



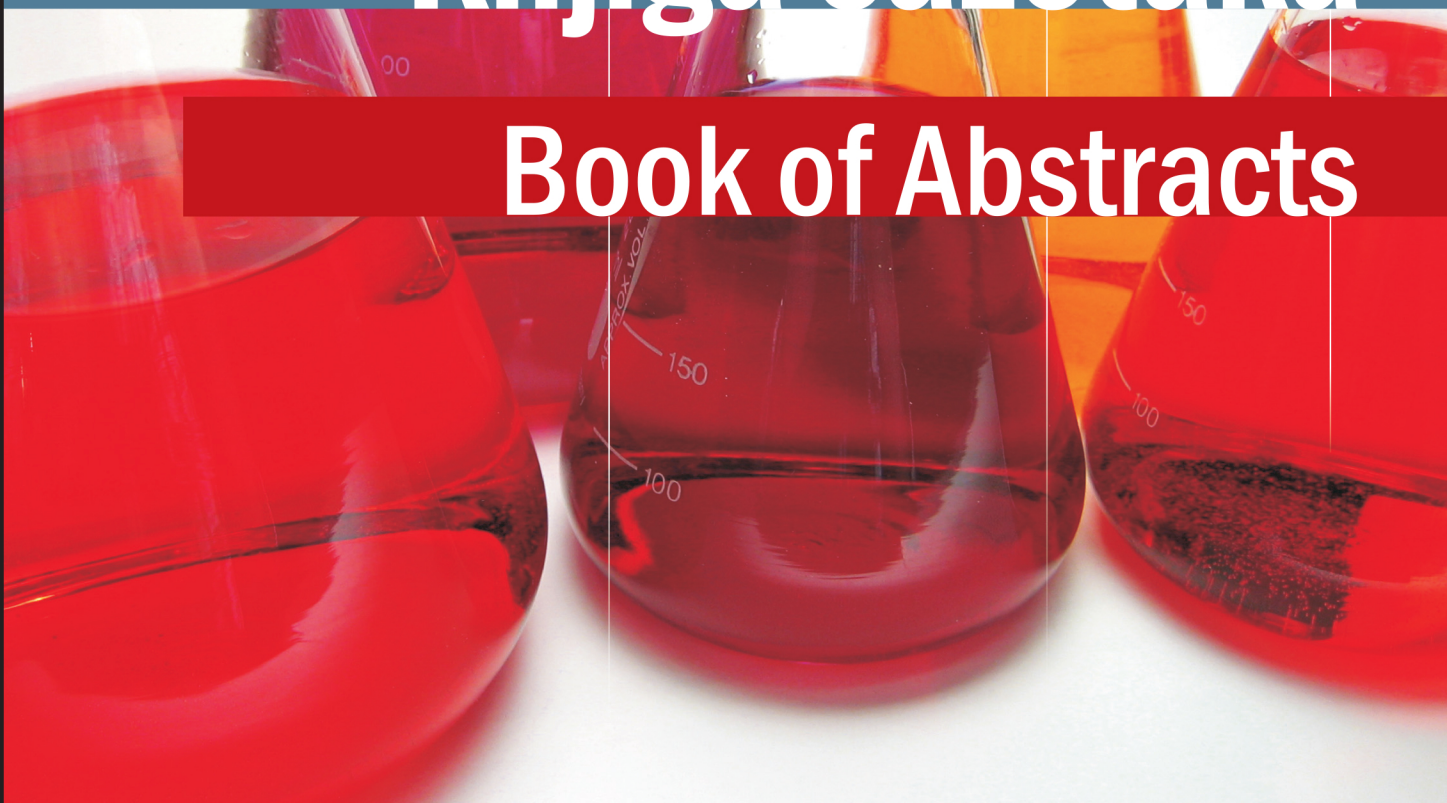
XXII. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA
XXII CROATIAN MEETING OF CHEMISTS AND CHEMICAL ENGINEERS

Zagreb | 2011



Knjiga sažetaka

Book of Abstracts





Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa
Croatian Society of Chemical Engineers



Hrvatsko kemijsko društvo
Croatian Chemical Society

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

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

**Mini simpozij
*Mini symposium***

**Međunarodna godina kemije 2011
*International Year of Chemistry 2011***

**Hrvatski znanstveni i stručni časopisi iz kemije, kemijskog inženjerstva i
srodnih područja - Stanje i perspektive
*Croatian scientific and professional journals in chemistry, chemical engineering
and related fields - Status and perspectives***

**Knjiga sažetaka
*Book of Abstracts***

**Hotel Four Points by Sheraton Panorama
Zagreb, 13.-16. veljače 2011.
*February 13-16, 2011***

XXII. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA
XXII CROATIAN MEETING OF CHEMISTS AND CHEMICAL ENGINEERS

Znanstveno-organizacijski odbor
Scientific and Organizing Committee

Vesna Tomašić (Chairwoman)
Karolina Maduna Valkaj
Nenad Bolf
Mladen Brnčić
Zdravka Knežević
Katica Lazarić
Maja Majerić Elenkov
Nenad Judaš
Neda Marčec-Rahelić
Gordana Matijašić
Ernest Meštrović
Predrag Novak
Biserka Prugovečki
Irena Škorić

Počasni odbor
Honorary Committee

Smiljko Ašperger
Egon Bauman
Ivan Butula
Marin Hraste
Zvonimir Janović
Boris Kamenar
Želimir Kurtanjek
Ivan Piljac
Vitomir Šunjić
Srđanka Tomić-Pisarović
Nenad Trinajstić
Ivan Vicković
Stanka Zrnčević
Đurđa Vasić-Rački
Predrag Novak

Organizatori / Organizers

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

Izdavač / Published by: HDKI/Kemija u industriji/CSCE/ *Chemistry in Industry*

Urednici / Editors: Vesna Tomašić, Karolina Maduna Valkaj

Tisak / Printing: PETROKEMIJA d.d., Kutina

Tekst pripremili / Text prepared by
AUTORI, koji su odgovorni za tekst sažetaka
AUTHORS, who are fully responsible for the abstracts

ISBN 978-953-6894-42-0

CIP zapis dostupan u računalnom katalogu Nacionalne i sveučilišne knjižnice u Zagrebu pod brojem 755825

HRVATSKI skup kemičara i kemijskih inženjera (22; 2011; Zagreb)
Knjiga sažetaka = Book of Abstracts /
XXII. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera,
Zagreb, 13.-16. veljače 2011.;
<urednici Vesna Tomašić, Karolina Maduna Valkaj>.-Zagreb
Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa: Hrvatsko kemijsko
društvo, 2011.

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

I. Kemijsko inženjerstvo – Zbornik sažetaka

85 godina časopisa Croatica Chemica Acta
85th Anniversary of Croatica Chemica Acta

60 godina časopisa Kemija u industriji
60th Anniversary of Kemija u industriji

25 godina časopisa Chemical and Biochemical Engineering
Quarterly
25th Anniversary of Chemical and Biochemical Engineering
Quarterly

Mjesta podržavanja Skupa/ Meeting Venues

Hotel Four Points by Sheraton Panorama

Trg Krešimira Čosića, 10000, Zagreb

URL: <http://www.hotel-fourpointspanorama.com/>

Tel: + 385 1 36-58-333

Osnovna škola/ Primary school

“Petar Zrinski“

Krajiška 9, 10 000 Zagreb, Hrvatska/ Croatia

URL: <http://skole.t-com.hr/os-zagreb-015/skola/>

Tel: +385 1 39-08-520

HRVATSKO DRUŠTVO KEMIJSKIH INŽENJERA I TEHNOLOGA
HRVATSKO KEMIJSKO DRUŠTVO

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

Knjiga sažetaka

**Hotel Four Points by Sheraton Panorama
Zagreb, 13.-16. veljače 2011.**

**Pod visokim pokroviteljstvom,
Predsjednika Republike Hrvatske prof. dr.sc. Ive Josipovića**

Pokrovitelji / Under the Auspices of the

Vlada Republike Hrvatske / Government of the Republic of Croatia
Sveučilište u Zagrebu / University of Zagreb
Hrvatski inženjerski savez / Croatian Association of Engineers
Akademija tehničkih znanosti Hrvatske / Croatian Academy of Engineers
Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva / Ministry of Environmental
Protection, Physical Planning and Construction
Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa / Ministry of Science, Education and Sport

Zlatni sponzori / Golden sponsors

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

Srebrni sponzori / Silver sponsors

PharmaS
Bruker Optics

Brončani sponzori / Bronze sponsors

Messer Croatia Plin d.o.o.
SY-LAB Geräte GmbH
Galapagos

Sponzori / Sponsors

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Zagreb
Logo-press d.o.o.
Ru-Ve d.o.o.
PAN PEK d.o.o.
Hrvatska turistička zajednica
Anterra d.o.o./Hertz Hrvatska
Belišće d.d.
KONČAR-Institut za elektrotehniku, d.d.
Podravka d.d.

