash, *J. Hazard. Mater.* **151** (2008) 432.

[4] M. I. El-Khaiary, *J. Hazard. Mater.* **147** (2007) 28.

**NMR, FTIR, GC I GCXGC - USPOREDBA RAZLIČITIH
ANALITIČKIH TEHNIKA U ODREĐIVANJU BENZENA U
MOTORNIM BENZINIMA**

**NMR, FTIR, GC AND GCXGC – COMPARISON OF DIFFERENT
ANALYTICAL TECHNIQUES IN ANALYSIS OF BENZENE IN
SPARK ENGINE FUELS**

Post B22

Sanda TELEN, Vlasta SRIĆA, Branka ŠPEHAR i Jelena PARLOV VUKOVIĆ
Sektor istraživanja i razvoja, PF Korporativni procesi, INA – Industrija nafte, d.d., Lovinčičeva, b.b.,
10000 Zagreb, Hrvatska

Motorni benzini kompleksne su smjese više stotina spojeva, pretežno ugljikovodika, od kojih niz benzen dokazano najopasniji za ljudsko zdravlje i okoliš. Smanjivanje koncentracije benzena u motornim benzinima već je dulje vrijeme jedan od važnijih ciljeva međunarodne zajednice vezanih uz zaštitu okoliša. Važeći propisi Europske unije propisuju maksimalnu dozvoljenu koncentraciju benzena u motornim benzinima od 1 % v/v.

Analitičke tehnike i metode značajno su napredovale u analizi benzena i drugih monoaromatskih ugljikovodika nižeg vrelišta koji se javljaju kao komponente u motornim benzinima, s tendencijom daljnjeg usavršavanja. Suvremene tehnike koje se koriste su plinska kromatografija, masena spektrometrija, infracrvena spektrometrija, UV spektroskopija kao i vezane tehnike plinska kromatografija – masena spektrometrija, te plinska kromatografija – FT infracrvena spektroskopija.

Međunarodne normirane organizacije (ASTM, ISO, EN) razvile su i normirale niz instrumentalno-analitičkih metoda za određivanje benzena u motornim benzinima. Najčešće tehnike koje se pri tom koriste su plinska kromatografija i spektrometrija masa, međutim s vrlo složenim sustavima plinsko-kromatografskih kolona koji znatno ograničavaju primjenu tih metoda izvan sustava rutinskog praćenja proizvodnog procesa (procesni analizatori).

U ovom radu bit će prikazane mogućnosti instrumentalnih tehnika koje nisu opisane standardnim postupcima u određivanju koncentracije benzena u motornim benzinima. Pri tom su uspoređene mogućnosti nuklearne magnetne rezonancije (NMR), dvodimenzionalne plinske kromatografije (GCXGC) i plinske kromatografije (interno razvijena metoda) s infracrvenom spektroskopijom koja koristi standardnu metodu *HRN EN 238 – Određivanje benzena infracrvenom spektrometrijom*. Ispitivanja su provedena na certificiranim radnim materijalima, uzorcima iz sustava međulaboratorijskog poredbenog ispitivanja (ASTM), te na realnim uzorcima sa tržišta. Dobiveni rezultati pokazuju da se sve ispitane tehnike mogu ravnopravno koristiti u određivanju benzena u motornim benzinima pri čemu kompleksnost ili dostupnost instrumenta ne predstavlja ograničenje, već prednost.

DEAROMATIZACIJA BAZNIH ULJA DEAROMATIZATION OF BASE OILS

Helena TKALČIĆ, Maja FABULIĆ RUSZKOWSKI, Jakov ROMANO,
Tanja TOMIĆ i Jelena PARLOV VUKOVIĆ

Sektor istraživanja i razvoja, INA Industrija nafte, Lovinčićeva bb, 10000 Zagreb, Hrvatska

Bazna ulja smjese su viših ugljikovodika dobivenih preradom nafte, pretežito alkiliranih naftena i alkiliranih hibridnih aromatsko-naftenskih ugljikovodika sastavljenih od molekula s 25 do 40 ugljikovih atoma.

Temeljna sirovina za proizvodnju baznih ulja je ostatak atmosferske destilacije nafte, tj. frakcija s vrelištem višim od 350 °C koja se vakuum destilacijom odvaja u nekoliko frakcija i vakuum ostatak. Dobivene frakcije destilacije međusobno se razlikuju po sastavu i viskoznosti te su vrlo bogate aromatima koji negativno utječu na kvalitetu baznih ulja, jer smanjuju indeks viskoznosti kao i kemijsku stabilnost. Iz navedenih razloga bazna ulja se podvrgavaju procesima dearomatizacije, odnosno uklanjanja aromatskih ugljikovodika.

U radu je opisana dearomatizacija baznih ulja procesom kapljevinske ekstrakcije. Kapljevinska ekstrakcija ravnotežni je separacijski proces djelomičnog ili potpunog uklanjanja jedne ili više komponenti iz kapljevite smjese pomoću selektivnog otapala.

U radu su kao otapala korišteni furfural, sulfolan te smjesa furfurala i sulfolana u različitim omjerima. Obradivana sirovina smjesa je baznih ulja s rasponom vrelišta od 264 do 533 °C. Provedena je višestupnjevita kapljevinska ekstrakcija uz omjer otapalo/sirovina 1:2.

Količina monoaromata i poliaromata u obrađenoj frakciji određena je tehnikom tekućinske kromatografije i tehnikom ¹H NMR spektrometrije.

**LIN-LOG KINETIKA: PRIMJENA ZA MATEMATIČKO
MODELIRANJE ODAZIVA CENTRALNOG METABOLIZMA
E. coli NA IMPULS GLUKOZE**

**LIN-LOG KINETICS: CASE STUDY OF MATHEMATICAL
MODEL OF CENTRAL METABOLISM RESPONSE OF *E. coli*
UPON GLUCOSE IMPULS**

Ana TUŠEK and Želimir KURTANJEK

Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Pierottijeva 6,
10000 Zagreb, Croatia

Post B24

In this work a mathematical model based on lin-log kinetic formalism for analysis of dynamics and metabolism flux analysis is applied. The linear-logarithmic kinetics (lin-log kinetics) approach uses approximative functions to describe a rate of enzymatic reaction in metabolic network in a simple, concentration non-linear and parameter linear manner [1,2]. The reaction rate is proportional to the enzyme level while the effect of metabolite levels is described by a linear sum of non-linear logarithmic concentration terms [3].

Here the lin-log approach is applied for mathematical model describing metabolic response of the *Escherichia coli* central metabolism upon glucose impulse. The model was developed by Degenring *et al.* [4] based on experimental data gathered by method of automated sampling and it was improved by Čerić and Kurtanjek [5]. Mathematical model is composed of 24 biochemical reactions and it includes 132 kinetic parameters. The purpose of applying lin-log approach on model of *E. coli* central metabolism is to get uniform format (structure of the lin-log equations is the same for all types of kinetics) and reduction of model parameter, which makes the model mathematically simpler. The results are compared with the classical modeling approach based on Michaelis-Menten kinetic rate expressions. The implications of the two modeling approaches are studied in view of metabolic flux analysis.

- [1] M. T. A. P. Kresnowati, W. A. van Winden, J. J. Heijnen, *Metab. Eng.* **7** (2005) 142–153.
- [2] I. E. Nikerel, W. A. van Winden, W. M. van Gulik, J. J. Heijnen, *SNE* **17** (2007) 19–26.
- [3] D. Visser, J. J. Heijnen, *Metab. Eng.* **5** (2003) 164–176.
- [4] D. Degenring, C. Fromel, G. Dikata, R. Takors, *J. Process Control* **14** (2004) 729–745.
- [5] S. Čerić, Ž. Kurtanjek, *Chem. Biochem. Eng. Q.* **20** (2006) 243–253.

PONAŠANJE SLITINA Al-Ga PRILIKOM KATODNE POLARIZACIJE U OTOPINI NaCl

BEHAVIOUR OF Al-Ga ALLOY AT CATHODIC POLARIZATION IN NaCl SOLUTION

Antonija VIŠEKRUNA¹, Jagoda RADOŠEVIĆ² i Sanja SLAVICA MATEŠIĆ³

¹Aluminij d.d. Mostar, Stjepana Radića 70, 88000 Mostar, Bosna i Hercegovina

²Fakultet elektrotehnike, strojarstva i brodogradnje, Ruđera Boškovića b.b., 21000 Split, Hrvatska

³TLM d.d. Narodnog preporoda 12, 22000 Šibenik, Hrvatska

Post B25

Ispitan je utjecaj različitog sadržaja galija u slitinama 5N Al-Ga na prirodu fenomena koji se dešava u međufazi (slitina-otopina) prilikom katodne polarizacije do visokih katodnih potencijala. Ispitivanje vremenske ovisnosti katodne gustoće struje o pulsirajućem elektroodnom potencijalu od vrijednosti E_{OCP} do -2000 mV prema ZKE, te duljine trajanja pulsa od 1 s, provedeno je potenciostatskom pulsnom metodom.

Nadalje, nastojale su se procijeniti količine stvorenih produkata na površini u dva bitno različita područja katodnih potencijala.

Površina ispod vremenskog odgovora katodne struje predstavlja količinu naboja utrošenog za redukciju, Q_c . Eksponencijalno opadanje struje s vremenom, kao i mali iznosi Q_c , ukazuju da u području nižih katodnih potencijala (NKP), oksidni sloj zadržava svoja svojstva. U području visokih katodnih potencijala (VKP) dolazi do katodnog proboja i hidratacije oksidnog filma.

Anodni struja-vrijeme odgovori oslikavaju oksidaciju supstancija koje su nastale za vrijeme katodnog procesa.

[1] E. P. G. T. Van de Ven, H. Koelmans, *J. Electrochem. Soc.* **123** (1976) 143.

[2] J. Hunter, G. Scamans, J. Sykes, *Power Sources*, International Power Sources Symposium Committee, 1990, p. 193.

[3] C. B. Breslin, W. M. Carroll, *Corros. Sci.* **33** (1992) 1735.

[4] M. Kliškić, J. Radošević, Lj. Aljinović, *J. Appl. Electrochem.* **24** (1994) 814.

[5] A. Višekruna, Doktorska disertacija, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2007.

**MATEMATIČKI MODEL PROIZVODNJE ETIL LAKTATA
KATALIZIRANE LIPAZOM U IONSKOJ KAPLJEVINI**
**MATHEMATICAL MODEL OF THE LIPASE CATALYZED
ETHYL LACTATE PRODUCTION IN IONIC LIQUID**

Maja ZEBIĆ¹, Ana VRŠALOVIĆ PRESEČKI², Zvezdana FINDRIK²,
Brigitte MAJOR³, Laszlo GUBICZA³ i Đurđa VASIĆ-RAČKI²

¹ Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, I. Lučića 5, 10000 Zagreb, Hrvatska

² Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Savska cesta 16,
10000 Zagreb, Hrvatska

³ Institute of chemical and process engineering, University of Pannonia, Egyetem u. 10,
H-8200 Vésziprem, HUNGARY

Post B26

Etil laktat je netoksičan i biorazgradljiv ester koji posjeduje izvanredna svojstva otapala. Kao takav može zamijeniti toksična i halogenirana otapala u širokom spektru industrijske primjene [1]. Sinteza etil laktata uključuje reakciju između etanola i mliječne kiseline u kojoj je voda sporedni produkt. Reakcije esterifikacije odvijaju se u kiselom mediju i kao takve su autokatalitičke. Brzina autokatalitičkih reakcija je obično mala te je stoga nužna upotreba katalizatora [2]. U ovom radu je kao katalizator reakcije upotrijebljen enzim lipaza iz *Candida antarctica* (Novozyme 435). Kako bi se izbjegla deaktivacija enzima, reakcija je provedena u ionskoj kapljevinu (CYPHOS 4).

Metodom početnih reakcijskih brzina ispitana je kinetika reakcije esterifikacije kao i povratne reakcije, hidrolize etil laktata. U obje reakcije ispitana je utjecaj svih reakcijskih komponenta na početnu reakcijsku brzinu. U tu svrhu proveden je niz eksperimenata u šaržnom reaktoru pri optimalnim uvjetima ($n = 150$ rpm; $T = 40$ °C). Ustanovljeno je da voda kao produkt inhibira reakciju esterifikacije. Brzina reakcije je opisana Michaelis-Menteničinim kinetičkim modelom uz antikompetitivnu inhibiciju produktom. Brzina povratne reakcije opisana je dvosupstratnim Michaelis-Menteničinim kinetičkim modelom uz antikompetitivnu inhibiciju produktom. Kinetički parametri za obje reakcije procijenjeni su nelinearnom regresijom iz eksperimentalnih rezultata. Maksimalna aktivnost lipaze je oko 100 puta veća u reakciji hidrolize etil laktata od aktivnosti u esterifikaciji. Dobivene K_m vrijednosti pokazuju veći afinitet biokatalizatora prema mliječnoj kiselini prema afinitetu etil laktatu i vodi. Razvijen je matematički model proizvodnje etil laktata, te je validiran u šaržnom reaktoru. U ponovljenom eksperimentu upotrijebljen je isti enzim koji je korišten u prvom eksperimentu, a dodane su svježe količine supstrata. Pretpostavljeni matematički model dobro je opisao eksperimentalne rezultate. Postignuta je ravnotežna konverzija od 50 %, te tijekom provedbe oba eksperimenta nije uočena deaktivacija enzima.

[1] J. Gao, X. M. Zhao, L. Y. Zhou, Z. H. Huang, *Chem Eng Res Des.* **85** (2007) 525–529.

[2] C. S. M. Pereira, S. .P. Pinho, V. M. T. M. Silva, A. E. Rodrigues, *Ind. Eng. Chem. Res.* **47** (2008) 1453–1467.

SIRIFIKACIJA MLIJEKA S REZIDUAMA CEFALOSPORINA CHEEZMACKING FROM MILK WITH REZIDUAS OF CEPHALOSPORINS

Josip ŽAPER¹, Mirjana ODAK¹, Irena LISTEŠ³ i Anita RAKIĆ²

¹Mils-Mljekara Split d.d., Komulovića put 4, 21000 Split, Hrvatska

²Zavod za javno zdravstvo Splitsko-dalmatinske županije, Vukovarska 46, 21000 Split, Hrvatska

³Veterinarski zavod Split, Poljička cesta 33, 21000 Split, Hrvatska

Post B27

Predmet ovog rada je problem sirenja mlijeka s reziduama antibiotika. Konkretno, utjecaj Cefalosporina na kiseljenje, te naknadno sirenje mlijeka poslije dodavanja 100%-tnog himozina (renina) kao sirila.

Kod standardnog dilucijskog testa, minimalne inhibitorne koncentracije na Ceporex, je prerano došlo do kiseljenja, poradi manjka supstrata (mlijeka), pa je *Leuconostoc* sp. preusmjerio metabolizam piruvata, te postao heterolaktičan s povećanom fermentacijom acetata, etanola, matanata i laktata. Koncentracija cefalexin-monohidrata se kretala od 0,1 do 6 mg L⁻¹.

Kod drugog pokusa, s 1 mL Ceporexa je pravovremeno došlo do titracijske kiselosti od 8,0 °SH u kadi, kao i u većine proba, te je dodan himozin, a sirenje je za koncentracije od 1 do 5000 µg L⁻¹ kod većine proba bilo uspješno, te se dobila ekvivalentna količina koaguluma uz izdvajanje mliječnog seruma (sirutke).

U trećem pokusu je korišten Rilexine, za mastitis goveda, u koncentraciji cephalexin-monohidrata od 12,52, pa do 160 mg mL⁻¹, gdje je također nesmetano došlo do koagulacije, ali s vodenasto-mrvastom strukturom gruča i također ranijom acidifikacijom, tj. zakašnjenim sirenjem s reninom. Prilikom toga je došlo do sinereze veće količine mliječnog seruma.

Iz navedenog bi se dalo zaključiti kako cephalosporini bitnije ne inhibiraju sintezu stanične stijenke djelujući na β-laktamazu, kao i na simbiotske odnose *Leuconostoc cremoris* i *Lactococcus lactis* u prisutnosti „njihovog supstrata, - mlijeka, te time i ne stvaraju problem sirifikacije mlijeka; sinereze i koagulacije.

Poradi navedenog se može smatrati da je Cephalexin idealan za mljekarstvo, premda praksa pokazuje kako nije djelotvoran za terapiju mastitisa s uveolama parenhimskog glandularnog histusa, kao što nisu mnogi antibiotici.

- [1] Lj. Tratnik, *Mlijeko-tehnologija, biokemija i mikrobiologija*, HMU, Zagreb, 1998, str. 187–274, 218/319.
- [2] J. Fališevac *et al.*, *Antibiotici i antibiotska terapija*, UIJ i PLIVA, Zagreb, 1971, 2sv.
- [3] V. Punda-Polić, J. Bagatin, N. Bradarić, *Antibiotici – racionalna primjena*, KB Split, Split, 1998, str. 25–31, 233–254/288
- [4] N. Mijatović, *Antibiotici u stočarskoj proizvodnji*, Veterinarski fakultet, Beograd, 1971, str. 89–93/208

GRANULIRANJE DOLOMITA U FLUIDIZIRANOM SLOJU FLUID BED GRANULATION OF DOLOMITE

Krunoslav ŽIŽEK i Marin HRASTE

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

Post B28

Eksperimentalne studije provedene su s ciljem ispitivanja mogućnosti granuliranja dolomita u fluidiziranom sloju. Prezentiran je utjecaj pojedinih procesnih uvjeta (u ovom segmentu istraživanja, omjera masa veziva i dolomita, te brzine doziranja veziva na masu čvrstog) na raspodjelu veličina granula (RVG). Istaknuta je komparacija s postojećim istraživanjima smičnog granuliranja.

Korištena disperzna faza jest dolomit (*Agrodol, Kamen Sirač d.d.*), raspodjele veličina čestica određene metodom laserske difrakcije (*Malvern Mastersizer 2000*), a izražene parametrima $x_{3,2} = 7,3 \mu\text{m}$ i $x_{4,3} = 29,2 \mu\text{m}$. Kao vezivna formulacija primijenjen je trokomponentni sustav voda-melasa-polivinilpirolidon (PVP K30). Serije eksperimenata provedene su u procesnoj jedinici laboratorijskog mjerila za granuliranje u fluidiziranom sloju (*Uni-Glatt, GmbH*). Vezivo je dozirano na masu čvrstoga odozgo raspršivanjem u struji zraka. Raznolikost procesnih uvjeta ostvarena je mijenjanjem protoka peristaltičke pumpe za doziranje veziva te same količine veziva. Ostali uvjeti granuliranja (ulazna temperatura zraka, promjer sapnice za raspršivanje veziva, tlak struje zraka, masa dolomita i udjeli pojedinih komponenata u vezivu) su držani nepromjenjivima. Nakon postignute željene izlazne temperature zraka, sustavu granula određena je raspodjela veličina čestica analizom sitima (*ASTM E11-95* standard) i prikazana normaliziranom funkcijom gustoće raspodjele.

Stohastičko gibanje čestica dolomita u fluidiziranom sloju, uz dodatak navedene vezivne formulacije rezultira monomodalnim, uskim raspodjelama veličina granula. Uočen je evidentan utjecaj navedenih procesnih uvjeta na RVG, ali je on signifikantno manje izražen nego kod smičnog granuliranja. Ovaj rad prepoznaje se kao vrijedna osnova za daljnji, komparativni studij kinetike granuliranja dolomita.

C

MATERIJALI
MATERIALS

KINETIKA PROCESA RAZGRADNJE NITROCELULOZE

KINETICS OF DECOMPOSITION PROCESSES OF NITROCELLULOSE

Sanja MATEČIĆ MUŠANIĆ¹, Muhamed SUĆESKA¹, Ivona FIAMENGO¹
i Ivana ŠOLJIĆ²

¹ Brodarski institut, Av. V. Holjevca 20, 10000 Zagreb, Hrvatska

² Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 20,
10000 Zagreb, Hrvatska

Post C1

Tijekom vremena u masi baruta se odvija niz kemijskih i fizikalnih procesa kao što su gubitak stabilizatora, difuzija i isparavanje nitroglicerina, razgradnja nitroestera (nitroglicerina i nitroceluloza) i dr., uslijed čega dolazi do promjene fizičkih, kemijskih, toplinskih, balističkih te mehaničkih svojstava baruta. U konačnici to rezultira promjenom svojstava baruta te smanjenjem vremena njihove pouzdane upotrebe.

S obzirom da na mehaničku stabilnost baruta presudan utjecaj imaju svojstva nitroceluloze kao matrice, cilj ovoga rada bio je istražiti kinetiku procesa termičke razgradnje nitroceluloze.

Kinetika razgradnje nitroceluloze određena je na temelju sljedećih eksperimenata:

- praćenjem gubitka mase uzorka nitroceluloznog baruta u ovisnosti o vremenu izotermnog zagrijavanja ($t = 140\text{ °C}$ do 165 °C), primjenom termogravimetrijske analize, te
- praćenjem promjene srednje molekulske mase nitroceluloze u uzorcima dvobaznog baruta, u ovisnosti o vremenu izotermnog zagrijavanja u termostatu ($t = 80\text{ °C}$ do 90 °C), primjenom kromatografije na propusnom gelu.

Na temelju rezultata izotermne termogravimetrijske analize utvrđeno je da se ovisnost gubitka mase uzoraka nitroceluloznog baruta o vremenu izotermnog zagrijavanja može opisati: a) primjenom potencijalnog reakcijskog modela (u početnoj fazi razgradnje, $\alpha < 0,2$), te b) primjenom reakcijskog modela n -tog reda (u završnoj fazi razgradnje, $\alpha > 0,4$), dok je obradom rezultata kromatografije na propusnom gelu utvrđeno da se promjena srednje molekulske mase nitroceluloze u uzorcima dvobaznog baruta s vremenom ubrzanog starenja može opisati primjenom reakcijskog modela prvoga reda.

Navedenim metodama je utvrđeno da se energija aktivacije procesa razgradnje nitroceluloze ovisno o temperaturnom području izotermnog zagrijavanja uzoraka, te eksperimentalnoj metodi, kreće od 145 kJ mol^{-1} do 175 kJ mol^{-1} , a predeksponencijalni faktor od $1,4 \times 10^{14}\text{ s}^{-1}$ do $1,1 \times 10^{16}\text{ s}^{-1}$.

**UTJECAJ TERMALNOG STARENJA NA FIZIKALNA
SVOJSTVA ALUMINO SILIKATNOG KATALIZATORA**
**INFLUENCE OF THERMAL AGEING ON PHYSICAL
PROPERTIES OF ALUMINO-SILICATE CATALYST**

Željka BANTIĆ, Ivana ČOVIĆ KNEZOVIĆ i Helena TKALČIĆ
Sektor istraživanja i razvoja, INA-Industrija nafte d.d., 10000 Zagreb, Hrvatska

Post C2

U rafinerijskim procesima postavljaju se zahtjevi za aktivnim i stabilnim katalizatorima, a isto tako važnu ulogu u procesu ima njihova otpornost prema deaktivaciji. Katalizatori se deaktiviraju za vrijeme produženog izlaganja procesnim uvjetima. Termička deaktivacija odnosno starenje aluminosilikatnog katalizatora odnosi se na sturturne i porozne promjene, koje dovode do opadanja katalitičke aktivnosti. Starenje aluminosilikatnog katalizatora se javlja u regeneracijskim ciklusima, jer je katalizator izložen temperaturama, koje su znatno veće od onih u procesu krekiranja.

U radu je praćen utjecaj povišenih temperatura i vremena izlaganja na promjene specifične površine i poroznosti. Određivanje specifičnih površina i poroznih svojstava provedeno je prema BET-metodi. Rezultati ispitivanja pokazuju da izlaganje ispitivanog katalizatora povišenim temperaturama za duže vrijeme utječe na opadanje specifične površine i gubitak porozne strukture, što dovodi do katalitičkog starenja. Svrha rada je ukazati da je otpornost katalizatora prema smanjenju poroznosti važan čimbenik u određivanju njegova vijeka trajanja u procesu.

SINTEZA ZEOLITA A IZ HIDROGELA

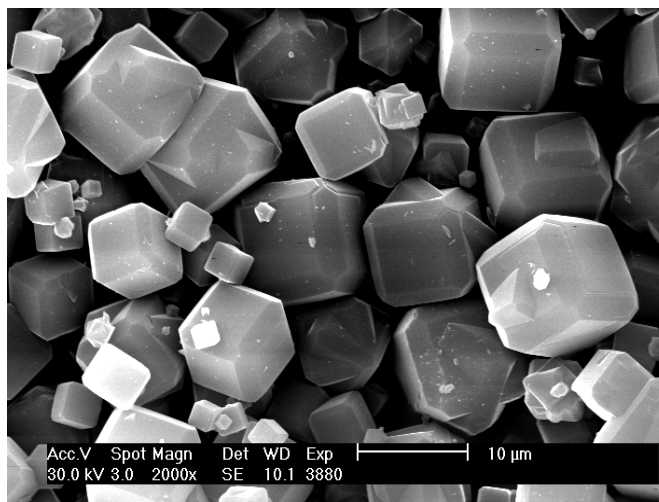
SYNTHESIS OF ZEOLITE A FROM HYDROGEL

Josip BRONIĆ, Ana PALČIĆ i Boris SUBOTIĆ
Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

Sinteza zeolita A iz hidrogela odvija se posredstvom tekuće faze, tj. istovremeno se odvija proces otapanja gela i rasta kristala zeolita. Otapanjem gela nastaju reaktivne aluminatne, silikatne i alumosilikatne čestice, koje se ugrađuju u kristale zeolita reakcijom na površini kristala. Većina nukleusa se također nalazi u česticama gela, a mogu rasti samo kada se u kontaktu s tekućom fazom. Budući da nukleusi u puni kontakt s tekućom fazom dolaze otapanjem gela, jasno je da kinetika nukleacije ovisi o brzini otapanja gela i o raspodjeli nukleusa unutar čestica gela. Struktura i sastav gela (time i raspodjela nukleusa unutar gela) ovise o kemijskom sastavu silikatne i aluminatne komponente i načinu taloženja gela (hidrodinamički uvjeti, temperatura, redosljed dodavanja komponenti, naknadni tretman hidrogela, itd.).

Dobiveni su pravilni djelom urasli kristali (kocke „isječenih” bridova) prikazani na mikrografiji snimljenoj pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa. Široka raspodjela veličina kristala upućuje na relativno homogenu raspodjelu nukleusa unutar matrice gela.

Post C3



Slika 1. Kristali zeolita A na kraju transformacije hidrogela u trajanju od 1440 min pri 80°C.

**KEMIJSKA POSTOJANOST ALUMINIJ OKSIDNE KERAMIKE
U NITRATNOJ KISELINI**
**CHEMICAL STABILITY OF ALUMINA CERAMICS
IN NITRIC ACID**

Lidija ČURKOVIĆ i Marijo LALIĆ

Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post C4

U radu je ispitana kemijska postojanost aluminijske oksidne (Al_2O_3) keramike u nitratnoj kiselini. Za ispitivanje kemijske postojanosti korišten je uzorak aluminijske oksidne keramike oblikovane hladnim izostatičkim prešanjem (CIP- Al_2O_3), čistoće 99,8 %. Pored Al_2O_3 ispitivana keramika sadrži MgO kao pomoćno sredstvo za sinteriranje i uobičajene nečistoće: SiO_2 , CaO, Na_2O i Fe_2O_3 . Praćen je utjecaj koncentracije nitratne kiseline (0,3; 0,9; 1,5 i 2,1 M) i vremena izloženosti (1, 2, 3, 6 i 10 dana) djelovanja iste. Kemijska postojanost praćena je mjerenjem masene koncentracije eluiranih iona Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Si^{4+} i Fe^{3+} u otopinama nitratne kiseline uporabom atomske apsorpcijske spektrofotometrije (AAS). Rezultati ispitivanja pokazali su da količina eluiranih iona Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} i Na^+ ovisi o koncentraciji korozivnog medija i vremenu izloženosti, a izmjerene vrijednosti količine eluiranih iona ukazuju na dobru kemijsku postojanost aluminijske oksidne (Al_2O_3) keramike u nitratnoj kiselini. Određen je i stupanj otapanja (χ_i) za svaku pojedinu ionsku vrstu kao omjer mase pojedinog iona u eluatu i mase pojedinog iona u samom uzorku keramike. Neovisno o koncentraciji nitratne kiseline najveći stupanj otapanja ima kalcij, potom slijede natrij i magnezij, a najmanji stupanj otapanja ima aluminijski.

**UTJECAJ OPTEREĆENJA NA TVRDOĆU I LOMNU ŽILAVOST
SILICIJ KARBIDNE KERAMIKE**

**INDENTATION SIZE EFFECT AND FRACTURE TOUGHNESS
OF SILICON CARBIDE CERAMICS**

Lidija ČURKOVIĆ, Marijo LALIĆ, Vera REDE i Igor MARTINEK
Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb, Hrvatska

U radu je određena ovisnost tvrdoće silicij karbidne keramike o primijenjenom opterećenju. Pri određivanju tvrdoće metodom po Vickersu primijenjena su sljedeća opterećenja: 4,91 N, 9,81 N, 29,43 N, 49,05 N, 98,1 N. Rezultati pokazuju da izmjerene vrijednosti tvrdoće značajno ovise o opterećenju. U svrhu kvantitativnog određivanja utjecaja opterećenja na tvrdoću uporabljena su tri matematička modela: Mayerov zakon, model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka i modificirani model otpornosti razmjernan svojstvima uzorka. Regresijska analiza (izračunate vrijednosti koeficijenta korelacije) potvrdila je da se sva tri modela mogu primijeniti za kvantitativno određivanje utjecaja opterećenja na tvrdoću silicij karbidne keramike.

U radu je određena i lomna žilavost (K_{IC}) bazirana na mjerenju duljine pukotina koje nastaju iz vrhova otisaka kada se četverostrana dijamantna piramida utiskuje na ispoliranu površinu uzorka silicij karbida. Za određivanje lomne žilavosti (K_{IC}) korišten je matematički model po Anstisu, Casellasu i Niihari. Lomna žilavosti (K_{IC}) za navedene modele ovisi o modulu elastičnosti materijala, tvrdoći, duljini pukotina te primijenjenom opterećenju.

Dobiveni rezultati pokazuju da se tvrdoća i žilavost mijenjaju s promjenom opterećenja. Promjene su veće što je primijenjeno opterećenje manje.

**UTJECAJ DODATKA PLASTIFIKATORA NA KINETIKU
HIDRATACIJE CEMENTA**
**EFFECT OF PLASTICIZERS ADDITION TO CEMENT
HYDRATION KINETIC**

Pero DABIĆ, Petar KROLO i Damir BARBIR

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

Post C6

U radu se ispituje utjecaj različitih aditiva tipa plastifikatora i superplastifikatora na toplinu hidratacije portland cementa. Mjerenja se provode sa svrhom utvrđivanja utjecaja primijenjenih komercijalnih aditiva s funkcijom povećanja plastičnosti cementne paste, a koji prema specifikaciji i preporučenim koncentracijama ne bi trebali značajnije utjecati na kinetiku hidratacije [1,2]. Za praćenje oslobađanja topline tijekom hidratacije primijenjena je diferencijalna mikrokolorimetrijska metoda. Ispitivanja su provedena na uzorcima industrijskog Portland cementa, oznake CEM II-S 42.5, pri 25 °C i voda/cement omjeru, V/C=0.5.

Radi boljeg razumijevanja utjecaja aditiva na kinetiku hidratacije [3] iz izmjerenih podataka oslobođene topline (J/g) određene su brzine hidratacije (J/gh) te stupnjevi hidratacije, α . Dobiveni rezultati ukazuju na značajne razlike kalorimetrijskih krivulja dobivenih s različitim aditivima, kako po ukupno oslobođenoj toplini, tako i po vremenu pojave maksimuma brzine hidratacije i stupnja hidratacije što ukazuje da primijenjeni aditivi imaju utjecaja na dinamiku procesa hidratacije.

Matematičkom obradom krivulja brzine hidratacije određeni su kinetički parametri osnovnih hidratacijskih procesa, nukleacije i rasta, reakcija na granici faza i difuzijskog procesa. Usporedbom izračunatih kinetičkih parametara za cimente s plastifikatorima s kinetičkim parametrima određenim za cement bez dodataka, moguće je utvrditi da li pojedini plastifikator utječe na kinetiku procesa hidratacije cementa, te na koje procese utječe.

- [1] R. Rixom, N. Mailvaganam, *Chemical admixtures for concrete*, Taylor & Francis, New York, 2002, str. 83–110.
- [2] P. Hewlett, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Elsevier Science & Technology Books, London, 2004, str. 853–917.
- [3] T. Sebok, J. Krejči, A. Musil, J. Šimonik, *Cem. Concr. Res.* **35** (2005) 1551.

ULTRAZVUČNA RAZGRADNJA POLI(ETILEN-OKSIDA) ULTRASONIC DEGRADATION OF POLY(ETHYLENE-OXIDE)

Matko ERCEG, Tonka KOVAČIĆ i Sanja BLAŽIĆ

Zavod za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Teslina 10/V,
21000 Split, Hrvatska

Određivanje vrijednosti molekularnih masa kao i neuniformnosti polimera od velike je praktične važnosti, jer većina fizičkih, kemijskih i uporabnih svojstava polimera znatno ovisi o tim vrijednostima [1]. Vrlo jednostavna, jeftina i stoga često primjenjivana metoda određivanja molekularnih masa je mjerenje relativne viskoznosti polimernih otopina te računanje viskoznog prosjeka molekularnih masa, \overline{M}_v , Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada jednadžbom preko graničnog broja viskoznosti, $[\eta]$. Da bi se pouzdano utvrdila ovisnost $[\eta]$ o molekularnoj masi za određeni polimer, potrebna je homologna serija od šest do devet uzoraka različite molekularne mase, ali slične raspodjele molekularnih masa [2]. U slučajevima kad homolognu seriju polimera nije moguće proizvesti procesima polimerizacije ili zbog skupe sinteze, istu je moguće proizvesti iz samo jednog uzorka odgovarajućom metodom razgradnje. Ultrazvučna razgradnja je dokazana i široko korištena metoda za proizvodnju homologne serije molekularnih masa, jer se tom razgradnjom ne proširuje raspodjela molekularnih masa, ne nastaju monomerne jedinice, niti se mijenja kemijska struktura bočnih skupina.

Poli(etilen-oksidi) (PEO) je vodljiv, vodotopljiv i biorazgradljiv polimer. Ovisno o molekularnoj masi, nalazi primjenu kao komponenta ambalažnih materijala i poljoprivrednih filmova, u papirnoj industriji, u farmaciji, premazima na vodenoj osnovi, kao polimerni elektrolit u krutim baterijama, te kao materijal za pohranjivanje toplinske energije [3].

Svrha ovog rada je primjenom ultrazvuka visoke snage provesti razgradnju vodenih otopina PEO i istražiti utjecaj vremena razgradnje na njegovu molekularnu masu. Ultrazvučna razgradnja vodenih otopina PEO provedena je u trajanju od 0, 5, 15, 30, 60 i 120 minuta pri 30 ± 2 °C, te su viskoznosti otopina određene Cannon-Übbelohdeovim viskozimetrima pri $30,0 \pm 0,1$ °C. Primjenom Hugginsove, Kraemerove i Schultze-Blaschkeove jednadžbe izračunate su vrijednosti $[\eta]$ metodom ekstrapolacije, te su Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada jednadžbom izračunati \overline{M}_v (PEO) za svako vrijeme ultrazvučne razgradnje. \overline{M}_v (PEO) eksponencijalno opada s vremenom ultrazvučne razgradnje i postiže graničnu vrijednost od oko 33 000. Primjena ultrazvuka visoke snage na vodene otopine PEO prikladna je metoda za kontrolirano smanjenje njegove molekularne mase, tj. proizvodnju homologne serije molekularnih masa.

- [1] Z. Janović, *Polimerizacije i polimeri*, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997, str. 29.
- [2] W.-M. Kulicke, C. Clasen, *Viscosimetry of Polymers and Polyelectrolytes*, Springer-Verlag, New York, 2004, str. 74.
- [3] K. Pielichowski, K. Flejtuch, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **73** (2005) 131–138.