Donatori / Donators

Fond za zaštitu okoliša i energetske učinkovitost

Izlagачi / Exhibitors

Nivelco Messtechnik GmbH
Kobis d.o.o.
CWG d.o.o., Water Treatment Systems, Zagreb
SHIMADZU d.o.o.
MERCK d.o.o.
HEBE d.o.o.
KEFO Trgovina d.o.o.
METTLER TOLEDO d.o.o.
Bruker Optics
PANalytical Renacon
AnAs d.o.o.

CROATIAN SOCIETY OF CHEMICAL ENGINEERS
CROATIAN CHEMICAL SOCIETY

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

Book of Abstracts

**Hotel Four Points by Sheraton Panorama
Zagreb, February 13-16, 2011**

PROSLOV

Poštovani gosti, dragi sudionici,

Dobro došli na XXII. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera te na Mini simpozij, koji će se istovremeno održavati u gradu Zagrebu, od 13.-16. veljače 2011. Pridruženi Mini simpozij bit će posebno događanje posvećeno obilježavanju Međunarodne godine kemije 2011, 85. obljetnici izlazenja časopisa *Croatica Chemica Acta*, 60. obljetnici *Kemije u industriji* i 25. obljetnici časopisa *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*.

Organizatori Skupa će s posebnim zadovoljstvom prezentirati znanstveni program u gradu Zagrebu. Znamo da će te biti zauzeti događanjima na Skupu, ali nadamo se da će se tijekom Vašeg boravka naći vremena za obilazak grada. Stoljećima je Zagreb bio sjedište kulture i znanosti, a danas je taj uljudni grad sjecište poslovnog, akademskog, kulturnog, umjetničkog i sportskog života Hrvatske.

Skup okuplja brojne hrvatske i inozemne znanstvenike, stručnjake, nastavnike i studente, koji će predstaviti rezultate najnovijih istraživanja u kemiji, kemijskom inženjerstvu i srodnim područjima. Kao i na našim ranijim skupovima, cilj je poticati izmjenu znanja i suradnju u svim područjima kemije i kemijskog inženjerstva s jakim naglaskom na interdisciplinarnu povezanost te na komercijalne mogućnosti koje proizlaze iz inovacija u spomenutim znanstvenim područjima. Tijekom Mini simpozija zainteresirani sudionici moći će poslušati izlaganja o hrvatskim znanstvenim i stručnim časopisima u kemiji, kemijskom inženjerstvu i srodnim područjima s posebnom pozornošću na trenutno stanje i mogućnosti.

Knjiga sažetaka obuhvaća sažetke izlaganja prezentiranih na Skupu. Sažeci plenarnih i pozvanih predavanja, predavanja nagrađenika te usmenih izlaganja i posterskih priopćenja organizirani su prema programu Skupa. Sažeci postera složeni su prema temama. Svi sažeci su recenzirani, a prihvaćeni sažeci su podijeljeni u usmena i posterska priopćenja prema interesu autora i na temelju prijedloga članova znanstveno-organizacijskog odbora. Organizatori su zahvalni svim sudionicima Skupa i nadaju se da će im ova Knjiga sažetaka biti korisna.

Zahvaljujemo svima koji su pomogli u organizaciji Skupa, posebice sponzorima, donatorima i izlagačima koji su omogućili sudionicima sudjelovanje na Skupu uz prihvatljiv iznos kotizacije za sudionike usprkos nezavidnoj ekonomskoj situaciji.

Nadam se da će te uživati u znanosti kao i u ljepoti grada Zagreba te da će Vam XXII. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera ostati u ugodnom sjećanju kao izuzetno znanstveno i osobno iskustvo.

Vesna Tomašić
Predsjednica Znanstveno-organizacijskog odbora

FOREWORD

Distinguished guests and dear participants,

Welcome to the XXII Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers and the Mini symposium, which will be held jointly in the city of Zagreb, from February 13 to February 16, 2011. The joint Mini symposium will be an exceptional event devoted to the celebration of the International Year of Chemistry 2011, 85th Anniversary of *Croatica Chemica Acta*, 60th Anniversary of *Kemija u industriji* and 25th Anniversary of *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*.

The Organizers of the Conference are pleased to present a challenging scientific programme in the city of Zagreb. We know that you will have a very busy time attending the Conference, but we do hope that in the course of your visit you will be able to enjoy this very attractive City. For centuries Zagreb has been a focal point of culture and science, and now this charming city is the hub of the business, academic, cultural, artistic and sporting worlds in Croatia.

This Meeting gathers a number of Croatian and foreign scientists, experts, teachers and students, who will present their novel results in the field of chemistry, chemical engineering and related fields. Like all the Meetings before, the aim of this one is to promote knowledge exchange and cooperation in every area of chemistry and chemical engineering with a strong emphasis on interdisciplinary links and the commercial opportunities that are being unlocked by the innovation in the mentioned scientific fields. The Mini symposium should enable the interested people to also listen to the presentations about the Croatian scientific and professional journals in chemistry, chemical engineering and related field, with focus on their status and perspectives.

This Books of Abstracts gathers the abstracts of the contributions to be presented at this Meeting. The abstracts of plenary and invited lectures, laureate lecture, as well as oral communications and poster presentations, are arranged according to the Conference Programme. The abstracts of posters are ordered by poster sessions and topics. All abstracts were reviewed by the Scientific and Organizing Committee and the accepted abstracts were divided into oral and poster presentations following the preferences of authors and the Scientific Committee. The Organizers would like to thank all contributors and hope that this volume will be found helpful.

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 Zagreb and that the XXII Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers will be a memorable scientific and personal experience.

Vesna Tomašić
Chairwoman of the Scientific and Organizing Committee

SADRŽAJ / CONTENTS

Proslov.....v <i>Foreword</i>	v
Plenarna predavanja.....1 <i>Plenary Lectures</i>	1
Pozvana predavanja.....9 <i>Invited Lectures</i>	9
Predavanja nagrađenika.....21 <i>Laureates Lectures</i>	21
Usmena priopćenja.....29 <i>Oral Presentations</i>	29
Mini Simpozij.....79 <i>Mini Symposium</i>	79
Posterska priopćenja.....97 <i>Poster presentations</i>	97
A. Kemija.....99 <i>Chemistry</i>	99
B. Kemijsko i biokemijsko inženjerstvo.....223 <i>Chemical and Biochemical Engineering</i>	223
C. Materijali.....257 <i>Materials</i>	257
D. Obrazovanje.....285 <i>Education</i>	285
E. Zaštita okoliša.....293 <i>Environment Protection</i>	293
F. Dizajn kemijskih proizvoda.....313 <i>Chemical Product Design</i>	313
Kazalo autora.....317 <i>Author index</i>	317
Sponzori.....323 <i>Sponsors</i>	323

PLENARNA PREDAVANJA
PLENARY LECTURES

SADRŽAJ / CONTENTS

Dobitnica Nobelove nagrade za kemiju 2009
Nobel Laureate for Chemistry in 2009

Ada E. YONATH.....3

The amazing ribosome, its tiny enemies and hints about its origin

Richard DARTON.....4

Sustainable development: The technical challenges

Axel G. GRIESBECK.....5

Fluorescence and colorimetric sensors for chiral and achiral anion detection based on aminoalcohol-urea-phthalimide triades

Dmitry Yu. MURZIN.....6

Kinetic modeling of catalytic reactions involving complex organic molecules derived from biomass

Andrzej STANKIEWICZ.....7

Perfect chemical reactors: Towards full control of chemical transformations at molecular level

Dijana MATAK VINKOVIĆ.....8

Mass spectrometry of protein complex: more than sum of their parts

The amazing ribosome, its tiny enemies and hints about its origin

Ada E. YONATH

Department of Structural Biology, Weizmann Institute, Rehovot, Israel

The ribosome, the universal polymerase that translates the genetic code into proteins, possesses spectacular architecture accompanied by inherent mobility, which allows for its smooth performance. The site for peptide bond formation (PTC) is located within a universal internal semi-symmetrical sub-region that connects all of the remote ribosomal features involved in its functions. The high conservation of this semi-symmetrical region implies its existence irrespective of environmental conditions. Hence, it is likely that it represents the ancient ribosome.