**UTJECAJ SAMOZAGRIJAVANJA UZORKA
NA VRIJEDNOSTI KINETIČKIH PARAMETARA
RAZGRADNJE HOMOGENIH BARUTA**

**INFLUENCE OF SAMPLE SELF-HEATING ON KINETIC
PARAMETERS OF PROPELLANTS DECOMPOSITION**

Ivona FIAMENGO, Muhamed SUĆESKA i Sanja MATEČIĆ MUŠANIĆ
Brodarski institut, Avenija V. Holjevca 20, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post C8

Homogeni baruti, čije su osnovne komponente nitroceluloza i nitroglicerina, podložni su termičkoj razgradnji koja je praćena nastajanjem dušičnih oksida, vode, ugljikovih oksida, nitratne i nitritne kiseline te oslobađanjem topline. Nastali produkti djeluju autokatalitički na daljnju razgradnju, a u određenim uvjetima (dovoljno viska temperatura baruta, velika masa baruta, otežana mogućnost odvođenja topline iz barutne mase u okolinu itd.) može doći do akumuliranja oslobođene topline u masi baruta i izazivanja dobro poznate pojave „samozapaljenja baruta” ili „toplinske eksplozije”.

Teorija toplinske eksplozije, koja se temelji na jednadžbi provođenja topline i kinetici reakcija razgradnje, omogućuje teorijsko predviđanje mogućnosti samozapaljenja u danim uvjetima. Za pouzdanu procjenu mogućnosti samozapaljenja baruta vrlo je važno poznavati termofizička svojstva baruta, te mehanizam i kinetičke parametre razgradnje.

Često se za određivanje kinetičkih parametara razgradnje koriste različite metode termičke analize, različiti eksperimentalni uvjeti te različiti pristupi obrade eksperimentalnih podataka. S druge strane, svaka kinetička metoda ima određena ograničenja, odnosno preduvjete primjenjivosti. Za primjenjivost neizotermnog izokonverzijskog Ozawinog postupka uvjeti su: da je brzina zagrijavanja konstantna ($\beta = \text{konst.}$), da nema temperaturnog gradijenta u uzorku, te da je konverzija kod temperature maksimuma egzotermnog DSC pika ($\alpha_{T_{\text{max}}}$) uvijek ista neovisno o brzini zagrijavanja.

Posebno važan utjecaj na kinetičke parametara razgradnje baruta može imati pojava samozagrijavanja uzorka na račun topline oslobođene tijekom razgradnje, što se manifestira rastom stvarne brzine zagrijavanja u odnosu na programiranu u području razgradnje. Stoga je u ovom radu istraživana utjecaj samozagrijavanja uzorka homogenih baruta (nitroceluloznih i nitroglicerinskih baruta) na vrijednosti kinetičkih parametara određenih na temelju neizotermnih DSC mjerenja, uz primjenu izokonverzijskog Ozawinog postupka.

Utvrđeno je da se uz određene uvjete (mala masa i mala brzina zagrijavanja) Ozawin postupak može primijeniti za određivanje kinetičkih parametara razgradnje homogenih baruta. Pojava samozagrijavanja uzorka homogenih baruta može se smanjiti na minimalnu vrijednost korištenjem uzoraka mase manje od 2 mg i brzina zagrijavanja manjih od 5 °C/min.

PREDNOSTI PRIRODNIH GRAĐEVINSKIH MATERIJALA

ADVANTAGES OF NATURAL BUILDING MATERIALS

Zvonimir GLASNOVIĆ i Diana FABEK

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Savska cesta 16,
10000 Zagreb, Hrvatska

U radu je prikazana slama kao prirodni građevinski material koji ima značajno mjesto u održivosti tako da nema zapreka za njeno primjenjivanje i u Hrvatskoj. Postizanje održivosti putem prirodnih materijala fokusirano je na trajnost korištenja minimalno tehnološki obrađenih prirodnih izvora energije te mogućnost recikliranja i stvaranja uvjeta za zdravo stanovanje kroz održavanje kvalitetnog zraka. Pokazano je da slama ima veliku izolacijsku sposobnost i dobru otpornost na buku i požar kao i dobre statičke karakteristike. Rad prikazuje i termalnu efiksnost zida od slame, što znači da su troškovi kod takvih zgrada mnogo niži nego kod konvencionalnih zgrada te se izgradnjom zgrada od slame može smanjiti ovisnost o fosilnim gorivima.

Post C9

SINTEZA I PRIMJENA NANOČESTICA Mn_3O_4
SYNTHESIS AND APPLICATION OF NANOSIZE
 Mn_3O_4 PARTICLES

Marijan GOTIĆ¹, Siniša IVANKOVIĆ² and Svetozar MUSIĆ¹

¹ Division of Materials Chemistry, Ruđer Bošković Institute PO. Box 180, 10002 Zagreb, Croatia

² Division of Molecular Medicine, Ruđer Bošković Institute PO. Box 180, 10002 Zagreb, Croatia

Post C10

Manganese appears in variety of oxidation states and chemical and structural forms. Because of variety of oxidation states as well as facile phase transformations of MnO_x during preparation, only mixture of various manganese oxides (MnO_2 , Mn_2O_3 and Mn_3O_4) is usually obtained. In addition, manganese oxyhydroxides are often associate phases in wet chemistry synthesis. Mn_3O_4 nanoparticles have found application as catalyst and electrode material. Also, Mn_3O_4 is a weak ferromagnetic. Thus, it is of great importance to synthesise the pure nanometer sized Mn_3O_4 particles. In this work we reported new results regarding the synthesis of nanosize Mn_3O_4 particles and their application to cancer cells. The starting chemical was manganese(II) chloride that was oxidised with H_2O_2 and then precipitated with NH_3 . In a series of experiments (the trials and errors approach) we optimised the system $MnCl_2/H_2O_2/NH_3$ to obtain nanosize Mn_3O_4 particles without the contamination with other manganese phases. These nanosize Mn_3O_4 particles were applied to the cancer cells. It was shown that nanosize Mn_3O_4 particles were cytotoxic to cancer cell in dose-dependent manner. The mechanism of Mn_3O_4 cytotoxicity was discussed.

PASIVNOST AMORFNIH AI-SLITINA
PASSIVITY OF SPUTTER DEPOSITED AI-ALLOYS

Zoran GRUBAČ¹, Mirjana METIKOŠ–HUKOVIĆ² and Ranko BABIĆ²

¹Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry and Technology,
University of Split, Teslina 10/V, 21000 Split, Croatia

²Department of Electrochemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology,
University of Zagreb, Savska cesta 16, 10000 Zagreb, Croatia

Aluminum alloys are widely used because of their low density, high specific strength, and good resistance to uniform corrosion. Aluminum, being an inherently active metal, owes its stability to a protective oxide film. A major corrosion issue with aluminum is the localized breakdown of the passive film, which leads to the initiation and growth of corrosion pits in chloride-containing environments. Improvements in the localized corrosion resistance of aluminum by conventional alloying techniques (equilibrium ingot metallurgy methods) are limited for two reasons: (I) the resulting intermetallic phases can be detrimental to corrosion resistance, (II) most alloying elements which are known to impart improved corrosion properties have a limited solubility in aluminum. The passivity and corrosion behaviour of several supersaturated Al-Mo alloys formed by cosputter deposition have been investigated. The passive film that forms on each alloy becomes enriched in oxidized alloying component during anodic polarization. Sputter deposited Al-Mo alloys exhibit enhanced passivity and resistance to passivity breakdown in comparison with pure metal components. Many of the proposed passivity mechanisms such as vacancy-solute complex formation, pH_{pzc} , structure stabilization, *etc.* are discussed.

Post C11

UTJECAJ POTENCIJALA PASIVACIJE NA SVOJSTVA OKSIDNIH FILMOVA NA KOSITRU

INFLUENCE OF PASSIVATION POTENTIAL ON PROPERTIES OF OXIDE FILMS ON TIN

Senka GUDIĆ, Ivana SMOLJKO, Maja KLIŠKIĆ i Ksenija TOLJAN

Zavod za elektrokemiju i zaštitu materijala, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu,
Teslina 10/V, 21000 Split, Croatia

Post C12

Kositar je metal koji je na zraku uvijek prekriven tankim zaštitnim oksidnim filmom. Oksidi kositra izuzetno su stabilni, što doprinosi velikoj korozivnoj otpornosti metala, pa se kositar široko primjenjuje u prehrambenoj industriji kao materijal za izradu ambalaže, za pakiranje čokolade (staniol), zatim za izradu ukrasa za jelke, izradu tuba i dr. Nadalje, značajna je i uporaba u elektroindustriji, kao materijala za oblaganje željeznih vodova i tiskanih ploča [1].

Elektrokemijsko ponašanje kositra u vodenim otopinama elektrolita, a naročito u alkalnim otopinama, proučavano je od strane brojnih istraživača te su predloženi različiti mehanizmi prijelaza iz aktivnog u pasivno stanje [1–6].

Smatra se, da na samom početku pasivacije na površini kositra nastaje $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ili SnO , dok se stvarno pasivno stanje postiže tek nakon formiranja $\text{Sn}(\text{OH})_4$ filma koji prekriva cijelu površinu metala [1,6]. Visoko hidratizirani $\text{Sn}(\text{OH})_4$ film pod utjecajem anodne polarizacije, vremena i temperature prelazi u termodinamički stabilniji dehidratizirani oblik SnO_2 ili $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [1,6]. Neki autori predlažu duplex prirodu anodno formiranih filmova na kositru [7]. Oksidni film se sastoji od vanjskog, debelog i amorfno $5\text{SnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ filma te unutarnjeg, kompaktnog $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ filma [7].

U ovom radu je primjenom elektrokemijske impedancijske spektroskopije ispitan utjecaj potencijala pasivacije (od -0,4 do 1,2 V) na svojstva oksidnih filmova koji se formiraju na površini kositra u otopini boratnog pufera (pH = 7,8).

Predložen je ekvivalentni krug koji najbolje opisuje sustav Sn / oksidni film / elektrolit te su određene karakteristične veličine oksidnih filmova kao što su kapacitet, debljina i otpor. Ustanovljeno je da debljina i otpor oksidnog filma rastu linearno s porastom potencijala pasivacije. Nadalje, u radu je određen anodizacijski udio i jakost električnog polja kroz oksidni film.

- [1] S. D. Kapusta, N. Hackerman, *Electrochim. Acta* **25** (1980) 625.
- [2] C. A. Gervasi, P. E. Alvarez, *Corros. Sci.* **47** (2005) 69.
- [3] S. D. Kapusta, N. Hackerman, *Electrochim. Acta* **25** (1980) 949.
- [4] S. D. Kapusta, N. Hackerman, *Electrochim. Acta* **25** (1980) 1001.
- [5] S. D. Kapusta, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 1886.
- [6] R. O. Ansell, T. Dickinson, A. F. Povey, S. Sherwood, *J. Electrochem. Soc.* **124** (1977) 1360.
- [7] N. R. Tacconi, J. O. Zerbino, A. J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.* **79** (1977) 287.

KORELACIJA KAKVOĆE BRONČANOG UMJETNIČKOG DJELA I PATINE

CORRELATION OF A QUALITY OF BRONZE WORKS OF ART AND PATINAS

Šefka HORVAT-KURBEGOVIĆ

Akademija likovnih umjetnosti, Sveučilište u Zagrebu, 10000 Zagreb, Hrvatska

U ovome radu prikazani su rezultati višegodišnjih istraživanja povijesnih i suvremenih tehnologija kiparskih postupka od zamisli do konačne faze oplemenjivanja površine patinama umjetničkog djela izrađenog od metala / slitiname raznim povijesnim i suvremenim tehnikama.

Rezultati su poslužili za postavljanje metodologije za sustavno istraživanje i razvoj metoda i postupaka za dobivanje patina, metoda za znanstvenu identifikaciju i karakterizaciju nastalih produkata, valorizaciju dobivenih rezultata i dr.

Metodologija je postavljena radi istraživanja patina na novonastaloj skulpturi i istraživanje patina na artefaktima koja se razlikuju obzirom na cilj i svrhu koju nastojimo postići. Pri tome treba uvažavati specifičnost koja iz toga proizlazi, kao i iz tehnologije postupaka lijevanja i/ili kovanja, kakvoće i strukture odljevaka / otkova, karakterizacija brončanog supstrata prije i nakon nanašanja patine, karakterizacija patina i inhibitora u ovisnosti o primijenjenim tehnikama nanošenja te zaštitnog premaza. Izučava se interakcija tvornih entiteta kao što su sastav patine, slitine, zaštitnog premaza, mikrostrukture Cu, CuSn6, premještanje niže taljive faze pod utjecajem povišene temperature i pojave mikrosegregacije i druge promjene koje nastaju tijekom prerade i obrade.

Valorizacija nastalih promjena u epidermi artefakta, koja se mora sačuvati i zaštititi, te umjetnih patina na novoj skulpturi koje trebaju imati estetsku dimenziju i zaštitnu funkciju.

U tu svrhu napravljeno je sustavno ispitivanje utjecaja pojedinih sastojaka patina na bakru i bronci u varijabilnim koncentracijama klorida, sulfata, njihovih smjesa i komercijalnih / proizvođačkih patina na bronci CuSn6. Ispitivanja su provedena sa različitim koncentracijama $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; NH_4Cl ; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ analognim postupcima čišćenja i nanošenja. Razrađena je metoda umjetnog starenja. Ispitane su patine modificiranom „cold check” metodom.

Spomenuta metodologija predviđa determinaciju nastalih produkata patine, karakterizaciju površine, određivanje mikrostrukture i homogenosti dostupnim tehnikama površinske analize, mikroanalize AXS, SEM kako bi utvrdili najprikladniju metodu za sustavna istraživanja korelacije tvornih entiteta artefakta umjetničkog djela iz metala / slitine. Postizanje otpornosti na mikroklimatske uvjete znači očuvanje artefakta za budućnost zajedno sa njegovom estetskom dimenzijom i rukopisom autora.

**MODIFICIRANJE PE/PP NANOKOMPOZITNIH POLIMERNIH
MJEŠAVINA I ISPITIVANJE NA GORIVOST**

**MODIFICATION OF PE/PP POLYMER BLENDS
NANOCOMPOSITES AND TESTING ON FLAMMABILITY**

Anita PTIČEK SIROČIĆ, Zvonimir KATANČIĆ, Zlata HRNJAK-MURGIĆ i
Jasenka JELEŃIĆ

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

Post C14

Nanokompozitne polimerne mješavine mogu značajno utjecati na razvoj novih visoko funkcionalnih materijala budući objedinjuju prednosti polimernih mješavina i osnovna svojstva polimernih nanokompozita. Istraživanje tih polimernih mješavina daje bazu za bolje razumijevanje odnosa struktura – svojstva višekomponentnih sustava. Interakcije na međupovršini imaju ključnu ulogu neovisno o broju, strukturi i vrsti komponenata. U nemješljivim polimernim sustavima interakcije među komponentama su slabe što ima za posljedicu lošija svojstva 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 istraživana je mješljivost odnosno dispergiranje nanopunila u višekomponentnoj polimernoj matrici (PE/PP) karakterizacijom morfologije (SEM, XRD), određivanjem mehaničkih svojstava te određivanjem graničnog indeksa gorenja (LOI). Iz rezultata je vidljivo da kompatibilizator etilen-vinil-acetat (EVA) povećava mješljivost PE i PP polimera, te jednako tako utječe na poboljšanu dispergiranost nanopunila.

**POVRŠINSKI MODIFICIRANE TITANATNE
NANOCJEVČICE ZA PRIMJENU U KEMIJSKIM SENZORIMA**
**SURFACE MODIFIED TITANATE NANOTUBES FOR
CHEMICAL SENSOR APPLICATIONS**

Damir IVEKOVIĆ¹, David SOVIĆ¹, Boris ZIMMERMANN² i Boris PIHLAR³

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

²Laboratorij za molekulsku spektroskopiju, Institut Ruđer Bošković, 10000 Zagreb, Hrvatska

³Katedra za analizno kemijo, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Ljubljani, Ljubljana, Slovenija

Post C15

U posljednjih nekoliko godina titanatne nanocjevčice (TiNT) privlače veliku pozornost kao novi jednodimenzionalni materijal s jedinstvenom kombinacijom kemijskih i fizičkih svojstava, kao što su visoka specifična površina, fotokemijska aktivnost te poluvodička i ionsko-izmjenjivačka svojstva. Zahvaljujući tim svojstvima, TiNT pronalaze primjenu u području heterogene katalize i fotokatalize, u konverziji solarne energije, baterijama i kemijskim senzorima. TiNT posebno atraktivnima čini i jednostavnost njihove pripreme – moguće ih je sintetizirati u velikoj količini jednostavnom hidrotermalnom reakcijom između TiO_2 i koncentrirane vodene otopine NaOH.

U ovom je radu prikazano kako se ionsko-izmjenjivačka i površinska svojstva TiNT mogu iskoristiti za njihovo površinsko modificiranje u cilju dobivanja novih materijala za primjenu u kemijskim senzorima. Ionskom izmjenom titanatne je nanocjevčice moguće 'dopirati' ionima metala, te tako dopirane nanocjevčice iskoristiti kao izvor metalnih kationa u sintezi nanočestica sa željenim katalitičkim svojstvima. Pored toga, zbog velikog broja površinskih –OH skupina, TiNT su naročito prikladne za modificiranje silanima, što otvara mogućnost uvođenja raznovrsnih funkcionalnih skupina na njihovu površinu. Prikazana je priprema TiNT površinski modificiranih s nanočesticama željezova(II) heksacijanoferata(III) (nano-FeHCF), jednog od najboljih katalizatora za elektrokemijsku redukciju H_2O_2 , te površinsko modificiranje TiNT s (3-aminopropil)trietoksi silanom. Amino-skupine koje su na taj način uvedene na površinu TiNT dalje su iskorištene za kovalentno vezanje enzima (katalaza, glukoza oksidaza, ureaza) ili fluoresceina. Velika specifična površina TiNT i velik broj površinskih –OH skupina osiguravaju visoku površinsku aktivnost imobiliziranog enzima. Kombinacijom površinskih modifikacija TiNT s nano-FeHCF i enzimom, odnosno fluoresceinom i enzimom dobiveni su materijali koji na istom supstratu integriraju selektivno prepoznavanja analita i elektrokemijsku, odnosno optičku pretvorbu analitičkog signala, što ih čini izuzetno atraktivnima za primjenu u amperometrijskim i fluorescencijskim biosenzorima.

TOPLINSKA SVOJSTVA POLI(ETILEN-GLIKOLA) I POLI(ETILEN-OKSIDA) RAZLIČITE MOLEKULSKE MASE THERMAL PROPERTIES OF POLY(ETHYLENE GLYCOL) AND POLY(ETHYLENE OXIDE)S OF DIFFERENT MOLECULAR WEIGHTS

Nataša STIPANELOV VRANDEČIĆ, Miće JAKIĆ i Ivka KLARIĆ

Zavod za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10/V, 21000 Split, Hrvatska

Post C16

Poli(etilen-glikol) (PEG) i poli(etilen-oksidi) (PEO) su kristalasti, vodotopljivi, netoksični polieteri identične kemijske strukture. PEG je oligomer ili polimer vrlo niske molekulske mase (do 20 000), dok je PEO komercijalno dostupan u širokom rasponu molekulskih masa (do $8 \cdot 10^6$). Duljina lanaca ovih polimerâ određuje njihova fizikalna svojstva i područje primjene. PEG je komponenta mnogih farmaceutskih i kozmetičkih proizvoda dok se PEO upotrebljava kao polimerna matrica u izradi lijekova s kontroliranim otpuštanjem, lijekova koji se apsorbiraju kroz kožu i kao bioadheziv. U novije vrijeme pri izradi nekih vrsta lijekova koristi se ekstrudiranje, postupak prerade uobičajen u plastičarskoj industriji [1]. PEO je zbog dobre preradljivosti pri različitim procesnim uvjetima vrlo pogodan materijal za ovu vrstu postupaka, pri čemu polimer niže molekulske mase može biti omekšavalo za polimer vrlo visoke molekulske mase [2]. Budući da su tijekom ekstrudiranja polimeri izloženi povišenim temperaturama, uz njihova reološka svojstva poznavanje njihovih toplinskih karakteristika i stabilnosti od velike je važnosti.

Cilj ovoga rada bio je istražiti toplinska svojstva polimernih prahova PEG-a i PEO-a širokog raspona molekulskih masa (\overline{M}_v): PEG (3 400), PEO 1 ($1 \cdot 10^5$), PEO 3 ($3 \cdot 10^5$), PEO 10 ($1 \cdot 10^6$) i PEO 50 ($5 \cdot 10^6$). Sve DSC krivulje dobivene diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) provedenom u temperaturnom području od -85 do 120 °C pokazuju jedno staklišće, jednu endotermu koja predstavlja taljenje kristalne faze polimera i jednu egzotermu koja odgovara prekrizalizaciji. Staklišća, tališta i kristališta pomiču se porastom molekulske mase k višim temperaturama. Toplinska razgradnja istraživanih polimera praćena je dinamičkom termogravimetrijom (TG) u temperaturnom području $50 - 450$ °C u struji dušika pri brzinama zagrijavanja $2,5; 5$ i 10 °C min^{-1} . Određene su karakteristike TG i DTG krivulja: temperatura pri kojoj polimer izgubi 5 % početne mase, $T_{5\%}$, temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje, T_{max} , maksimalna brzina razgradnje, R_{max} , konverzija pri maksimalnoj brzini razgradnje, α_{max} i ostatna masa m_f . Svi istraživani polimeri razgrađuju se u jednom razgradnom stupnju u temperaturnom području od 300 do 450 °C ovisno o brzini zagrijavanja.

[1] J. Breitenbach, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **54** (2002) 107.

[2] M. M. Crowley *et al.*, *Biomaterials* **23** (2002) 4241.

GROZDANJE UZORAKA DJELATNE FARMACEUTSKE TVARI CLUSTERING OF ACTIVE PHARMACEUTICAL INGREDIENT SAMPLES

Želimir JELČIĆ and Marina MARKOVIĆ

PLIVA CROATIA Ltd., Research and Development, Prilaz baruna Filipovića 29,
10000 Zagreb, Croatia

The goal of this study was to evaluate and quantify the potential use of various spectroscopic, imaging and mechanical methods, used for differentiation of active pharmaceutical ingredient (API) crystallites from different crystallization procedures. The set of API batches was analyzed by different techniques: *low-angle-laser-light-scattering (LALLS)*, *near-infrared (NIR) spectroscopy*, *textural analysis*, *optical microscopy* and by *scanning electron microscopy (SEM)*. The particle size distributions of API derived by the low angle laser light scattering (LALLS) can be classed into 2 separate clusters. Also, the values of de-trended Hurst (R/S) indices from the NIR spectra separate into 2 clusters. The SEM image characterization by the Gray Level Correlation Matrix (GLCM) Texture Analysis has not revealed any difference in the GLCM parameters. The skewness (Rsk) of the assessed profile by the local roughness analysis gives 2 clusters. The differentiation of the SEM image by the image similarity is achieved only by color distance. Also, the differentiation is achieved in SEM images by the analysis of "mechanism for attention-based scale-invariant object recognition in images object". The Hurst index (R/S) was calculated from the de-trended (by the exponential background function) NIR spectrum (abs. vs. λ (nm)). The Hurst indices are well correlated with the Rosin-Rammler particle size parameters. The maximal compressive stress and strain and apparent density were derived from the "tapped-like" compressive plots. The tested set of API batches was classified based on these different methods into 2 separate clusters.

Post C17

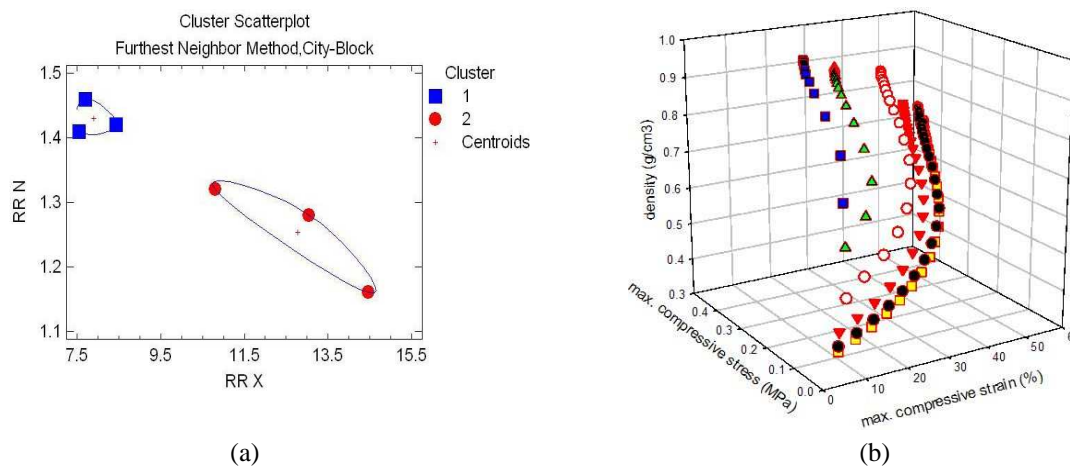


Figure 1. (a) Classification of particle sizes based on the Rosin-Rammler distribution; (b) 3D-plot of density as function of maximal compressive parameters for different API batches.

**ČVRSTOĆA I SKUPLJANJE CEMENTNIH MORTOVA
PRIPRAVLJENIH SA ZAMJENSKIM DODATKOM LETEĆEG
PEPELA KLASE F**

**STRENGTH AND SHRINKING OF CEMENT MORTARS
PREPARED WITH REPLACEMENT ADDITION OF THE
CLASS F FLY ASH**

Dražan JOZIĆ i Jelica ZELIĆ

Zavod za anorgansku tehnologiju, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, Teslina 10/V,
21000 Split, Hrvatska

Post C18

Leteći pepeo je alumosilikatni otpadni material nastao u termoelektranama loženim na ugljen, a koji se iz sagorijevnih plinova izdvaja u elektrofilterskim postrojenjima. Radi povećanja ekonomske i ekološke učinkovitosti cementne industrije leteći pepeo se vrlo često koristi kao dodatak cementu. Aktivnost letećeg pepela u cementnim sustavima ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima letećeg pepela. U ovom radu korišten je leteći pepeo iz TE Plomin 2, klase F (prema ASTM C618), kao zamjenski dodatak cementu tipa CEM I 42,5R. Leteći pepeo je dodan cementu u iznosima od 0 – 40 mas.%. Ovako pripravljene homogenizirane mješavine cementa i letećeg pepela uporabljene su u izradi cementnih mortova. Na pripremljenim cementnim mortovima mjerena je promjena razvijene tlačne čvrstoće i skupljanje cementnih mortova u ovisnosti o količini zamjenskog dodatka i vremena hidratacije. U ovom radu biti će prikazana detaljna fazna (difrakcijska), termogravimetrijska i morfološka analiza uzoraka hidratiziranih mortova kao i rezultati utjecaja zamjenskog dodatka letećeg pepela na razvijene tlačne čvrstoće i skupljanje mortova. Dobiveni rezultati ukazuju da povećanje zamjenskog dodatka letećeg pepela smanjuje razvijene čvrstoće u ranoj fazi hidratacije, što se pripisuje efektu razrijeđenja. U razdoblju do 90 dana hidratacije uočava se pad skupljanja za čak 30 % u odnosu na referentni uzorak morta (uzorak bez dodatka letećeg pepela). Kemijska aktivnost (pucolanska reakcija) letećeg pepela vidljiva je tek nakon 60 dana hidratacije. Početak pucolanske reakcije utječe na povećani prirast tlačnih čvrstoća koji se povećanjem vremena hidratacije i udjela letećeg pepela odražava na konačne razvijene tlačne čvrstoće, utoliko da je vrijednost razvijene tlačne čvrstoće u uzorcima sa 40 mas.% letećeg pepela veća od razvijene tlačne čvrstoće referentnog uzorka morta nakon 310 dana hidratacije.

**UTJECAJ MIKRO- I NANOPUNILA NA TOPLINSKU
POSTOJANOST PS I PS/EVA POLIMERNE MJEŠAVINE**
**INFLUENCE OF MICRO- AND NANOFILLERS ON THERMAL
STABILITY OF PS AND PS/EVA BLENDS**

Zvonimir KATANČIĆ¹, Zlata HRNJAK-MURGIĆ¹, Mirela LESKOVAC¹,
Vlado MERZEL² i Jasenka JELENČIĆ¹

¹ Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19,
10000 Zagreb, Hrvatska

² Dioki d.d., Žitnjak b.b., 10000 Zagreb, Hrvatska

Post C19

Rastući zahtjevi za polimernim materijalima donose nove probleme uslijed proširenog područja njihove primjene. Jedan od značajnijih nedostataka tih materijala je njihova niska toplinska postojanost i otpornost na gorenje. U svrhu poboljšanja ovih svojstava upotrebljavaju se toplinski stabilizatori, ali i različita punila. Korištenje halogenih spojeva se danas izbjegava zbog utjecaja na zdravlje, a kao njihova zamjena koriste se spojevi na bazi fosfora, aluminijska, magnezijeva, bora, te nanočestica na bazi SiO₂ i organski modificiranih glina. U ovom radu istraživana je utjecaj punila na toplinsku postojanost polistirena visoke udarne žilavost (HIPS-a) i polimerne mješavine HIPS-a i etilen-vinil-acetatnog kopolimera (EVA). Kao punila korišteni su: Aerosil (organski modificirano nanopunilo SiO₂), Al(OH)₃ mikropunilo i difenil-(2-etilheksil) fosfat, (DPO) kao usporivač gorenja. Uzorci su pripremljeni ekstrudiranjem u dvopužnom ekstruderu, uz sadržaj od 4, 8 mas% punila/usporivača gorenja kao i u njihovoj međusobnoj kombinaciji. Toplinska postojanost je okarakterizirana termogravimetrijskom analizom (TGA), a utjecaj sastava na mehanička svojstva, određen je mjerenjem prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja. Iz rezultata se može zaključiti da je najveća toplinska postojanost postignuta kod uzoraka pripremljenih uz dodatak dvaju punila, Aerosila i Al(OH)₃ uz vrlo dobra mehanička svojstva.

**SPRJEČAVANJE KOROZIJE CuNiFe SLITINE POMOĆU
PROTOKATEHINSKE KISELINE****PREVENTION OF CORROSION OF CuNiFe ALLOY BY MEANS
OF PROTOCATECHUIC ACID**

Maja KLIŠKIĆ, Ladislav VRŠALOVIĆ, Jelena LUŠIĆ i Ivana SMOLJKO

Zavod za elektrokemiju i zaštitu materijala, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Sveučilište u Splitu,
Teslina 10/V, 21000 Split, Hrvatska**Post C20**

Cu-Ni slitine pokazuju mnogobrojna korisna svojstva zbog kojih nalaze široko područje primjene u suvremenom svijetu. Primjenjuju se kao konstrukcijski materijali pri izradi kondenzatorskih cijevi, brodskih cjevovoda, postrojenja za desalinizaciju, rezervoara za morsku vodu i vodu za piće, pneumatskih i hidrauličkih kontrolnih cijevi, postrojenja koja djeluju pod visokim tlakom, itd. [1-3]. Primjenom odgovarajućih inhibitora korozije, koji se adsorbiraju na površini slitine ili stvaraju teško topljive komplekse s metalnim ionima koji djeluju kao zaštitni površinski filmovi, može se poboljšati otpornost Cu-Ni slitina na koroziju. Tako je u ovom radu ispitana mogućnost inhibicije korozije CuNiFe slitine, sastava 87,62 % Cu, 9,83 % Ni, 2,40 % Fe, u kloridnoj otopini pomoću protokatehinske kiseline. Protokatehinska kiselina (3,4-dihidroksibenzojeva kiselina) pripada skupini fenolnih kiselina, tvari koje su rasprostranjene u biljnom materijalu [4-6]. Ispitivanja su provedena elektrokemijskim metodama kao što su metoda linearne polarizacije i potenciodinamička polarizacijska metoda, u 0,5 mol dm⁻³ otopini NaCl bez i u prisustvu navedene kiseline u koncentracijama od 1 × 10⁻⁷ do 1 × 10⁻³ mol dm⁻³. Iz podataka dobivenih elektrokemijskim mjerenjima u otopinama bez i u prisustvu inhibitora, izračunata je prekrivenost površine, Θ , te djelotvornost inhibicije, η , protokatehinske kiseline. Iz potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja može se zaključiti da ispitivana kiselina djeluje kao katodni inhibitor korozije CuNiFe slitine. Do inhibicije korozije dolazi uslijed adsorpcije protokatehinske kiseline na površini CuNiFe slitine, koja se može opisati Freundlichovom adsorpcijskom izotermom. Dobivena vrijednost standardne slobodne energije adsorpcije ukazuje na fizikalnu adsorpciju fenolne kiseline na površini ispitivane slitine.

- [1] Lj. Aljinović, S. Gudić, M. Šmith, *J. Appl. Electrochem.* **30** (2000) 973.
- [2] W. A. Badawy, K. M. Ismail, A. M. Fathi, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 4182.
- [3] P. R. Roberge, *Handbook of Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, New York, 1999, str. 650–659.
- [4] P. Mattila, J. Hellstrom, *J. Food Compos. Anal.* **20** (2007) 152.
- [5] G. Zgorka, K. Glowniak, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **26** (2001) 79.
- [6] I. Budić-Leto, T. Lovrić, *Food Technol. Biotechnol.* **40** (2002) 221.

**ISTRAŽIVANJE MIKROSTRUKTURE AMORFNOG
ALUMOSILIKATNOG I SILIKATNOG PREKURSORA (GELA)
TIJEKOM NJEGOVE HIDROTERMIČKE TRANSFORMACIJE**

**INVESTIGATION OF THE MICROSTRUCTURE OF
AMORPHOUS ALUMINOSILICATE / SILICATE PRECURSOR
(GEL) DURING ITS HYDROTHERMAL TRANSFORMATION**

Cleo KOSANOVIĆ¹, Boris SUBOTIĆ¹, Vesna SVETLIČIĆ¹, Tea MIŠIĆ¹,
Károly HAVANCSÁK², Ágnes CZIRÁKI² and Gabriella HUH²

¹Ruder Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Croatia

²Department of Materials Physics, Eötvös Univ., Pázmány Péter sétány 1/A,
H-1117 Budapest, Hungary

Post C21

Atomic force microscopy (AFM) in combination with other well established techniques such as transmission electron microscopy (TEM), infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), Differential thermal gravimetry (DTG), electron diffraction (ED), scanning electron microscopy (SEM), were used to investigate the very early stages of nucleation and crystallization on the surface of gel precursor in the synthesis of zeolite A and silicalite-1.

Analysis of the precipitated sodium aluminosilicate / silicate precursor (gel) has shown that predominantly true amorphous phase of the gel contains small proportions of partially crystalline ("quasi-crystalline") or even fully crystalline phase.

In the case of the gel precursor for the synthesis of zeolite A is also found that the freshly prepared gel is mainly composed of disc-shaped primary particles, but also partially or even fully crystalline entities were observed by AFM analysis. AFM analysis of the solids separated from the hydrogel at various stages of its hydrothermal treatment (heating at 80 °C) indicates that the particles of the partially and/or fully crystalline phase are nuclei for further crystallization of zeolite [1].

In this study is also monitored the behavior of the silicate species in relation with the structure directing agent TPABr during the formation of nuclei for the crystallization of silicalite 1. It is found that TPA⁺ cations linked together with silicate species by Van der Waals forces and form short range ordered units having size below 10 nm that correspond to primary building units. The units agglomerate and form particles having size about 10 nm that was confirmed by AFM and TEM. These entities act as the nucleation centers for the crystallization of silicalite-1.

- [1] C. Kosanović, S. Bosnar, B. Subotić, V. Svetličić, T. Mišić, G. Dražić, K. Havancsak, *Micropor. Mesopor. Mater.* **110** (2008) 177–185.

Ru-OKSID/POLIANILIN KOMPOZIT KAO AKTIVNI ELEKTRODNI MATERIJAL ZA PRIMJENU U ELEKTROKEMIJSKIM KONDENZATORIMA

Ru-OXIDE/POLYANILINE COMPOSITE AS ACTIVE ELECTRODE MATERIAL FOR ELECTROCHEMICAL SUPERCAPACITORS

Marijana KRALJIĆ ROKOVIĆ¹, Zoran MANDIĆ¹,
Višnja HORVAT-RADOŠEVIĆ² i Krešimir KVASTEK²

¹ Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19,
10000 Zagreb, Hrvatska

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

Post C22

Elektrokemijski kondenzatori su uređaji koji skladište električnu energiju putem (I) razdvajanja električnih naboja na granici faza čvrsto/tekuće (kondenzatori na osnovi električnog dvosloja) ili (II) odvijanjem redoks reakcija na elektrodama (pseudokondenzatori). Za primjenu elektrokemijskih kondenzatora neophodno je da su procesi skladištenja i otpuštanja naboja brzi i reverzibilni te da mogu osigurati visoku struju pražnjenja.