Adjacent to the PTC is an elongated tunnel along which nascent chains progress until they emerge out of the ribosome. This tunnel possesses gating capabilities, may be involved in initial nascent protein folding, provides the binding site of the first cellular chaperone that encounters the emerging nascent chain, and hosts a major family of antibiotics. Crystallographic analysis of complexes of ribosomes and antibiotics targeting them revealed the structural bases for antibiotics action, synergism, selectivity, and resistance.

Sustainable Development: The technical challenges

Richard DARTON

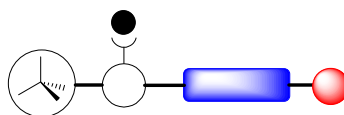
Department of Engineering Science, University of Oxford

The human population faces a huge challenge in satisfying its need for development that is sustainable in the long term. Reliance on fossil fuels is causing unacceptable global warming and acidification of the oceans, which will only be moderated by a determined shift to a low-carbon economy. To meet people's aspirations, we will have to become much more intelligent in the way that we supply and use a range of commodities such as energy and water, and services like transport and communications. Chemical engineers and chemists will be crucially involved in finding and deploying technical solutions to these challenges, but there will be a need for significant social adaptation as well. Sustainable Development will be a major driver of change in the course of the next century.

Fluorescence and colorimetric sensors for chiral and achiral anion detection based on aminoalcohol-urea-phthalimide triades

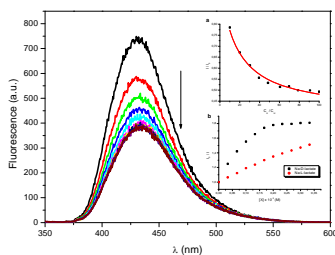
Axel G. GRIESBECK

Department of Chemistry, University of Cologne, Köln, Germany
griesbeck@uni-koeln.de



Low molecular weight sensor molecules that can be used in sensor devices and detect anions (fluoride, acetate) [1] as well as charged chiral molecules are based on modular approaches [2]. Chiral recognition is combined with molecular recognition and optical read-out. As suitable chromophores, we use phthalimides and phthalhydrazides with tunable fluorescence properties.

The optical read-out can be switched from fluorescence on- to off-modus by substituent modification [3]. These modifications enable the synthesis of sensor molecules that are capable of high chiral discrimination of hydroxy acids (lactic or malic acid) or that can be used as chiral photocages for the controlled release of acetate [4].



- [1] R. Pérez-Ruiz, Y. Díaz, B. Goldfuss, D. Hertel, K. Meerholz, A. G. Griesbeck, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 3499-3504.
 [2] A. G. Griesbeck, S. Hanft, Y. Díaz-Miara, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, *9*, 1385-1390.
 [3] A. Soldevilla, R. Pérez-Ruiz, Y. Díaz-Miara, A. G. Griesbeck, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3747-3749.
 [4] A. Soldevilla, A. G. Griesbeck, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16472-16473.

Kinetic modeling of catalytic reactions involving complex organic molecules derived from biomass

Dmitry Yu. MURZIN

Åbo Akademi University, Turku/Åbo, Finland

The majority of research in nanocatalysis is devoted to comparison of reaction rates (turnover frequencies) of materials with different size and shape in the nanometer range, while kinetic regularities (e.g. reaction orders, various selectivity aspects) are seldom mentioned. Often catalytic kinetics is described by conventional Langmuir models of infinite flat surfaces neglecting that cluster dimensions are often in the same range as reacting molecules.

In the majority of organic catalytic reactions over nanometer-sized transition metal clusters dispersed on oxide supports it is definitely far from reality. The differences between extended surfaces and a nanometer-sized cluster could be profound.

Among various types of biomass, investigated currently, wood is one of the most versatile ones, serving as a raw material for a large number of other chemical and reprocessing industries.

Depolymerization of wood results in the formation of low-molecular-mass components which are unique building blocks for further chemical synthesis. Wood biomass also contains many valuable raw materials for producing fine and specialty chemicals. The catalytic processing of different chemical compounds, like carbohydrates, fatty acids, terpenes, phenols, lignans, stilbenes, and tannins, is becoming more and more important as a part of future biorefinery, which could eventually replace conventional manufacturing of chemicals.

Experimental data for hydrogenation, oxidation of sugars as well as hydrogenolysis of a lignan extracted from knots, will be presented and will demonstrate how kinetic modeling on catalytic reactions involving complex organic molecules over nm- size metal particles, should be different from conventional approaches.

Perfect chemical reactors: Towards full control of chemical transformations at molecular level

Andrzej STANKIEWICZ

Delft University of Technology, Intensified Reaction and Separation Systems, Leeghwaterstraat 44,
2628 CA Delft, The Netherlands, Phone: +31 15 2786678, Fax: + 31 15 2786975

E-mail: a.i. stankiewicz@tudelft.nl

The driving forces of our world are globalization, sustainability, partnership, innovation, discovery and development. The way for satisfying the increasing demand for progress, improvement, raw materials, energy and products under constraints imposed by the concept of sustainable development is a complex problem.

The control of chemical reaction pathways at molecular level presents undoubtedly the most important scientific challenge on the way to fully sustainable, thermodynamically-efficient chemical processes. Minimization or elimination of waste, reduction of separation operations which are responsible for circa 40% of energy consumption in chemical and related industries and possibility for tailored manufacturing of new, advanced products – these are the most obvious advantages of a better molecular reaction control.

Despite several Nobel prizes awarded for fundamental works in the area of the reaction dynamics and molecular reaction control (Herschbach, Lee and Polanyi, 1986), chemical reactors developed and used thus far offer a very limited degree of control of molecular events. In those reactors improvement of the Maxwell-Boltzmann distribution in order to bring more molecules at the energy levels exceeding the activation energy threshold occurs conventionally via conductive heating. However, conductive heating offers only a macroscopic control upon the process and is thermodynamically inefficient.

It is clear that in order to meet the future needs of sustainable world, a new generation of chemical reactors, which I call “perfect reactors”, must emerge. A groundbreaking solution in those reactors will consist in creating a reaction environment, in which the geometry of molecular collisions is controlled while energy is transferred selectively from the source to the required molecules in the required form, in the required amount, at the required moment, and at the required position.

Perfect chemical reactors can only be realized by simultaneous and multi-scale application of four fundamental approaches of Process Intensification, respectively in the spatial, thermodynamic, functional and temporal domains. To get there, a multidisciplinary research effort is needed involving not only chemistry, catalysis and chemical engineering but also the “non-chemical” disciplines such as applied physics, electronics and materials science.

Mass spectrometry of protein complexes: more than the sum of their masses

Dijana MATAK-VINKOVIĆ¹, Yuliya GORDIYENKO², Min ZHOU², Nina MORGNER², Argyris POLITIS², Nelson P. BARRERA³, Carol V. ROBINSON²

¹University of Cambridge, Cambridge, UK

²University of Oxford, Oxford, UK

³Pontificia Universidad Catolica de Chile, Santiago, Chile

We use novel mass spectrometry (MS) techniques to study the molecular architecture of protein complexes. These sophisticated machines are often heterogenous and dynamically control a majority of cellular functions. Understanding of their physical organization remains the main aim of modern structural biology, in which MS has become an important and powerful tool. The tremendous technological improvements in the field of MS during the last decade allowed us to study low-abundance, high-complexity systems. However, only recently we have concentrated our efforts on structural investigation of membrane-embedded protein complexes, their stoichiometries and interactions. To achieve this, we had to overcome numerous difficulties, related to their transfer from the detergent containing solution into the gas phase of the mass spectrometer.

We applied our methodology to several very different projects, dealing with labile macromolecular assemblies involved in protein and energy biosynthesis.

The initiation translation factor 2B (eIF2B) together with its substrate initiation translation factor 2 (eIF2) have important role in initiation of translation in eukaryotes. The GDP-bound eIF2 must be recycled to its GTP-bound form in order to participate in a subsequent round of initiation. This reaction is catalysed by the heteropentameric guanine nucleotide exchange factor eIF2B which converts GDP-eIF2 back to GTP-eIF2. To obtain structural information about eIF2/eIF2B protein complex we isolated the tap-tagged complex at endogenous levels, measured the masses of the proteins and identified topology of the complex and its constituent parts.

The ATP synthases in bacteria consist of at least 28 subunits, many in multiple copies, and contain both membrane and soluble subunits. Atomic structures of some ATP synthases have been deduced by piecing together a mosaic of structural images from various subcomplexes, from many different techniques. Although this machinery is universal across all species, differences exist in terms of the stoichiometry and composition and overall organization of subunits. We have obtained the first mass spectra of an intact ATP synthase revealing new protein interactions in a membrane protein assembly. The mass spectra of the intact V_0V_1 ATP synthases from bacteria are remarkably well-resolved and reveal numerous subcomplexes that have not been identified previously.

POZVANA PREDAVANJA
INVITED LECTURES

SADRŽAJ / CONTENTS

Irena MATEČKO	11
<i>From diarrhea to the heart-attack-Molecular studies on signal transduction of guanylyl cyclases</i>	
Žarko OLUJIĆ	12
<i>Distillation for Energy Savings and Sustainability</i>	
Dominik CINČIĆ	13
Mehanokemijska sinteza jednokomponentnih i višekomponentnih sustava <i>Mechanochemical synthesis of onecomponent and multicomponent systems</i>	
Hami ALPAS	14
<i>Non-thermal processing of foods: Modeling, applications, safety and consumer acceptability</i>	
Saša OMANOVIĆ	15
Modificiranje površina na nano-nivou u svrhu kontroliranja međudjelovanja stanica i metalnih površina: Poboljšanje biokompatibilnosti koronarnih stentova <i>Nano-scale modification of surfaces for modulation of cell/metal-surface interactions: Enhancement of biocompatibility of coronary stents</i>	
Stanislav KURAJICA	16
Sol-gel sinteza i karakterizacija nano-pigmenata na bazi kobalta <i>Sol-gel synthesis and characterization of cobalt-based nano-pigments</i>	
Hrvoj VANČIK	17
Rasprava o dvama glavnim sveučilišnim sustavima <i>Discussion about the two major university systems</i>	
Nataša MRŠIĆ	18
Asimetrična hidrogenacija imina, enamina i <i>N</i> -heterocikala katalizirana kompleksima iridija s fosforamiditnim ligandima <i>Asymmetric hydrogenation of imines, enamines and n-heterocycles using phosphoramidite ligands</i>	
Rita SKODA-FÖLDES	19
<i>The use of ionic liquids as catalysts and/or solvents in the functionalisation of steroid derivatives</i>	

From diarrhea to the heart-attack - Molecular studies on signal transduction of Guanylyl Cyclases

PO-1 / IL-1

Irena MATECKO

University of Freiburg, Institut of Physiology, Engesserstr. 4, 79108 Freiburg, Germany

Guanylyl cyclases (also known as guanylat cyclases) are lyase enzymes that catalize the conversion of guanosine triphosphate (GTP) to 3', 5' – cyclic guanosine monophosphate (cGMP) and pyrophosphate. There are two families of guanylyl cyclases known: soluble and membrane spanned. I will concentrate mainly on structure and function of the membrane spanned family, in particular on a guanylyl cyclase C (GC-C). Guanylyl cyclase C has been found mainly in the intestine where it is the receptor for the peptides guanylin and uroguanylin. Due to its activation by these two peptides it contributes to the maintenance of fluid and salt homeostasis via ligand-activated cGMP production. GC-C is not only receptor for this to endogenous peptide but also for bacterial heat-stable enterotoxin (ST), which is very similar on the sequence level to those two peptides. These enterotoxins induce through binding to GC-C secretory diarrhoea in both animals and humans and therefore is a major health problem. Recent advances in the study of GC-C have suggested its role in basic cellular processes including apoptosis and proliferation. Detection of GC-C by reverse transcriptase – PCR is currently being validated for detection of occult lymph node metastases in patients with colorectal cancer.

Better understanding of the binding of those ligands to the receptor on a structural basis and its further functioning could help to find a better cure for diarrhoea and making better markers for intestinal cancer.

Distillation for energy savings and sustainability

Žarko OLUJIĆ

Process & Energy Laboratory, Delft University of Technology, Delft, Netherlands

Rising energy costs and greenhouse gas concerns have brought renewed focus on the efficient use of energy in process industries. Distillation is by far the most widely utilized separation process in refining, chemical and petrochemical industries. Unfortunately, by the virtue of its nature and the scale of application distillation is both energy and capital intensive. So many companies are looking to technology improvements that could lead to significant reduction in the energy requirement of distillation columns and systems and related CO₂ emissions at affordable costs. Related issues and methods to improve the sustainability of distillation are discussed, with particular emphasis on recent equipment related advances that enable implementation of cost efficient energy saving column configurations.

Mehanokemijska sinteza jednokomponentnih i višekomponentnih sustava Mechanochemical synthesis of onecomponent and multicomponent systems

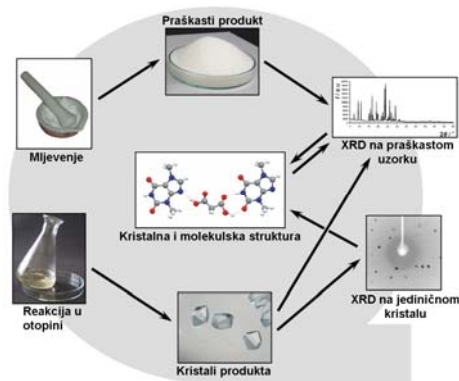
PO-3 / IL-3

Dominik CINČIĆ

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb.

Većina je sintetskih kemičara u pravilu vjerna uobičajenim reakcijama koje se odvijaju u otopini iako za mnoge ne postoji poseban razlog za uporabu otapala, štoviše u mnogo slučajeva sinteze organskih i organometalnih spojeva, reakcije u čvrstom stanju uspješnije su i selektivnije [1].

Posljednjih desetak godina mehanokemijske sintetske metode [2], poput mljevenja u tarioniku ili kugličnom mlinu, naveliko su popularne u supramolekularnoj i organometalnoj sintetskoj kemiji. Stvaranje sustava koji se temelje na kovalentnim, koordinacijskim ili supramolekulskim vezama mljevenjem pruža jedinstvenu priliku sinteze u čvrstom stanju koja je brza, velikog iskorištenja i koja se lako može kontrolirati. Takav oblik sinteze izrazito je prihvatljiv za okoliš uz izbjegavanje prekomjerne uporabe otapala i zagrijavanja na visokim temperaturama. Praškasti produkti mehanokemijske sinteze mogu se lako izolirati te izučavati primjenom modernih analitičkih metoda u čvrstom stanju.



Ovo predavanje predstaviti će mljevenje kao sintetsku metodu stvaranja novih materijala, biti će popraćeno primjerima sinteze liganada i koordinacijskih spojeva te supramolekularne sinteze višekomponentnih sustava [3-5]. Posebna će pažnja biti posvećena mehanokemijskoj sintezi kristala kojima su molekule u kristalu međusobno povezane halogenskim vezama [6].

[1] Tanaka, K., Toda, F., Chem. Rev. 100 (2000) 1025.

[2] Braga, D., D'Addario, D., Giuffreda, S. L., Mainini, L., Polito, M., Grepioni, F., Top. Curr. Chem. 254 (2005) 71.