Najznačajniji materijali koji se danas koriste za primjenu u elektrokemijskim pseudokondenzatorima su Ru-oksidi i vodljivi polimeri [1]. Osim što pokazuju vrlo visoke kapacitete u širokom području potencijala, ove materijale karakteriziraju reverzibilni ciklički voltamogrami i mogućnost velikog broja ciklusa izbijanja i nabijanja koji ne rezultiraju sa značajnijim promjenom elektrokemijskih svojstava. Nedostatak Ru-oksida je njegova relativno visoka cijena, pa je za pripremu elektroda neophodno koristiti što manje količine i postići što bolje iskorištenje materijala. Ovo se obično postiže formiranjem tankih filmova vrlo visoke aktivne površine, a jedna od mogućnosti povećanja aktivne površine Ru-oksida je priprema kompozita Ru-oksidi/vodljivi polimer. Vodljivi polimeri su jeftini, porozni materijali koji mogu poslužiti kao matrica za finu disperziju čestica Ru-oksida, a uz to i sami daju visoke kapacitete što pridonosi ukupnom povećanju specifične energije i snage.

U ovom radu pripravljene su kompozitne elektrode sastavljene od čestica Ru-oksida, inertnog polimera i polianilina te su ispitana kondenzatorska svojstva tako priređenih materijala. Čestice Ru-oksida dispergirane su u otopini NafionaTM u izopropil alkoholu ili u otopini poli(viniliden-fluorida) u 1-metil-2-pirolidonu, suspenzija je nanošena na površinu elektrode od staklastog ugljika, a otapalo je naknadno uklonjeno sušenjem. Polianilin je zatim potenciodinamički sintetiziran kroz pore formiranog kompozita iz otopine 0,1 mol dm⁻³ anilina u 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄. Elektrokemijska svojstva i specifični kapaciteti elektroda priređenih s različitim omjerima RuO₂ i polianilina, određeni su metodama cikličke voltametrije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Cilj ovog rada je praćenje utjecaja polianilina i inertnog polimera na mjerene kapacitete kompozita i određivanje količine polianilina koja je najpogodnija za postizanje što viših specifičnih kapaciteta.

[1] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Acad. / Plenum Publ., New York, 1999.

NASTAJANJE ŽELJEZOVIH OKSIDA U JAKO LUŽNATOM MEDIJU U PRISUTNOSTI PALADIJEVIH IONA

FORMATION OF IRON OXIDES IN A HIGHLY ALKALINE MEDIUM IN THE PRESENCE OF PALLADIUM IONS

Stjepko KREHULA i Svetozar MUSIĆ

Zavod za kemiju materijala, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

Željezovi oksidi su spojevi vrlo rašireni u prirodi. Posjeduju svojstva pogodna za velik broj različitih primjena [1]. Koriste se kao pigmenti (boje, premazi, betoni, konstrukcijski blokovi, punila za gumu, kozmetiku, keramičke glazure itd.), materijali za magnetsko snimanje, katalizatori, ferrofluidi u elektroničkim uređajima, magnetske nano-čestice u biomedicini, abrazivi, adsorbensi za uklanjanje teških metala, plinski senzori itd. Za većinu ovih uporaba koriste se sintetički željezovi oksidi i vrlo je važno da imaju dobro izražena određena svojstva koja ovise o njihovim mikrostrukturnim karakteristikama (veličina i oblik čestica, kristalnost, poroznost, veličina površine, ugradnja stranih kationa, itd.). Željene karakteristike mogu se postići prilagodbom različitih uvjeta njihove sinteze. Prisutnost različitih aditiva u reakcijskim sistemima ima važan utjecaj na karakteristike sintetičkih željezovih oksida.

Utjecaj prisutnosti paladijevih iona na nastajanje željezovih oksida u jako lužnatom mediju istraživan je primjenom Mössbauerove spektroskopije, rentgenske difrakcije praha (XRPD), infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR), visokorezolucijskom pretražnom elektronskom mikroskopijom (FE-SEM) i spektroskopijom karakterističnog rentgenskog zračenja (EDS). Štapičaste čestice α -FeOOH sintetizirane u prisutnosti jake organske lužine tetrametilamonijevog hidroksida (TMAH) [2] korištene su kao referentni materijal.

U prisutnosti paladijevih iona početno nastale štapičaste čestice α -FeOOH s vremenom se transformiraju u kristale α -Fe₂O₃ oblika heksagonskih bipiramida mehanizmom otapanja/reprecipitacije uz istovremeno nastajanje nanometarskih čestica metalnog paladija. Ove čestice djeluju kao katalizator za redukcijsko otapanje kristala α -Fe₂O₃ i nastajanje kristala Fe₃O₄ oblika oktaedara. Povećanje početne koncentracije paladijevih iona u reakcijskom sistemu ubrzava proces transformacije α -FeOOH \rightarrow α -Fe₂O₃ \rightarrow Fe₃O₄.

[1] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides, Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, str. 516–517.

[2] S. Krehula, S. Musić, *J. Mol. Struct.* **834** (2007) 154.

KOKRISTALI LAMOTRIGINA I JANTARNE KISELINE CO-CRYSTALS OF LAMOTRIGINE WITH SUCCINIC ACID

Edislav LEKŠIĆ, Maša RAJIĆ LINARIĆ and Ernest MEŠTROVIĆ
European Research and Development, PLIVA Croatia Ltd., Prilaz baruna Filipovića 29,
10000 Zagreb, Croatia

Post C24

Concepts of supramolecular chemistry have been applied to design pharmaceutically acceptable cocrystals of active pharmaceutical ingredient (API) lamotrigine. Cambridge structural database (CSD) has provided data for the robust sinton prediction.

Carboxylic acids have been chosen as a cocrystal former. Possibilities of the cocrystal formation have been screened by thermomicroscopy.

The stoichiometry of the chosen binary system of lamotrigine and succinic acid has been determined by constructing the phase diagram, according to the results obtained by DSC method.

Cocrystals have been prepared in solid state by melting and ball milling. Reaction time rate has been determined by XRPD method. These results have been compared with the results obtained by ball milling assisted with a drop of 3-pentanone.

Lamotrigine:succinic acid cocrystal have been obtained from acetone and characterized by TG, DSC and FT-IR methods.

Cocrystal solubility has been followed by UV-VIS spectroscopy. Prepared cocrystals show the enhanced solubility towards pure lamotrigine API.

**UTJECAJ DUŠIKOVIH OKSIDA NA ATMOSFERSKU
KOROZIJU BRONCE**
**INFLUENCE OF NITROGEN OXIDES ON ATMOSPHERIC
CORROSION OF BRONZE**

Ana GRANIĆ, Antonija KAĆUNIĆ, Amela KESEROVIĆ,
Helena OTMAČIĆ ĆURKOVIĆ i Ema STUPNIŠEK-LISAC
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Savska cesta 16,
10000 Zagreb, Hrvatska

Post C25

Predmeti izrađeni od bronce, kao što su spomenici i umjetnička djela, vrlo su često izloženi korozivnom djelovanju atmosfere. U nezagađenoj atmosferi na površini bronce nastaje sloj stabilnih korozivskih produkata, patina, koji sprečava daljnju koroziju bronce. Dušikovi i sumporni oksidi koji nastaju izgaranjem u industriji i prometu dovode do pojave padalina niske pH vrijednosti, kiselih kiša, koje uzrokuju otapanje zaštitnog sloja patine ali i same bronce.

U ovome radu prikazana su ispitivanja utjecaja otopljenih dušikovih oksida na koroziju bronce. Mjerenja su provedena u otopini $0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ NaHCO}_3 + 0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ zakiseljenoj s konc. HNO_3 na $\text{pH} = 3$. Na ovaj način simulirano je djelovanje kiselih kiša, karakterističnih za urbani okoliš, na brončane predmete.

Istraživana je i mogućnost zaštite bronce pomoću inhibitora korozije. Za zaštitu brončanih predmeta u restauratorskoj praksi najviše se koristi benzotriazol, vrlo djelotvoran inhibitor korozije bakara i njegovih legura. Budući da je utvrđeno da je ovaj spoj toksičan potrebno je pronaći nove, ekološki prihvatljive inhibitore korozije bronce. Jedan od takvih spojeva je benzimidazol čije je inhibitorsko djelovanje ispitivano u ovome radu.

Ispitivanja su provedena elektrokemijskom metodama (polarizacijska mjerenja i elektrokemijska impedancijska spektroskopija). Dobiveni rezultati ukazuju da benzimidazol može u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije bronce u simuliranoj kiseloj kiši. Najbolja djelotvornost ostvaruje se pri koncentraciji inhibitora od $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ i iznosi 93 %. Utvrđeno je da benzimidazol djeluje kao mješoviti inhibitor korozije, tj. da usporava i anodni i katodni korozivski proces. Adsorpcija benzimidazola na broncu slijedi Langmuirovu izotermu, a standardna energija adsorpcije iznosi $-41,9 \text{ kJ mol}^{-1}$.

**UTJECAJ OBRADJE POVRŠINE SILIKA NANOPUNILA NA
KINETIKU KRISTALIZACIJE POLIURETANA**
**INFLUENCE OF SILICA NANOFILLER SURFACE
MODIFICATION ON THE CRYSTALLIZATION KINETIC OF
POLYURETHANE**

Sanja LUČIĆ BLAGOJEVIĆ, Ivona IGREC i Zrinka BUHIN

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

Post C26

Dodatak punila u polimernu matricu utječe na svojstva kompozitnih materijala ovisno o kemijskoj i morfološkoj strukturi, veličini čestica te volumnom udjelu u kompozitu. Općenito svojstva semikristalnih polimera ovise o morfologiji, kristalnoj strukturi, te stupnju kristalnosti. Punilo kao dodatak polimeru mijenja njegovu morfološku strukturu, te može djelovati kao centar nukleacije, čime se u odnosu na čistu polimernu matricu mijenja broj, veličina i udio kristala u sustavu. S ciljem dobivanja željenih svojstva polimernih materijala potrebno je kontrolirati proces kristalizacije.

U ovom radu proučavana je kinetika kristalizacije linarnog hidroksil poliester uretana, te utjecaj dodatka amorfnog silika nanopunila. S ciljem da se istraži utjecaj modifikacije površine punila na kinetiku kristalizacije poliuretanske matrice korišteno je neobrađeno silika nanopunilo, i nanopunila obrađena metakrilsilanom i oktilsilanom. Kinetika kristalizacije ispitivana je u izotermnim uvjetima, ovisno o temperaturi izotermne kristalizacije i udjelu punila, metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije. Ispitivanje je provedeno za čisti poliuretan u području temperatura od -8 do 17°C , a kompozitni sustavi s volumnim udjelima punila od 0.5, 1, 2, 4 % ispitivani su na temperaturama od 7 do 17°C . Također je istražen proces taljenja izotermno kristaliziranih uzoraka. Kinetički parametri izotermne kristalizacije n i K određeni su prema Avramijevom modelu.

Rezultati istraživanja pokazuju da se povećanjem temperature izotermne kristalizacije brzina kristalizacije meke faze poliuretana smanjuje, te da se strukturiranost kristalne faze poboljšava. Rezultati istraživanja pokazali su da se dodatkom do ≈ 1 %vol svih punila brzina kristalizacije meke faze poliuretanske matrice povećava, nakon čega se daljnjim dodatkom punila značajno smanjuje. Najznačajniji utjecaj na povećanje brzine kristalizacije ima dodatak punila koji je obrađen oktilsilanom, zatim nemodificirano punilo, dok punilo modificirano metakrilsilanom ima najmanji utjecaj na povećanje brzine kristalizacije mekog segmenta poliuretanske matrice.

**TOPLINSKA SVOJSTVA ALKILNO MODIFICIRANIH
FENIL-SILSESKVIOKSANA**
**THERMAL PROPERTIES OF ALKYL-MODIFIED
PHENYL-SILSESQUIOXANES**

Jelena MACAN¹, Tadanaga KIYOHARU² and Tatsumisago MASAHIRO²
¹ Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Marulićev trg 19,
10000 Zagreb, Croatia
² Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering,
Osaka Prefecture University, Sakai, Osaka 599-8531, Japan

Post C27

Phenyl-silsesquioxanes are hybrid organic-inorganic compounds that can thermally soften, and whose softening temperature depends on the level of condensation, which can be controlled by conditions of synthesis [1]. Phenyl-silsesquioxane particles find application in preparation of transparent thick films or matrices for functional thin films. Other polysilsesquioxanes also can have softening temperature, which has been shown to depend on the size of organic substituent [2]. In order to control the softening temperature and thermal stability of the phenyl-silsesquioxane particles, they were modified with alkyl chains of varying lengths. Polysilsesquioxane hybrid particles were prepared by two-step acid-base catalysed sol-gel process, with ethanol as solvent.

Alkyl-triethoxysilanes, $R-Si(OC_2H_5)_3$, $R = CH_3, C_2H_5, C_5H_{11}$ and C_8H_{17} , were mixed with phenyl-triethoxysilane, $C_6H_5-Si(OC_2H_5)_3$, in a constant 1:4 ratio, hydrolysed with aqueous solution of HCl and then condensed with aqueous solution of NH_4OH . Resulting particles were dried, investigated by scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC) and combined differential thermal and thermogravimetric analysis. Pentyl- and octyl- modified particles were found to have less homogeneous size distribution, presumably because long alkyl chains were less miscible with other components resulting in less homogeneous initial mixture. Increased size of alkyl chains also presents greater sterical hindrance to condensation of phenyl-silsesquioxanes, so the softening temperature decreases from 380 °C for methyl-modified particles to 50 – 100 °C for octyl-modified ones. Thermal stability of alkyl-modified particles was expected to decrease, since alkyl-silsesquioxanes degrade at much lower temperatures. Methyl- and ethyl-modified particles start to degrade at 400 °C, same as unmodified phenyl-silsesquioxane, while pentyl- and octyl-modified particles start to degrade at 250 °C, which corresponds to degradation of pentyl- and octyl-silsesquioxanes. Therefore it can be supposed that longer alkyl chains are exposed on the surface of the particles while shorter ethyl and methyl groups are in some way shielded by phenyl groups.

- [1] K. Takahashi, K. Tadanaga, A. Matsuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **41** (2007) 217.
[2] K. Tadanaga, K. Takahashi, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *ICG 2007 Proceedings*, 2C-61.

PROCESI PRI TERMIČKOJ OBRADI KALCIJ ALUMINATNOG GELA

THERMAL EVOLUTION OF CALCIUM ALUMINATE GEL

Vilko MANDIĆ, Juraj ŠIPUŠIĆ and Stanislav KURAJICA

Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Marulićev trg 19,
10000 Zagreb, Croatia

Post C28

Calcium aluminate (CaAl_2O_4) powder was prepared by sol-gel technique using calcium nitrate tetrahydrate and aluminium sec-butoxide as precursors and ethyl acetoacetate as chelating agent. The dried gel and thermally treated samples were characterized by means of simultaneous Differential Thermal and Thermo-Gravimetric Analysis (DTA/TGA), Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), and X-Ray Diffraction (XRD). From the results obtained, the thermal evolution of prepared gel, crystallization behavior and crystallization kinetics are discussed.

In the presence of Asb the reactive enol form of Eaa substitutes the alkoxy groups of Asb, forming a stable chelate. It has been established that the decomposition of chelate and the evaporation of ethyl-acetoacetate followed by an auto-combustion process occur in lower temperature range.

The crystallization process starts at temperatures higher than 900 °C. Calcium aluminate, CaAl_2O_4 , appears as a major crystalline phase, and calcium dialuminate, CaAl_4O_7 , and dodecacalcium heptaaluminate, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, as minor phases. The crystallization processes of all three phases proceed simultaneously and independently.

The occurrence of aluminium and calcium rich phases in stoichiometric CA gel is assigned to local segregation due to a formation of $[\text{Al}(\text{OH})_{3-x}(\text{Eaa})_x]_n$ oligomers and crystallization of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Higher temperatures of thermal treatment increase the amount of CA and decrease the amount of minor components, while by prolonged annealing at the same temperature the system remains unchanged.

Kinetic analysis revealed that the amorphous to crystalline transformation in studied sample cannot be described by a simple mechanism. Complex reactions involving several processes with different activation energies and mechanisms are involved in overall crystallization process.

**KEMIJSKA STABILNOST PRIRODNOG ZEOLITA U PRIPREMI
ZEOLITNOG FILTRA ZA PROČIŠĆAVANJE VODA**
**CHEMICAL STABILITY OF NATURAL ZEOLITE IN
PREPARATION OF ZEOLITE FILTER FOR WATER
PURIFICATION**

Štefica CERJAN STEFANOVIĆ¹, Karmen MARGETA¹, Mario ŠILJEG²,
Šime UKIĆ¹, Tomislav BOLANČA¹, Kristina FURDA¹, Amila ČELHASIĆ¹,
Štefica LUGARIĆ¹ and Lucija KONJEVIĆ¹

¹ Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 20,
10000 Zagreb, Hrvatska

² Vodotehnika d.d., Koturaška 49, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post C29

Prirodne zeolite karakteriziraju dobra svojstva ionske izmjene, hidratacijska i apsorpcijska svojstva. Ekonomska isplativost, veliki broj nalazišta u svijetu i u Hrvatskoj, kao i činjenica da su zeoliti prirodan materijal, svrstavaju ih na vrlo važno mjesto u zaštiti okoliša.

Prisutnost povećanih koncentracija arsena u pitkim vodama utječe na ljudski organizam, jer su spojevi arsena toksični i kancerogeni. Kako je smanjena dozvoljena donja granica koncentracije spojeva arsena u pitkoj vodi, treba predložiti i novu metodu pročišćavanja pitkih voda. Ovaj problem danas je izrazito aktualan u nekim dijelovima istočne Hrvatske, pa se stoga traže rješenja smanjenja koncentracije arsena u pitkim vodama. Kao jedna od mogućnosti nameće se upotreba zeolitnih filtara, koji trebaju biti kemijski stabilni pod utjecajem zagađenih voda, a trebaju biti tako modificirani da vežu tragove arsenovih spojeva.

Uzorci prirodnog zeolita modificirani su u željeznu formu. Uzorci modificiranog zeolita, kao i uzorci prirodnog zeolita, termički su tretirani podvrgavanjem temperaturama od 25, 100, 600 i 900 °C u vremenu od 1 sat. Nakon termičke obrade ispitivana je kemijska stabilnost uzoraka dovodeći uzorke u kontakt s vodom u vremenskim intervalima od 1 i 24 sata pri 30 °C, te analizirajući koncentracije iona otpuštenih u kontaktnu otopinu. Kontaktnu otopinu analizirane su metodom ionske kromatografije, a u otopinama se određivala koncentracija K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ i NH₄⁺ iona. Dosadašnja istraživanja pokazala su da najveću stabilnost pokazuje zeolit modificiran u željeznu formu, koji je termički tretiran na maksimalnoj temperaturi od 900 °C.

USPOREDBA HDPE INFUZIJSKIH VREĆICA: VALIĆI, FRAKTALI, HURSTOV INDEKS, VIDNI POVRAT I 2D-KORELACIJSKA SPEKTROSKOPIJA

COMPARISON OF HDPE INFUSION BAGS: WAVELETS, FRACTALS, HURST INDEX, VISUAL RECCURRENCE AND 2D-CORRELATION SPECTROSCOPY

Marina MARKOVIĆ and Želimir JELČIĆ

PLIVA Croatia Ltd., Research and Development, Prilaz baruna Filipovića 29, 10000 Zagreb, Croatia

Post C30

The goal of this study was to evaluate and quantify the potential use of various spectroscopic methods, used for differentiation of infusion bags that contain intravenous solutions and come from different sources. The bags are used to compound infusion mixtures under aseptic conditions in clean rooms. Polyolefin bags were tested by Raman and near infrared (NIR) spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC) and isothermal thermogravimetry (iso-TGA, under an inert atmosphere) and X-ray diffractometry (XRPD). The morphology of internal and external bag's sides and slice-trough of samples was evaluated by scanning electron microscopy (SEM) and fractal analysis. To evaluate and quantify the difference of various commercial infusion bags sources, the Raman and NIR spectra were analyzed by the Morlet, Paul and Gauss derivative wavelet smoothing and re-construction. The new Hurst index had been introduced: one that represents the roughness of the spectra. The 2D-correlation spectroscopy approach had been used for assignment of bands based on their correlation response. The results show that infusion bags made from the same type of plastic show different behavior that can be quantified by Hurst index, melting enthalpy, fractal indices, and visualized by wavelet coefficient images and 2D-correlation synchronous and asynchronous plots. The production processes (especially sterilization) changed the supermolecular structure of the polymer in comparison with the same non-sterilized one. The "semi-ordered" amorphous fraction (the inter-phase region) is disturbed stronger than the 'real' amorphous one. The new, sensitive approaches can reveal even slight difference in the plastic of infusion bags.

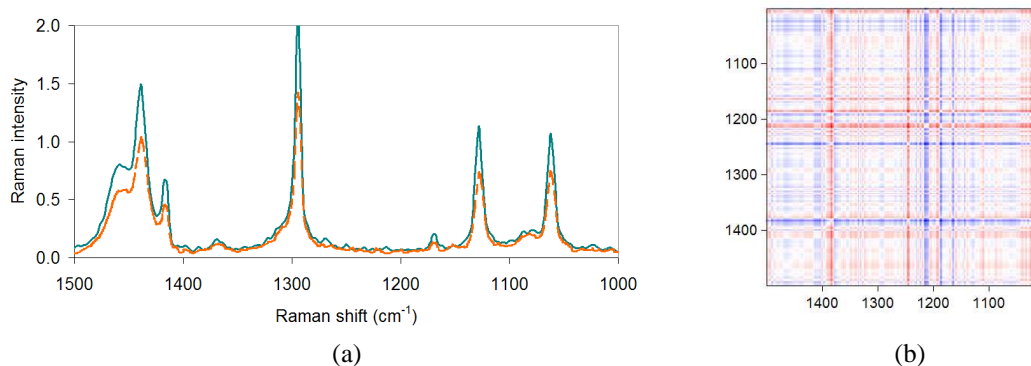


Figure 1. Raman spectra of non-sterilized and sterilized infusion bags (a); corresponding argument based 2D-correlation spectra (b).

**KINETIKA TOPLINSKE DEGRADACIJE PS/LDH-B
NANOKOMPOZITA**

**THERMAL DEGRADATION KINETICS OF PS/LDH-B
NANOCOMPOSITES**

Zvonimir MATUSINOVIĆ, Marko ROGOŠIĆ, Juraj ŠIPUŠIĆ i Jelena MACAN
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 20,
10000 Zagreb, Hrvatska

Raslojeni PS/LDH-B nanokompoziti pripremljeni su *in situ* dvostupanjskom polimerizacijom stirena u prisustvu punila. Kao punilo korišten je slojeviti hidroksid, tetrakalcijev aluminat hidrat, modificiran interkalacijom benzoatnih aniona (LDH-B). Nastanak raslojenih PS/LDH-B nanokompozita potvrđen je transmisijskom elektronskom mikroskopijom (TEM) Kinetika toplinske degradacije PS/LDH-B nanokompozita istraživana je termogravimetrijskom metodom (TGA). Aktivacijska energija degradacije za PS/LDH-B nanokompozite s različitim udjelom LDH-B određena je izokonverzijskom metodom Kissinger-Akahira-Sunose. Proces degradacije opisan je empirijskim kinetičkim modelom.

Post C31

**KOROZIJA METALNE AMBALAŽE U PRISUSTVU
KONZERVIRANOG PIREA OD RAJČICE I
DODANOG INHIBITORA**

**CORROSION BEHAVIOR OF TINPLATE CANS IN
CONTACT WITH TOMATO PUREE AND PROTECTIVE
(INHIBITING) SUBSTANCES**

Antonela NINČEVIĆ GRASSINO¹, Zorana GRABARIĆ¹, Aldo PEZZANI²,
Giuseppe SQUITIERI², Gaetano FASANARO² and Mario IMPEMBO²

¹Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Pierottijeva 6,
10000 Zagreb, Croatia

²Stazione Sperimentale per l'Industria delle Conserve Alimentari, Via Nazionale 121/123,
84012 Angri (SA), Italy

The tin-iron alloy (FeSn₂) is produced by diffusion of pure tin into the steel base during electrolytic process. When the alloy layer is not compact and continuous, the steel is exposed through the pores to aggressive food compounds and its corrosion is accelerated. Both, iron and tin, when in excess are toxic elements. Even in therapeutic doses iron may cause gastrointestinal side effects. Excess iron in primary and secondary hemochromatosis may lead to hepatic fibrosis, diabetes mellitus, and cardiac failure. Iron increases oxidation stress, which may also increase DNA damage and oxidative activation of precancerogens and support tumor cell growth. An upper safe level of iron is 25 – 50 mg/day. Tin poses an external as well as an internal health hazard associated with the increased likelihood of inducing cancer in bone and other organs and tissues in which it may be deposited.

In this work the dissolution of iron and tin from tinplate can filled with tomato puree as acidic media (pH=4.34) with and without the presence of inhibiting substance (essential onion oil, EOO) or nitrate is analysed with AAS. Head-space gases (H₂, O₂, N₂ and CO₂) as indicators of corrosion process have been identified and analysed by GC and nitrates have been determined using HPLC. The results indicate that the addition of EOO in tomato puree prevents corrosion process even during 5 months of storage at 20 °C, while at higher temperature (36 °C) the presence of EOO accelerates the corrosion process. In cans with potassium nitrate added to the product, dissolution of tin starts after 30 (36 °C) and 60 (20 °C) days of storage as a consequence of nitrate action as corrosion accelerator. As EOO adds to the taste of canned tomato puree, its potential use as a corrosion inhibitor would be of interest.

**UTJECAJ STIREN- BUTADIEN- STIREN BLOK KOPOLIMERA
NA REOLOŠKA SVOJSTVA BITUMENA**

**INFLUENCE OF STYRENE- BUTADIENE-STYRENE
BLOCK COPOLYMER ON RHEOLOGICAL PROPERTIES
OF BITUMEN**

Vesna OCELIĆ¹, Vesna REK¹ i Kristina JURKAŠ MARKOVIĆ²

¹ Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19,
10000 Zagreb, Hrvatska

² Institut Građevinarstva hrvatske d.d, J. Rakuše 1, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post C33

Mješavine bitumena, BIT i termoplastičnog stiren - butadien - stiren blok kopolimera, SBS, od velikog su značaja u cestogradnji. SBS se upotrebljava kao modifikator reoloških svojstava i daje veću otpornost na trajnu deformaciju te šire temperaturno područje uporabe BIT. Izloženost temperaturi i utjecaju kisika u proizvodnji, transportu i uporabi zahtjeva odgovarajuću stabilnost.

U radu su istražena reološka svojstva BIT i polimerom modificiranog bitumena, PmB. Određene su reološke značajke: kompleksni smični modul, G^* , kompleksna viskoznost, η^* , i fazni kut, δ , u ovisnosti o temperaturi. Kao modifikator korišten je linearni SBS. Mjerenje reoloških značajki provedeno je na dinamičko smičnom reometru, DSR, Physica MCR 301, proizvođač Anton Paar u linearnom viskoelastičnom području. Konvencionalni testovi svih istraženih sustava određeni su prema normama.

Starenje materijala, odnosno ispitivanje otpornosti na razgradnju djelovanjem topline i kisika iz zraka provedeno je u uređaju za otvrdnjavanje u tankom filmu s vertikalnim rotiranjem (Rolling Thin Film Oven Test, RTFOT).

Iz vrijednosti kvocijenta $G^*/\sin\delta$ određena je otpornost bitumena na temperature i opterećenja prema SHRP-u (Strategic Highway Research Program), odnosno otpornost bitumena na pojavu oštećenja i trajnih deformacija.

Rezultati istraživanja ukazuju na veliki utjecaj sadržaja polimera na reološka svojstva PmB-a. Veći sadržaj polimera povećava kompleksnu viskoznost i kompleksni modul dok se smanjuje fazni kut kao indikator elastičnosti materijala, što je u korelaciji s konvencionalnim testovima. Starenjem materijala u uvjetima termooksidativne razgradnje, RTFOT test, dolazi do značajne promjene reoloških svojstava, G^* i η^* rastu dok δ se smanjuje. Otpornost na opterećenje i temperaturu prema SHRP-u u uvjetima starenja, RTFOT testom ostaje nepromijenjena.

**HIDROTERMALNA SINTEZA POROZNOG
HIDROKSIAPATITA DOPIRANOG SILICIJEM**
**HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF POROUS
SILICON DOPED HYDROXYAPATITE**

Sebastijan ORLIĆ, Hrvoje IVANKOVIĆ, Emilija TKALČEC and Klaudija PALJAR
Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Marulićev trg 19,
10000 Zagreb, Croatia

Post C34

Hydrothermal synthesis of porous Si doped hydroxyapatite scaffolds from aragonitic cuttlefish bones, (*Sepia Officinalis L.*, Adriatic Sea), at 200 °C has been studied. Silicon (TEOS) was added on account of phosphorus in amounts of 1 to 5 wt %. The phase composition of converted samples was examined by: X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The microstructure of native and transformed bones was studied by scanning electron microscopy. Incorporation of silicon results in formation of defect structure of hydroxyapatite (HA). FT-IR analysis confirmed substitution of PO_4^{3-} with SiO_4^{4-} and removal of OH^- groups to maintain the charge balance. XRD of hydrothermal converted and heat treated samples at 1200 °C revealed formation of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, which was correlated with silicon content in the HA structure. The porous channeled architecture of aragonitic cuttlefish bones is completely preserved by hydrothermal treatment.

GEOMETRIJA SPOJENIH UGLJIKOVIH NANOCJEVČICA
GEOMETRY OF CARBON NANOTUBE JUNCTIONS

Mirko ORLOVIĆ¹ and Ante GRAOVAC²

¹INA Industrija nafte d.o.o., Lovinčičeva b.b., 10000 Zagreb, Croatia

²Ruđer Bošković Institute, POB 180, 10002 Zagreb, Croatia

Carbon nanotubes are subject of extensive research in basic and applied chemistry and material sciences. Recently a due attention was paid to their junctions. The method is explained in a talk delivered (by A. G.) at this Conference. The details on geometry of Y-shaped carbon nanotubes junctions will be given in the present poster contribution.

Post C35

**UTJECAJ STRUKTURE NA DIELEKTRIČNA
SVOJSTVA LiZnPO_4 STAKALA**

**INFLUENCE OF STRUCTURE ON THE DIELECTRIC
PROPERTIES OF LiZnPO_4 GLASSES**

Luka PAVIĆ¹, Andrea MOGUŠ-MILANKOVIĆ¹, Signo T. REIS²
and Delbert E. DAY²

¹Ruder Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Croatia

²Missouri University of Science and Technology, Rolla, MO 65401, USA

Post C36

Lithium zinc phosphate glasses of the molar composition $x\text{Li}_2\text{O}-(40-x)\text{ZnO}-60\text{P}_2\text{O}_5$, ($0 \leq x \leq 40$ mol%), (LiZnP), were prepared by melting homogeneous mixtures of reagent grade Li_2CO_3 , ZnO , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, in dense alumino-silicate crucible at 1127 K in air for 2 hours. Glasses were analysed by differential thermal analysis (DTA), Raman and Impedance Spectroscopy in the frequency range from 0.01 Hz to 4 MHz and temperature range from 298 to 473 K.

The systematic change in the variety of properties at 20 mol% Li_2O is explained by changes in the nature of the oxygen bonds in glass network [1]. The Raman spectra predominantly show the metaphosphate structure with barely detectable pyrophosphate units for all glasses in the series. However, replacing ZnO with Li_2O in these glasses leads to the compositional dependent changes. This dependence is explained by different structural cross-linking of phosphate chains with increasing Li_2O , which is correlated with the unusual minimum in T_g and ΔT_s at 519 K and 317 K, respectively, for glass containing 20 mol% Li_2O .

The dielectric permittivity, $\epsilon'(\omega)$, and loss, $\epsilon''(\omega)$, measured at 298 K and 1 Hz, as a function of Li_2O , shows a minimum at 20 mol% Li_2O whereas at 473 K almost linearly increases with increasing Li_2O content. This suggests that the dielectric permittivity is directly related to the thermally stimulated mobility of Li^+ ions in the high temperature region.

The dependence of dielectric strength of the ionic relaxation [2], determined as $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$, exhibits the lowest value at 20 mol% Li_2O . Dielectric strength, $\Delta\epsilon$, is the magnitude of the permittivity change due to ionic relaxation and it increases with further increase of Li_2O content up to 40 mol%. The observed minimum in $\epsilon'(\omega)$ and $\epsilon''(\omega)$ corresponds well with the drop in T_g and ΔT_s . These changes in the dielectric properties at 20 mol% Li_2O correspond to the discrete restructuring in glass network.

[1] R. K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids* **263&264** (2000) 1.

[2] D. L. Sidebottom, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 14507.

**TOPLINSKA I MEHANIČKA SVOJSTAVA
OMEKŠANOG POLI(L-LAKTIDA)****THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF
PLASTICIZED POLY(L-LACTIDE)**

Sanja PERINOVIĆ, Branka ANDRIČIĆ i Tonka KOVAČIĆ

Zavod za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, Teslina 10/V,
21000 Split, Hrvatska

Post C37

Poli(L-laktid) (PLLA) je biorazgradljivi alifatski poliester koji se proizvodi iz mliječne kiseline dobivene fermentacijom iz obnovljivih sirovina poput kukuruza, krumpira, šećerne trske itd. Ima dobra mehanička i preradbena svojstva i biokompatibilan je [1]. Međutim, mala deformacija pri lomu i veliki modul elastičnosti ograničavaju širu primjenu PLLA materijala. Cilj ovoga rada bio je pripremiti PLLA s različitim sadržajem biokompatibilnog omeškavala tributilacetil citrata (TBAC) i odrediti utjecaj TBAC-a na toplinska i mehanička svojstva PLLA-a. Sadržaj omeškavala je 10, 20 i 30 phr. Uzorci su pripremljeni na Brabender plastografu pri 170 °C, 70 o min⁻¹ i uz vrijeme miješanja od 5 min, a zatim su prešani oko 3 min pri 175 °C u izratke dimenzija 35×15×1 mm. Toplinska svojstva dobivenih uzoraka određena su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC, Mettler-Toledo) u temperaturnom području od -50 do 200 °C, pri brzini zagrijavanja 10 °C min⁻¹, u struji dušika. Toplinska razgradnja provedena je tremogrametrijski (TGA, Perkin-Elmer) u temperaturnom području od 50 do 450 °C, pri brzini zagrijavanja 10 °C/min, u struji dušika. Ispitivanje mehaničkih svojstava provedeno je na univerzalnom ispitnom uređaju (Zwick) pri brzini istezanja 50 mm min⁻¹. DSC analiza pokazala je da staklište (T_g) PLLA linearno opada s povećanjem udjela TBAC-a od 63 °C na 19 °C. Proces hladne kristalizacije iščezava pri sadržaju od 20 i 30 phr TBAC-a. Pri tom se talište snižava sa 161 °C na 152 °C. Povećanjem udjela TBAC-a kristaličnost PLLA raste s 3 % na 32 % jer TBAC potiče pokretljivost polimernih lanaca što pospješuje proces nastajanja kristalastih domena. Na termogramima analiziranih uzoraka vidljivo je da se razgradnja PLLA-a odvija u jednom stupnju, a omeškano PLLA u dva stupnja. Razgradnji PLLA, u temperaturnom području od 300 do 400 °C, prethodi isparavanje TBAC-a u temperaturnom području od 100 do 350 °C. Rastezna čvrstoća (σ_B) snižava se s povećanjem sadržaja TBAC-a od 60 na 17 N mm⁻², a prekidno istezanje (ε_B) raste od 5 na 59 % i pri 20 phr TBAC-a ima najveću vrijednost. Zbog povećanja stupnja kristaličnosti moglo se očekivati snižavanje ε_B, ali to se ne događa jer izgleda dolazi do određene vrste fizičkog umreživanja kristalične faze PLLA [3]. Tek pri većem sadržaju TBAC-a snižava se ε_B, ali ne ispod vrijednosti neomeškano PLLA. Pretpostavka je da pri većem sadržaju TBAC-a nastaju mikropukotine koje sprječavaju daljnje istezanje. Modul elastičnosti (E) opada sa 1395 N mm⁻² na 454 N mm⁻². S obzirom na navedeno optimalna mješavina bila bi PLLA s 20 phr TBAC-a.

[1] Y. Doi, A. Steinbuchel, Eds., *Biopolymers*, Vol.4, Wiley-VCH, Weinheim, 2002, pp. 129–177[2] N. Ljungberg, B. Wessle'n, *J. Appl. Polym. Sci.* **86** (2002) 1227.[3] Z. Ren, L. Dong, Y. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.* **101** (2006) 1583.