[3] Friščić, T., Jones, W., Cryst. Growth Des. 9 (2009) 1621.

[4] Cinčić, D., Friščić, T., Jones, W., Chem. Eur. J. 14 (2008) 747.

[5] Cinčić, D., Kaitner, B., CrystEngComm, *In Press*.

[6] Cinčić, D., Friščić, T., Jones, W., J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 7524.

Non-thermal processing of foods: modeling, applications, safety and consumer acceptability

Hami ALPAS

Food Engineering Department, Middle East Technical University, 06531, Ankara, Turkey
Tel.: +90-312-2105618; fax: +90-312-2102767 E-mail address: imah@metu.edu.tr

Many of the food preservation methods that are used at present have several drawbacks. Traditional food-processing methods mostly rely on high temperature as a way to ensure prolonged shelf-life and food safety. The use of heat (pasteurization, sterilization and bleaching, for example) can destroy nutrients such as thermally labile vitamins and also components responsible for product flavor and taste. It can also produce some undesirable compounds originated from Maillard reaction and caramelization. All these changes result in products that are far from similar to original fresh products. In modern times, the quality and safety of food products are among the most important factors that influence the consumer choices. Today's consumers demand for more 'fresh' and 'natural' food products and this has led the food industry to investigate alternative processing methods. Among these alternative methods high hydrostatic pressure (HHP) is, perhaps, the most popular one. Currently this method is successfully applied on commercial scales for pasteurisation of a whole range of food products such as fruit juices, meat products and especially sea foods which are consumed as raw. HHP treatment at refrigeration, ambient or moderate heating temperature allows inactivation of pathogenic and spoilage microorganisms in foods with fewer changes in texture, color and flavor as compared to conventional technologies. HHP technology has been also quoted as being one of the best innovations in food processing in fifty years. The pros and cons of this technology together with recent applications in seafoods with consumer safety and acceptance will be summarized.

Modificiranje površina na nano-nivou u svrhu kontroliranja međudjelovanja stanica i metalnih površina: Poboljšanje biokompatibilnosti koronarnih stentova**Nano-scale modification of surfaces for modulation of cell/metal_surface interactions: Enhancement of biocompatibility of coronary stents**Hesam DADAFARIN, Jeffrey HARVEY, Nadia AFARA & Sasha OMANOVIC

Department of Chemical Engineering, McGill University, Montreal, QC, Canada

Occlusive coronary artery disease (CAD) is reported to be the single largest cause of death in developed countries. The disease is characterized mostly by the formation of a plaque, resulting in considerable narrowing and hardening of the vessels. Approximately one third of CAD patients are treated by angioplasty and stenting. However, all current bare-metal stents offer low biocompatibility, which results in occurrence of in-stent restenosis in up to ca. 30% patients, and the need for further medical treatment. Therefore, various stent-surface modification approaches have been employed in order to minimize in-stent restenosis, but none of them have proven to give long-term satisfactory benefits. Our laboratory has been developing new methods for the stent surface modification at the nano/level, in an attempt to decrease the in-stent restenosis rate.

In this talk, we will present a new approach in modifying a stent surface by a chemically-bound extracellular matrix protein fibronectin (FN). The major aims of the work were (i) to control the protein's surface conformation, and thus endothelial and smooth muscle cells / FN interactions, and (ii) to develop a novel method that would enable us to chemically immobilize FN on a commercial 316L stainless steel stent surface.

It will be shown that the cell/surface interactions depend on the surface physicochemical properties, which can be controlled by forming bi-component surface self-assembled monolayers of functionalized thiols to which FN is attached. It will also be shown that a novel electrochemistry-based method developed in our laboratory, is very efficient in forming a stable and durable chemical "linking" (mono)layer to which FN can conveniently be attached.

The approach in stent surface modification by FN has proven to yield a surface that is a significantly better substrate for endothelial cells attachment than a bare stent surface. Preliminary in-vivo experiments with animals have demonstrated a much lower thrombogenicity of the FN-modified stent surface, in comparison to a bare metal stent. Further, the developed electrochemistry-based 316L surface modification method is suitable for not only FN binding, but for binding of a range of other (bio)molecules (antibodies, drugs, NO-releasing molecules, polymers, etc.).

Sol-gel sinteza i karakterizacija nano-pigmenata na bazi kobalta
Sol-gel synthesis and characterization of cobalt-based nano-pigments

Stanislav KURAJICA

University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology,
19 Marulićev trg, HR-10000 Zagreb

Majority of blue ceramic pigments are based on cobalt ion. Beside ceramics, cobalt-based pigments are widely used for the coloration of plastics, paint, fibers, paper, rubber, glass and cement. Cobalt and its salts are widely considered to be toxic and environmentally hazardous substances. Also, the scarcity of Co in the earth and its difficult metallurgy make the use of cobalt raw materials expensive. Additionally, some cobalt-based pigments are unstable in high-temperature oxidizing environment. The use of nano-particles can improve the pigment performance. Being smaller than the wavelengths of visible spectrum, nano-particles produce no scattering in the visible-light range, enabling transparency. Therefore, in order to minimize the use of cobalt in the preparation of ceramic pigments, enhance their thermal and chemical stability and obtain nano-crystalline pigments, mullite ($\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$) and gahnite (ZnAl_2O_4) were investigated as a host lattice for cobalt ions. In the course of preparation of nano-crystalline powders sol-gel method was used because of its advantage of producing pure, homogeneous and ultra fine powders at low temperatures and short calcinations times. The obtained as-received, as well as thermally-treated powders were investigated using differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD) followed by Rietveld structure refinement, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and UV-VIS diffuse reflectance spectroscopy (DRS). The course of thermal reactions in premullite powder containing small amount of cobalt is dominated by the intermediate formation of two faint crystallized phases. The former phase was attributed to cobalt-containing spinel structure and the latter to Al-Si spinel. With temperature increase Co-containing spinel transforms progressively in CoAl_2O_4 , while Al-Si spinel forms mullite above 1100 °C. Mullite lattice parameters, Rietveld refinement data and the $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{Co}^{2+}$ ratio in annealed samples suggest that the majority of cobalt is incorporated in CoAl_2O_4 and only about 0.6 at.% enters mullite structure or the glassy phase, or both. On the other hand, in the course of thermal evolution of cobalt doped powders with gahnite stoichiometry, nano-crystalline spinel powders were produced by gel heat treatment at temperatures as low as 400 °C. The green color of samples thermally treated at lower temperatures has been explained as a consequence of partial oxidation of Co^{2+} ions and accommodation of Co^{3+} ions in octahedral sites. Thermal treatment at higher temperatures promote change of color from green to blue, characteristic of Co^{2+} ions in tetrahedral coordination. The spectra evolution could be interpreted as a progressive reduction of Co^{3+} to Co^{2+} ions at higher temperatures. Beside calcinations temperature, the appearance of Co^{3+} and Co^{2+} ions, as well the distribution of Co^{2+} ions in tetrahedral and octahedral sites of zinc cobalt aluminate crystal lattice depend on Co loading.

Rasprava o dvama glavnim sveučilišnim sustavima
Discussion about the two major university systems

PO-7 / IL-7

Hrvoj VANČIK

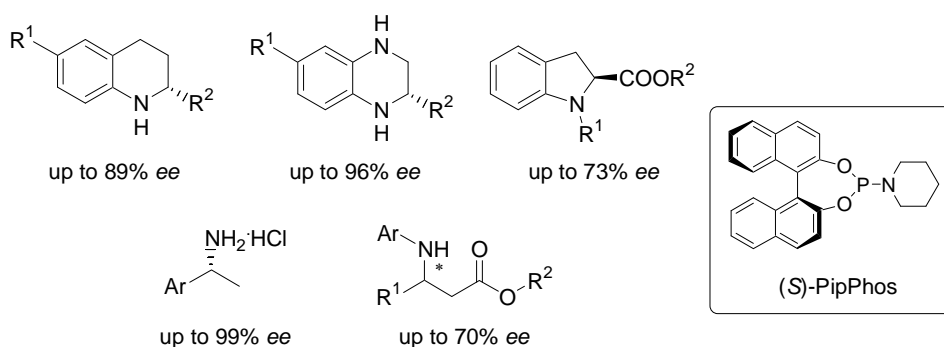
Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu

Europska se sveučilišna praksa može razumijeti kroz dvije konceptualne linije, anglo-saksonske i srednjoeuropske. Kakve oblike ta dva pogleda na znanost, kulturu i posebice sveučilišnu djelatnost poprimaju, te na koji se način njima manipulira kroz različita neakademski motivirana preoblikovanja izobrazbenih sustava, okosnica je ovoga izlaganja. Osobito će biti riječi o današnjoj hrvatskoj sveučilišnoj zbilji pritisnutoj ne samo nedorečenim reformama nego i agresivnim društvenim tendencijama koje vode do krajnje banalizacije, a time i do kidanja znanstvenih, kulturnih i duhovnih vrijednosti. U tom će kontekstu osobito biti riječi o tzv. bolonjskom procesu proizišlom iz ideologije društva znajna, suprotavljenom temeljnim načelima sveučilišne naobrazbe. Također, predlažu se neka od mogućih polazišta za stvaranje jasnije vizije razvoja hrvatskog, ali i europskog akademskog prostora.