**MODIFIKACIJA POVRŠINE BAKRA
SAMOORGANIZIRAJUĆIM TANKIM ORGANSKIM
FILMOVIMA: FORMIRANJE I KARAKTERIZACIJA**

**SURFACE MODIFICATION OF COPPER BY
SELF-ASSEMBLING ORGANIC THIN FILMS: FORMATION
AND CHARACTERIZATION**

Željka PETROVIĆ, Mirjana METIKOŠ-HUKOVIĆ and Ranko BABIĆ
Department of Electrochemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology,
University of Zagreb, Savska cesta 16, 10000 Zagreb, Croatia

Post C38

Copper is a widely used metal in the industrial applications largely due to its high thermal and electrical conductivities. A major disadvantage in the use of copper is that it corrodes, especially in aqueous environments containing oxidants. The development of coatings that provide the requisite protection is essential for its use in these applications. Self-assembled monolayers (SAMs) formed by the chemisorption of organic agents onto metallic substrates, provide a convenient method for producing organized adherent films.

Self-assembled monolayers of *n*-alkanethiols and aromatic thiols were synthesized from an ethanolic solution on the polycrystalline copper surface.

Characterization of SAMs was performed using polarization modulation infrared reflection absorption spectroscopy (PM-IRRAS), contact angle measurements (CA) and scanning electron microscopy (SEM).

The protecting properties of SAMs were studied in a chloride solution (pH = 5.63) using electrochemical *dc* and *ac* techniques.

**ISPITIVANJE KVALITETE SAMOLJEPLJIVIH TRAKA
SPEKTRSOKOPSKIM METODAMA**
**SPECTROSCOPIC QUALITY ASSESMENT OF PRESSURE
SENSITIVE ADHESIVES**

Irina PUCIĆ¹ i Erle MATOŠEVIĆ²

¹ Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

² Sipro d.d., Ungaria bb, 52470 Umag, Hrvatska

Primjene samoljepljivih traka su brojne što što je vidljivo iz raznovrsne ponude. Trake se razlikuju po vrsti nosača (OPP, PVC, PE, papir itd.) i vrsti ljepila s kojim je nosač oslojen, a koje se kemijski klasificira prema upotrebljenom elastomeru. Osnovni uvjet za primjenu samoljepljivih traka je da glavno ljepilo bude samo na jednoj strani trake. Kako bi se to postiglo potrebno je prvo nanijeti primarno ljepilo, na njega glavno čija se ljepljivost postiže kombiniranjem nekoliko komponenti, elastomera i smola a sastav podešava prema namjeni trake i vrsti nosača. U nekim slučajevima se poleđina nosača oslojava neljepljivim lakovima koji smanjuju silu odmatanja. U ljepilo se mogu se dodati pigmenti, nosač može biti obojen a poleđina mu mora biti takva da se na nju može tiskati. I iz ovako pojednostavljenog opisa vidljivo je da se radi o kompleksnom sustavu koji je se u pravilu empirijski optimizira jer je vrlo slabo proučen pa ispitivanje kvalitete samoljepljivih traka predstavlja istraživački izazov.

Komponente ljepila, sama ljepila i gotove samoljepive trake s PVC nosačem analizirani su spektroskopskim metodama. U FTIR spektrima samih traka bilo je moguće uočiti neka kemijska svojstva pojedinih vrsta kolofonijskih smola i/ili njihove interakcije s bijelim pigmentom na bazi titanova(II)oksida (koji se dodaje u glavno ljepilo). Ta svojstva mogu nepovoljno djelovati na koheziju ljepila što može rezultirati onečišćenjem poleđine PVC nosača a to naročito smeta pri tiskanju. Nakon otapanja u pogodnom otapalu ljepilo se moglo, uz FTIR, analizirati i NMR spektroskopijom što je omogućilo da se iz odnosa apsorpcija elastomera i smola odredi uzrok bučnog odmatanja. Otapanje nekih pigmenta iz obojenog nosača narušavalo je kvalitetu primarnog ljepila do te mjere da ono nije obavljalo svoju funkciju. UV-VIS spektrofotometrijom praćeno je otpuštanje pigmenata iz obojenih PVC nosača u otapalima koja se primjenjuju u proizvodnji samoljepivih traka tehnologijom na bazi otapala i identificirani su nosači obojeni pigmentima neprikladnim za takav postupak.

Ova ispitivanja pokazala su da se spektroskopskim metodama može dobiti vrijedne informacije o svojstvima samoljepljivih traka bitnim za njihovu kvalitetu ali i da postoji veliki prostor za daljnja istraživanja.

ISTRAŽIVANJE KRISTALNIH FAZA α -Fe₂O₃/ α -Al₂O₃ SUSTAVA
INVESTIGATION OF CRYSTALLINE PHASES IN THE
 α -Fe₂O₃/ α -Al₂O₃ SYSTEM

Mira RISTIĆ¹, Stanko POPOVIĆ² and Svetozar MUSIĆ¹

¹Division of Materials Chemistry, Ruđer Bošković Institute, P. O. Box 180, 10002 Zagreb., Croatia

²Department of Physics, Faculty of Science, P.O. Box, 10002 Zagreb, Croatia

Post C40

Mixtures containing the desired weight ratios of α -Fe₂O₃ and γ -AlOOH were homogenized in the planetary mill, then pressed into tablets and heated up to 1200 °C. All samples were characterized by X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, Field emission scanning electron microscopy and Energy dispersive X-ray analysis. Two types of solid solutions of general formula α -(Al_xFe_{1-x})₂O₃ were found; one solid solution was closely related to α -Fe₂O₃, the other to α -Al₂O₃. The terminal solid solubility limits, 27.0 ± 0.5 mol % of α -Al₂O₃ in α -Fe₂O₃ and 9.0 ± 0.5 mol % of α -Fe₂O₃ in α -Al₂O₃, were determined. The Mössbauer spectra showed a broadening of spectral lines and a decrease in the hyperfine magnetic field of α -Fe₂O₃ with incorporation of Al³⁺ ions in the α -Fe₂O₃ structure. For molar fractions between $x = 0.40$ and 0.70 , the Mössbauer spectra were considered as the superposition of a sextet and quadrupole doublet(s). In this concentration range the samples showed an almost constant value of hyperfine magnetic field. For $x = 0.90$ and 0.93 , the Mössbauer spectra were considered as a superposition of two quadrupole doublets, whereas for $x = 0.95$ the superposition of two quadrupole doublets and one singlet was considered. The origin of this singlet with the isomer shift close to zero is not clearly understood. FE-SEM showed a strong sintering effect on the particles in all samples in the α -(Al_xFe_{1-x})₂O₃ system.

**KOROZIJA BAKRA U MORSKOJ VODI PRI
KONTROLIRANIM HIDRODINAMIČKIM UVJETIMA:
UTJECAJ LEGIRANJA I ADITIVA**

**COPPER CORROSION IN SEAWATER UNDER CONTROLLED
HYDRODYNAMIC CONDITIONS:
THE INFLUENCE OF ALLOYING AND ADDITIVES**

Ivana ŠKUGOR¹, Zoran GRUBAČ¹ and Mirjana METIKOŠ-HUKOVIĆ²

¹Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry and Technology,
University of Split, Teslina 10/V, 21000 Split, Croatia

²Department of Electrochemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology,
University of Zagreb, Savska cesta 16, PO Box 177, 10000 Zagreb, Croatia

Post C41

Moderate corrosion resistance of copper in the sea environment is the reason of widespread use of copper in manufacturing of tubes, heat exchangers and condensers on ships, desalination equipments, etc. The most frequent cause for copper corrosion in seawater is the change in fluid velocity and diffusion of dissolved oxygen.

In the present paper, the influence of Ni content on the copper corrosion resistance in synthetic seawater under flowing conditions was investigated using electrochemical and spectroscopic techniques. The results obtained are compared with the data obtained for copper modified with sodium diethyldithiocarbamate (NaEt₂dtc).

**MIKROSTRUKTURNA ANALIZA BEMITNIH NANOČESTICA
PRIREĐENIH NAGLOM HIDROLIZOM ALUMINIJEVOG
SEC-BUTOKSIDA**

**MICROSTRUCTURAL ANALYSIS OF BOEHMITE SAMPLES
MADE USING ABRUPT HYDROLYSIS OF ALUMINUM
SEC-BUTOXIDE**

Goran ŠTEFANIĆ and Svetozar MUSIĆ

Division of Materials Chemistry, Ruđer Bošković Institute, P.O. Box 180, 10002 Zagreb, Croatia

Post C42

Structural and microstructural properties of six samples, prepared by abrupt hydrolysis of aluminum sec-butoxide, were investigated at RT using Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, field emission scanning electron microscopy (FE SEM) and X-ray powder diffraction (XRD). The results of structural analysis show that, regardless of a significant difference in the processing parameters (pH, temperature, time of synthesis), all products contain boehmite as the only crystal phase present. The results of FE-SEM analysis indicate a significant difference in the morphology of obtained boehmites (plates, needles, granules). The results of line-broadening analysis of powder diffraction patterns (Le Bail method - program GSAS) indicate the presence of very small anisotropic crystal domains (~1.5 to ~7 nm in the direction 010; ~3 to ~16 nm in the direction perpendicular to 010). In all cases the parameters that contribute to the strain broadening of diffraction lines decrease to nearly zero, which suggests that the obtained boehmites are almost strain-free.

**HIDRATACIJA ALUMINATNOG CEMENTA OPISANA
REAKCIJAMA CaAl_2O_4
CALCIUM ALUMINATE CEMENT MASS BALANCE MODEL
BASED ON CaAl_2O_4 HYDRATION**

Neven UKRAINCZYK, Juraj ŠIPUŠIĆ and Tomislav MATUSINOVIĆ
Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Marulićev trg 19,
10000 Zagreb, Croatia

Post C43

During the cement setting and hardening, microstructure of material and amounts of individual phases (hydraulic cement minerals, water and formed hydrates) are changing continuously. Knowledge of the hydration reactions and microstructure evolution is important from the viewpoint of safe usage, good durability and functionality.

Hydraulic hardening of calcium aluminate cement (CAC) is primarily due to the hydration of CA (cement notation: C = CaO, A = Al_2O_3 , S = SiO_2 , H = H_2O), but other compounds may also participate in the hardening process especially in long term strength development. The most hydraulic phases are CA and C_{12}A_7 , while C_2AS , C_2S and ferrite phase (C_4AF) are considered to have no significant reactivity at early ages (first 48 hours). C_{12}A_7 is present in much smaller quantities (~2 – 5%) than CA (40 – 60%) and gives similar products as CA hydration, so its hydration can be treated together with CA hydration (CA quantity increased by C_{12}A_7). As typically 70% – 90% of the heat evolved is liberated in the first 24 h, simplified thermodynamic (non-kinetic) modeling of early age hydration process based only on CA hydraulicity seems reasonable.

The hydration of CAC is highly temperature dependent, yielding CAH_{10} as main products at temperatures less than 20 °C, C_2AH_8 and AH_3 at about 30 °C and C_3AH_6 and AH_3 at temperatures greater than 55 °C. CAH_{10} and C_2AH_8 are known to be metastable at ambient temperature and convert to the more stable C_3AH_6 and AH_3 with consequent material porosity and permeability increase and loss of strength. The conversion is accelerated by temperature and moisture availability.

In this work three main reactions schemes of the CA hydration at different temperatures are applied to predict the composition of cement paste. The model enables the quantification of volume fractions of the various hydration products, free water, unreacted cement and chemical shrinkage as a function of the degree of hydration. The model input variables are mass fraction of CA and C_{12}A_7 in cement, water to cement ratio, functions of individual reactions partition during the hydration, while stoichiometry of individual reactions, densities, and molar masses of reactants and products are known. Constant total volume of cement paste is assumed during hydration. The developed model, written in MATLAB® is capable to deal with simultaneous hydration reactions, both in saturated and in sealed conditions. Constant or variable individual reaction partition during the hydration can be also handled by the model. In this way a relatively simple and robust cement hydration model suitable for engineering purposes is obtained.

**UTJECAJ PREDOBRADE CaCO₃ PUNILA I NAČINA
PRIPREME NA SVOJSTVA PU/PVAc POLIMERNIH
MJEŠAVINA**

**EFFECT OF CaCO₃ SURFACE MODIFICATION AND MIXING
PROCEDURE ON PROPERTIES OF PU/PVAc BLENDS**

Domagoj VRSALJKO, Marina KRSTIĆ, Ana HABUŠ, Ana KOLAR,
Vera KOVAČEVIĆ i Mirela LESKOVAC
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19,
10000 Zagreb, Hrvatska

Post C44

Cilj istraživanja bio je definirati utjecaj dodatka neobrađenog i predobrađenog kalcij karbonatnog (CaCO₃) nanopunila, kao i utjecaj načina pripreme polimerne mješavine, na svojstva PU/PVAc polimernih mješavina. Poliuretan (PU) i poli(vinil-acetat) (PVAc) su djelomično mješljivi polimeri. S ciljem da se modificira međufaza između punila i matrice te poboljša njihova mješljivost, površina CaCO₃ je predobrađena cijepjenjem PVAc koristeći ⁶⁰Co γ-zrakama iniciranu radijacijsku polimerizaciju vinil-acetata. Pripravljena je serija PU/PVAc mješavina sa i bez dodatka CaCO₃ punila korištenjem gnjetilice i ekstrudera s ciljem ispitivanja razlike u načinu pripreme polimernih mješavina. Površinska svojstva PU i PVAc polimera kao i neobrađenog i predobrađenog CaCO₃ punila su definirana određivanjem slobodne energije površine. Adhezija između punila i faza u polimernoj mješavini, kao i položaj punila (u odnosu na pojedinu fazu) predviđeni su na bazi izračunatih parametara adhezije (slobodna energija međupovršine, koeficijent razlijevanja i rad adhezije) i koeficijenta kvašenja. Toplinska i mehanička svojstva su određivana diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) i mjerenjem rastezne čvrstoće. Rezultati su pokazali da izbor gnjetilice ili ekstrudera za pripremu PU/PVAc polimernih mješavina ima veliki utjecaj na dobivena konačna svojstva materijala. Isto tako, predobrada punila radijacijskim cijepjenjem PVAc predstavlja način kojim se značajno mijenjaju površinska svojstva CaCO₃ punila i time optimiraju interakcije smještanjem predobrađenog punila preferirano na međupovršinu. Posljedica je značajno poboljšanje mehaničkih svojstava PU/PVAc polimernih mješavina radi porasta mješljivosti.

UTJECAJ VELIČINE ČESTICA NA VOLUMEN I SVOJSTVA EKSPANDIRANOG GRAFITA

INFLUENCE OF THE PARTICLE SIZE ON VOLUME AND PROPERTIES OF EXPANDED GRAPHITE

Andrej VRTODUŠIĆ, Goran ŠPEHAR, Jure ZLOPAŠA and Stanislav KURAJICA
Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Marulićev trg, 19,
10000 Zagreb, Croatia

Post C45

Expanded graphite has been applied widely as a kind of functional carbon material, used in gasketing, thermal insulation, adsorption, environment protection, catalyzing, electromagnetic interference shielding, vibration damping, etc. It is made by intercalation of natural flake graphite followed by thermal expansion. Intercalation is a process whereby an intercalant material is inserted between the graphene layers of a graphite crystal. Exfoliation, a huge unidirectional expansion of the starting intercalated flakes, occurs when the graphene layers are forced apart by the sudden decomposition and vaporization of the intercalated species by thermal shock.

Along with production methodologies, such as intercalation process and heat treatment, raw material characteristics, especially particle size, strongly influence the properties of the final product.

This report evaluates the influence of the particle size of the raw material on the expansion processes and consequently the properties of the exfoliated graphite. Natural crystalline flake graphite with large particle size distribution (between 80 and 425 μm) was divided in four size-range portions by sieving. Graphite was intercalated via perchloric acid, glacial acetic acid and potassium dichromate oxidation and intercalation procedure. Expansion was accomplished by thermal shock at 1000 $^{\circ}\text{C}$ for 1 min.

The prepared samples were characterized by means of exfoliation volume measurements, simultaneous differential thermal analysis and thermogravimetry, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, BET measurements and scanning electron microscopy.

X-ray diffraction patterns and Fourier-transformed infra red spectroscopy confirmed that the intercalant molecules had entered into the graphite layers. Faint endopeak, corresponding to the loss of intercalants has been observed at DTA curve of intercalated graphite. At the same temperature interval a weight loss occurred. It has been determined that a 315 – 425 μm fraction showed the greatest expansion volume of 86 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$. BET measurements of the 315 – 425 μm fraction of expanded graphite yielded specific surface area of 36 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Scanning electron microscope images showed that the structure of expanded graphite is composed of worm-like particles with large pores.

**ALKALIJSKA AKTIVACIJA LETEĆEG PEPELA:
STUPANJ REAKCIJE**

**ALKALINE ACTIVATION OF FLY ASH:
DEGREE OF REACTION**

Jelica ZELIĆ, Dražan JOZIĆ, Draga KRPAŃ-LISICA and Mario Nikola MUŽEK
Faculty of Chemical Technology, University of Split, Teslina 10/5, 21000 Split, Croatia

Post C46

The alkali activation of fly ash (AAFA) is a physical-chemical process in which this grey powder (FA) is mixed with alkaline activators (alkaline solutions) and then stored at mild temperatures ($T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) for a short period of time to produce a material with high mechanical performance known as "alkaline cements" [1,2].

This paper deals with the alkaline activation of the Croatian Class F fly ash, sourced from the Plomin 2 coal-fired Thermal Power Station, for production of novel cementitious materials. The fly ash was treated with sodium silicate (a technical grade water-glass) as alkaline activator, and then cured at $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ for different time intervals (8 and 24 h). The degree of reaction in the AAFA mortars was obtained by attacking samples with the 1:20 HCl solution at laboratory temperature. Fourier transforms infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray powder diffraction (XRPD) techniques have been used to identify the new phases and to follow the progress of the alkali activation of fly ash.

The results show that the glassy component of fly ash reacted with water-glass and the main reaction product formed in the AAFA system is an amorphous alkaline aluminosilicate gel that induced a shift in the T-O (T = Si or Al) asymmetric stretching band towards lower wave number compared to one in the original fly ash used. In addition, the evolution of the mechanical properties of prepared AAFA mortars has also been studied and discussed in terms of the products formed at different time of reaction.

- [1] P. V. Krivenko, *The 1st International Conference of Alkaline Cements and Concrete*, Kiev, Ukraine, 1994, Vol.1, pp. 11–130.
[2] A. Palomo, M. W. Grutzeck, M. T. Blanco, *Cem. Concr. Res.* **29** (1999) 1323.

**UTJECAJ ADITIVA NA KRISTALIZACIJU HEMATITA IZ
GUSTIH VODENIH SUSPENZIJA AKAGANEITA**

**THE INFLUENCE OF ADDITIVES ON THE
CRYSTALLIZATION OF THE HEMATITE FROM DENSE
AKAGANAITE AQUEOUS SUSPENSIONS**

Mark ŽIC, Mira RISTIĆ and Svetozar MUSIĆ

Division of Materials Chemistry, Ruđer Bošković Institute, 10000 Zagreb, Croatia

Post C47

Hematite (α -Fe₂O₃) is widespread mineral in nature (rocks, sediments, soils). It is also important material in many technological applications. Chemical and physical properties of α -Fe₂O₃ depend on the route of chemical synthesis. In the present work, the hydrothermal crystallization of α -Fe₂O₃ from dense β -FeOOH suspensions was investigated. α -Fe₂O₃ particles in the form of double spheres with the ring were formed at 160 °C for 24 h. The orientation effect of α -Fe₂O₃ subunits in double spheres with the ring was observed. α -Fe₂O₃ double spheres with the ring also showed two narrow particle size distributions. β -FeOOH transformed to α -Fe₂O₃ by the dissolution/reprecipitation mechanism. The influence of inorganic anions on the phase composition, size and morphology of the particles during the transformation β -FeOOH to α -Fe₂O₃, was also investigated. With increased concentration of phosphate anion the crystallization of α -Fe₂O₃ was strongly suppressed. Tendency to the formation of ferrihydrite was noticed. The size and morphology of α -Fe₂O₃ particles were strongly influenced with added ammonium amidosulphonate (AAS). Up to 24 h of autoclaving the peanut-type α -Fe₂O₃ particles of good uniformity were obtained. They consisted of laterally arrayed primary α -Fe₂O₃ particles. Porosity of peanut-type α -Fe₂O₃ particles was visible. With prolonged autoclaving time up to 72 h and starting concentration 0.1 M AAS, a gradual formation of interconnected (with neck) double cupolas was observed. The cross-section of these cupolas showed that they consisted of linear chains of small interconnected α -Fe₂O₃ particles directed from the center towards the surface of cupola.

- [1] M. Žic, M. Ristić, S. Musić, *J. Alloys Comp.* **464** (2008) 81–88.
[2] M. Žic, M. Ristić, S. Musić, *J. Alloys Comp.* **466** (2008) 498–506.
[3] M. Žic, M. Ristić, S. Musić, *J. Mol. Struct.*, in press.

D

OBRAZOVANJE
EDUCATION

(NE)MATEMATIČKI PRISTUP KEMIJSKOJ TERMODINAMICI
(NON)MATHEMATICAL APPROACH TO CHEMICAL
THERMODYNAMICS

Franka Miriam BRÜCKLER¹, Željka BILAC^{1,2} i Vladimir STILINOVIC²

¹ Matematički odjel, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Bijenička cesta 30,
10000 Zagreb, Hrvatska

² Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a,
10000 Zagreb, Hrvatska

Kemijska termodinamika jedno je od područja kemije koje je s jedne strane temeljno za razumijevanje kemijskih procesa, a s druge strane matematički vrlo zahtjevno. Ovisno o razini na kojoj se predaje kemijska termodinamika mogući su različiti pristupi – od čisto intuitivnog u ranijim fazama školovanja, do matematički vrlo formaliziranog pristupa na sveučilišnoj razini školovanja. No ne samo da su pristupi različiti ovisno o razini predavanja učenika i studenata, nego se često mogu uočiti sukobi između dva moguća pristupa – više i manje matematički formaliziranog. Ta dva pristupa često se shvaćaju kao suprotna, gotovo nepomirljiva. Osobito često može se čuti mišljenje da matematički formaliziran pristup ne samo da je prezahtjevan za sve đake i većinu studenata, nego da zanemaruje i kamufliira samu bit problematike. Ovime autori žele demonstrirati da se zapravo ne radi o dvama pristupima i da pravilno i s mjerom primijenjena matematička formalizacija kemijske termodinamike može povećati razumijevanje stvarnih procesa.

Post D1

ARITMETIKA I GEOMETRIJA VODE ARITHMETICS AND GEOMETRY OF WATER

Franka Miriam BRÜCKLER¹ i Kristijan KOVAČ²

¹ Matematički odjel, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Bijenička cesta 30,
10000 Zagreb, Hrvatska

² Rezovac, Pešta 6, 33000 Virovitica, Hrvatska

Post D2

Za upoznavanje i razumijevanje svojstava vode (ili bilo koje druge tvari), potrebno je i ponešto matematike. Ovaj poster bit će kratki osvrt na osnovne aritmetičko-algebarske vještine i geometrijska razmatranja koja se pojavljuju vezano za vodu. Većina su primjenjiva i za mnoga druga otapala ili pak mnoge druge troatomne molekule, a sve spomenuto predstavlja jednu mogućnost povezivanja nastave kemije i matematike u cilju boljeg razumijevanja sadržaja i svrhe oba ta obvezna nastavna predmeta.

Aritmetika i elementarna algebra bitno se koriste u opisu sastava (naravno, ne samo) vodenih otopina. Potrebna je sigurnost u računanju s koncentracijama, preračunavanju veličina izraženih u jednoj jedinici u drugu, raznim omjerima (primjerice, kad se primjenjuju zakoni očuvanja mase, stalnog sastava ili višestrukih omjera), tzv. trojnom pravilu (potrebnom primjerice za preračunavanja pri razrjeđivanju otopina), rješavanju linearnih jednadžbi s jednom nepoznanicom,... Radi se o vještinama koje djeca stječu u prvim razredima osnovne škole, ali su u upotrebi istih u konkretnim situacijama često nesigurni i studenti.

Geometrijski, molekula vode nije linearna: središta pojedinih atoma nisu (niti aproksimativno) kolinearna; uzmu li se u obzir i slobodni elektronski parovi, geometrija molekule poprima tetraedarski oblik. Geometrijska razmatranja su nužna i za izradu korektnih kalotnih modela iz kuglica koje reprezentiraju pojedine atome. Kompliciranija geometrijska svojstva vezana su primjerice za činjenicu da u molekuli atomi nisu na fiksnim udaljenostima niti je kut među vezama stalan: molekule, pa tako i molekula vode, vibriraju, a i kvantnomehanički pristup (iako sve samo ne elementarnomatematički) zahtijeva sigurnost u geometrijskom razmišljanju (npr. kako bi se razumjelo što stvarno znači radijus atoma shvaćenog kao „kuglice”).

ASPEKTI EDUKACIJE U IONSKOJ KROMATOGRFIJI

EDUCATION ASPECTS IN ION CHROMATOGRAPHY

Štefica CERJAN STEFANOVIĆ, Tomislav BOLANČA,
Šime UKIĆ i Karmen MARGETA

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

Sveučilišnu edukaciju iz područja ionske kromatografije u jugoistočnim dijelovima Europe moguće je pronaći samo kao dijelove kolegija vezanih uz instrumentalne analitičke tehnike, tehnike separacije ili kromatografiju u cjelini. Znanje koje je moguće na taj način dobiti je zasigurno dobra osnova za osnovni nivo rada u ionskoj kromatografiji, ali dodatna edukacija je potrebna ukoliko se rješavaju ionski kromatografski zadaci koji izlaze iz područja rutinske primjene. U tu svrhu, a kao dio cijeloživotnog obrazovanja, organizirana je Internacionalna škola ionske kromatografije (International School of Ion Chromatography, ISIC). Prva škola ISIC je počela 1999. godine, a od samog početka pa do sve danas jedan od organizatora je Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu. Do sada je održano deset međunarodnih škola ionske kromatografije, a ovim radom će biti komentirani postupci za napredno cijelo životno obrazovanje.

Cilj ovog rada je prikazati organizaciju, strukturu i rezultate koje je postigao ISIC u jugoistočnom dijelu Europe. Program ISIC-a će biti ekstenzivno objašnjen, te kritički protumačen. Predavači su prva imena svijeta u ionskoj kromatografiji, što je bio poseban izazov edukacije.

Poseban naglasak stavljen je na evaluaciju rada laboratorija uz korištenje kružnih testova, te upotreba istih u kontinuiranom poboljšavanju rada. Naglašeno je međulaboratorijsko testiranje između trideset laboratorija iz Hrvatske, Slovenije te Bosne i Hercegovine. Također će biti komentirana organizacijska struktura i učinkovitost interaktivnih računalnih predavanja iz područja primjene statističkih metoda u validaciji.

BIODIESEL: SINTEZA, ISPITIVANJE I SVOJSTVA

BIODIESEL: A RESEARCH IN SYNTHESIS AND PROPERTIES OF A FINAL PRODUCT

Siniša HABAZIN, Sonja RUPČIĆ-PETELINC and Zoran WEIHNACHT
Vladimir Prelog Science School, Ulica grada Vukovara 269, 10000 Zagreb, Croatia

There is no doubt that an intensive research in a domain of an alternative fuels has become one of the most important subject among scientists in a past few decades.

In this small student research project a synthesis of biodiesel from various types of oils will be shown, as well as a final product analysis. Furthermore, a quality comparison with a sample of biodiesel commercially available in Croatia will be made.

Three types of oils were used: sunflower oil, soybean oil and their mixture in ratio 1:1. A standard laboratory reactor equipped with stirrer, dropping funnel, thermometer and heater was used for synthesis. A catalytic quantity of sodium hydroxide dissolved in methanol was added to oil preheated to 60 °C in a reactor. The reaction was let to proceed for two hours with intensive stirring. Biodiesel was then separated from glycerol and its analysis was conducted. For each sample following parameters were monitored: flashpoint, boiling point, viscosity, density and acid number. A sample of commercial biodiesel was parallely analysed.

Finally, by discussing experimental results a conclusion was derived. Biodiesel made in our school laboratory completely meets all requirements that such a fuel should have to be used in Diesel engines. As expected, deviations in quality were present, but no extreme differences were noticed. On the other hand, high yield in reactions showed that experimental part, together with a reactor construction, was properly prepared. This project also shows how an industrial process is scaled down, repeated in school laboratory and transformed into a student research project using simple, cheap and affordable preparation techniques and analytical methods.

Post D4

**«NOCTILUCA CONSTANS»
90-MINUTNI SAT OBRADJE KEMIJE NEMETALA
NA PRIMJERU BIJELOGA FOSFORA**

**«NOCTILUCA CONSTANS»
A 90-MINUTE LESSON: CHEMISTRY OF WHITE
PHOSPHORUS**

Karmen HOLENDI

VI. osnovna škola Varaždin, Dimitrija Demetra 13, 42000 Varaždin, Hrvatska

Organizacija nastave s devedeset minutnim nastavnim satovima odgovara suvremenoj koncepciji nastave kemije [1,2] koja je zanimljiva i uzbudljiva, a ujedno omogućuje svakom učeniku aktivno sudjelovanje u nastavnom procesu. Eksperimenti koje izvode učenici ključni su dio takve nastave. Tijekom rada učenici uočavaju promjene, međusobno diskutiraju, surađuju i uzajamno se pomažu. U ovakvom nastavnom satu učitelj je voditelj i koordinator nastavnog procesa, a ujedno ima više mogućnosti procijeniti zalaganje, sposobnosti i znanje svakog učenika.

Ova radionica je devedeset minutni nastavni sat za obradu nastavnih sadržaja iz područja kemije nemetala, a bavi se kemijskim svojstvima bijelog fosfora. Na početku nastavnog sata učitelj prikazuje informacije iz povijesti otkrića bijelog fosfora te demonstrira rad s bijelim fosforom uz upute o pravilnom rukovanju i mjerama zaštite. Učenici su podijeljeni u radne grupe od šest članova. Svaka radna grupa ima pribor i materijal za izvođenje pokusa. Pokusi se izvode uz vodstvo učitelja i upute na radnom listu.

Ovaj se oblik rada može koristiti kod ponavljanja nastavnih sadržaja povezanih s kemijom nemetala ili se može izvesti u okviru dodatne, odnosno izborne nastave.

- [1] M. Sikirica, *Metodika nastave kemije – priručnik za nastavnike kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 2002, str. 23 –55.
- [2] *Nastavni plan i program za osnovnu školu*, str. 272-278, Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa, Zagreb, 2006.

**10. GODINA ODSJEKA ZA RESTAURIRANJE –
KONZERVIRANJE UMJETNINA I 25. GODIŠNJICA
LABORATORIJA ZA KIPARSKU TEHNOLOGIJU,
MATERIJALE I PROCESSE KONZERVACIJE**

**10th YEAR OF DEPARTMENT FOR RESTORATION -
CONSERVATION OF WORKS OF ART AND 25th YEAR OF
LABORATORY FOR SCULPTURE TECHNOLOGY,
MATERIALS AND PROCESSES OF CONSERVATION**

Šefka HORVAT-KURBEGOVIĆ

Akademija likovnih umjetnosti, Sveučilište u Zagrebu, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post D6

Deseta godišnjica utemeljenja Odsjeka za restauriranje - konzerviranje umjetnina (ORKU) i dvadesetpeti obljetnica utemeljenja Laboratorija za kiparsku tehnologiju na Akademiji likovnih umjetnosti (ALU) Sveučilišta u Zagrebu prilika je da se podsjetimo kako na ideju vodilju, tako i na rezultate i poteškoće koje su pratile stvaranje istih po prvi puta u RH.

Laboratorij za kiparsku tehnologiju osnovan je 1983/84. za potrebe nastave, razvoja i istraživanja umjetničkih materijala, vodeći se idejom stvaranja istraživačke jezgre tehničkih i konzervatorskih znanosti i vizijom budućeg Instituta za istraživanje i razvoj likovne tehnologije, znanosti za umjetnost, konzervatorskih znanosti, restauriranja. Laboratorij 1997/98. proširuje svoje djelovanje za potrebe novo osnovanoga odsjeka, ORKU te laboratorija za znanstvenu dijagnostiku, poznavanje materijala i procesa na umjetninama. Studijski program ORKU primio je 6 međunarodnih pozitivnih recenzija, prolazi propisanu zakonsku proceduru i upisuje se prva generacija studenata 1997/98. prvi puta u RH.

Cilj svih aktivnosti bio je potaknuti razvoj znanosti i tehnologije u funkciji umjetnosti, povezati umjetnosti, znanost, kemijske i likovne tehnologije kao i razvoj obrazovanja i znanosti za umjetnost. U radu su opisane zapreke koje proizlaze iz dominantnog umjetničkog okruženja i nerazumijevanja stvaranja novoga područja, međupodručja znanosti i umjetnosti kao i činjenice da je gotovo cijelo vrijeme ALU pod ingerencijom Ministarstva kulture koje ne financira znanstvene projekte ali niti Ministarstvo znanosti i tehnologije ne daje financijsku potporu za znanstvene projekte u kulturi, opremu za laboratorije i sl. Donacije i skromna sredstva, entuzijizam i golemi trud omogućuje laboratorijski rad: dizajnirane su specijalne tehnološke, kemijske i fizikalne vježbe, operacionalizira se studij, osniva ENCoRE, sudjeluje na znanstvenim projektima i dr.

Stvaranje Laboratorija i stvaranje ORKU nisu pratila dostatna ulaganja u opremu niti u zapošljavanje nastavnika i dr. U radu su prikazani usponi i stagnacije te razlozi koji leže u okruženju, ne razumijevanju koncepcije znanstvenoga istraživanja, opstrukcijama.

Prošlo je gotovo 25 godina upornoga rada u nastojanju da se formalno pravno regulira tako nastalo područje, status znanstvenika u novom znanstveno-umjetničkom trans disciplinarnom području. Nerješavanjem takvih pratećih problema u proteklom periodu učinjene su goleme štete kako pojedincu, stvarateljici i promicateljici *ab ovo* toga područje tako i ukupnom doprinosu znanosti za umjetnost i obrazovanju za baštinu RH.

POKUSI SA SVIJEĆOM - ALTERNATIVNE KONCEPCIJE I NASTAVA KEMIJE

EXPERIMENTS WITH A CANDLE - ALTERNATIVE CONCEPTS AND CHEMISTRY TEACHING

Katarina SEDLAR and Nenad JUDAŠ

Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science,
University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Croatia

In teaching introductory courses of Chemistry, as well as of other sciences, at the beginning of Chemistry teaching (or before), students develop alternative concepts that can exhibit far-reaching consequences on further (chemical) education.[1] Consequently, in order to achieve a better quality in teaching of chemistry, it is necessary to:

1. determine the types of pre-concepts that students have already developed prior to entering the elementary chemistry courses,
2. determine the types of alternative concepts that are developed by existing teaching strategies,
3. determine how and why alternative concepts are developed,
4. determine the relationship between student's higher cognitive skills and the ability to develop concepts.

A cross-age study was performed with the intention to examine alternative concepts that were developed by Croatian students in explaining the results of an experiment and describing observed chemical change through the concept of a chemical equation. The experiment in question was the simple and well-known experiment with the burning candle covered by a glass vessel. Available textbooks have been extensively analyzed that indicated that this experiment is often used misleadingly in teaching. An example of this is using the experiment to demonstrate the volume fraction of oxygen in air.

A series of carefully conducted experiments was performed that have unambiguously shown that the experiment results of the are strongly dependent on the experimental procedure and that it **cannot be used** to demonstrate the percentage of oxygen in air. This was clearly demonstrated by conducting the experiment in a closed system: the candle could be repeatedly lighted, demonstrating that flame exhaustion is not related to complete oxygen depletion, but by other factors. If properly conducted, the burning candle experiment should definitively be used in teaching Chemistry at the introductory level, because of its extremely high educational value. Through this experiment, students are faced with a real and interdisciplinary scientific problem. To solve the problem, they must use the knowledge of physical and chemical concepts they have acquired so far and train themselves in the scientific method.

[1] J. Nussbaum, *Int. J. Sci. Educ.* **11** (1989) 530–540.

PROBLEMSKI ZADATAK - SEDAM BIJELIH TVARI PROBLEM SOLVING - SEVEN WHITE SUBSTANCES

Nenad JUDAŠ¹ i Petar VRKLJAN²

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

²Novakova 32, 10000 Zagreb, Hrvatska

U nastavi kemije (i prirodoslovlja) prema HNOS-u **pokus** je središnji nastavni element. To znači da je pokus **izvorište** koje određuje organizaciju budućega nastavnog sata, a to znači i primjenjenu nastavnu strategiju. Prema tome, u dobra nastavnika, čitava će se strategija poučavanja temeljiti na odabranom nizu prikladnih pokusa (pri čemu nastavnik ima **slobodu** njihova **odabira**). Pri tome su glavni nastavni ciljevi:

- učiniti nastavu kemije relevantnom za život,
- omogućiti učenicima da usvoje temeljne kemijske koncepte,
- razvijati intelektualne, komunikacijske, socijalne, moralne i osobne stavove učenika.