Asimetrična hidrogenacija imina, enamina i *N*-heterocikala katalizirana kompleksima iridija s fosforamiditnim ligandima
Asymmetric hydrogenation of imines, enamines and *N*-heterocycles using phosphoramidite ligands

Nataša MRŠIĆ, Adriaan J. MINNAARD, Bernard L. FERINGA, Johannes G. de VRIES
 University of Groningen, Nijenborgh 4, 9747 AG, Groningen, The Netherlands

Although excellent results have been reported for the enantioselective hydrogenation of prochiral alkenes and ketones, relatively limited progress has been made in the asymmetric hydrogenation of prochiral imines and enamines.[1] Chiral amines represent useful synthons for the asymmetric synthesis of physiologically active compounds which could be prepared via asymmetric hydrogenation of imines and enamines. *In situ* prepared iridium catalyst with inexpensive monodentate phosphoramidite ligand is successfully employed in the asymmetric hydrogenation of quinolines,[2] quinoxalines,[3] *N*-aryl imines,[4] indoles[5] and *N*-aryl enamino esters.[6] Chiral amines were obtained in full conversions and high to excellent enantioselectivities. The positive effect of additives on enantioselectivity and conversion was observed.



- [1] a) Tang, W., *Chem. Rev.* 103, **2003**, 3029; b) Spindler, F., Blaser, H.-U., in *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Eds. J. G. de Vries, C. J. Elsevier, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, 1193.
- [2] Mršić, N.; Lefort, L.; Boogers, J. A. F.; Minnaard, A. J.; Feringa, B. L.; Vries, J. G. *Adv. Synth. Catal.*, **2008**, 350, 1081.
- [3] Mršić, N.; Jerphagnon, T.; Minnaard, A. J.; Feringa, B. L.; de Vries, J. G. *Adv. Synth. Catal.*, **2009**, 351, 2549.
- [4] Mršić, N.; Minnaard, A. J.; Feringa, B. L.; de Vries, J. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 8358.
- [5] Mršić, N.; Jerphagnon, T.; Minnaard, A. J.; Feringa, B. L.; de Vries, J. G. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2010**, 21, 7.
- [6] Mršić, N.; Panella, L.; Minnaard, A. J.; Feringa, B. L.; de Vries, J. G. *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, accepted.

The use of ionic liquids as catalysts and/or solvents in the functionalisation of steroid derivatives

PO-9 / IL-9

Rita SKODA-FÖLDES, Eszter Takács & Anita HORVÁTHUniversity of Pannonia, Institute of Chemistry, Department of Organic Chemistry, Egyetem u. 10.,
8200 Veszprém, Hungary

Ionic Liquids (ILs) have attracted rising interest in the last decades with a diversified range of applications. They dissolve a wide range of both inorganic and organic materials. They are often composed of poorly coordinating ions, so they have the potential to be highly polar yet noncoordinating solvents. As ionic liquids stabilise metal complexes with metal centres in low oxidation state, they can be especially efficient media in homogeneous catalytic reactions. Besides, their properties (like melting point, viscosity, solubility) can be tuned by the proper choice of the anion — cation pair. As they have no vapour pressure they are considered as 'green solvents'.

However, ILs can be used as more than just alternative reaction media. They can act as solvents, as multifunctional compounds like solvents and ligands, solvents and catalysts, or stabilising agents for the catalysts or intermediates.

In this lecture, some examples for the use of ionic liquids in the functionalisation of steroids are presented.

ILs are shown to be excellent solvents for the palladium-catalysed aminocarbonylation of steroidal alkenyl iodides leading to analogues of well-known 5α reductase inhibitors. The optimisation of the phosphine — ionic liquid system and the ligand/palladium ratio made it possible to recycle the ionic liquid — catalyst mixture with a small loss of activity. This methodology was efficiently used for the synthesis of simple steroidal carboxamides as well as for the preparation of steroid-amino acid conjugates.

In the following examples, ILs were used as catalysts and solvents in the reactions of steroidal epoxides.

Ionic liquid promoted ring opening was successfully used for the conversion of steroidal 2,3-epoxides into vicinal arylamino-alcohols. The strength of this methodology is shown by its tolerance towards the various functional groups of the aromatic amine, as well as by the application of amine in stoichiometric amount to the epoxide substrate.

A similar methodology was applied in the synthesis of steroidal 2,3-hydroxy-sulfides. Ring opening of steroidal 2,3-epoxides with thiols was carried out effectively in Brønsted acidic ionic liquid [Hmim]⁺[BF₄].

PREDAVANJA NAGRAĐENIKA
LAUREATES LECTURES

SADRŽAJ / CONTENTS

Državna nagrada za životno djelo <i>The State lifetime achievement award</i>	
Zvonimir MAKSIĆ	23
Napredak u kemiji kiselina i baza u plinskoj fazi primjenom teorije i kompjuterskih metoda <i>Advances in the Gas-phase Acid/Base Chemistry by Theory and Computations</i>	
Državna nagrada za znanost <i>The State scientific work award</i>	
Grace KARMINSKI ZAMOLA	24
Novi heterocikli iz reda benzotiazola; sinteza i antitumorska aktivnost <i>New heterocycles from benzothiazole series; synthesis and antitumor activity</i>	
Državna nagrada za znanost <i>The State scientific work award</i>	
Vladimir RAPIĆ	25
Priprava i konformacijska analiza ferocenskih aminokiselina i peptida <i>Synthesis and Conformational Analysis of Ferrocene Amino Acids and Peptides</i>	
Državna nagrada za znanost <i>The State scientific work award</i>	
Ante GRAOVAC	26
Topologija u kemiji i znanosti o materijalima <i>On topology in chemistry and material sciences</i>	
Nagrada "Lavoslav Ružička" za mlade znanstvenike za 2010. godinu <i>"Lavoslav Ružička" award for young researchers in 2010</i>	
Mojca ČAKIĆ SEMENČIĆ	27
Kiralna ferrocenska aminokiselina i α - i β -ferrocenski oligopeptidi <i>Chiral Ferrocene Amino Acid and α- and β-Ferrocene Oligopeptides</i>	
Nagrada "Vladimir Prelog" za organsku kemiju za 2010. godinu <i>"Vladimir Prelog" Award for Organic Chemistry in 2010</i>	
Mirjana BUKVIĆ KRAJAČIĆ	28
Sinteza i biološka aktivnost novih sulfonilurea, urea i tiourea iz reda 15-članih azalida <i>Synthesis and Biological Activity of Novel Sulfonylureas, Ureas and Thioureas of 15-Membered Azalides</i>	

**Napredak u kemiji kiselina i baza u plinskoj fazi primjenom teorije i
kompjuterskih metoda**
Advances in the gas-phase acid/base chemistry by theory and computations

Zvonimir MAKSIC
Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, Zagreb

PN-DNZ-1
LL-SSWA-1

Quantum and computer chemistry have considerably contributed to a progress in the gas-phase acid/base chemistry. Main developments in the last two decades will be briefly reviewed. The main body of the talk will be dedicated to computer design of strong organic superbases and superacids. Phenomenon of (super)acidity and (super)basicity will be explained by using simple and intuitively appealing concepts. A unified ladder of all acids and bases will be shown. The role of proton in probing the electronic structure of molecules will be discussed in some detail. Finally, prospects of computational chemistry as an important partner in experimental research in twenty first century will be commented upon.

Novi heterocikli iz reda benzotiazola; sinteza i antitumorska aktivnost
New heterocycles from benzothiazole series;
Synthesis and antitumor activity

PN-DNZ-2

LL-SSWA-2

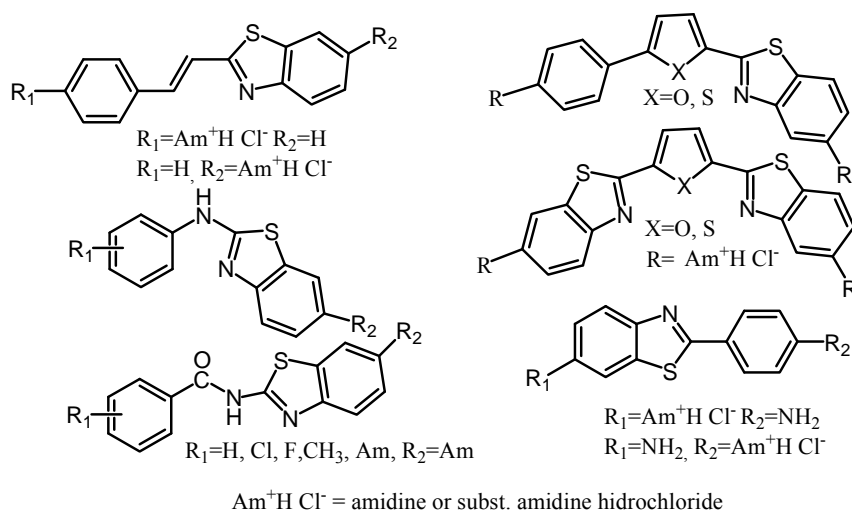
Grace KARMINSKI-ZAMOLA

Faculty of Chemical Engineering and Technology, Department of Organic Chemistry, Marulićev trg 20, HR-10000 Zagreb; gzamola@fkit.hr

Despite major breakthroughs in diagnosis and treatment, cancer is still the second leading cause of death in the Western world. The discovery and development of new, more active, more selective, and less toxic compounds for the treatment of malignancy are one of the most important goals in medicinal chemistry.

Newly synthesized benzothiazoles demonstrate interesting pharmacological activities and led to development of new medications for treating diseases. They were studied extensively for their anti-allergic, anti-inflammatory¹, antitumor²⁻⁵ and other biological activities.

The above considerations prompted us to design and synthesize a new series of amidino-substituted benzothiazole derivatives (Figure 1) and to test their antiproliferative activity of tumor cells *in vitro*.



- [1] Ban, M.; Taguchi, H.; Katsushima, T.; Takahashi, M.; Shinoda, K.; Watanabe, A.; Tominaga, T. *Bioorg. Med. Chem.* 1998, 6, 1069–1076.
- [2] Papadopoulou, C.; Geronikaki, A.; Hadjipavlou-Litina, D. *Farmaco* 2005, 60, 969–973.
- [3] Chung, Y.; Shin, Y.-K.; Zhan, C.-G.; Lee, S.; Cho, H. *Arch. Pharmacol. Res.* 2004, 27, 893–900.
- [4] Čaleta I.; Kralj M.; Marjanović M.; Branimir Bertoša B.; Tomić S.; Pavlović G.; Pavelić K. and Karminski-Zamola G. *J. Med. Chem.*, 2009, 52, 1744-1756
- [5] Racane L.; Tralić-Kulenović V.; Kraljević Pavelić S.; Ratkaj I.; Peixoto P.; Nhili R.; Depauw S.; Hildebrand MP.; David-Cordonnier MH.; Pavelić K. and Karminski-Zamola G. *J. Med. Chem.* 2010, 53, 2418-2432

Priprava i konformacijska analiza ferocenskih aminokiselina i peptide
Synthesis and conformational analysis of ferrocene amino acids and peptides

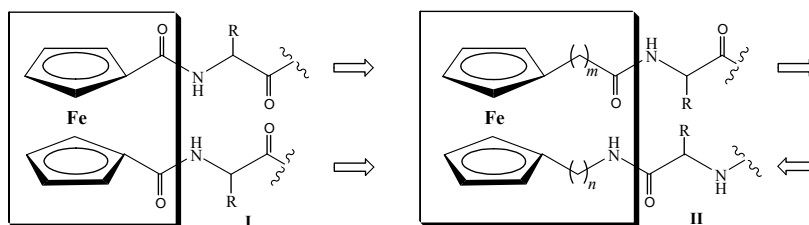
Vladimir RAPIĆ

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

PN-DNZ-3

LL-SSWA-3

In the past several years our researches have been directed to the new field – bioorganometallic chemistry. The very important segment of this issue are the conjugates of ferrocene with natural amino acids/peptides. Here the early works were dedicated to peptides **I** containing $\text{Fn}(\text{COOH})_2$ characterized by *parallel* podand peptide chains [1]. Our researches were dealing with the bioconjugates of the type **II**. From the highlighted part of the molecule one can see that our synthones were various unnatural amino acids $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{Fn}-(\text{CH}_2)_m-\text{COOH}$ and mostly their first homologue – 1'-aminoferrocene-1-carboxylic acid (Fca, $m, n = 0$). Thereby Fca induced formation of peptide turn on the basis of intramolecular hydrogen bonding. Unlike all previous metallocene turn structures in these bioconjugates *antiparallel orientation* of the podand peptide strands persisted resulting in ferrocene helical conformation [2]. Apart from these bioorganometallics, a number of derivatives of "desymmetrized" **I** and **II** types were synthesized and studied: e.g. $\text{X-Fn-CO}-(\text{AA})_n-\text{Y}$ ($\text{X} = \text{MeNHCO}, \text{Ac}$; $\text{Y} = \text{OMe}, \text{NHMe}$), $\text{X}-(\text{AA})_n-\text{Fn}-\text{Y}$ ($\text{X} = \text{Boc}, \text{Ac}$; $\text{Y} = \text{CONHMe}, \text{Ac}$) [3]. The preparation of the title compounds, as well as the conformational analysis of the mentioned Fc-peptidomimetics will be discussed on the basis of experimental data (CD, NMR, IR, crystallography) and by means of DFT studies.



- [1] Herrick, R. S., Jarret, R. M., *et al.*, Tetrahedron Lett. 37 (1996) 5289-5292.
 [2] (a) Barišić, L., Čakić, M., Mahmoud, K. A., Liu, Y., Kraatz, H.-B., Pritzkow, H., Kirin, S. I., Metzler-Nolte, N., Rapić, V., Chem. Eur. J. (2006) 4965-4980.; (b) Čakić Semenčić, M., Heinze, K., Förster, C., Rapić, V., European Journal of Inorganic Chemistry (2010) 1089-1097.
 [3] (a) Lapić, J., Siebler, D., Heinze, K., Rapić, V., European Journal of Inorganic Chemistry (2007) 2014-2024.; (b) Đaković, S., Siebler, D., Čakić Semenčić, M., Heinze, K., Rapić, V., Organometallics 27 (2008) 1447-1453.; (c) Lapić, J., Pavlović, G., Siebler, D., Heinze, K., Rapić, V., Organometallics 27 (2008) 726-735.; (d) Lapić, J., Djaković, S., Kodrin, I., Mihalić, Z., Cetina, M., Rapić, V., European Journal of Organic Chemistry (2010) 2512-2524.

Topologija u kemiji i znanosti o materijalima
On topology in chemistry and material sciences

PN-DNZ-4

LL-SSWA-4

Ante GRAOVAC

Faculty of Science, University of Split, Nikole Tesle 12, HR-21000 Split, Croatia,
Faculty of Chemistry and Technology, University of Split, Nikole Tesle 10, HR-21000 Split,
Croatia,
and NMR Center, The "R. Bošković" Institute, POB 180, HR-10002 Zagreb, Croatia

Applications of topology, or more precisely of discrete mathematics to chemistry and material sciences is about forty years old subject of research in Croatia and all over the world.