Tijekom nastavnoga sata koji odgovara takvoj nastavnoj strategiji učenik mora biti *primoran* rabiti već usvojena znanja kako bi uspio riješiti problem, a kao rješenje problema valja postaviti novi obrazovni ishod. Na taj način postiže se čvrsta povezanost nastavnih sadržaja u smislenu cjelinu i omogućuje trajno usvajanje znanja i razvijanje sposobnosti i vještina. Za ovako osmišljene nastavne satove može se slobodno reći da su nova vrsta nastavnoga sata (radionički tip sata ili sat učeničkog istraživačkog mini-projekta), jer za svaki od njih u nizu može se reći da je istovremeno sat ponavljanja, sat ispitivanja i sat uzimanja novih nastavnih sadržaja. Samo za takve nastavne satove može se reći da „angažiraju učenika” i da ga osposobljavaju za cjeloživotno učenje.

Naravno, ne smije se smetnuti s uma da za provedbu takve nastavne strategije i učenici i nastavnici moraju biti dobro pripremljeni. U rad je dan kratak opis jednog problemskog zadatka koji može poslužiti kao temelj za osmišljavanje nastavnog sata radioničkoga tipa.

OPIS PROBLEMA

Na raspolaganju je sedam uzoraka različitih krutih bijelih tvari (CaCO_3 , CaSO_4 , škrob, NaOH , NaHCO_3 , Na_2CO_3 i glukoza), a smještene su u sedam epruveta (redom označenih A, B, C, D, E, F i G). Osim toga, ponudeno je još pet reagensa u bočicama za dokapavanje (destilirana voda, ekstrakt crvenog kupusa, ocat, vodena otopina modre galice i Lugolova otopina).

CILJ

Odgonetnuti koja bijela tvar je u kojoj epruveti!

Učenici su podijeljeni u pet grupa i trebaju predložiti plan i načiniti shemu rješavanja problema. Ponudena rješenja valja saslušati i diskutirati ih. Ukoliko nema pravog rješenja voditelj radionice *treba pitanjima pomoći* učenicima da iznađu rješenje problema.

REZULTATI POKUSA I SIMBOLIČKI JEZIK EXPERIMENTAL RESULTS AND THE LANGUAGE OF SYMBOLS

Nenad JUDAŠ¹ i Petar VRKLJAN²

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

²Novakova 32, 10000 Zagreb, Hrvatska

Tijekom nastave kemije u osnovnoj školi učenici se susreću s mnogim problemima, a najveći od njih najvjerojatnije je učenje o stranim pojmovima na stranome jeziku. O čemu govorimo?

U praksi, učenici se susreću s nepoznatim kemijskim fenomenima za koje nemaju već unaprijed izgrađen riječnik niti im je poznat cijeli niz pojmova i odnosa kojima bi ga mogli opisati i razjasniti. S druge strane, kemijski jezik kojim govore nastavnici učenicima je stran (posebice ukoliko nastavnici govore *slengom* struke).

Simbolički jezik kojim se koriste kemičari odnosi se na svijet atoma i molekula, a ne na makrosvijet. Na žalost, nastavnička usta, kao i naši udžbenici, prečesto zrače tumačenja na razini makrosvijeta. To učenike još više zbunjuje.

Upravo zato R. Gillespie piše: „Dok tumačite kemiju, neprestano naglašavajte vezu između makrosvijeta opažanja i *submikroskopskog* svijeta atoma i molekula!” [1]

Svaki nas pokus, u principu, vodi u sva područja kemije (i fizike). Ipak, nisu svi pokusi jednako prikladni za određene nastavne ciljeve. Osmišljena je radionica za koju su odabrani prikladni pokusi na temelju kojih je moguće organizirati nastavu s ciljem svladavanja navedenih poteškoća:

1. Grijanjem vode u čaši nad plinskim plamenikom istražuje se promjena agregacijskoga stanja, ali i reakcija nastajanja vode gorenjem ugljikovodika. Slijedi pouka o simboličkom jeziku.

2. Elektroliza vode u Hofmannovom aparatu, mjerenje napona na aparatu nakon završene elektrolize i potom eksplozija pripravljenoga praskavca predstavljaju temelj za tumačenje značenja simbola i jednadžbi kemijske reakcije.

3. Određivanje gustoće materijala od kojeg je izrađen uteg vodi do pojma veličinske jednadžbe.

4. Žarenje ljuštore školjkaša i zaključci koji se mogu izvesti na temelju tog pokusa vježba su u stjecanju kemijske pismenosti. Puhanje u vodenu otopinu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ jednako je dobar pokus u tom nastojanju.

5. Kristalizacija natrijeva acetata (ili natrijeva tiosulfata ili limunske kiseline) bitni su pokusi za poučavanje o zasićenosti otopina.

[1] R. J. Gillespie, *J. Chem. Ed.* **74** (1997) 484–486.

OD POLIMERA DO ELEMENTARNIH TVARI FROM POLYMERS TO CHEMICAL ELEMENTS

Nenad JUDAŠ¹ i Petar VRKLJAN²

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

²Novakova 32, 10000 Zagreb, Hrvatska

Prema važećem programu nastave kemije koji vrijedi za osnovnu školu u Republici Hrvatskoj [1] učenici bi trebali moći objasniti i razlikovati sljedeće pojmove: kemijski element, elementarna tvar, kemijski spoj, monomer, polimer, kemijska sinteza, kemijska analiza.

Važno pitanje, a koje se po logici stvari nameće, je sljedeće:

"Na koji način učenici dolaze do tih spoznaja?"

Osmišljen je učenički istraživački mini-projekt koji učenicima omogućuje da na temelju pokusa koje će sami izvesti dođu do relevantnih zaključaka. Tijekom takvih nastavnih satova učenici stječu navike i razvijaju sposobnosti i vještine koje im omogućuju nastavak cjeloživotnog obrazovanja. Ovaj se učenički istraživački mini-projekt temelji na sljedeće tri postavke:

1. Škrob je, na nekoliko načina, moguće rastaviti na maltozu i zatim na glukozu.
2. Glukozu se dalje može rastaviti na ugljikov dioksid i etanol.
3. Jednostavnim pokusima moguće je pokazati da su šećeri izgrađeni od ugljika, kisika i vodika.

U 90-minutnom nastavnom satu, koji se temelji na nizu od 10 jednostavnih pokusa, učenike se provodi kroz sve ove promjene. Potreban pribor i kemikalije vrlo lako može pribaviti svaki nastavnik. Zamišljeni nastavni scenarij omogućuje izravno ostvarivanje sljedećih općih ciljeva nastave kemije u osnovnoj školi:

- nastava kemije treba biti poticajna za učenike i u njih razvijati znatiželju i interes za kemiju,
- u učenika valja razvijati sposobnost racionalnog i kritičkog mišljenja te im omogućiti da postanu sposobni primijeniti kemijske spoznaje pri donošenju odluka i rješavanju problema,
- učenici trebaju upoznati jezik kemije i postati sposobni (vješti) u načinu razmjene ideja u kemijskom okružju.

[1] *Nastavni plan i program za osnovnu školu*, Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa, Zagreb, 2006., str. 272–278.

KEMIJA UGLJIKOVOG DIOKSIDA I KARBONATA CHEMISTRY OF CARBON DIOXIDE AND CARBONATES

Nenad JUDAŠ¹ i Petar VRKLJAN²

¹Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Hrvatska

²Novakova 32, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Ovo je bila edukacijska radionica za nastavnike i ujedno istraživački mini-projekt za učenike, a koja započinje s jednostavnim pokusom u kojem učenici (učitelji) žare ljušturicu školjkaša i produkt žarenja ispituju fenolftaleinom.

Nakon toga slijedi drugi pokus - također vrlo jednostavan i svima poznat - to je puhanje zraka iz pluća u kalcijevu lužinu. Rezultat toga pokusa je općepoznat - nastaje bijeli talog, zamućenje. Na žalost, ovaj pokus ovdje uglavnom i završava kako u udžbeničkim tekstovima tako i u nastavničkoj praksi. **A samo treba nastaviti s puhanjem!**

Na kraju još treba dobivenu bezbojnu otopinu zagrijati i opaziti ljepotu kemijske promjene!

Kako su jednostavna ova dva pokusa, a u njima se krije sva kemija karbonata (barem ona relevantna za život)!

Sige, špilje, vrtače, ponornice, sedrene barijere, kamen kotlovac, Krka, Plitvička jezera, Velebit, Biokovo, Lika, Dalmacija...

Naravno radionicu je po potrebi moguće oplemeniti i dodatnim pokusima:

1. Aparat za gašenje požara s ugljičnim dioksidom poslužit će nam kao temelj za tumačenje Joule-Thomsonovog efekta. Istina je da se to može postići i puhanjem u žlicu vruće juhe, no ovo je ipak učinkovitije (i zabavnije).
2. Prašak za pecivo s dvostrukim djelovanjem priča je o sodi bikarboni i blago kiselim dodatcima. Druga, *crna*, priča o tome je pokus poznat kao pustinjska zmija.
3. Pečenje kruha u epruveti posebno je zanimljivo.
4. Suhi led možemo iskoristiti za dobivanje tekućeg amonijaka u kojem ćemo otopiti komadić natrija i dobiti plavu tekućinu. (No, to je već druga priča.)

Ova radionica korištena je tijekom edukacije voditelja nastavnčkih županijskih stručnih vijeća iz kemije o HNOS-u.

HNOS U NASTAVI KEMIJE - USPJESI I PADOVI CNES IN CHEMISTRY TEACHING - UPS AND DOWNS

Nenad JUDAŠ

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

Post D12

Posljednja reforma osnovnoškolske nastave u Hrvatskoj započela je 2005. godine i postala je poznata pod kraticom HNOS (Hrvatski nacionalni obrazovni standard, eng. *CNES - Croatian National Educational Standard*). Čini se da je ova reforma podigla više prašine i izazvala više kontroverzi od čuvene Švarove reforme iz sredine sedamdesetih godina prošloga stoljeća. Iako je period od četiri godine kratak za valoriziranje uspjeha i neuspjeha neke reforme školskoga sustava ipak je potrebno početi sagledavati njene uspjehe i probleme s kojima se susreće barem u pojedinim nastavnim predmetima. Ako ništa drugo, **veliki uspjeh** posljednje reforme hrvatskoga školskog sustava je činjenica da **još uvijek traje**.

Što se tiče osnovnoškolske nastave kemije njene temeljne zasade su prema HNOS-u dobro postavljene, a njena svrha i opći nastavni ciljevi u skladu su sa svrhom i ciljevima nastave prirodoslovlja većine danas hvaljenih svjetskih kurikulumu. Na žalost, teško je predvidjeti hoće li buduća vremena omogućiti daljnji razvoj osnovnoškolske nastave kemije.

Što nam, za sada, donosi HNOS u osnovnoškolskoj nastavi kemije?

Ovdje ću izdvojiti samo neke važnije uspjehe i probleme.

Uspjesi HNOS-a

1. Pokus je postao središnji nastavni element.
2. Nastavni sat kemije (prirodoslovlja) mora trajati 90 minuta.
3. Kad je dobro izvedena, nastava kemije izrazito aktivira učenike.
4. HNOS zahtijeva drukčiji pogled na nastavni plan, nastavni program i nastavnu strategiju.

Problemi HNOS-a

1. Nedovoljna edukacija nastavnika za izvođenje nastave prema HNOS-u.
2. Velika opterećenost nastavnika.
3. Nedovoljna logistička podrška.
4. Loša propaganda i popularizacija HNOS-a.

Poster će posebnim primjerom (Dinamička ravnoteža u osnovnoškolskoj nastavi kemije) diskutirati točku 4. iz *Uspjeha HNOS-a* s obzirom da je ona za nastavnike kemije *čarobni ključ koji otvara tajna vrata* i omogućuje im da se uspješno nose s većinom problema s kojima se susreću u praksi.

ŠTO POKAZUJU REZULTATI NACIONALNIH ISPITA IZ KEMIJE

NATIONAL EXAMS IN CHEMISTRY - WHAT IS INDICATED BY THE RESULTS

Vanda BAZDAN¹, Petar VRKLJAN² i Nenad JUDAŠ³

¹ Nacionalni centar za vanjsko vrednovanje znanja, Marulićev trg 5, 10000, Hrvatska

² Novakova 32, 10000 Zagreb, Hrvatska

³ Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska

U protekle tri godine u hrvatskom školskom sustavu provedeno je nekoliko nacionalnih ispita iz kemije. Rezultati ovih nacionalnih ispita izazvali su dvojake reakcije kako stručnjaka tako i javnoga mnijenja. Što se zapravo htjelo postići ovim ispitivanjima?

Strategija izradbe nacionalnih testova temeljila se na novome konceptu obrazovnoga sustava koji Hrvatsku vodi prema društvu znanja i ciljevima zacrtanim u dokumentima Vlade RH i MZOŠ-a [1-4].

Cilj je bio provjeriti sljedeća obrazovna postignuća:

- usvojenost trajnih temeljnih znanja
- sposobnosti (razumijevanje, primjena, analiza, evaluacija, sinteza, apstraktno mišljenje, uočavanje promjena, predviđanje promjena u danim okolnostima)
- sposobnost rješavanja problemskih interdisciplinarnih zadataka
- kompetencije u učenju istraživanjem i otkrivanjem i donošenju zaključaka na temelju rezultata istraživanja

Stoga su testovi iz kemije bili koncipirani tako da se njima provjeravalo učeničke mogućnosti uporabe stečenih sposobnosti i znanja za rješavanje problemski postavljenih pitanja ili zadataka, a ne sposobnost reproduciranja napamet naučenih definicija i činjenica. Osim znanja, testovima se moralo vrednovati i sposobnosti i vještine stečene praktičnim radom - kompetentnost u eksperimentiranju i donošenju zaključaka na temelju rezultata pokusa.

„Na temelju rezultata vanjskoga vrjednovanja svi važni subjekti u odgoju i obrazovanju trebaju razvijati sustav stručnoga usavršavanja, napredovanja i nagrađivanja učitelja.” [5]

[1] *Plan razvoja sustava odgoja i obrazovanja 2005. – 2010.*, MZOŠ, Zagreb, 2005.

[2] *Prijedlog strategije za izradbu i razvoj nacionalnoga kurikuluma za predškolski odgoj, opće obvezno i srednjoškolsko obrazovanje*, MZOŠ, Zagreb, 2007.

[3] *Nastavni plan i program za osnovnu i srednju školu*, MZOŠ, Zagreb, 1995. i 2006.

[4] *Hrvatski nacionalni obrazovni standard – HNOS*, MZOŠ, Zagreb, 2006.

[5] *Strategija ekperimentalnoga vanjskoga vrjednovanja obrazovnih postignuća u predmetnoj nastavi*, NCVVO, Zagreb, 2007.

NASTAVNA ISKUSTVA SA SUSTAVOM MERLIN TEACHING EXPERIENCES WITH THE MERLIN SYSTEM

Ivica ĐILOVIĆ i Nenad JUDAŠ

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

Post D14

Merlin je sustav za udaljeno učenje temeljen na softverskom rješenju Moodle za proizvodnju i održavanje *on-line* kolegija putem Interneta. Ovaj sustav u nastavi rabimo u određenoj mjeri već dvije godine, a u školskoj godini 2008./2009. za potrebe kolegija *Opća kemija* (studijski smjer: Znanosti o okolišu, nastavnik Nenad Judaš) intenzivirali smo njegovu uporabu. Time smo uspjeli angažirati studente da se kontinuirano bave nastavnim sadržajima kolegija, a i da automatski pratimo njihove aktivnosti. U ovome dijelu kolegija studentima su uglavnom zadavane *on-line* zadaće, a u njima smo rabili različite vrste zadataka: zadatke višestrukoga odabira, zadatke kratkih odgovora, zadatke alternativnoga tipa, zadatke povezivanja, zadatke sređivanja i zadatke esejskoga tipa.

Redovito izvršavanje obveza u *on-line* dijelu kolegija bio je jedan od uvjeta za ostvarivanje prava na završni potpis i pristup ispitu. Pri tome su studenti također osvajali i određene bodove koji su u konačnici pribrajani ukupnom rezultatu postignutom tijekom nastave, dakle izravno su utjecali na konačnu ocjenu iz kolegija. Zadaće su zadavane na tjednoj bazi s tim da jedna zadaća nije nužno predstavljala samo jednu radnju (primjerice test) već je mogla biti i kombinacija nekoliko radnji (primjerice test + zadaća esejskoga tipa). Sve ove zadaće studenti su bili obvezni obaviti s nekim minimalnim učinkom na što su bili unaprijed upozoreni. Primjerice, *Domaća zadaća 1 TEST 1 Nazivlje 1*, morala je biti obavljena sa 100 %-tim učinkom jer je ispitivala sljedeća znanja i sposobnosti:

- na temelju kemijskoga imena tvari napisati njenu kemijsku formulu,
- na temelju kemijske formule tvari napisati njeno kemijsko ime,
- znati imenovati katione i anione,
- znati napisati odgovarajuće kemijske formule i simbole na temelju kemijskih imena kationa i aniona,
- moći na temelju kemijskoga imena odrediti naboj jedinke.

Pri ovakvim ispitivanjima treba imati na umu da je ponekad moguće dobiti više prihvatljivih odgovora na isto pitanje, stoga je takve odgovore valjalo predvidjeti. Osim toga sve prihvatljive odgovore nije uvijek moguće jednako vrednovati te je i to trebalo predvidjeti. Po predaji testa, studenti su automatski dobivali izvješće o ostvarenome rezultatu i objašnjenje ostvarenih bodova. Iako skromna, naša iskustva sa sustavom Merlin, a i iskustva naših studenata, su pozitivna - povećanje i poboljšanje kvalitete u međusobnoj komunikaciji, bolje ostvarivanje obrazovnih ishoda, aktivnije sudjelovanje studenata u nastavi te cijeli niz drugih.

LJETNA ŠKOLA KEMIJE 2008.

SUMMER SCHOOL OF CHEMISTRY 2008

Nenad JUDAŠ, Vesna PETROVIĆ-PEROKOVIĆ, Tomislav PORTADA,
Dominik CINČIĆ, Petar VRKLJAN, Vladimir STILINOVIĆ,
Filip TOPIĆ i Ivica CVRTILA

E-škola kemije, u virtualnome svijetu <http://eskola.chem.pmf.hr>, a u realnome pri
Hrvatskom kemijskom društvu, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska

U razdoblju od 14. do 18. srpnja 2008. godine u zgradi Kemijskoga odsjeka Prirodoslovno-matematičkoga fakulteta Sveučilišta u Zagrebu održana je *Ljetna škola kemije 2008*. Ovo je treća Ljetna škola kemije za učenike u nizu, njen organizator bila je *E-škola kemije*, a sponzor međunarodna tvrtka Procter & Gamble uz podršku Hrvatskoga kemijskog društva. Ova suradnja ostvarena je kao nastavak prijašnjih zajedničkih aktivnosti.

Cilj *Ljetnih škola kemije* je mladima približiti svijet znanosti, pobuditi njihovo zanimanje za kemiju, uputiti ih u aktualna istraživanja u raznim područjima kemije te im pomoći u njihovu daljnjem razvoju. Osim toga, ove su manifestacije prilika za druženje i razvitak suradnje među kemičarima iz različitih obrazovnih i znanstvenih institucija. Ovogodišnju *Ljetnu školu kemije* pohađali su dvadeset i jedan učenik i učenica iz srednjih škola iz cijele Hrvatske. Mnogi od ovih učenika stalni su korisnici web-portala i usluga *E-škole kemije*.

Tijekom *Ljetne škole kemije 2008*. održano je pet predavanja, četiri radionice i dvije laboratorijske vježbe, a uz kemijske sadržaje organiziran je i zajednički posjet kazalištu za sve sudionike. Voditelji radionica i laboratorijskih vježbi te predavači bili su autori ovoga sažetka, većinom nastavnici i studenti kemije s Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, jedan znanstvenik s Instituta Ruđer Bošković i jedan umirovljeni profesor savjetnik. Svi sadržaji prilagođeni su sposobnostima nadarenih učenika prvog razreda ili viših razreda srednje škole, a kao teme odabrani su sadržaji s kojima se učenici ne susreću tijekom nastave kemije u školi. Zbog toga su prezentirani sadržaji bili podjednako zanimljivi i dostupni svim učenicima bez obzira na uzrast. *Ljetna škola kemije 2008*. bila je za učenike izuzetna prilika da vide i osjete kako kemija izgleda i funkcionira iz perspektive ljudi koji se njome bave, a sveučilišnim nastavnicima i znanstvenicima pružila je priliku da vide kako kemiju doživljavaju najmlađi, tj. oni koji se s njome tek upoznaju.

PROBLEMSKI ZADATAK - PET OTOPINA PROBLEM SOLVING - FIVE SOLUTIONS

Nenad JUDAŠ

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

Prema HNOS-u, nastavni program iz kemije zamišljen je tako da učenici do spoznaja trebaju doći *vlastitom aktivnošću* (aktivnim metodama učenja), a svoje sposobnosti razvijati praktičnim, perceptivnim i misaonim djelovanjem. U tom smislu je načinjena ova radionica.

Post D16

OPIS PROBLEMA

Na raspolaganju je pet različitih tekućina: vodena otopina natrijeva karbonata, vodena otopina barijeva klorida, solna kiselina, sumporna kiselina i ekstrakt crvenoga kupusa. Ove tekućine nalaze se u plastičnim bočicama za dokapavanje označenim slovima A, B, C, D i E. Osim toga, ponuđen je još i odgovarajući tekst, konkretno prikladna pjesmica. U toj je pjesmici svaka tekućina jedan lik (Anto, Branko, Krešo, Petar i Mister K), a njihovi kemijski odnosi opisani su kroz stihove.

CILJ

Odgonetnuti koja tvar je u kojoj epruveti!

Učenici su podijeljeni u pet grupa i trebaju predložiti plan rješavanja problema, način zapisivanja podataka i način obrade podataka. Ponuđena rješenja valja prvo saslušati i diskutirati ih, pri čemu nastavnik mora usmjeravati diskusiju i omogućiti učenicima da sami iznađu najbolje rješenje.

Ovaj problemski zadatak temelj je radionice koja je provedena više od trideset puta s vrlo različitim dobnim skupinama: učenicima trećeg i četvrtog razreda osnovne škole u Centru za poticanje darovitosti *Bistrić*, s učenicima VII razreda osnovne škole, s učenicima VIII. razreda osnovne škole, s miješanim grupama učenika srednjih škola, sa studentima prve godine studija, sa starijim studentima tijekom *Metodike nastave kemije*, s osnovnoškolskim nastavnicima kemije i sa srednjoškolskim nastavnicima kemije.

Način vođenja radionice, naravno, ovisi o dobnj skupini. Ipak, bez obzira na dobnu skupinu radionica je svaki puta primarno usmjerena na razvijanje viših kognitivnih funkcija (kritičko i kreativno mišljenje). U vješto vođenoj radionici sudionici će ovisno o uzrastu sve dublje ulaziti u kemijske probleme, a da bi dali odgovore na postavljena pitanja morati će evaluirati, analizirati i primjenjivati usvojena znanja.

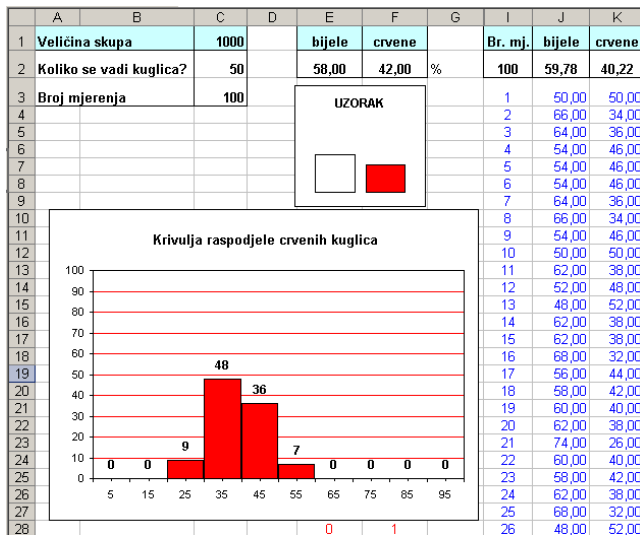
[1] *Nastavni plan i program za osnovnu školu*, Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa, Zagreb, 2006., str. 272–278.

RAČUNALNA SIMULACIJA UZORKOVANJA COMPUTER SAMPLING SIMULATION

Silvestar KRKA, Eni GENERALIĆ i Marija BRALIĆ
Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10/V, 21000 Split, Hrvatska

Uzorkovanje je često najosjetljiviji dio cjelokupnog postupka analize. U okviru vježbi iz kolegija Analiza realnih uzoraka preddiplomskog studija kemije kompjuterski se simulira uzorkovanje iz skupa od dvije a zatim u uzorku od tri vrste identičnih, međusobno nezavisnih čestica; ispituju se i statistički obrađuju dobiveni podaci.

Program je napravljen u MS Excelu koji simulira uzorkovanje i u kojem se mogu mijenjati pojedinačno ili kombinirano određeni parametri: ukupni broj čestica, veličina uzorka (broj uzetih čestica), broj mjerenja. Proučavanjem, izračunavanjem i sagledavanjem značajnih statističkih parametara, izgleda histograma o veličini uzorka i broju ponovljenih mjerenja, provjeravaju se različiti literaturno – iskustveni izrazi za izračun velikog uzorka. Mijenjanjem parametara dobiju se interesantni i za obuku važni podaci koji se prezentiraju tabelarno i grafički. Statistička obrada omogućuje objektivnu procjenu o valjanosti analitičkih podataka. Za testiranje podataka među ostalim se koristi procjena z-vrijednosti:



Post D17

$$z = \frac{x_i - \mu}{s}$$

uz željenu pouzdanost, a za intervale pouzdanosti izrazi

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \text{ odnosno } \mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}.$$

Različitim usporedbama provjerava se hipoteza o skupu i utvrđuje postojanje slučajnih i/ili sustavnih pogrešaka.

- [1] B. Kratochvil, J. K. Taylor, *Anal. Chem.* **53** (1981) 924.
- [2] M. Kaštelan-Macan, *Kemijska analiza u sustavu kvalitete*, Školska knjiga, Zagreb, 2003.
- [3] E. Prichard, *Quality in the Analytical Chemistry Laboratory*, John Wiley & Sons, New York, 1997.

**STRUČNO USAVRŠAVANJE
NASTAVNIKA KEMIJE ZA HNOS
IN-SERVICE TRAINING OF THE
CHEMISTRY TEACHERS FOR CNES**

Marina LUETIĆ¹, Petar VRKLJAN² i Nenad JUDAŠ³

¹ Agencija za odgoj i obrazovanje (Podružnica Split), Tolstojeva 32, 21000 Split, Hrvatska

² Novakova 32, 10000 Zagreb, Hrvatska

³ Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Post D18

U proteklih tridesetak godina provedeno je nekoliko reformi našeg školskog sustava. Za većinu tih reformi možemo slobodno reći da su uglavnom provedene *samo na papiru* i da su imale vrlo malen utjecaj na konkretna zbivanja u učionici. Čini se da ni posljednja reforma osnovnog školstva nije bolja od toga. Je li to zaista tako i je li to tako u osnovnoškolskoj nastavi kemije?

Za osnovnoškolske nastavnike kemije u posljednje je tri godine organiziran poveći broj stručnih skupova na kojima je izvedeno nekoliko desetaka radionica u kojima su razrađivane najrazličitije nastavne i reformske teme. O količini različitih sadržaja dobro može posvjedočiti popis tema s jednoga od njih (Split, 11.-13. ožujka 2006.):

Iskustva nastavnika u provedbi nastave prema HNOS-u, Planiranje nastavne strategije i ostvarivanje tema prema HNOS-u, Ocjenjivanje i vrednovanje znanja i postignuća u HNOS-u, Primjeri iz prakse (satovi nastavnika u HNOS-u), Motivacija učenika za učenjem, Vrste anorganskih spojeva, Organske reakcije, Rad s djecom s posebnim potrebama

Koliko je i kako sve provedeno utjecalo na zbivanja u učionici kemije?

Prema rezultatima ankete, koja je provedena na uzorku od 300 nastavnika, 20 % njih izvodi nastavu kemije u skladu s idejama HNOS-a, a većina ih pokušava tako raditi. Na žalost, još je uvijek puno sustavnih mjera koje ne idu na ruku nastavnicima koji žele unaprijediti svoju nastavu već ih upravo sprječavaju u tom nastojanju.

Ipak, nastavnici su počeli primjenjivati istraživačke mini-projekte u svojoj nastavi kemije kao male vježbe u znanstvenoj metodi. Eksperiment sve više postaje temeljem nastave kemije. Tradicionalna nastava podijeljena na satove predavanja, ponavljanja i ispitivanja polako nestaje, a vrednovanje znanja, sposobnosti i vještina sve se više provodi kroz mini-projektanu nastavu.

PRIREDITI I VIDJETI SLOBODNE RADIKALE U 45 MINUTA PREPARATION OF FREE RADICALS IN 45 MINUTES

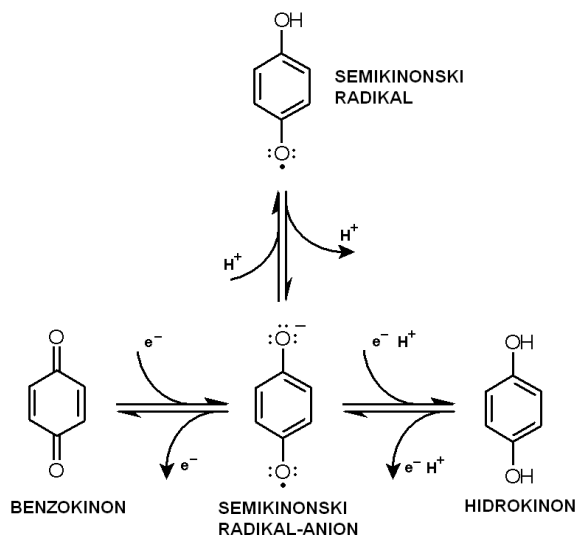
Krešimir MOLČANOV

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

Radikali, kemijske vrste s nesparenim elektronima, obično se smatraju vrlo nestabilnima, tako da ih se može prirediti i detektirati samo pri posebnim uvjetima i uporabom posebnih (vrlo skupih) instrumenata. No, zbog svojega su nesparenog elektrona radikali najčešće živo obojani, pa bi trebali biti lako vidljivi. Nastajanje radikala najčešće je povezano s promjenom boje. Iako ih se obično smatra štetnima, njihova je uloga ključna u mnogim biološkim reakcijama. Osobito je važan radikal semikinon.

U ovom je radu opisano nekoliko jednostavnih reakcija izvedivih u školskom laboratoriju. Potrebne su kemikalije jeftine, lako dostupne i neotrovne: hidrokinon, benzokinon, tetraklorokinon i natrijeva lužina.

Post D19



Semikinonski radikal-anion stabilan je u lužnatoj otopini (shema) i lako se priređuje. Njegovo se nastajanje lako opaža promjenom boje. Vizualno se može utvrditi i mehanizam reakcije: radikal može nastati oksidacijom hidrokinona kisikom iz zraka ili pak nekim oksidansom prisutnim u otopini (npr. benzokinonom). Tetraklorsemikinonski radikal-anion tvori zelenu kalijevu sol koja se može čuvati nekoliko mjeseci.

ULOGA UDŽBENIKA U OBLIKOVANJU POGREŠNIH INTERDISCIPLINARNIH KONCEPCIJA THE ROLE OF TEXTBOOKS IN THE FORMATION OF INTERDISCIPLINARY MISCONCEPTIONS

Milan SIKIRICA

Umirovljeni profesor Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu, Kemijski odsjek,
Zavod za opću i anorgansku kemiju, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post D20

Pregledom većeg broja udžbenika prirode, biologije i kemije za OŠ, odobrenih za škol. god. 2008./2009., uočen je niz materijalnih pogrešaka i potpuno **krivih koncepcija koje se učenicima predočuju kao znanstveno dokazane istine** u interdisciplinarnom području biologije, fizike, kemije i geografije. Ograničit ću se samo na pojmove osmoza i osmotski tlak, te na Zemljinu atmosferu.

Nekoliko primjera:

Kroz polupropusnu staničnu membranu korijenove dlačice voda iz tla (gdje je ima više) ulazi u stanicu korijenove dlačice (gdje je ima manje). Zbog istog razloga voda s otopljenim mineralnim tvarima dalje ulazi u korijen i stabljiku.

Zemljina atmosfera slojevite je građe.

Uzgon i tlak su dvije sile suprotnog smjera djelovanja.

Sila koja tijelo potiskuje prema morskom dnu naziva se tlak.

Ozon i kisik su alotropske modifikacije kisika.

Toplina dolazi sa sunca na Zemlju. U svemir se vraća mala količina topline.

Biomasa se može izravno pretvoriti u energiju jednostavnim izgaranjem pri čemu nastaje vodena para. Vodena para koristi se za proizvodnju toplinske i električne energije te se prerađuje u bioplin i tekuća biogoriva (biodizel).

Hlajenje je sporiji proces jer se događa pri nižoj temperaturi, a za isparavanje treba otopinu zagrijati do vrelišta.

Upoznali smo fizikalna svojstva tvari: topljivost, miris, magnetski, vodljivost električne struje i topline, tvrdoću i gustoću. Fizikalna svojstva su još i okus, boja, talište i vrelište.

Interdisciplinarno povezivanje nastavnih sadržaja koji se izučavaju u zasebnim nastavnim predmetima neobično je važno za stvaranje cjelovite predodžbe o svijetu u kojem živimo. Dubljom analizom lako je ustanoviti da većina udžbenika ne slijedi ideje HNOS-a, a osim toga obiluje materijalnim pogreškama i krivim koncepcijama. Djeca sve teže uspostavljaju smislenu vezu između sadržaja nastavnih predmeta, znanja koja im se u školi „predaju” i životnih problema. Ovih nekoliko primjera ukazuje na nekompetetnost nekih autora, recenzenata i izdavača. Sve to plaćaju naši građani kako bi njihova djeca stekla kriva znanja i pogrešne predodžbe o Prirodi i njenim zakonima. Očito je da sustav izrade, odobravanja i izbora udžbenika nije dobar.

UČENIČKO RAZUMIJEVANJE TEMELJNIH KEMIJSKIH KONCEPCIJA

STUDENTS' UNDERSTANDING OF THE BASIC CHEMICAL CONCEPTS

Draginja MRVOŠ-SERMEK¹, Marina TAŠNER¹ i Ines RADANOVIĆ²

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

²Katedra za metodiku nastave biologije, Biološki odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Rooseveltov trg 6, 10000 Zagreb, Hrvatska

Edukacijska istraživanja u kemiji i biologiji, provedena u mnogim zemljama širom svijeta, pokazuju da je razina konceptualnog razumijevanja temeljnih pojmova u kemiji, neophodnih za interdisciplinarno razumijevanje prirodnih procesa, kod učenika i studenata često nedostatna. Uočeno se pripisuje neadekvatnim nastavnim metodama, neprilagođenosti nastavnih programa kognitivnom uzrastu učenika, ali značajnu ulogu igraju i ranije razvijeni (često pogrešni) predkoncepti i usvojeni alternativni koncepti [1-3]. U Hrvatskoj do sada nije bilo značajnijih edukacijskih istraživanja o navedenoj problematici u nastavi kemije i biologije.

Probno je istražena usvojenost osnovnih kemijskih pojmova neophodnih za razumijevanje prirodnih procesa koji se izučavaju interdisciplinarno u osnovnoj i srednjoj školi (fizikalne i kemijske promjene, vrste tvari, otopine, kemijska ravnoteža).

U prvom dijelu istraživanja sudjelovalo je oko 350 učenika osmih razreda iz 11 osnovnih škola diljem Hrvatske tijekom šk. god. 2007./2008.; 300 studenata upisanih na kolegij Opća kemija Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu, akademske godine 2007./2008. i 2008./2009., te manji broj nastavnika osnovnih i srednjih škola. Test se sastojao od različitih tipova pitanja (tradicionalna su uvijek prethodila konceptualnim pitanjima). Drugi dio istraživanja načinjen je *on-line* sustavom Ampyx, u osnovnim školama i gimnazijama na reprezentativnom uzorku. Istražena je usvojenost temeljnih kemijskih pojmova koji su neophodni za razumijevanje bioloških procesa koji se poučavaju kroz nastavu prirode i biologije.

Analiza dobivenih rezultata, prijedlozi za unaprjeđenje nastave u poučavanju temeljnih kemijskih pojmova uz demonstraciju pokusa bit će izloženi na posteru i uz njega.

Dobiveni rezultati bit će korišteni pri izradi testa razvijenosti koncepata tvari (TRKT) za uzrast od 12–18 godina i razvoj kurikuluma nastavnih predmeta kemija i biologija u okviru projekta MZOŠ (119-0091361-1081; 119-0091361-1223).

[1] T. Pınarbaşı, N. Canpolat, *J. Chem. Educ.* **80** (2003) 1328–1332.

[2] M. Stains, V. Talanquer, *J. Chem. Educ.* **84** (2007) 880–883.

[3] M. Planinić, *Komparativno istraživanje učeničkog razumijevanja nekih temeljnih koncepata u mehanici i elektromagnetizmu, Doktorska disertacija*, Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, 2005, Zagreb.

BIOETANOL BIOETHANOL

Domagoj TORJANAC, Sonja RUPČIĆ-PETELINC and Zoran WEIHNACHT
Vladimir Prelog Science School, Ulica grada Vukovara 269, 10000 Zagreb, Croatia

Research in biofuels, especially biodiesel and bioethanol, is one of the most interesting fields of modern science. Unfortunately, people have become interested in this topic when they realized that reserves of fossil fuels on Earth, which are still major energents for industry, are not infinite.

In this student research project a preparation of bioethanol from cornmeal was made, and the final product analysis was carried out. Also, bioethanol quality comparison with a sample of pure ethanol was made.

Corn kernels were ground by means of an impact grinder. Obtained cornmeal was mixed with water in a flask and cooked. After that, malt was added and mixture was kept warm for a few days. Eventually, baker's yeast was added and the mixture was again left in a warm place. In the end, mixture was filtered and fractionally distilled to obtain ethanol. For prepared bioethanol following parameters were analyzed: boiling point, density, surface tension and index of refraction. A sample of pure ethanol from chemical supply house was analyzed too.

By discussing experimental results we concluded that bioethanol made in our school laboratory completely meets all requirements such a product should meet in order to be used as a fuel. Minor deviations in quality were present, probably due to inefficient fractionation. Eventually, high yield of bioethanol showed that experimental part was carefully prepared and scaled down. This project from field of biofuels shows how an industrial process is scaled down and repeated by students in laboratory using simple methods that every school can afford.

ULOGA ELEKTRONIČKE INTERAKTIVNE PLOČE U METODICI NASTAVE KEMIJE

ROLE OF INTERACTIVE ELECTRONIC WHITEBOARD IN METHODS OF TEACHING CHEMISTRY

Ivan VICKOVIĆ¹ i Franka Miriam BRÜCKLER²

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

¹ Matematički odjel, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Bijenička cesta 30,
10000 Zagreb, Hrvatska

Uvođenje Bolognskog procesa na sveučilišta u Hrvatskoj predpostavlja primjenu novih studijskih programa s novim pristupom podučavanju i učenju. Stoga nove metode obrazovanja moraju biti primijenjene uz korištenje najnovijih tehničkih i računalnih pomagala. Na sveučilišnoj razini, a kao posljedica i na školskoj razini, specifični aspekt kibernetičkog pristupa moguće je primijeniti u nastavi kemije. Interaktivna elektronička ploča (Interactive Electronic Whiteboard) jedno je od takvih novih pomagala kako u Hrvatskoj, tako i u razvijenim zemljama. Može se predpostaviti da će interaktivna školska ploča u skoroj budućnosti biti uobičajeno nastavno sredstvo na hrvatskim sveučilištima, a isto tako i u osnovnim i srednjim školama, kao što se to već dogodilo s računalima i internetom u svoje vrijeme.

Oko godine 2000. započela je intenzivna primjena interaktivnih školskih ploča u obrazovnim institucijama većine razvijenih zemalja. Kao posljedica, provode se istraživanja o uporabi interaktivne školske ploče za obrazovne i nastavne potrebe i razvijaju se nove metode njezine primjene u obrazovanju mlađe djece i srednjoškolaca kroz različite predmete, pa tako i kroz nastavu kemije. Ovdje će biti prikazana istraživanja primjene interaktivne školske ploče u podučavanju kemije na sveučilišnoj razini.

Nakon provedene analize, odabrana su četiri kemijska kolegija za studente različitih prirodoslovnih studijskih programa Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu na kojima će se testirati razvoj nastavnih metoda na interaktivnoj ploči. Naročita pozornost je pridijeljena primjeni interaktivne ploče u kolegiju Metodike nastave kemije. Provedeno istraživanje omogućilo je studentima - budućim profesorima kemije – da na interaktivnoj školskoj ploči istraže i primijene odgovarajuće didaktičke metode. Također su analizirani postignuti rezultati primjene interaktivne ploče u odnosu na uobičajene metode. Uspješnost didaktičkih metoda primijenjenih na interaktivnoj elektroničkoj ploči testirana je metodom interview-a i anketnog upitnika s obzirom na relativno malu grupu studenata s kojima se radilo.

Rezultati ovog istraživanja (I) ukazuju budućim profesorima kemije na moderan pristup nastavi uz korištenje najnovijih tehničkih pomagala; (II) daju direktan i mjerljiv doprinos razvoju kvalitete hrvatske suvremene nastave u prvom redu na sveučilišnoj razini, a zatim i na školskoj razini. Oba rezultata su neposredno povezana s osiguranjem kvalitete visokoškolskog obrazovanja (Quality Assurance in Higher Education), što je jedno od ključnih stremljenja Bolognskog procesa.

INTEGRACIJA NASTAVNIH CILJEVA IZ KEMIJE I BIOLOGIJE

INTEGRATION OF OBJECTIVES IN THE TEACHING OF CHEMISTRY AND BIOLOGY

Mihaela VRBNJAK

VI. osnovna škola Varaždin, Dimitrija Demetra 13, 42000 Varaždin, Hrvatska

Neki nastavni sadržaji iz prirodnostvenoga područja podjednako pripadaju nastavi fizike, kemije i biologije. Prema programskoj predmetnoj organizaciji nastavnog procesa događa se da se takvi sadržaji, u različitim nastavnim predmetima, tumače tri puta u različito vrijeme. Takvih neusklađenosti ima više, a ima ih i u drugim nastavnim područjima, a ne samo u prirodostvenom. Nastavni proces moguće je optimizirati timskom suradnjom predmetnih nastavnika, ali ih je u tu svrhu potrebno sustavno obučavati za timski rad [1,2]. Uspjeh timskoga rada osiguravaju sljedeći preduvjeti:

- nastavnikova volja za novim, dinamičnim i fleksibilnijim radom,
- potrebno je uskladiti nastavne programe različitih nastavnih predmeta,
- dogovoriti zajedničku strategiju obrade odabranih nastavnih sadržaja
- pripremiti učenike za takav način rada,
- promijeniti sustav vrednovanja.

Na žalost, valja pripremiti i obranu od očekivanih (ali neopravdanih) prigovora različitih nadzornih službi koje se brinu za strogo provođenje *propisanoga nastavnog plana i programa*.

Cilj radionice *Integracija nastavnih ciljeva kemije i biologije* je pokazati primjerom s nekoliko eksperimenta (Žarenje kalcijeva karbonata, Utjecaj kiselih kiša na živa bića, Ekstrakcija klorofila i ksantofila, Osmoza) kako timskim radom nastavnik kemije i nastavnik biologije mogu izraditi i obraditi određene nastavne teme, a da ih ne ponavljaju na zasebnim satovima. Na taj se način sprječava i *pospremanje znanja u ladice*, kako to učenici zapravo često čine.

Za ovakav način rada potrebno je da se nastava nastavnih predmeta čije se nastavne ciljeve objedinjuje zbiva u satovima u trajanju od devedeset minuta. Na taj se način omogućuje kvalitetno izvođenje eksperimentalnog dijela nastave, a pri tome ostaje dovoljno vremena i za evaluaciju sata i za samovrednovanje učenika.

- [1] M. Sikirica, *Metodika nastave kemije – priručnik za nastavnike kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 2002.
- [2] *Nastavni plan i program za osnovnu školu*, Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa, 2006., str. 272–278.

ENERGIJE IONIZACIJE I POUČAVANJE ELEKTRONSKE STRUKTURE ATOMA

IONIZATION ENERGIES AND THE TEACHING OF ELECTRONIC STRUCTURE OF ATOMS

Petar B. A. VRKLJAN

XVIII gimnazija, Mesićeva 35, 10000 Zagreb, Croatia

Electron configurations are usually derived from quantum numbers by applying a number of rules. However, for the student, the numbers themselves have no obvious meaning or significance. The method of teaching the atomic structure described in this contribution has been practiced with first grade students (age 15) since 1996. It was observed that the implementation of the method was accompanied by an increase in student's interest and a better understanding of the teaching subject.

The use of ionization energies as a point of entry to teaching the atomic structure enables students to analyse the measured data and make decisions that are based on evidence. The ionization energies are determined by means of photoelectron spectroscopy (PES). In case that PES measurements are performed using monochromatic radiation, the electrons ejected from a given atomic energy level are expected to have identical kinetic energies and, correspondingly, identical ionization energies. PES provides an almost complete set of ionization energies for atoms of nearly all elements in the periodic table.

By plotting the square root of the ionization energy as a function of the atomic number, each student produces a diagram that is interesting from several aspects. The fact that the diagram is constructed using published data allows the students to perform the transformation of quantitative to qualitative information *via* a deductive method. The diagram constructed in that way allows the deduction of the electron configuration. In particular, the appearance of a new energy level on increasing the number of electrons by one is an obvious indication that a subshell has been closed. Furthermore, the diagram also discloses to the student that energies of a subshell need not to be the same in atoms of different elements. For example, depending on the element, a $2p$ level of the atom of the particular element can be found either higher or lower in energy than the $1s$ level of the atom of another element.

Finally, it will be described how the implementation of the method in the classroom extends beyond teaching to promote intellectual, communicative, social, as well as moral components of students' attitude, enabling the student to think creatively and develop skills needed for life-long learning using scientific enquiry.

Post D25

**ZNATI ODABRATI. ZNATI IZVESTI.
ALI, I BACITI TREBA ZNATI!
KNOWING TO CHOOSE. KNOWING TO DO.
KNOWING TO DISPOSE WASTE?**

Petar VRKLJAN

Novakova 32, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post D26

Ciljevi nastave kemije u osnovnoj školi prema HNOS-u su uvođenje učenika u znanstveni način razmišljanja, odgoj za razuman odnos prema prirodi i čovjekovoj okolini, stjecanje korisnih kemijskih znanja te osposobljavanje učenika za primjenu kemijskih znanja u svakodnevnom životu, tehnici i proizvodnji [1]. Postavljene ciljeve ostvaruje se različitim zadaćama od kojih su mnoge povezane s izvođenjem i tumačenjem pokusa.

Stoga je za svaki eksperiment, koji će biti uporabljen u nastavnome procesu, potrebno odrediti stupanj opasnosti, slijediti upute za rad u učionici i poduzeti mjere sigurnosti. Ova je radionica namijenjena nastavnicima, a u njoj se od njih očekuje obavljanje nekoliko zadaća: moraju odabrati najmanje dva pokusa kojima će diskutirati pripremu, izvesti ih i zatim odrediti stupanj opasnosti po predloženim kriterijima. Pri tome moraju točno razjasniti u čemu je opasnost i predložiti način zbrinjavanja otpada.

Ponuđeni su sljedeći pokusi: *Kompleksni spojevi nikla, Reakcija permanganata s glicerolom, Puferi, Old Nassau reakcija, Razrijeđivanje sumporne kiseline, Reakcija natrija i klora, Zelena „plava boca”, Gorenje stearina, Katalitička oksidacija amonijaka, Sinteza ferata, Olovovi halogenidi, Oksidacija jodid iona s Cu^{2+} , Dobivanje glinice, Endotermne spontane reakcije, Kristalizacija natrijeva acetata, Voda vrije kad ju hladimo, Dobivanje kisika iz klorata.*

Stupanj opasnosti određivan je kao: vrlo visok, visok, umjeren i nizak, a s obzirom na opasnost izvođenja i štetnost otpada moglo ih se razvrstati kao:

- a) bezopasne pokuse bez štetnoga otpada
- b) opasne pokuse bez štetnoga otpada
- c) bezopasne pokuse sa štetnim otpadom
- d) opasne pokuse sa štetnim otpadom
- e) pokuse koje se ne isplati izvoditi.

Da bi eksperimentalna nastava kemije bila uspješna nužno je držati se općih naputaka za siguran rad u učionici i naravno - učenike je za takvu nastavu potrebno odgojiti i pripremiti.

[1] *Nastavni plan i program za osnovnu školu*, Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa, Zagreb, 2006., str. 272–278.

E

ZAŠTITA OKOLIŠA
ENVIRONMENT

**KONCENTRACIJE OZONA NA PODRUČJU RIJEČKOG
ZALJEVA, 1999. – 2007.**
**OZONE LEVELS IN THE RIJEKA BAY AREA, NORTHERN
ADRIATIC, CROATIA, 1999 – 2007**

Ana ALEBIĆ-JURETIĆ

Nastavni Zavod za javno zdravstvo, Krešimirova 52a, 51000 Rijeka, Hrvatska

Iako je monitoring onečišćenja zraka na području Riječkog zaljeva započeo početkom sedamdesetih godina prošlog stoljeća, s kontinuiranim praćenjem ozona startalo se tek 1999. na području šireg centra grada (zgrada Zavoda), da bi se mjerenja 2003. godine proširila za pet postaja. U radu su predstavljeni rezultati mjerenja ozona na četiri odabrane postaje: Postaja 1- širi centar grada Rijeke, Postaja 2- Opatija, 15 km udaljena od Rijeke, Postaja 3 - Urinj, u neposrednoj blizini rafinerije (tzv. fece-line monitoring) i Postaja 4 - Krasica, prigradsko naselje iznad industrijske zone. Prema očekivanju, najniže koncentracije ozona dobivene su u centru grada Rijeke (Postaja 1), gdje reakcije s drugim prisutnim polutantima u zraku smanjuju mogućnost akumulacije u prizemnom sloju. Najviše koncentracije evidentirane su u prigradskoj Postaji 4, gdje dolazi do akumulacije ozona uslijed podizanja slojeva onečišćenog zraka uvis zbog priobalnog strujanja zraka. Koncentracije ozona pokazuju trend pada na sve četiri postaje od 2003. godine, s tim da je trend najizraženiji na Postaji 4 (Krasica) a najmanji na Postaji 2 (Opatija). Na Postaji 1 trend pada je uočljiv od početka mjerenja u 1999. Kako se emisije NO_x ne razlikuju bitno u 2006. u odnosu na 2001. godinu, titracija ozona s NO nije mogući uzrok trenda pada koncentracija, već je to vjerojatno regionalna pojava. Tome u prilog ide i činjenica da je za isto razdoblje 1999. – 2007. uočen trend pada ozona na Puntijarki, visinskoj pozadinskoj postaji koja nije pod utjecajem emisija iz grada Zagreba. Na manje onečišćenim Postajama 2 i 4 dnevni hod satnih koncentracija ozona pokazuje sekundarni maksimum u ranim do/popodnevnim satima što se pripisuje lokalnom transportu ozona zbog priobalnog strujanja zraka (sea breeze). Sličan sekundarni maksimum često se uočava i u proljeće (ožujak–travanj) u godišnjem tijeku mjesečnih koncentracija i posljedica je daljinskog transporta zračnih masa iz sjeverne Afrike. Ruže koncentracija ozona na Postajama 3 i 4 poklapaju se sa smjerovima dominantnih vjetrova na tim lokacijama te ukazuju na industrijske pogone locirane na obali kao izvor prekursora ozona i/ili daljinski transport. Uprkos dominantnih smjerova vjetrova iz S-SZ sektora, ruža koncentracija ozona za Postaju 1 ukazuje na JZ smjer, dok u ruži koncentracija za Postaju 2 nema izrazitog smjera donosa ozona. Petogodišnji prosjek AOT₄₀ vrijednosti prelazi graničnu vrijednost za zaštitu vegetacije (18000 µg h m⁻³) na Postajama 2 i 4, što ukazuje na potrebu praćenja oštećenja vegetacije. Isto se odnosi i na broj prekoračenja granične vrijednosti (120 µg m⁻³) za 8-satne pomične vrijednosti za zaštitu ljudskog zdravlja na obje spomenute lokacije, što zahtijeva daljnja ispitivanja.

Post E1

BIOLOŠKA DENITRIFIKACIJA VODE RIJEKE CETINE BIOLOGICAL DENITRIFICATION OF CETINA WATERS

Ana-Marija BABIĆ i Lucija FOGLAR

Zavod za industrijsku ekologiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19,
10000 Zagreb, Hrvatska

Biološka metoda obrade koja uključuje imobilizirane stanice bakterija je primijenjena za uklanjanje nitrata iz površinskih voda rijeke Cetine.

Prethodnim istraživanjima postignuta je prilagodba mješovite kulture mikroorganizama koja pokazuje sposobnost uklanjanja iona nitrata iz otopine površinske vode. U laboratorijskim uvjetima priređen je uzorak vode za istraživanje (površinska voda rijeke Cetine uz dodatak mineralnih soli i organskog izvora C-metanol), a proces imobilizacije je proveden vezanjem stanica na nitrat selektivni izmjenjivač Lewatit M600 (Bayer). Nakon imobilizacije čestice izmjenjivača koje sadrže vezane stanice upotrijebljene su za istraživanje procesa denitrifikacije u šaržnim uvjetima u kolonskom reaktoru ($V = 250$ mL). Određen je utjecaj različitih početnih koncentracija nitrata ($50 - 200$ mg $\text{NO}_3\text{-N/L}$), različitih temperatura provedbe procesa ($15 - 35$ °C) i različitih početnih koncentracija organskog izvora ugljika (C/N od 0 do 4.5). Praćeni su čimbenici provedbe procesa i razgradnja apsorbiranih iona do plinovitog dušika. Količina nitrata, nitrita, prisutne organske tvari (indirektno određivanjem KPK) i količina otopljenog kisika praćeni su u određenim vremenskim intervalima. Uporaba bakterijskih stanica imobiliziranih na nitrat selektivni izmjenjivač Lewatit M600 rezultirala je potpunim uklanjanjem iona nitrata uz zanemarivu akumulaciju nitritnih iona tijekom 4 – 8 h.

Post E2

ELEMENTI U TRAGOVIMA U SEDIMENTU PLITVIČKIH JEZERA

TRACE ELEMENTS IN THE PLITVICE LAKES SEDIMENT

Jadranka BAREŠIĆ¹, Nada HORVATINČIĆ¹ i Sanja KAPELJ²

¹ Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

² Geotehnički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Hallerova aleja 7, 42000 Varaždin, Hrvatska

Plitvička jezera predstavljaju složeni ekosustav koji uključuje geološku strukturu krškog područja, vode izvora, jezera i pritoka, te ukupnu vegetaciju okoliša i atmosferu. Proces taloženja karbonata iz vode u formi sedre/jezerskog sedimenta osjetljiv je na bilo kakve promjene prije svega u vodi, ali i u ukupnom okolišu. Iako je područje zaštićeno kao nacionalni park određeni utjecaj čovjeka nije isključen (veliki broj turista, hoteli, ograničena poljoprivredna aktivnost). U svrhu praćenja antropogenog utjecaja na okoliš Plitvičkih jezera analizirani su površinski jezerski sedimenti (površinskih 50 cm) čija starost bazirana na mjerenju ²¹⁰Pb iznosi 100 – 130 godina, a što predstavlja razdoblje u kojemu je općenito djelovanje čovjeka na okoliš bilo značajno, bilo na globalnoj ili lokalnoj razini. Analizirani su sedimenti iz 4 jezera: dva najveća jezera, Prošćansko jezero i Kozjak, te dva manja jezera, Gradinsko i Kaluđerovac. Zaleđene jezgre sedimenta, duljine 50 cm i promjera 10 cm, rezane su na slojeve debljine 1 cm (prvih 10 cm), odnosno 2 cm (ostatak jezgre) i osušene. Analiza elemenata u tragovima, Al, Mn, Ni, Sr, Zn, Cu, Cr, Cd, B, Ba, P, napravljena su na ICP-MS-u. Distribucije elemenata po dubinskom profilu sedimenta pokazuju da se koncentracije elemenata u tragovima uglavnom nisu promijenile od prošlosti do danas (zadnjih ~130 godina). Postoje fluktuacije vrijednosti uzduž profila, ali one su uglavnom posljedica prirodnih procesa u jezerima i promjenjive brzine akumulacije, tj. brzine sedimentacije. Veće promjene koncentracije uočavaju se u nizvodnom toku. Tako Prošćansko jezero kao prvo jezero u nizi ima najveće koncentracije Al, Ba, Cd, Cr, Mn, Ni i Zn, a u ostalim jezerima koncentracije navedenih elemenata su manje 2-3 puta i približno jednake u sva tri nizvodna jezera (Kozjak, Gradinsko i Kaluđerovac). To pokazuje da izvor ovih elemenata nije antropogeni jer su istaloženi već u prvom jezeru, a novih izvora onečišćenja u nizvodnom toku nema. Najviše koncentracije spomenutih elemenata u Prošću mogu biti posljedica donosa prirodnog materijala (mineralnog i organskog) dotokom Matice, glavne pritoke koja snabdijeva vodom Plitvička jezera. Ostali elementi imaju približno slične koncentracije u sedimentima u nizvodnom toku. Koncentracije svih elemenata niže su od srednjih prirodnih koncentracija u tlu i Zemljinoj kori, osim Cd koji u sedimentu Prošća ima vrijednosti 2,3 – 3,5 mg kg⁻¹ i premašuje prirodne srednje vrijednosti 10-ak puta. S obzirom da nema promjene uzduž profila, ove vrijednosti su vjerojatno odraz sastava tla u području izvora te Matice kojima se Prošćansko jezero snabdijeva vodom. Klaster analiza dobivenih rezultata također nije ukazala na Cd kao antropogeni element. Jedini element koji se u klaster analizi izdvaja kao antropogeni je Pb, koji se u sedimentu može deponirati kao posljedica prometa ili atmosferskom depozicijom. Treba naglasiti da su i koncentracije Pb vrlo niske i ne ukazuju na značajno zagađenje, ali da bi se to potvrdilo potrebno je napraviti analizu tla na području Nacionalnog Parka koja bi pokazala u kojoj mjeri se elementni sastav područja odražava na sastav sedimenta u samim jezerima.

Post E3

ODREĐIVANJE TRAGOVA METALA U POVRŠINSKIM I PODZEMNIM VODAMA NA PODRUČJU KAŠTELA

METAL TRACES DETERMINATION INSURFACE AND GROUND WATER IN THEKAŠTELA AREA

Filipa CAKTAŠ¹, Dario OMANOVIĆ², Marija BRALIĆ¹,
Slobodan BRINIĆ¹ i Marijo BUZUK¹

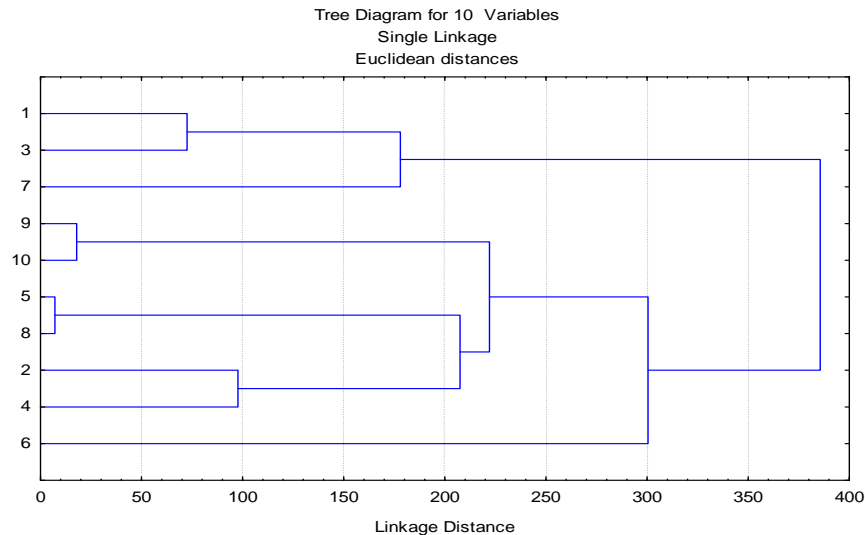
¹ Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, Teslina 10/V, 21000, Split, Hrvatska

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

Post E4

Mjereni su tragovi metala (Zn, Cd, Pb, Cu) u površinskim i podzemnim vodama s područja Kaštela diferencijalnom pulsnom voltametrijom anodnog otapanja, na statičkoj živinoj kapi. U navedenom području prevladavaju vapnenac i fliš. Izvori vode (lokacija 7) izbijaju upravo na liniji dodira fliša i vapnenca. Uzorkovanje je rađeno svaka dva mjeseca u periodu od godinu dana (srpanj 2007. – srpanj 2008. godine).

Klaster analizom utvrđeno je karakteristično obilježje vode na pojedinoj lokaciji, te su vode grupirane prema sličnosti u opterećenosti teškim metalima.



Prvi glavni klaster (uzorci 2, 4, 5, 6, 8, 9 i 10) obuhvaća podzemnu vodu većim dijelom, a najveća sličnost je utvrđena između uzoraka 5 i 8 te 9 i 10. Izdvaja se uzorak 6 (podzemna voda) u navedenoj grupi, obilježen znatno povećanim koncentracijama cinka.

Drugi klaster obuhvaća uzorke 1, 3 i 7, od kojih se izdvaja uzorak 7 koji je izvorska voda.

[1] C. Mendiguchía, C. Moreno, M. García-Vargas, *Chemosphere* **69** (2007) 1514.

[2] N. Cukrov, P. Cmuk, M. Mlakar, D. Omanović, *Chemosphere* **72** (2008) 1559.

**USPOREDBA I ANALIZA STANDARDA KVALITETE ZRAKA
ZA OZON U KINI I HRVATSKOJ U ODNOSU
NA SUVREMENA MJERENJA**

**COMPARISON AND ANALYSIS OF CHINESE AND CROATIAN
AIR QUALITY STANDARDS FOR OZONE IN RELATION TO
RECENT MEASUREMENTS**

Tomislav CVITAŠ¹, Leo KLASINC¹, Glenda ŠORGO¹, Sjaak SLANINA²,
Xiao-Yan TANG² and Yuang-Hang ZHANG²

¹Ruđer Bošković Institute, 10000 Zagreb, Croatia

²College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing, China

Ground level atmospheric ozone is a pollutant that strongly influences the air quality particularly during summer months affecting human health, vegetation and materials. Together with particulate matter in air it may even be linked to increased mortality during certain episodes. Thus, it is not surprising that limiting values for ozone in ambient and working atmospheres having been set a long time ago are recently under re-examination in view of new findings. The reason is that ozone toxicity is now better understood and found to be higher than previously assumed, but also that reactions of VOCs with elevated ozone concentrations affect the overall air quality and consequently the quality of life especially in urban areas. Attempts are being made to revise the air quality standards with respect to ozone and photochemical pollutants in general in order to gain control over this problem. Atmospheric chemists from the Republics of China and Croatia who are both concerned with preserving and keeping the environment and air quality as high as possible have joined their efforts to assess the status in their respective countries. Available ozone monitoring data have been analyzed and compared to existing national air quality standards for ozone. Ozone is being formed in the lower troposphere under the influence of solar radiation and as a result its concentration displays a pronounced variation during day having peak values in the early afternoon. On the other hand ozone gets extensively destroyed in polluted environments by reactions with primary pollutants such as unsaturated hydrocarbons giving rise to many secondary products often of greater toxicity than ozone itself. Thus any air quality assessment parameter should not be based solely on elevated ozone concentrations, but should take into account its destruction as well. An index for such classification of stations has been devised and will be calculated for stations with available data on ambient ozone concentrations.

This work was performed within a bilateral scientific project between the People's Republic of China and Republic of Croatia. The financial support by the Chinese Ministry of Science and Technology and Croatian Ministry of Science, Education and Sports is gratefully acknowledged.

Post E5

**ISTRAŽIVANJE MEHANIZMA MEMBRANSKE
SEPARACIJE NENABIJENIH ORGANSKIH TVARI
INVESTIGATION OF MEMBRANE SEPARATION
MECHANISM OF UNCHARGED ORGANICS**

Emil DRAŽEVIĆ, Krešimir KOŠUTIĆ i Branko KUNST

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

Post E6

Ekološki povoljni i ekonomični membranski postupci separacije sve se više primjenjuju za razdvajanje komponenata smjese, za pročišćavanje ili za koncentriranje tvari. Određivanje mehanizma separacije tvari pomoću membrana ključni je korak za predviđanje njihovog ponašanja u membranskim postupcima obrade plinovitih ili kapljevitih sustava.

U ovom radu prikazani su rezultati istraživanja mehanizma separacije nenabijenih organskih tvari pomoću komercijalnih kompozitnih reverzno osmotskih i nanofiltracijskih membrana. Nizu organskih tvari, različitih fizikalno kemijskih karakteristika (molekulska masa, efektivna veličina, hidrofobnost,...) određen faktor separacije na NF/RO membranama prethodno definirane poroznosti. Iz rezultata separacije utvrđena je razlika nastala zbog molekularne mase, efektivne veličine molekule te razlika zbog različitih hidrofobnosti otopljenih tvari i samih membrana. Hidrofobnost tvari povezana je s fenomenom adsorpcije na membranskoj površini te sklonošću membrana prema blokiranju.

**BAZA PODATAKA O FARMACEUTICIMA I NJIHOVIM
RAZGRADNIM PRODUKATIMA U HRVATSKIM
OTPADNIM VODAMA**

**PHARMACEUTICALS DATA BASE AND THEIR
DEGRADATION PRODUCTS IN CROATIAN
WASTE WATERS**

Nikolina DROŽDEK, Sandra BABIĆ, Dragana MUTAVDŽIĆ PAVLOVIĆ,
Danijela AŠPERGER, Alka J. M. HORVAT, Ana Dunja MANCE i
Marija KAŠTELAN-MACAN

Zavod za analitičku kemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu,
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post E7

Zbog stalne i često nekontrolirane uporabe farmaceutici dopijevaju u okoliš izravno ili u obliku razgradnih produkata i/ili metabolita. Potencijalno štetan učinak farmaceutika i njihovih razgradnih produkata i/ili metabolita na okoliš, kao niti njihova ekotoksikološka svojstva nisu dovoljno poznati, pa su oni svrstani u skupinu „novih zagađivala” za koje zasad nije ozakonjena maksimalna dopuštena koncentracija u okolišu.

Da bi se shvatilo proces kruženja farmaceutika i njihovih razgradnih produkata i/ili metabolita potrebna je kvalitativna i kvantitativna informacija o njihovom stanju u okolišu.

Stoga je jedan od ciljeva projekta "Reduction of environmental risks posed by pharmaceuticals and their degradation products in process wastewaters, through RO/NF membrane treatment (REPHAD)", - koji financira fond Jedinstvo uz pomoć znanja (UKF) zajmom Svjetske banke - pripremiti bazu podataka o tim spojevima u otpadnim vodama RH.

U svjetskoj je literaturi relativno malo radova koji se bave razgradnim produktima novih zagađivala, a posebno razvojem analitičkih postupaka u kojima se istovremeno određuju osnovna farmaceutski aktivna tvar i njezini razgradni produkti. Budući da je glavna zadaća projekta razviti RO/NF postupke njihova uklanjanja prije ispuštanja u okoliš, nužno je razviti analitičke postupke njihova određivanja kako bi se mogao optimirati rad RO/NF uređaja.

Zahvala

Ovaj rad je financiran od strane fonda Jedinstvo uz pomoć znanja (UKF), utemeljen od strane Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske i Svjetske banke (7320-HR): Reduction of environmental risks posed by pharmaceuticals and their degradation products in process wastewaters, through RO/NF membrane treatment (REPHAD) i projekata financiranih od Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa: 125-1253008-1350, 125-2120898-3148.

**RAZGRADNJA 1,2-DIKLORETANA NAPREDNIM
OKSIDACIJSKIM PROCESIMA**
**DEGRADATION OF 1,2-DICHLOROETHANE BY ADVANCED
OXIDATION PROCESSES**

Katarina DUŠEVIĆ, Ivana GRČIĆ, Igor PETERNEL i Natalija KOPRIVANAC

¹Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju,
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19,
10000 Zagreb, Hrvatska

Post E8

Otpadne vode opterećene 1,2-dikloretanom zbog svoje toksičnosti predstavljaju ekološki problem, te ih je potrebno obraditi prije ispuštanja u prijemnike. Napredni oksidacijski procesi predstavljaju jednu od mogućnosti obrade takvih voda. U ovom radu studirana je primjena Fentonovog i Fentonu sličnih procesa, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, za razgradnju modelne otpadne vode s određenim sadržajem 1,2-dikloretana. Ispitan je utjecaj UV zračenja na svaki od primijenjenih procesa. Također je provedena razgradnja 1,2-dikloretana UV/ H_2O_2 procesom. Djelotvornost procesa je procijenjena na osnovi praćenja razgradnje 1,2-dikloretana određivanjem sadržaja ukupnog organskog ugljika. Ustanovljeni su optimalni parametri Fentonovog i Fentonu sličnih procesa kod kojih je postignut najveći stupanj razgradnje i mineralizacije. Najbolji rezultat s procesima Fentonovog tipa bez primjene ultraljubičastog zračenja postignut je upotrebom željezova(III) nitrat nonahidrata (30,9 %) i željezova(II) sulfat heptahidrata (29,33 %). Najviši stupanj mineralizacije s procesima Fentonovog tipa uz prisutstvo UV zračenja je postignut upotrebom željezova(III) nitrat nonahidrata (45,14 %) i željezova(II) sulfat heptahidrata (44,71 %). Razvijeni su matematički modeli koji dobro opisuju potrošnju H_2O_2 i mineralizaciju modelne otopine 1,2-dikloretana Fentonovim i Fentonu sličnim procesima.

**PRIMJENA STATISTIČKE METODE PLANIRANJA
EKSPERIMENTA ZA RAZGRADNJU ATRAZINA U
MODELNOJ OTPADNOJ VODI**

**ATRAZINE DEGRADATION IN MODEL WASTEWATER; A
FACTORIAL EXPERIMENTAL DESIGN APPROACH**

Ivana GRČIĆ, Natalija KOPRIVANAC i Dinko VUJEVIĆ

Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju,
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19,
10000 Zagreb, Hrvatska

Obrada modelne otpadne vode opterećene atrazinom u heterogenom sustavu, UV/FeZSM-5/H₂O₂, odabrana je kao najučinkovitija s obzirom na primjenu naprednog oksidacijskog procesa (eng. Advanced Oxidation Process - AOP), i to fotokatalitičkog procesa Fentonovog tipa. Proces je vođen u kotlastom fotoreктору. Statistička obrada procesa provedena je primjenom metode planiranja eksperimenta (eng. Design of Experiment - DoE) sa 2³ faktorskim planom, koristeći programski paket *Design-Expert 6.0.6*. Parametri odabrani kao ključni za primijenjeni proces su; (X₁) koncentracija atrazina, (X₂) koncentracija H₂O₂ i (X₃) odvaga FeZSM-5. Ostali parametri; pH, temperatura i brzina miješanja održavani su na konstantnim vrijednostima. Određeni su utjecaji pojedinačnih parametara te njihovih međudjelovanja na razgradnju atrazina u modelnoj otpadnoj vodi i razvijen je statistički model procesa. Valjanost rezultata dobivenih eksperimentom provjerena je analizom varijance. Ovakav pristup pruža dublji uvid u procese koji se odvijaju prilikom razgradnje atrazina u primijenjenom heterogenom sustavu. Razgradnja atrazina prati kinetiku pseudo-prvog reda uz konstantu brzine reakcije, $k' = 2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Post E9

REGENERACIJA MULJA IZ UREĐAJA ZA PRIPRAVU VODE ZA PIĆE

REGENERATION OF SLUDGE FROM DRINKING WATER TREATMENT PLANTS

Jelena STOJČIĆ, Tatjana IGNJATIĆ ZOKIĆ i Laszlo SIPOS

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

Post E10

Podzemne vode istočne Slavonije sadrže povećane koncentracije željeza, mangana, amonijaka i arsena što predstavlja problem u korištenju tih voda za piće. Nakon obrade takve vode procesima koagulacije i flokulacije, u cilju snižavanja koncentracije arsena ispod maksimalno dozvoljene koncentracije od $10 \mu\text{g L}^{-1}$, zaostaju velike količine otpadnog mulja. Takav mulj osim toksičnog arsena sadrži i korisne komponente, između ostalog željezo.

Ovaj rad izrađen je s ciljem razrade postupaka za regeneraciju željeza iz otpadnog mulja koji sadrži arsen. U tu svrhu napravljena je karakterizacija jednog tipičnog uzorka otpadnog mulja nastalog u uređaju za pripremu vode za piće „DC Kanovci” u Vinkovcima. Analizirani su problemi vezani uz separaciju arsena, mangana i željeza iz tog mulja [1, 2]. Nadalje, predložene su, a i eksperimentalno provjerene, dvije modifikacije postupka separacije željeza iz otpadnog mulja. Na koncu, provjeravane su karakteristike regeneriranih otopina željeza glede mogućnosti njihove ponovne uporabe u postupcima uklanjanja arsena iz podzemnih voda.

Kao rezultat predlaže se postupak regeneracije željeza i mulja sastavljen od ovih operacija i procesa: a) uklanjanje arsena eluacijom s otopinom 1M natrijeva karbonata; b) uklanjanje mangana obradom mulja otopinom pH = 5 i filtracijom; c) uklanjanje organskih tvari Fentonovom reakcijom iz suspenzije željezova hidroksida i d) otapanje željezova hidroksida klorovodičnom kiselinom.

Otopina željezovih iona, regeneriranih prije opisanim postupkom, sa ili bez separacije mangana, učinkovito uklanja arsen iz vode za piće te se stoga može koristiti u postupcima uklanjanja arsena. Budući da prisutnost mangana, kao nečistoće u regeneriranoj otopini željeza, ne utječe na učinak uklanjanja arsena, proces separacije mangana (operacija b) može se, u posebnim slučajevima ili povremeno, izostaviti.

[1] L. Furač, *Karakterizacija i svojstva arsena u podzemnim vodama*, Disertacija, Zagreb, 2005.

[2] S. E. Metz, C. H. Benson, *Iron foundry slags for removing arsenic from water*, Geological Engineering, University of Wisconsin-Madison, 2006, 05 REM 02

JEDINICA ZA IZDVAJANJE AMONIJAKA I VODIKA HYDROGEN AND AMMONIA RECOVERY UNIT

Renato KAMENSKI i Miroslav BRNADA
Petrokemija d.d., Avenija Vukovar 4, 44320 Kutina, Hrvatska

U Petrokemiji d.d. na postrojenju za proizvodnju amonijaka tijekom 2008. godine izvršena je ugradnja jedinice za izdvajanje amonijaka i vodika iz ispusnih plinova sintezne sekcije. Puštanje u probni rad izvršiti će se u 2009. godini kada se očekuju i prvi rezultati ove investicije čija ukupna ulaganje prelaze 18,5 mil. kuna. Projekt postrojenja izradila je norveška tvrtka Air-Product, a projekt povezivanja sa postojećim postrojenjem za proizvodnju amonijaka Petrokemija d.d.

Prema originalnom projektu postrojenja Amonijak (Kellogg Continental B.V.) radi održavanja tlaka u sinteznom reaktoru potrebno je kontinuirano otpuštati određenu količinu sinteznog plina. Ovaj plin otprema se u sustav za loženje peći primarnog reformera. Ovime se spaljuju i visoko vrijedne komponente (amonijak, vodik) za čiju je proizvodnju utrošena energija. Spaljivanjem amonijaka značajno se povećava koncentracija dušikovih oksida u dimnim plinovima peći dok se spaljivanjem vodika izravno smanjuje kapacitet proizvodnje amonijaka. Ugradnjom postrojenja za izdvajanje amonijaka i vodika ove komponente više neće ići na spaljivanje nego će se vratiti u proces proizvodnje. Ovime će se smanjiti emisija dušikovih oksida za oko 50 %, te povećati proizvodnja amonijaka za oko 37 t/dan (2,6 %). Iskorištenjem ovih vrijednih komponenti sinteznog plina povećati će se i energetska učinkovitost postrojenja za 1,6 %. Realizacijom projekta smanjiti će se emisija NO_x ispod GVE koja počinje važiti 2016. godine i iznosi 500 mg/Nm³ ili 1,5 kg NO_x/t NH₃

Proces izdvajanja odvija se na principu membranske separacije i stripiranja amonijačne vode. Amonijak se iz struje ispusnog plina odvaja u visokotlačnom skruberu u kontaktu s vodom. Nastala amonijačna voda se obrađuje stripiranjem pomoću 40 bara pare, a ispareni amonijak se ukapljuje u kondenzatoru pomoću rashladne vode. Struja plinova oslobođenih od amonijaka odlazi u PRISM separatore. Ovi separatori sadrže membrane u obliku šupljikavih vlakana koje su selektivno propusne te propuštaju vodik koji se vraća u proces proizvodnje amonijaka. Ostatak ispusnog plina (N₂, CH₄, Ar) odvodi se prema sustavu za loženje.

Post E11

UKLANJANJE FLUORIDA I FOSFATA IZ OTPADNIH VODA

FLUORIDE AND PHOSPHATE REMOVAL FROM WASTEWATERS

Jasminka KONTREC, Ljerka BREČEVIĆ i Damir KRALJ
Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post E12

Otpadne se vode prema svom podrijetlu dijele na kućanske i industrijske. Sve kućanske otpadne vode imaju slična svojstva za razliku od svojstava industrijskih otpadnih voda koja ovise o tome kojim industrijskim, t.j. kojim tehnološkim postupkom su nastale. Danas postoji znatan broj metoda i postupaka za pročišćavanje otpadnih voda. Koja će od tih metoda biti primijenjena ovisi o nizu čimbenika. Također, velik je dio otpadnih voda nakon obrade moguće ponovno koristiti za prvobitne ili neke druge namjene. Maksimalna dopuštena koncentracija pojedinog zagađivala, koja se nakon obrade otpadne vode može ispustiti u prirodne vode (rijeka, jezera i mora) bez štetnih posljedica za okoliš i bez narušavanja prirodnog kružnog tijeka vode, regulirana je posebnim pravilnicima i uredbama.

U ovom je radu proučavano uklanjanje fluorida i fosfata iz sintetske otpadne vode metodom taloženja. Sintetska otpadna voda je pripravljena miješanjem otopine fosforne kiseline s otopinom natrijeva fluorida, početnih koncentracija $\gamma(\text{P}_2\text{O}_5) = 1000 \text{ mg dm}^{-3}$ i $\gamma(\text{F}^-) = 2000 \text{ mg dm}^{-3}$. Početni pH tako pripremljenih otopina podešavan je dodatkom otopine NH_4OH ili KOH i variran je u području $8,0 \leq \text{pH}_i \leq 11,0$. Taloženje je provedeno u dva stupnja. U prvom je stupnju selektivno taložen fosfat kao $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, što je bilo inicirano dodatkom otopine MgCl_2 u ekvivalentni volumen sintetske otpadne vode tako da je molarni omjer $\text{Mg}:\text{PO}_4 = 1:1$. U drugom je stupnju provedeno selektivno taloženje fluorida kao CaF_2 na način, da je matičnici nakon odjeljivanja fosfatnog taloga dodana otopina CaCl_2 u omjeru $\text{Ca}:\text{F} = 2:1$. Eksperimenti su rađeni u termostatiranoj reakcijskoj posudi volumena 400 cm^3 pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ uz miješanje magnetskim mješačem. Proces taloženja je praćen mjerenjem pH i/ili električne provodnosti sustava s vremenom. Čvrsta je faza odijeljena centrifugiranjem ili filtriranjem kroz $0,22 \text{ }\mu\text{m}$ membranski filter na kraju svakog eksperimenta i analizirana pomoću FT-IR spektroskopije, röntgenske difrakcije, termogravimetrije i optičke mikroskopije. Određena je specifična površina taloga i raspodjela veličina čestica. Sastavi kationa (Mg^{2+} , NH_4^+ , Ca^{2+}) i aniona (PO_4^{3-} , F^-) u čvrstoj fazi i matičnici određeni su ionskom kromatografijom.

Istraživanja su pokazala, da je primijenjenom metodom taloženja moguće selektivno ukloniti fosfate i fluoride. Učinkovitost i selektivnost njihovog uklanjanja značajno se smanjuje korištenjem otopine KOH umjesto NH_4OH .

**RO/NF UKLANJANJE FLUORIDA I FOSFATA
IZ OTPADNIH VODA**

**RO/NF REMOVAL OF FLUORIDE AND PHOSPHATES
FROM WASTE WATER**

Krešimir KOŠUTIĆ, Barbara VUJČIĆ, Davor DOLAR i Tomislav BOLANČA
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19,
10000 Zagreb, Hrvatska

Obrada industrijskih otpadnih voda tlačnim membranskim postupcima zasebno ili u kombinaciji s klasičnim postupcima obrade (tzv. hibridni sustavi obrade) postaje uobičajeni način zbrinjavanja i ponovnog vraćanja vode u proizvodni proces. Membranska obrada otpadnih voda ekološki je održiva i ekonomski sve prihvatljiva zahvaljujući golemim ulaganjima u istraživanja i razvoj novih membranskih materijala čime oni postaju komercijalno dostupniji i primjenjiviji. S druge strane separacijska učinkovitost na ionsko - molekulskoj razini (nano razini) daje prednost ovim separacijama nad drugim postupcima obrade.

U ovom radu istraživana je mogućnost uklanjanja fluorida i fosfata iz otadnih voda. Poznato je da se pojedinačno fluoridi mogu vrlo učinkoviti membranski zadržati, a isto tako i fosfati. Problem separacije fosfata je složeniji jer njihovo prisustvo u otpadnim vodama može izazvati ozbiljno blokiranje membrana izazvano taloženjem teško topljivih soli. Izvršena je selekcija visokoprotočnih, energijski štedljivih i otpornih blokiranju komercijalnih reverzno osmotskih i nanofiltracijskih membrana, karakterizacija njihove porozne strukture te testiranje s binarnim otopinama fluorida i fosfata. Ispitana je učinkovitost zadržavanja fosfata i fluorida na modelnim otopinama po sastavu sličnim realnom uzorku otpadne vode. Membranski je također obrađena realna otpadna voda. Rezultati analize pokazatelja i tvari u struji permeata uspoređeni su s graničnim vrijednostima pokazatelja i dopuštenim koncentracijama opasnih i drugih tvari u tehnološkim otpadnim vodama, koje se ispuštaju u prirodni prijemnik ili sustav javne odvodnje otpadnih voda.

Post E13

**UKLANJANJE ARSENA IZ MULJA NASTALOG
POSTUPCIMA PRIPRAVE VODE ZA PIĆE
REMOVAL OF ARSENIC FROM SLUDGE PRODUCED
DURING TREATMENT OF DRINKING WATER**

Dajana KUČIĆ, Mario ŽUPAN, Lidija FURAČ i Laszlo SIPOS
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19,
10000 Zagreb, Hrvatska

Post E14

U mnogim zemljama svijeta, kao posljedica geološkog sastava tla, arsen se javlja u izuzetno visokim koncentracijama u podzemnim vodama. Nakon obrade takvih voda za piće u cilju snižavanja koncentracije arsena ispod maksimalno dozvoljene koncentracije (MDK) od $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (NN 182/04), zaostaju velike količine otpadnog mulja. Prema Pravilniku o vrstama otpada (NN 27/96), takav mulj spada u opasni toksični otpad te zahtjeva kontrolirano i sigurno odlaganje. Arsen u otpadnom mulju potencijalno je onečišćivač okoliša na mjestu odlaganja, a predvidjeti njegovo otpuštanje i pokretljivost kompleksna je zadaća [1].

U ovom radu istraživano je uklanjanje toksičnih komponenti mulja (arsena) iz uređaja za pripremu vode za piće koji sadrži željezov hidroksid. Istraživan je utjecaj sulfata, karbonata, fosfata i klorida različitih koncentracija (0,5 i 1 M) na desorpciju arsena pri vrijednostima pH = 3, 5, 7, 9, 11 i 12, otopina. Ispitivanja su provedena u otopinama kako s deioniziranom, tako i s vodovodnom vodom grada Zagreba.

Dobiveni rezultati pokazali su da na mobilizaciju arsena imaju najveći utjecaj fosfati i karbonati. Fosfati imaju jaki afinitet prema željezovom(III) hidroksidu, te mehanizmom ligandne izmjene istiskuju arsen s površine željezovog hidroksida u području vrijednosti pH < 9. Pri višim vrijednostima pH na otpuštanje arsena znatnije utječu OH⁻ ioni nego prisutni fosfati.

Iz dobivenih rezultata zaključuje se da kloridima, sulfatima, karbonatima i fosfatima možemo ukloniti, tj isprati arsen iz otpadnog mulja. Dokazano je da 1M otopina natrijeva karbonata gotovo potpuno uklanja arsen iz mulja pri vrijednosti pH = 12. Također, kako se arsen najbolje desorbira u alkalnim uvjetima, može se zaključiti da se za postupak uklanjanja arsena iz otpadnog mulja može upotrijebiti natrijev hidroksid.

Dobiveni eksperimentalni rezultati tumačeni su modelom površinskog kompleksiranja pomoću programskog paketa Visual Minteqa ver.2.32. Uporabljene su model konstantnog kapaciteta (CCM).

[1] L. Furač, *Karakterizacija i svojstva arsena u podzemnim vodama*, Disertacija, Zagreb, 2005.

UV PROCESI ZA OBRADU OTPADNIH VODA REAKTIVNIH BOJILA

UV PROCESSES FOR REACTIVE DYE WASTEWATER TREATMENT

Ana LONČARIĆ BOŽIĆ, Nikolina PRENTAŠIĆ, Sanja PAPIĆ,
Hrvoje KUŠIĆ i Natalija KOPRIVANAC
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19,
10000 Zagreb, Hrvatska

Voda je jedan od najdragocjenijih prirodnih resursa pa je danas kontrola onečišćenja i rješavanje problema otpadnih voda jedno od glavnih područja znanstveno istraživačke aktivnosti. Rastuća potreba za uklanjanjem različitih onečišćivala iz industrijskih otpadnih voda potaknula je istraživanje i razvoj novih tehnologija. Kada konvencionalni biološki, fizikalni i kemijski procesi nisu dovoljno učinkoviti u uklanjanju postojećih organskih onečišćivala, kao što su organska sintetska bojila, alternativu predstavljaju napredni oksidacijski procesi (eng. Advanced oxidation processes, AOPs) [1,2].

U ovom radu ispitivana je primjena AOPa baziranih na UV zračenju za razgradnju žutog (RY3) i plavog (RB137) reaktivnog bojila te njihove smjese, u modelnim otpadnim vodama. Učinkovitost procesa procijenjena je na osnovi stupnja obezbojenja i mineralizacije modelnih otpadnih voda. Pokazano je da je UV procesom moguće potpuno obezbojiti modelne otpadne vode ali uz relativno nizak stupanj mineralizacije. Ispitana je mogućnost unaprjeđenja procesa direktne fotolize dodatkom oksidansa, vodikovog peroksida. Promatran je utjecaj procesnih parametara, pH i koncentracija vodikovog peroksida na razgradnju pojedinog bojila. UV/H₂O₂ procesom je, uz brzo i potpuno obezbojenje, postignuta mineralizacija od 57 % u slučaju RY3 odnosno 80,2 % u slučaju RB137.

- [1] M. A. Tarr, *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants, Environmental and Industrial Application*, Marcel Dekker, Inc., New York, 2003, str. 1–77.
- [2] S. Parsons, *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, London, 2004, str. 7–13, 86–90.

**FIZIKALNE I KEMIJSKE KARAKTERISTIKE VODENOG
STUPCA I SEDIMENTA UZGAJALIŠTA LUBINA I KOMARČI U
SREDNJEM JADRANU**

**PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE
WATER COLUMN AND SEDIMENTS AT THE SEA BASS / SEA
BREAM FARM IN THE MIDDLE ADRIATIC**

Slavica MATIJEVIĆ, Grozdan KUŠPILIĆ, Mira MOROVIĆ, Branka GRBEC,
Danijela BOGNER, Sanda SKEJIĆ and Jere VEŽA
Institute of Oceanography and Fisheries, Šetalište Ivana Meštrovića 63, 21000 Split, Croatia

Post E16

Physical and chemical characteristics of the water column and sediment at sea bass / sea bream farm located in the middle Adriatic island of Brač were investigated during 2001. – 2006. period. Measurements and samplings were performed at the stations inside the farm area and at the reference station, approximately 1 km distanced away from the farm. Investigated parameters in the water column were temperature, salinity, transparency, suspended matter concentration, oxygen saturation and nutrient concentrations. Parameters measured in the sediments were granulometric composition, redox-potential, organic matter, organic carbon and total nitrogen content, inorganic phosphorus (P) species concentration (biogenic apatite P, authigenic apatite P, detrital apatite P and P bound on to iron oxides and hydroxides) and organic P.

Transparency in the water column at all stations followed natural seasonal course, although constantly lower values at the farm station relative to reference site indicate potential impact of fish farming on this parameter. Impact on chemical parameters were moderately expressed in the surface and middle layer of the water column through the deficiency of oxygen and increased concentrations of dissolved inorganic nitrogen, orthophosphate and urea due to fish excretion and degradation of their metabolic products.

Sediment inorganic P concentrations were enhanced under the cages compared to reference site, while organic P was mainly in range of "natural" middle Adriatic concentrations. Sequential analysis of inorganic P species showed increased portion of biogenic apatite P and decreased detrital apatite P at the farm stations related to inorganic P pool at reference station as a direct consequence of fish farming. Sediment redox-potential, granulometric composition, organic matter content, carbonates as well as organic carbon and total nitrogen content reflected natural sediment characteristics rather than fish farm influence.

UKLANJANJE CINKA IZ VODENIH OTOPINA POSTUPKOM U KOLONI - UTJECAJ VISINE SLOJA ZEOLITA

REMOVAL OF ZINC FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING COLUMN METHOD - EFFECT OF ZEOLITE BED DEPTH

Ivona NUIĆ, Jelena PERIĆ, Nediljka VUKOJEVIĆ MEDVIDOVIĆ i Marina TRGO
Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, Teslina 10/V, 21000 Split, Hrvatska

Brojni su industrijski procesi u čijim se otpadnim vodama pojavljuju ioni teških metala (Pb, Zn, Cu, Cd, itd.). U ovom je radu ispitano uklanjanje cinkovih iona iz vodenih otopina primjenom postupka ionske izmjene u koloni na prirodnom zeolitu klinoptilolitu.

Eksperimenti su provedeni izotermno, u staklenoj koloni uz visine sloja zeolita 40 mm, 80 mm i 120 mm. U radnom ciklusu otopina cinkovih iona, početne koncentracije $c_0 = 1.083 \text{ mmol L}^{-1}$, propušta se od vrha prema dnu kolone protokom od $Q = 1 \text{ mL min}^{-1}$ kroz nepomičan sloj zeolita. Proces je praćen određivanjem koncentracije cinkovih iona u efluentu. Nakon svakog radnog ciklusa provodi se regeneracija s otopinom $\gamma(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 15 \text{ g L}^{-1}$.

Eksperimentalni rezultati prikazani su krivuljama proboja i krivuljama regeneracije. Sve krivulje proboja imaju tipičan S - oblik i oštro su nagiba. Iz njih su određeni kapaciteti u točki proboja, q_B i u točki iscrpljenja, q_E . Izračunate vrijednosti kapaciteta vrlo su bliske za sve tri visine sloja, dok se povećanjem visine sloja točke proboja i točke iscrpljenja postižu kasnije, volumen obrađene vode je veći i duže je vrijeme kontakta zeolit - vodena otopina cinka. Regeneracijom se zeolit obnavlja za sljedeći radni ciklus, a volumen utrošenog regenerata je oko 7 puta manji od volumena obrađene otopine cinka. Stoga je koncentracija cinkovih iona u regeneratu oko 7 puta veća u odnosu na izvornu otopinu.

Iz takvih koncentriranih otopina znatno manjeg volumena mogu se ukloniti cinkovi ioni nekom klasičnom metodom, npr. kemijskim taloženjem.

Post E17

**DNEVNE I SEZONSKE VARIJACIJE NO₂, SO₂ I DIMA U
SPLITU NA PREDJELU POLJUD**
**DAILY AND SESONAL VARIATION OF NO₂, SO₂ AND BLACK
SMOKE IN SPLIT AT POLJUD LOCATION**

Nenad PERIŠ¹, Marija BRALIĆ², Marijo BUZUK²,
Filipa CAKTAŠ² i Slobodan BRINIĆ²

¹ Nastavni zavod za javno zdravstvo Županije splitsko-dalmatinske, Vukovarska 46,
21000 Split, Hrvatska

² Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, Teslina 10/V, 21000 Split, Hrvatska

Post E18

Gospodarski rast jedan je od osnovnih uzročnika degradacije okoliša te se novom filozofijom održivog razvitka nastoji pomiriti gospodarska aktivnost čovječanstva s okolišem.

Za procjenu kakvoće zraka na nekom području potrebno je pratiti koncentracije onečišćujućih tvari znakovitih za izvore onečišćenja zraka tog područja i uspoređivati izmjerene koncentracije s vrijednostima koje služe za ocjenu kakvoće zraka prema Uredbi o graničnim vrijednostima (GV) onečišćujućih tvari u zraku NN 133/05.

Temeljem Zakona o zaštiti zraka (NN 178/04) provodi se praćenje kakvoće zraka na području Splitsko-dalmatinske županije. U radu su prikazane izmjerene koncentracije SO₂, NO₂ i crnog dima tijekom 2007. godine na mjernoj postaji Poljud u Splitu. Koncentracije NO₂ određivane su spektrofotometrijski, koncentracije SO₂ acidimetrijski, a dim refraktometrijski. Najviša srednja mjesečna koncentracija SO₂ u ispitivanom razdoblju iznosila je 64,00 μg m⁻³, a najviša dnevna iznosila je 193,7 μg m⁻³ i zabilježena je u mjesecu srpnju. Srednje mjesečne koncentracije NO₂ kretale su se od 40,47 do 71,02 μg m⁻³ dok je srednja dnevna koncentracija u čak 49 uzoraka prelazila GV (125 μg m⁻³). Središnja godišnja vrijednost koncentracije NO₂ iznosila je 50,37 μg m⁻³. Srednje mjesečne koncentracije crnog dima kretale su se u rasponu od 4 do 7 μg m⁻³. Maksimalno zabilježena dnevna koncentracija iznosila je 25 μg m⁻³ i zabilježena je u ožujku, srednja godišnja koncentracija iznosila je 5 μg m⁻³ i bila je niža od GV (50 μg m⁻³).

Zrak je u okolišu mjerne postaje Poljud za ispitivano razdoblje u odnosu na NO₂ umjereno onečišćen, a u odnosu na druga dva parametra neznatno onečišćen, te je ukupna ocjena kakvoće zraka - umjereno onečišćen zrak (II kategorija).

[1] A. K. Gupta, K. Karar, S. Ayoob, J. Kuruvilla, *Atmospheric Research* **87** (2008) 103.

[2] K. Acker, N. Kezele, L. Klasinc, D. Moller, G. Pehnec, G. Šorgo, W. Wieprecht, S. Žužul, *Atmospheric Environment* **42** (2008) 2530.

[3] P. Hercog, R. Peternel, *Gospodarstvo i okoliš* **75** (2005) 429.

**STABILIZACIJA ARSENA U MULJU IZ UREĐAJA ZA
PRIPRAVU VODE ZA PIĆE**
**STABILIZATION OF ARSENIC LOADED SLUDGE FROM
WATER TREATMENT PLANTS**

Barbara ŠAJINOVIĆ, Lidija FURAČ i Laszlo SIPOS

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

U ovom radu provedena su preliminarna ispitivanja stabilizacije mulja opterećenog arsenom metodom stabilizacije i/ili skrućivanja (S/S), pri čemu se arsen fizikalno-kemijski fiksira unutar čvrste komponente. Time se smanjuje topljivost i pokretljivost arsena procjednim vodama na mjestima odlaganja. Ispitivani uzorak otpadnog mulja nastao je u procesu obrade pitke vode. Kemijskom analizom uzorka otpadnog mulja ustanovljeno je da je mulj amorfnog sastava sa sadržajem 27,4 % željeza, 15,5 % kalcija, 0,433 % arsena i 10,8 % organske tvari. Mulj je stabiliziran vapnom i običnim portlandskim cementom (OPC) u različitim omjerima tijekom sedam dana. Učinak stabilizacije ispitivan je postupcima ispiranja (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP), pri čemu su praćene koncentracije ispranog arsena, željeza i kalcija. Korištene su dvije otopine za ispiranje: otopina A, puferska otopina natrijeva acetata i octene kiseline te otopina B, 0,1 M otopina octene kiseline [1,2]. Testovi ispiranja provedeni su šaržnim postupkom na rotacijskoj tresilici tijekom 18 sati s 10 g mulja u 200 mL otopine. Vrijednosti udjela ispranog arsena računati su s obzirom na ukupni sadržaj arsen u mulju.

Rezultati preliminarnih ispitivanja nestabiliziranog uzorka mulja pokazuju da su koncentracije ispranog arsena, od 0,138 mg/L u otopini A i 0,228 mg/L u otopini B, više od koncentracije $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ koju propisuje Američka agencija za zaštitu okoliša (USEPA). Rezultati preliminarnih ispitivanja uzorka mulja stabiliziranog vapnom pokazuju da je najniža koncentracija ispranog arsena u obje otopine pri masenom omjeru mulj : vapno = 10 : 1 te za otopinu A iznosi 0,033 %, a za otopinu B 0,236 %. U uzorcima mulja stabiliziranog OPC-om masa ispranog arsena u otopini A niža je od 0,001 % za tri masena omjera mulj : OPC = 1 : 1, 5 : 1 i 2 : 1. U otopini B, najmanje arsena ispire se pri masenom omjeru mulj : OPC = 1 : 1 i iznosi 0,015 %. Najbolja stabilizacija uzorka mulja ispitanoj zajedničkim djelovanjem vapna i cementa dobivena je pri omjerima mulj : vapno : OPC = 10 : 1 : 10 pri čemu je koncentracija ispranog arsena u obje otopine bila manja od 0,012 %.

Dobiveni rezultati preliminarnih ispitivanja upućuju na zaključak da se ispitivani mulj mora prethodno obraditi prije kontroliranog odlaganja, a najniže koncentracije ispranog arsena dobivene su pri omjerima mulj : OPC = 10 : 1 te zajedničkim djelovanjem vapna i OPC-a pri omjerima mulj : vapno : OPC = 10 : 1 : 10.

[1] USEPA 2002. Arsenic Treatment Technologies for Soil, Waste and Water. Solid Waste and Emergency Response. EPA-542-R-02-004.

[2] USEPA 1992. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, SW 846, 3rd edition, Method 1311, Washington DC.

RAZLIKE U KONCENTRACIJAMA PAU MJERENIH TIJEKOM KOLOVOZA I RUJNA 2008. U ZAGREBU

DIFFERENCES BETWEEN PAH MASS CONCENTRATIONS MEASURED IN ZAGREB DURING AUGUST AND SEPTEMBER 2008

Anica ŠIŠOVIĆ, Vladimira VAĐIĆ, Martina ŠILOVIĆ,
Krešimir ŠEGA i Ivan BEŠLIĆ

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada Ksaverska cesta 2, 10000 Zagreb, Hrvatska

Post E20

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAU) nastaju pri nepotpunom sagorjevanju fosilnih goriva i drugih organskih materijala. Najveće količine PAU emitiraju se u okoliš iz industrijskih postrojenja. Glavni izvori PAU u gradovima u kojima nema industrije su promet i kućna ložišta, posebno ako se kao gorivo koriste drva i ugljen.

U radu su prikazani rezultati mjerenja koncentracija PAU u PM10 frakciji lebdećih čestica, sakupljenih na jednom mjernom mjestu u Zagrebu tijekom kolovoza i rujna 2008. godine. Mjerno mjesto je smješteno u sjevernom dijelu grada u blizini prometnice srednjeg intenziteta prometa, okruženo s obiteljskim kućama s etažnim grijanjem najčešće na plin. Cilj rada je bio utvrditi da li postoji značajna razlika u koncentracijama ovih polutanata, tijekom promatranog razdoblja.

Uzorci PM10 frakcije sakupljeni su prosisavanjem malih volumena zraka kroz filtre od kvarcnih vlakana, pomoću Low Volume Sampler-a firme Sven Leckel, tijekom 24 sata.

Koncentracija PM10 frakcije određivana je gravimetrijski, dok je određivanje koncentracije PAU rađeno pomoću tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC) s fluorescentnim detektorom. Analizirani su ovi PAU: fluoranten (Flu), piren (Pir) benzo(b)fluoranten (BbF), benzo(k)fluoranten (BkF), benzo(a)piren (BaP), benzo(ghi)perilen (BghiP) i indenopiren (Ind).

Dobiveni rezultati pokazuju da je srednja vrijednost masene koncentracije PM10 u kolovozu iznosila $17,1 \mu\text{g m}^{-3}$ i bila je oko 50 % niža od one u rujnu. Srednje vrijednosti masenih koncentracija svih PAU u kolovozu su bile vrlo niske. Najnižu srednju vrijednost imao je Flu $0,011 \text{ ng m}^{-3}$, najvišu BbF $0,065 \text{ ng m}^{-3}$, dok je koncentracija BaP bila $0,053 \text{ ng m}^{-3}$. Koncentracije svih PAU u rujnu su bile 3 do 4 puta više od onih u kolovozu. Razlog ovako velikih razlika u koncentracijama PAU vjerojatno je posljedica smanjene gustoće prometa u kolovozu, kada je većina stanovnika na godišnjem odmoru, kao i povećane nestabilnosti PAU pod utjecajem visokih temperatura i povećanih koncentracija ozona i UV svjetla u kolovozu.

ČELIČANSKA TROSKA UMJESTO PRIRODNIH AGREGATA U ASFALTNOJ MJEŠAVINI

STEEL SLAG INSTEAD NATURAL AGGREGATE IN ASPHALT MIXTURE

Tahir SOFILIC¹, Vesna MERLE¹, Nataša PEČEK²,
Alenka RASTOVČAN-MIOČ³ i Mario ČOSIĆ¹

¹CMC Sisak d.o.o., Braće Kavurić 12, 44010 Sisak, Hrvatska

²Institut građevinarstva Hrvatske, d.d. Zagreb, J. Rakuše 1, 10000 Zagreb, Hrvatska

³Metalurški fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Aleja narodnih heroja 3, 44000 Sisak, Hrvatska

S obzirom da se u Hrvatskoj očekuje značajan porast proizvodnje čelika postupkom u elektrolučnim pećima, neophodno je veću pozornost posvetiti pitanju zbrinjavanja elektropećne troske koja kao nus-proizvod u ovom procesu nastaje u količini do 15 % po toni čelika. Iako je po svojim fizikalno-kemijskim karakteristikama elektropećna troska svrstana u skupinu neopasnog otpada, te ju je moguće odlagati na za to predviđena odlagališta bez opasnosti po okoliš, to se rijetko primjenjuje, jer je trajno odlaganje troske skupo i zahtijeva veliku površinu, a vrijedne sastojine troske se zauvijek gube. Stoga je neophodno razmotriti elektropećnu trosku kao nus-proizvod i ne svrstavati je u metalurški otpad već detaljno ispitati i u skladu s dobivenim rezultatima primijeniti kao vrijednu sirovinu u drugim industrijskim granama.

U ovom radu su prikazani rezultati ispitivanja svojstava svježe elektropećne troske uzorkovane iz redovne proizvodnje čelika u čeličani CMC Sisak d.o.o., uz primjenu prethodne obrade koja obuhvaća hlađenje tekuće troske na zraku i njeno gašenje vodom, drobljenje, magnetnu separaciju, usitnjavanje i granulometrijsko frakcioniranje u svrhu njene primjene u tehnologiji izrade asfaltnih mješavina.

Rezultati ispitivanja geometrijskih, fizičko-mehaničkih svojstava i svojstva vremenske trajnosti na uzorcima vodom i zrakom hlađene elektropećne troske, te usporedbe sa vrijednostima za prirodni kamen, osigurani su minimalni uvjeti za izradu mješavina troske i prirodnog kamena koja se može primijeniti za u proizvodnji asfaltnih mješavina.

U usporedbi s prirodnim eruptivnim agregatom koji se koriste u asfaltnim mješavinama na autocestama i cestama najviših razreda prometnih opterećenja, ispitana troska ima jednako dobra fizičko-mehanička svojstva, dok je prema otpornosti na poliranje znatno bolja. Posebna pozornost dana je sadržaju slobodnog CaO, a poglavito slobodnog MgO, koji mogu uzrokovati volumnu nestabilnost, a time limitirati uporabu troske u cestogradnji.

Dobiveni rezultati su zadovoljili postavljene zahtjeve prema normama HRN EN 933-1, 3, 4, 6; HRN EN 1097-1, 6, 8; HRN EN 1367-2, 5; HRN EN 12697-11 i HRN EN 1744-1.

Post E21

**KARAKTERIZACIJA ČELIČANSKE TROSKE
U SVRHU UTVRĐIVANJA MOGUĆNOSTI NJENE PRIMJENE U
PROIZVODNJI ASFALTNE MJEŠAVINE**

**CHARACTERIZATION OF STEEL SLAG
WITH PURPOSE TO DEFINE APPLICATION POSIBILITIES IN
ASPHALT MIXTURE PRODUCTION**

Tahir SOFILIĆ¹, Ana MLADENOVIČ², Gordana MATIJAŠIĆ³,
Juraj ŠIPUŠIĆ³ i Una SOFILIĆ³

¹ CMC Sisak d.o.o., Braće Kavurić 12, 44010 Sisak, Hrvatska

² Zavod za gradbeništvo Slovenije, Dimičeva 12, 1000 Ljubljana, Slovenija

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

Post E22

Gospodarenje metalurškim otpadom i odabir rješenja za njegovo trajno zbrinjavanje oporabom i korištenjem u drugim industrijskim granama ili odgovarajućom obradom prije eventualnog odlaganja na propisanim odlagalištima, zahtjeva potpuno poznavanje njegovih ukupnih svojstava kao i ponašanja u interakciji sa okolišem.

U okviru istraživanja mogućnosti uporabe elektropećne troske u drugim industrijskim granama, s posebnim osvrtom na uporabu troske kao supstituenta prirodnih mineralnih agregata u proizvodnji asfaltnih mješavina za potrebe cestogradnje, pristupilo se istraživanju njenih fizikalno-kemijskih, radiokemijskih, morfoloških i mineraloških karakteristika.

U ovom radu su prikazani rezultati kemijske analiza uzoraka čeličanske elektropećne troske, njen mineraloški (fazni) sastav koji je određen rendgenskom difrakcijskom analizom kao i rezultati kvalitativne pretražne elektronske mikroanalize i optičke mikroskopije. Istovremeno su provedena ispitivanja i fizikalno-kemijskih karakteristika eluata elektropećne troske čiji su rezultati zadovoljili važeće propisane uvjete trajnog odlaganja na odlagalište otpada I i II kategorije.

Cilj ovog rada je bio unapređenje gospodarenja ovom vrstom neopasnog industrijskog otpada uz istovremeno postizanje nekoliko značajnih ciljeva: (a) smanjenje površina namijenjenih odlagalištima otpada i samim time unapređenje zaštite okoliša, (b) tehnološka korist od upotrebe otpadnog materijala za različite namjene, (c) ekonomska dobit zbog smanjenja potrošnje prirodnih materijala i energije i (d) sociološko-ekološka dobit zbog unapređenja i implementacije politike održivog razvoja u metalurgiji.

Ispitivanja su provedena na uzorcima elektropećne troske nastale u redovnoj proizvodnji čeličane CMC Sisak d.o.o., Sisak, Hrvatska i čeličane SŽ Acroni Jesenice d.o.o., Jesenice, Slovenija.

**VOLTAMETRIJSKO ODREĐIVANJE KAPACITETA
KOMPLEKSIRANJA BAKRA U UZORCIMA VODE
BOKOKOTORSKOG ZALJEVA**

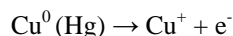
**VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF COPPER
COMPLEXING CAPACITY IN WATER SAMPLES
FROM BOKA KOTORSKA BAY**

Sladana STRMEČKI, Marta PLAVŠIĆ and Božena ČOSOVIĆ

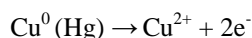
Laboratory for Physical-chemical Separations, Division for Marine and Environmental Research,
Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Croatia

Copper complexing capacity (CuCC) is ability of organic compounds to complex Cu^{2+} by forming inert complexes. Free (hydrated) Cu^{2+} and labile Cu^{2+} complexes are more bioavailable and thus more toxic than copper inert complexes [1]. Voltammetric determination of CuCC includes titration of water sample at natural and acidic pH (pH 2) with Cu^{2+} standard solution. Cu from free/labile Cu species is measured by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV). By the titration at acidic pH the sensitivity of the method is calculated. CuCC is usually expressed as organic ligand concentration (c_L) with apparent stability constant (K_{app}). c_L and K_{app} are calculated according to the Ružić-van den Berg linearization model [2,3].

The electrochemical process of Cu in deeper seawater layers from Boka Kotorska Bay was different than in surface freshwater layers due to the stabilization of CuCl_2^- species in higher chloride ion concentration in the electrode double layer. An one-electron process was in seawater observed [4,5]:



Oppositely, in freshwater samples a two-electron process was observed:



CuCC of Boka Kotorska Bay water samples from three sampling stations are extremely influenced by hydrographic characteristics of the bay [6]. CuCC results in April were generally higher than in July and it could be concluded that more organic ligands were present in April, probable as a consequence of a spring biological production induced by freshwater input of nutrients.

- [1] N. Calace, B. M. Petronio, *Annali di Chimica* **94** (2004) 487.
- [2] M. Plavšić, *Analytical Letters* **36** (2003) 143.
- [3] I. Ružić, *Anal. Chim. Acta* **140** (1982) 99.
- [4] A. Nelson, *Anal. Chim. Acta* **169** (1985) 287.
- [5] M. Plavšić, D. Krznarić, B. Čosović, *Electroanalysis* **6** (1994) 469.
- [6] J. Stjepčević, *Studia Marina* **7**, Kotor, 1974, str. 3–164.

**DOMOIČNA KISELINA (ASP) U ŠKOLJKAŠIMA
JADRANSKOG MORA (HRVATSKA)**

**EVIDENCE OF DOMOIC ACID (ASP) IN MUSSELS FROM
EASTERN ADRIATIC (CROATIA)**

Ivana UJEVIĆ, Živana NINČEVIĆ-GLADAN, Sanda SKEJIĆ, Jasna ARAPOV i
Ivona MARASOVIĆ

Institut za oceanografiju i ribarstvo, Šetalište Ivana Meštrovića 63, 21000 Split, Hrvatska

Ispitivanje ASP (amnesic shellfish poisoning) toksina u uzorcima školjkaša sa uzgajališta u hrvatskom dijelu Jadrana, za razdoblje od 2005. do 2008. pokazuje da je domoična kiselina prisutna sporadično. Plan praćenja kakvoće mora i školjkaša primjenjuje se od 2000. godine, a ispitivanje školjkaša na ASP toksine od 2005. godine. Pojava toksina u korelaciji je sa pojavom fitoplanktonske vrste *Pseudo-nitzschia spp.* Brojnost navedene vrste povećava se u periodu koji prethodi pojavi domoične kiseline u mekom tkivu školjkaša.

Zakonskom regulativom koja je u skladu s europskom Uredbom 853/2004, određeno je da školjkaši ne smiju sadržavati ASP toksina više od maksimalno dozvoljenog masenog udjela koji iznosi 20 mg kg⁻¹. Priprema uzoraka mekog tkiva školjkaša obavlja se prema Quilliam *et al.* 1995 [1]. Domoična kiselina i njeni izomeri ekstrahiraju se iz homogeniziranog mekog tkiva školjkaša vodenom otopinom metanola. Mjerenjem pripremljenih otopina na HPLC-u identificira se i kvantificira domoična kiselina i njen izomer *epi*-domoična kiselina. Budući da domoična kiselina postepeno prelazi u izomere C5'-*epi*-domoičnu kiselinu i isodomoične kiseline, potrebno je mjerenje obaviti neposredno nakon pripreme uzoraka.

Domoična je kiselina izmjerena u uzorcima mekog tkiva školjkaša sa područja srednjeg i sjevernog Jadrana. Izmjereni maseni udjeli niži su od maksimalno dozvoljenog masenog udjela, pa konzumiranje školjkaša nije opasno po ljudsko zdravlje.

[1] M. A. Quilliam, M. Xie, W. R. Hardstaff, *J. AOAC Int.* **78** (1995) 543.

DUGOROČNO PRAĆENJE KONCENTRACIJE POLICIKLIČKIH AROMATSKIH UGLJIKOVODIKA U DIZELSKOM GORIVU

LONG – TERM DETERMINATION OF PAH AMOUNT IN DIESEL FUELS

Nada UZORINAC NASIPAK i Tatjana TOMIĆ
INA-Industrija nafte d.d, Lovinčićeva bb, 10000 Zagreb, Hrvatska

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH) toksični su spojevi koji nastaju za vrijeme pirolize i nepotpunog sagorijevanja različitih materijala. Izvori zagađivanja okoliša su plinovi nastali sagorijevanjem iz kućnih i industrijskih grijača, ispušnih plinova automobila i dima cigareta. PAH-ovi su nađeni u različitim okolišnim matricama poput zraka, vode i zemlje. Za mnoge PAH-ove ustanovljeno je da su kancerogeni i/ili mutageni te su podešene maksimalne dozvoljene granice za vodene eluente, ispušne plinove i komercijalne naftne proizvode.

Tijekom vremena, kvaliteta goriva i tehnologija motornih vozila poboljšala se toliko da je emisija zagađivača emitiranih iz novih vozila drastično smanjena. Prema nekim istraživanjima predviđa se da će emisija policikličkih aromata koja proizlazi iz automobilskih izvora iznositi samo 8 do 10 % od ukupne atmosferske emisije policikličkih aromata u Europskoj uniji.

Za bolje razumijevanje i praćenje kemijskih procesa pri preradi nafte i proizvodnji derivata, te za određivanje kvalitete komercijalnih motornih goriva, potrebna je detaljna i pouzdana karakterizacija aromatskih grupa prema broju aromatskih prstena u strukturi. Europska norma EN 12916 propisuje određivanje aromatskog ugljikovodičnog sastava u srednjim destilatima nafte, a metoda određivanja je tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti normalnih faza (NP-HPLC) [1]. Kao pokretna faza koristi se nepolarno otapalo (n-heptan), dok se za nepokretnu fazu koristi polarna kolona (amino modificirani silikagel). Detektor u sustavu je univerzalni detektor indeksa loma (RI). Kao rezultat selektivnosti kolone aromatski ugljikovodici separirani su od zasićenih ugljikovodika, a separirani su i međusobno prema broju aromatskih prstena na mono-, di- i tri- aromate. U ovom radu prikazano je ispitivanje komercijalnih dizelskih goriva, eurodizel i dizel, sakupljenih s različitih benzinskih postaja u Hrvatskoj u periodu od nekoliko godina.

[1] HRN EN-12916 Metoda određivanja tipova aromatskih ugljikovodika u dizel gorivima i destilatima nafte pomoću tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC) uz detektor indeksa loma.

**INTEGRALNI PRISTUP ZAŠTITI SLIVA IZVORA JADRA I
ŽRNOVNICE - DALMACIA, HRVATSKA**
**INTEGRAL APPROACH FOR THE PROTECTION OF THE
JADRO AND ZRNOVNICA SPRINGS CATCHMENTS-
DALMATIA, CROATIA**

Sanja KAPELJ¹, Predrag TEPEŠ¹, Janislav KAPELJ², Jelena LOBOREC¹
and Dragana DOGANČIĆ¹

¹ Faculty of Geotechnical Engineering, University of Zagreb, 42000 Varaždin, Croatia

² Geo-Rudus, Đure Popovića 13, 10360 Sesvete - Šimunčevac, Croatia

Post E25

The catchment of the Jadro and Žrnovnica springs has a crucial importance as a water resources for Split and neighboring coastal and inland inhabited areas. The whole region is composed of carbonate rocks, mainly well permeable Mesozoic, Eocene and Permian limestones, dolomites and impermeable lower Triassic clastic deposits and Eocene flysch.

Previous, very valuable studies mainly were focused on regional hydrologic or hydrogeologic evaluations or some particular issues within the catchments related to environmental or groundwater protection. Recent anthropogenic pressures in inland part of recharge area and increasing trends of some contaminant content in spring waters initiated a comprehensive study which included detailed geological, morphological, structural, hydrogeological, hydrogeochemical and environmental isotope research.

The main aim of this study is to prepare baselines for managing the quantity and a quality of groundwater resources. Basic previous knowledge about the study area was analyzed, summarized and interrelated with incorporation of new obtained data of geological, morphological, structural, hydrological, and hydrogeological part of study especially new tracing tests and hydrogeochemical results.

During the last two years continuous monitoring of hydrogeochemical and environmental isotope were performed on monitored springs. The use of obtained hydrogeochemical and environmental isotope data enabled new knowledge of groundwater origin and flow and recharge mechanism within the study catchment.

Groundwater resources in karst areas are one of the most fragile environments of the world. Continuously increasing natural influences, caused by world wide climate changes especially in Mediterranean region, and recent anthropogenic impact, obligate an intensive consideration of all influences connected with such a valuable water resource. For this purpose, the recharge area of the springs, Jadro and Žrnovnica, will be the first in the Croatian karst region with hydrogeological guidelines and designed quantity and quality monitoring system suitable for further groundwater management.

- [1] S. Kapelj, J. Kapelj, E. Prelogović, T. Marjanac, T. Jukić, J. Denić-Jukić, B. Biondić, T. Ivanković, P. Tepeš, J. Loborec, D. Dogančić, 2006-2008: *Management study of the Jadro and Žrnovnica springs catchment. I-II*, Croatian Waters - Split

KAZALO AUTORA / AUTHOR INDEX

A

Adžamić, T. 217
Akrap, M. 218
Alebić-Juretić, A. 325
Aleksić, M. 55
Alešković, M. 56, 90
Alihodžić, S. 24
Allegretti Živčić, V. 118
Ametamey, S. M. 9, 101
Andričić, B. 283
Androš, L. 208
Anđelić, I. 155
Arapov, J. 348
Ašperger, D. 331

B

Babić, A.-M. 326
Babić, R. 257, 284
Babić, S. 148, 331
Babić-Ivančić, V. 187
Bačić, Z. 169
Bajić, M. 110
Bakac, A. 11
Balić, T. 188
Balzarini, J. 92
Bantić, Ž. 248

Baranović, G. 184, 186, 203
Baratta, R. 21
Barbatti, M. 182
Barber, J. 4
Barbir, D. 252
Barešić, J. 327
Barić, D. 47
Barišić, L. 80
Barunčić, M. 147
Basarić, N. 56, 87
Bašić, A. 237
Batičić, L. 154
Baumann, K. 29, 57
Bazdan, V. 309
Benci, K. 92
Bešić, D. 197
Bešlić, Ivan 344
Bešlić, Ivana 188
Bevardi, M. 119
Bilać, Ž. 297
Bilić, M. 225, 230
Bilušić, T. 21
Biljan, I. 58
Biljan, T. 189, 190, 214
Biruš, M. 192
Bischof Vukušić, S. 22

- Bjeliš, N. 59
Blagus, A. 191
Blažić, S. 253
Boban, M. 126, 143
Bogner, D. 121, 340
Bojić, M. 128
Bolanča, T. 149, 156, 275, 299, 337
Bošnjir, J. 119
Bošnjak, M. 118
Boyle, R. W. 85
Bralić, M. 157, 313, 328, 342
Bratković, N. 67
Bratulić, S. 92
Brečević, Lj. 336
Brglez, J. 57
Brinić, S. 157, 183, 328, 342
Brkljača, M. 219
Brnada, M. 335
Brnardić, I. 27
Bronić, J. 249
Broznić, D. 120
Brückler, F. M. 319
Brückner, A. 5, 297, 298
Bucić-Kojić, A. 225
Budić-Leto, I. 124, 219
Budimir, A. 180, 192
Budimir, J. 180
Buhin, Z. 272
Bukvić Krajačić, M. 190
Buljac, M. 121
Burčul, F. 94, 133
Burger, N. 206
Bušić, V. 68
Buzuk, M. 157, 328, 342
- C**
Caktaš, F. 157, 328, 342
Car, Ž. 63, 103
Cerić, H. 122
Cerjan Stefanović, Š. 121, 149, 156, 275, 299
Cerretani, L. 153
Cetina, M. 82
Chakraborty, P. 5
Cinčić, D. 193, 194, 311
Cindrić, Marina 160, 207, 210
Cindrić, Mario 22
Clasen, R. 10
Cvetković, Ž. 137
Cvitaš, T. 329
Cvrtila, I. 196, 311
Cziráki, A. 267
- Č**
Čačić, F. 230
Čadež, S. 123
Čakić Semenčić, M. 26, 60, 61
Čanadi Jurešić, G. 120
Čaplar, V. 62, 76, 95, 106
Čavužić, D. 158, 185
Čelhasić, A. 275
Čičak, H. 64
Čović Knezović, I. 248
Čuljak, V. 123, 145
Čurlin, M. 220

Ć

Ćosić, M. 345
Ćosović, B. 347
Ćurić, M. 195
Ćurković, L. 250, 251

D

Dabić, P. 252
Danil-de-Namor, A. F. 7
Day, D. E. 282
De Clercq, E. 211
Dejanović, I. 221, 222
Di Carlo, M. 153
Didović, M. 39
Diederichsen, U. 5
Dijanošić, A. 159
Djaković, S. 65, 66, 82, 83
Dogančić, D. 350
Dolar, D. 337
Došlić, N. 167, 172
Dragičević, I. 141
Dražević, E. 330
Drevenkar, V. 41, 146
Droždek, N. 331
Dumbović, G. 197, 200
Dumić, M. 23, 185, 190, 214
Dušević, K. 332
Dutour Sikirić, M. 178
Dužić, K. 205

DŽ

Džeba, I. 69

Đ

Đilović, I. 202, 310

E

Eckert-Maksić, M. 107, 182
Edišar, I. 114, 115
Eilmes, J. 99
Erceg, M. 253

F

Fabek, D. 255
Fabulić Ruzkowski, M. 232, 236, 239
Fasanaro, G. 278
Fehér, E. 223
Fiamengo, I. 247, 254
Filipan-Litvić, M. 114, 115
Filipović Kovačević, Ž. 67
Filipović-Vinceković, N. 88, 178
Findrik, Z. 223, 242
Fingler, S. 41
Flinčec Grgac, S. 224
Foglar, L. 326
Foretić, B. 64, 206
Friščić, T. 194, 198
Frkanec, L. 62, 76, 181
Furač, L. 338, 343
Furda, K. 275

G

Gabelica, V. 203
Gabričević, M. 25
Gajdoš Kljusurić, J. 124
Gajović, A. 27, 189

- Galić, K. 179
Galić, N. 125, 160
Galović, O. 177
Ganguly, B. 87
Gašo Sokač, D. 68
Gazić, I. 150
Gazivoda, T. 101
Gembarovski, D. 186, 203
Generalić, E. 157, 313
Generalić, I. 126, 143
Glasnović, Z. 255
Glavanović, M. 114, 115
Glavaš, K. 69
Glavaš-Obrovac, Lj. 104
Gojmerac Ivšić, A. 63
Gomzi, Z. 228, 235
Gotić, M. 256
Grabarić, Z. 67, 177, 278
Grahek, Ž. 127, 142
Grandić, M. 71
Granić, A. 271
Graovac, A. 36, 155, 281
Grbec, B. 340
Grčić, I. 332, 333
Grdinić, V. 136
Gredičak, M. 70, 75
Greenman, J. 85
Grubač, Z. 183, 257, 287
Gruić Sovulj, I. 19
Gubicza, L. 223, 242
Gudić, S. 258
Gugić, M. 131
- H**
Haas, V. S. 128
Habazin, S. 300
Habuš, A. 290
Habuš, I. 79, 100
Halambek, J. 71
Halasz, I. 56, 69
Hameršak, Z. 73, 89
Hasenay, D. 30
Havancsák, K. 267
Heinze, K. 60, 79
Hock, K. 92
Holenda, K. 301
Horvat, A. J. M. 331
Horvat, Gordan 160, 181
Horvat, Gordana 119
Horvatinčić, N. 327
Horvat-Kurbegović, Š. 259, 302
Horvat-Radošević, V. 268
Hranjec, M. 72
Hraste, M. 244
Hrenar, T. 69, 97, 129, 132, 144
Hrnjak-Murčić, Z. 260, 265
Huhn, G. 267
Huskić, M. 27
- I**
Ignjatić Zokić, T. 334
Igreč, I. 272
Ilišević, I. 149
Impembo, M. 278
Ismaili, I. 117
Ivanković, H. 27, 280

Ivanković, M. 27

Ivanković, S. 256

Iveković, D. 261

Ivičić, N. 130

Ivšić, T. 73

J

Jadreško, D. 161

Jakas, A. 59, 74

Jakaša, I. 162

Jakić, J. 233

Jakić, M. 262

Jakovljević, J. 151

Janssen, D. B. 89

Jelčić, Ž. 263, 276

Jelenčić, J. 260, 265

Jerbić, I. 236

Jerić, I. 70, 75

Jerković, I. 131

Jerschow, A. 8

Jokić, M. 76, 95, 106

Jokić, S. 225, 230

Jones, W. 194

Jović, F. 226

Jović, O. 132, 144

Jozić, D. 264, 292

Judaš, N. 197, 198, 199, 200, 211, 303, 304,
305, 306, 307, 308, 309, 310, 311,
312, 314

Jukić, Marijana 71

Jukić, Mila 94, 133

Juranić, Lj. 134

Juranović Cindrić, I. 201

Jurašin, D. 178

Juribašić, M. 135, 195

Jurić, M. 208

Jurinić, I. 202

Jurišić, Z. 132, 144

Jurkaš Marković, K. 279

Jurkin, T. 209

K

Kaczorowska, K. 190

Kaćunić, A. 271

Kaitner, B. 109, 181, 191, 193, 196

Kallay, N. 174

Kamenski, R. 335

Kapelj, J. 350

Kapelj, S. 327, 350

Kapović, M. 154

Karačić, Z. 63

Karić, M. 222

Karminski-Zamola, G. 55, 72, 98, 108

Kaštelan-Macan, M. 136, 331

Katalenić, D. 76

Katalinić, V. 126, 143

Katančić, Z. 260, 265

Katović, D. 224

Keserović, A. 271

Kessler, E. M. 218

Kežić, S. 162

Kišić, A. 129, 138

Kiyoharu, T. 273

Klarić, I. 262

Klasinc, L. 329

Klepac, D. 39

- Kliškić, M. 258, 266
Kobetić, R. 203
Kodrin, I. 77, 84
Kojić-Prodić, B. 93
Kolar, A. 290
Komorsky-Lovrić, Š. 171
Kontrec, D. 77
Kontrec, J. 336
Konjević, L. 275
Kopić, M. 227
Koprivanac, N. 13, 332, 333, 339
Kosanović, C. 267
Kosar, V. 228
Košutić, K. 330, 337
Košutić, N. 140
Kovacs, B. 176
Kovač, B. 163
Kovač, K. 298
Kovač, S. 68
Kovač, V. 79
Kovačević, B. 47
Kovačević, D. 164
Kovačević, M. 80
Kovačević, V. 290
Kovačić, T. 253, 283
Kralj, D. 20, 49, 213, 336
Kralj, M. 72, 98, 99
Kraljević Pavelić, S. 92
Kraljić Roković, M. 268
Kranjčec, I. 81
Kranjčević, H. 175
Krause, I. 21
Krehula, S. 269
Krištafor, S. 101
Krka, S. 313
Krolo, P. 252
Krpan-Lisica, D. 292
Krstić, M. 290
Kubiček, R. 180
Kučić, D. 338
Kukoč Modun, L. 165
Kunst, B. 330
Kurajica, S. 274, 291
Kurtanjek, Ž. 124, 220, 229, 240
Kušić, H. 339
Kušpilić, G. 340
Kuzmanić, N. 218
Kvastek, K. 268
Kwokal, A. 204
- L**
- Labor, M. 233
Lalić, M. 250, 251
Lapić, J. 65, 66, 77, 82, 83, 84
Lazić, V. 137
Leaković, S. 149
Lekić, A. 39
Lekić, T. 229
Lekšić, E. 270
Lesjak, D. 114, 115
Leskovac, M. 265, 290
Liebler, E. 5
Lischka, H. 182
Listeš, I. 243
Litvić, M. 114, 115
Loborec, J. 350
Lončarić Božić, A. 339

- Lorenz, K. 5
Lovković, M. 174
Lovrić, J. 64
Lovrić, T. 124, 219
Lučić Blagojević, S. 272
Luetić, M. 314
Lugarić, Š. 275
Lukinac, J. 225, 230
Lušić, J. 266
Lykken, G. 130
- LJ**
- Ljubenkov, I. 126, 143
Ljubičić, I. 131
- M**
- Macan, J. 273, 277
Maduna Valkaj, K. 48, 231
Madunić-Čačić, D. 166, 176, 177
Magdić, D. 230
Magdić, K. 125
Majerić Elenkov, M. 89
Major, B. 242
Makarević, J. 76, 95, 106
Maksić, Z. 46
Malatesti, N. 85
Maleš, Ž. 128
Mališ, M. 167
Maljevac, D. 151
Mance, A. D. 331
Mandić, V. 274
Mandić, Z. 268
Marasović, I. 40, 348
Margeta, K. 121, 275, 299
Margetić, D. 86, 107, 112
Marić, Z. 232
Marijanović, Z. 131
Marinić, J. 120
Marinić, Ž. 81, 86, 107, 116
Marjanović, M. 72, 99
Marković, B. 188
Marković, M. 263, 276
Martić, M. 101
Martinac, V. 233
Martinek, I. 251
Martinez, S. 42
Martinović, A. 168
Masahiro, T. 273
Mastelić, J. 152
Matanović, I. 167, 169
Matečić Mušanić, S. 247, 254
Matijašević, Lj. 221, 222
Matijašić, G. 234, 346
Matijević, S. 340
Matković, M. 87
Matković-Čalogović, D. 90, 202
Matoničkin, M. 201
Matošević, E. 285
Matusinović, T. 289
Matusinović, Z. 277
Medančić, T. 58, 91
Medić-Šarić, M. 128
Meera, A. P. 39
Meić, Z. 3, 129, 132, 144, 159, 189
Merle, V. 345
Merzel, V. 265

- Meštrović, E. 185, 214, 270
Metikoš-Huković, M. 257, 284, 287
Mihalić, Z. 64, 77, 84
Mihaljević, B. 88, 111
Mijatović, I. 220
Mikleušević, A. 89
Mikšaj, M. 67
Mikuldaš Ladišić, Z. 114, 115
Miličević, A. 170
Milić, D. 90, 206
Milin, Č. 120
Miloš, M. 21, 94, 126, 133, 143
Milovac, S. 91
Miljanić, S. 129, 138, 159
Mintas, M. 92
Mišić, T. 267
Mišković, A. 91
Mišković, I. 141
Mladenović, A. 346
Mlinarić, K. 114, 115
Mlinarić-Majerski, K. 56, 87, 90
Moguš-Milanković, A. 282
Molčanov, K. 93, 195, 208, 315
Momčilović, B. 130
Momčilović, R. 130
Morović, M. 340
Mrvoš-Sermek, D. 317
Müller, N. 8
Musić, S. 256, 269, 286, 288, 293
Mutavdžić Pavlović, D. 331
Mužek, M. N. 292
Mužic, M. 235
- N**
Nausner, M. 8
Nemet, I. 160
Ninčević-Gladan, Ž. 348
Ninčević Grassino, A. 278
Novak, Igor 163
Novak, Ivana 171
Novak, J. 172
Novak, P. 84, 129, 138, 173
Novosel-Radović, V. 205
Nuić, I. 341
- O**
Ocelić, V. 279
Odak, M. 243
Omanović, D. 328
Orlić, S. 280
Orlović, M. 281
Ostojčić, S. 154
Otmačić Ćurković, H. 271
- P**
Palčić, A. 249
Paljar, K. 280
Papić, S. 339
Parlov Vuković, J. 139, 238, 239
Pavelić, K. 92
Pavić, L. 282
Pavličić, D. 140
Pavlović, G. 72
Pavošević, F. 107
Pawlica, D. 99
Peček, N. 345

- Perić, J. 341
Perinović, S. 283
Periš, N. 342
Peter-Katalinić, J. 5
Peternel, I. 332
Petković, M. 172
Petric, N. 233
Petrina, A. 173
Petrović Peroković, V. 103, 105, 311
Petrović, Ž. 284
Pezzani, A. 278
Piantanida, I. 99, 110, 201
Picek, I. 64, 206
Pičuljan, K. 173
Pihlar, B. 261
Pilić, Z. 141
Pisk, J. 207
Pitarević Svedružić, L. 147
Planinić, M. 225
Planinić, P. 208
Plavšić, M. 347
Podolski, Š. 134, 232
Poldrugač, M. 164
Politeo, O. 21, 94, 133
Popović, S. 286
Portada, T. 76, 95, 96, 106, 136, 199, 311
Požar, J. 164
Prejac, J. 130
Prentašić, N. 339
Preočanin, T. 174, 175
Primožič, I. 29, 57, 97
Prugovečki, B. 202, 207
Ptiček Siročić, A. 260
Pucić, I. 209, 285
Puntarić, D. 137
- R**
- Racané, L. 98
Radanović, I. 317
Radanović, T. 221
Radić Stojković, M. 99
Radić, Nj. 136, 165, 168
Radolović, K. 79, 100
Radom, L. 47
Radonić, A. 152
Radošević, J. 241
Radošević, M. 227, 232, 236
Radović, N. 205
Raić-Malić, S. 32, 101
Rajić Linarić, M. 190, 270
Rajić, Z. 102
Rakić, A. 243
Raos, N. 170, 211
Rapić, V. 26, 60, 61, 65, 66, 77, 79, 80, 82, 83, 84
Rastovčan-Mioč, A. 345
Rauhut, G. 35
Rede, V. 251
Regović, M. 114, 115
Reis, S. T. 282
Rek, V. 279
Ribić, R. 80, 103
Ristić, M. 286, 293
Roberts, K. J. 204
Rogić, M. 210
Rogošić, M. 277

- Rollinger, J. M. 97
Romano, J. 239
Romić, M. 224
Rončević, S. 34, 147
Rožmarić Mačefat, M. 127, 142
Rubčić, M. 160, 210
Rukavina, V. 227
Rupčić-Petelinc, S. 300, 318
Rusak, G. 201
Rušić, D. 237
- S**
- Saftić, D. 68, 104
Sakač, N. 176, 177
Sak-Bosnar, M. 166, 176, 177
Samardžić, M. 177
Sandala, G. M. 47
Savoie, H. 85
Scapozza, L. 101
Schlagnitweit, J. 8
Schmöller, I. 21
Schnäbele, K. 21
Schneggenburger, P. E. 5
Sedlar, J. 155
Sedlar, K. 303
Selmani, A. 175, 178
Sertić-Bionda, K. 217, 235
Sever, Z. 34
Siebler, D. 79
Sikirica, M. 316
Sinčić, D. 37
Singh, A. 87
Sipos, I. 221
Sipos, L. 334, 338, 343
Siracusa, L. 21
Skejić, S. 340, 348
Skroza, D. 126, 143
Slanina, S. 329
Slavica Matešić, S. 241
Smith, D. M. 47
Smith, K. 85
Smolić, T. 132, 144
Smoljko, I. 258, 266
Smrečki, V. 8, 33, 84, 173
Sofilić, T. 345, 346
Sofilić, U. 346
Sokol, V. 179
Somogyi, D. 223
Sović, D. 261
Sović, I. 108
Squitieri, G. 278
Srića, V. 139, 236, 238
Srzentić, K. 156
Stankiewicz, A. 190
Stanković, I. 123, 145
Stella, L. 135
Stilinović, V. 96, 109, 181, 196, 297, 311
Stipanelov Vrandečić, N. 262
Stipetić, I. 73
Stipičević, S. 41, 146
Stipišić, R. 237
Stojčić, J. 334
Stolić, I. 110
Strmečki, S. 347
Stupnišek-Lisac, E. 271
Stuppner, H. 97
Subotić, B. 249, 267

Sučeska, M. 247, 254
Suljagić, J. 180
Suljkanović, M. 180
Svetličić, V. 267
Svilović, S. 237
Szechenyi, A. 176

Š

Šafar, F. 205
Šahnić, D. 103
Šajinović, B. 343
Šarić, M. 131
Šega, K. 344
Šegudović, N. 38
Šekutor, M. 105
Šeruga, M. 171
Šijaković Vujičić, N. 76, 95, 106
Šilović, M. 344
Šiljeg, M. 275
Šindler-Kulyk, M. 81, 107, 116, 122
Šipek, I. 188
Šipušić, J. 274, 277, 289, 346
Šišak, D. 140, 204
Šišović, A. 344
Škalamera, Đ. 63
Škorić, I. 45, 107
Škrobonja, L. 148
Škugor, I. 287
Šoljić, I. 247
Šorgo, G. 329
Španić, D. 123
Špehar, B. 139, 227, 238
Špehar, G. 291

Štefanić, G. 288
Štefanić, Z. 106
Štimac, A. 57
Šuman, L. 98
Šupljika, F. 174

T

Tang, X.-Y. 329
Tartaro, I. 88, 111
Tašner, M. 317
Telen, S. 232, 236, 238
Tepeš, P. 350
Teskera, A. 126
Thomas, S. 39
Tkalčec, E. 280
Tkalčić, H. 232, 239, 248
Toljan, K. 258
Tomas, S. 230
Tomaš, R. 179
Tomašić, V. 226
Tomić, S. 29, 57, 63, 80, 103, 105
Tomić, Tanja 239
Tomić, Tatjana 139, 148, 349
Tomišić, V. 125, 160, 181
Tomljenović, Ž. 195
Topić, F. 211, 311
Totjanac, D. 318
Tota, M. 120
Trajbar, G. 200
Traldi, P. 135
Tralić-Kulenović, V. 98
Trgo, M. 341
Trinajstić, N.

- Trontel, A. 113
Trošelj, P. 86, 112
Tuksar, M. 140, 160
Tušek, A. 240
Tušek-Božić, Lj. 135, 212
Tutek, N. 197
- U**
- Ujević, I. 348
Ukić, Š. 149, 156, 275, 299
Ukrainczyk, M. 49, 213
Ukrainczyk, N. 289
Uzorinac Nasipak, N. 148, 349
Užarević, K. 28
- V**
- Vadić, V. 344
Valić, S. 39
Vančik, H. 58, 69, 91
Varga-Defterdarović, L. 113
Varljen, J. 154
Varljen, N. 154
Vasić-Rački, Đ. 223, 242
- Vazdar, M. 107, 182
Velić, D. 225, 230
Veršić, M. 152
Veža, J. 340
Vianello, R. 46
Vicković, I. 319
Vidić, J. 221
Vinković, M. 150
Vinković, V. 78, 114, 115, 150
- Višekruna, A. 241
Vladislavić, N. 183
Vojković, V. 151
Vojta, D. 184
Vrbnjak, M. 320
Vrdoljak, V. 207
Vrkljan, P. 304, 305, 306, 307, 309, 311, 314, 322
Vrkljan, P. B. A. 321
Vrsalović Presečki, A. 223, 242
Vrsalović, L. 266
Vrsaljko, D. 290
Vrtodušić, A. 291
Vujčić, B. 337
Vujević, D. 333
Vuk, D. 116
Vukičević, D. 155
Vukojević Medvidović, N. 341
Vušak, V. 202
- W**
- Weihnacht, Z. 300, 318
Weitner, T. 192
Wittine, K. 92
Wittine, O. 231
Wohlgemuth, R. 12
- Z**
- Zangger, K. 31
Zdunić, G. 219
Zebić, M. 242
Zekić, M. 152
Zelić, J. 264, 292

Zelić, M. 161
Zhang, Y.-H. 329
Zimmermann, B. 184, 186, 261
Zlopaša, J. 291
Zorc, B. 102
Zoretić, Z. 217
Zrnčević, S. 231

Ž

Žakić, Ž. 104, 117
Žanetić, M. 153
Žanetić, R. 237
Žaper, J. 243
Žegarac, M. 185, 214
Žic, M. 293
Žiher, D. 84
Žilić, D. 208
Žinić, B. 104, 117
Žinić, M. 62, 76, 95, 106
Žižek, K. 234, 244
Župan, M. 338
Župančić, N. 104

SPONZORI
SPONSORS

Pokrovitelji / Under the Auspices of the



MINISTARSTVO ZNANOSTI, OBRAZOVANJA I ŠPORTA
REPUBLIKE HRVATSKE



Splitsko
dalmatinska
županija



Zlatni sponzori / Golden sponsors



REZULTATI ISKUSTVA, NAJBOLJE PRAKSE, ZNANJA I INOVATIVNOSTI
www.pliva.hr

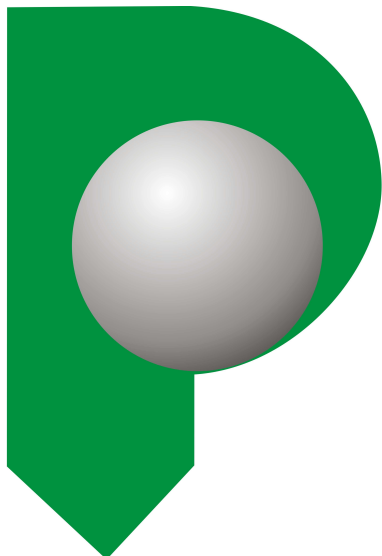
Zajedno prema zdravlju



Zlatni sponzori / Golden sponsors



Zlatni sponzori / Golden sponsors



PETROKEMIJA d.d.

TVORNICA GNOJIVA

44320 KUTINA, ALEJA VUKOVAR 4, HRVATSKA

TEL.:+385 44 647-122 FAX:+385 44 680-882, 683-432

Web : www.petrokemija.hr

E-mail : prod@petrokemija.hr

Besplatni telefon: **0800 647 647**

Srebrni sponzori / Silver sponsors



Bruker Optics

**world's
smallest
FT-IR
spectrometer**



... with the typical
Bruker performance:

- easy software: an assistant guides you through your FT-IR analysis
- RockSolid: robust and high performance interferometer design
- for gas, liquid and solid samples
- modularity: FT-IR measurements in transmission, ATR and reflection

The advertisement features a central image of the Bruker ALPHA FT-IR spectrometer, a compact blue and white device. It is shown on a white surface next to a container of pens, a pair of safety glasses, and a small bottle. Two inset images show the spectrometer being used: one shows the device from a top-down perspective, and the other shows a hand placing a sample into the instrument's sample compartment.

About the size of a lab notebook, the world's smallest FT-IR spectrometer ALPHA will play a big part in your daily routine. Plug & play set-up, easy-to-use software, combined with Quick Snap™ accessory modules assure powerful and reliable FT-IR analysis you expect from Bruker.

Bruker Optik GmbH
info@brukeroptics.com

Contact us for more details: www.brukeroptics.com

think forward

FT-IR

Srebrni sponzori / Silver sponsors



Bruker Optics



**world's
smallest
benchtop
FT-IR
spectrometer**

**... with the typical
Bruker performance:**

- easy software: an assistant guides you through your FT-IR analysis
- RockSolid: robust and high performance interferometer design
- for gas, liquid and solid samples
- modularity: FT-IR measurements in transmission, ATR and reflection



About the size of a lab notebook, the world's smallest FT-IR spectrometer ALPHA will play a big part in your daily routine. Plug & play set-up, easy-to-use software, combined with QuickSnap™ accessory modules assure powerful and reliable FT-IR analysis you expect from Bruker.

Bruker Optik GmbH
Rudolf-Plank-Str. 27
76276 Ettlingen
Tel. +49 7243 504 2000
Fax. +49 7243 504 2050
E-Mail: info@brukeroptics.de

Contact us for more details: www.brukeroptics.com

think forward

FT-IR

Brončani sponzori / Bronze sponsors



Hrvatska



Sponzori / Sponsors



VARIAN



Izlagачi / Exhibitors



**VAŠ PARTNER
U ISTRAŽIVANJU,
BIOTEHNOLOGIJI,
ZAŠTITI OKOLIŠA
I KONTROLI**

A.E.S.

LABOR d.o.o.

Zagorska 2, 10430 Samobor

Tel. 01/ 3323-243, Fax.: 01/ 3336-062

mb. 2352192, žiro rač. 2500009-1101271486

e-mail: info@net.com.hr



Cambridge Isotope Laboratories, Inc.

Stable Isotope

Labeled Compounds from CIL

- Amino Acids
- Steroids
- Carbohydrates
- Cell Growth Media
- Buffers / Detergents
- Nucleics
- NMR Solvents
- Nucleosides
- Proteomic Reagents

Browse our website with over 8,000 stable isotope labeled products for your research needs.



MERCK