However, only recently some of its topics have received a proper mathematical treatment and as an example an analysis of the Zagreb indices (and Q-index) will be presented.

A subtle interplay among topology and geometry will be also discussed. It will be shown that the topological coordinates method provides 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, four and more bi-lobal eigenvectors (but now via eigenvectors of Laplacian matrices) to derive their topological coordinates. It appears that the choice of eigenvectors and their appropriate combinations to get plausible geometries of junctions is a subtle procedure.

Kiralna ferocenska aminokiselina i α - i β -ferocenski oli gopeptidi
Chiral ferrocene amino acid and α - and β -ferrocene oligopeptides

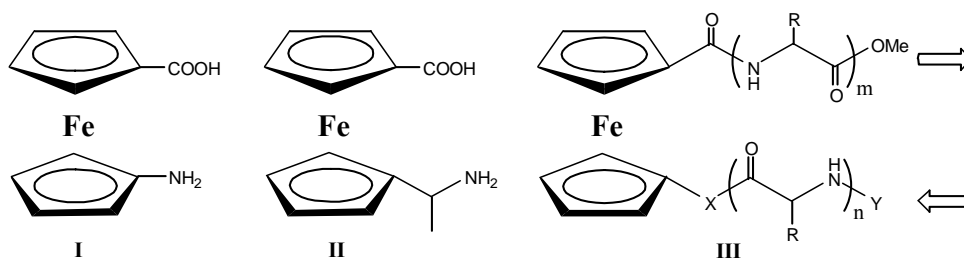
Mojca ČAKIĆ SEMENČIĆ

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

PN-LR
 LL-LR

U našem Laboratoriju zadnjih desetak godina znanstveni rad u području bioorganometalne kemije usmjeren je k pripravi i karakterizaciji heteroanularno supstituiranih ferocenskih aminokiselina **I** (**Fca**) i **II** (**Fcca**) te konformacijskoj analizi njihovih konjugata s prirodnim aminokiselinama **III**. U tim sintetskim oligopeptidima metalocenski kalup inducira na osnovi intramolekulskih vodikovih veza (IHB) između podandnih lanaca tvorbu sekundarnih strukturnih elemenata prisutnih u prirodnim peptidima te olakšava njihovo istraživanje.

Imajući u vidu ulogu ferocena kao začetnika okretâ u njegovim konjugatima s prirodnim aminokiselinama pripremljeni su oligopeptidi tipa **III** (X = NH; Y = Ac, Boc; AA = Gly, Ala, Val; m = 1,2; n = 0,1) te konjugati s β -aminoizomaslačnom kiselinom (AA = β -Aib) primjenom HOBt/EDC-postupka. Iscrpnom konformacijskom analizom (IR-, NMR- i CD-spektroskopija, kristalografska analiza, računalni postupci) utvrđeno je da 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 -Aib) primijećeno je slabljenje IHB u usporedbi s naprijed opisanim analognim oligopeptidima.



[1] (a) Barišić, L., Čakić, M., Mahmoud, K. A., Liu, Y., Kraatz, H.-B., Pritzkow, H., Kirin, S. I., Metzler-Nolte, N., Rapić, V., Chem. Eur. J. 12 (2006) 4965-4980; (b) Čakić Semenčić, M., Siebler, D., Heinze, K., Rapić, V., Organometallics 28 (2009) 2028-2037; (c) Čakić Semenčić, M., Heinze, K., Forster, C., Rapić, V., Eur. J. Inorg. Chem. (2010) 1089-1097.

[2] (a) Čakić Semenčić, M., Dropučić, M., Barišić, L., Rapić, V., Croat. Chem. Acta., 79 (2006) 599-612; (b) Čakić Semenčić, M., Barišić, L., Rapić, V., Tetrahedron: Asymmetry 18 (2007) 2125-2128; (c) Cetina, M., Djaković, S., Čakić Semenčić, M., Rapić, V., J. Mol. Struct. 920 (2009) 134-141.

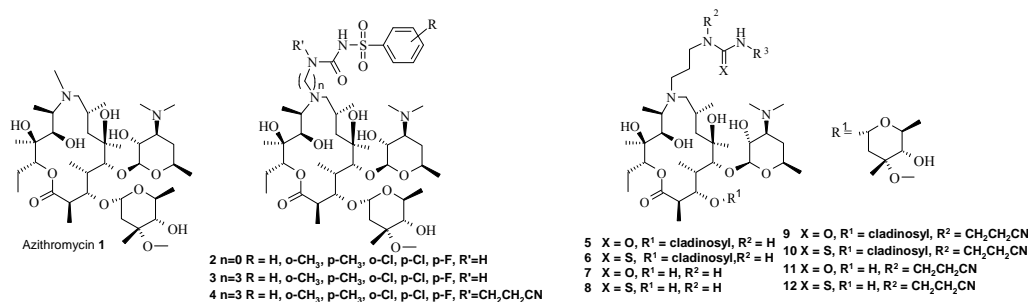
**Sinteza i biološka aktivnost novih sulfonilurea, urea i tiourea iz reda
15-članih azalida**
**Synthesis and biological activity of novel sulfonylureas, ureas and thioureas of
15-membered azalides**

Mirjana BUKVIĆ KRAJAČIĆ^{1,†}

¹GlaxoSmithKline Research Centre Zagreb, Prilaz baruna Filipovića 29, HR-10000 Zagreb,

[†] Present address: Galapagos istraživački centar, Prilaz baruna Filipovića 29, HR-10000 Zagreb,
Croatia

In spite of a numerous existing macrolide antibiotics, such as azithromycin (**1**), the emerging multi-drug resistant microbial pathogens present serious and challenging problems in medical treatment which demand novel and more effective antimicrobial agents to be discovered. A series of novel sulfonylureas, ureas and thioureas of 15-membered azalides, were discovered, structurally characterized and biologically evaluated[1]. These include 9a-*N*-[*N*'-(aryl)sulfonylcarbamoyl]- (**2**), 9a-*N*-{*N*'-(aryl)- sulfonylcarbamoyl- γ -aminopropyl]}- (**3**), and 9a-*N*-{*N*'-(β -cyanoethyl)-*N*'-[(aryl)sulfonyl- carbamoyl- γ -aminopropyl]}]- (**4**), *N*' substituted 9a-(*N*'-carbamoyl- γ -aminopropyl)- (**5,7**), 9a-(*N*'-thiocarbamoyl- γ -aminopropyl)- (**6,8**), 9a-[*N*'-(β -cyanoethyl)-*N*'-(carbamoyl- γ -aminopropyl)]- (**9,11**), 9a-[*N*'-(β -cyanoethyl)-*N*'-(thiocarbamoyl- γ -aminopropyl)]- (**10,12**) derivatives. Ureas **5,7** and thioureas **6,8** displayed an excellent overall antibacterial *in vitro* activity against erythromycin sensitive Gram-positive strains, *S. pneumoniae*, *S. pyogenes*, *S. aureus*, and good against negative strains, *M. catarrhalis* and *H. influenzae*. Several sulfonylureas **2** and ureas **5** showed significant improvements in antibacterial activity against inducible resistant *Streptococcus pyogenes* strain. Among the synthesized compounds some thioureas **8** and urea **11** have shown substantially improved activity comparable to **1** against efflux-mediated resistant *S. pneumoniae*.



[1] (a) M. Bukvić Krajačić, N. Kujundžić, M. Dumić, M. Cindrić, K. Brajša, B. Metelko, P. Novak, *J. Antibiot.* **58**(6) (2005) 380–389; (b) M. Bukvić Krajačić, P. Novak, M. Cindrić, K. Brajša, M. Dumić, N. Kujundžić, *Eur. J. Med. Chem.* **52** (2007) 138-145; (c) M. Bukvić Krajačić, M.; Novak, P.; Dumić, M.; Cindrić, M.; Čipčić Paljetak, H.; Kujundžić, N. *Eur. J. Med. Chem.* **44**, (2009) 3459-3470; (d) M. Bukvić Krajačić, M. Dumić, P. Novak, M. Cindrić, S. Koštrun, A. Fajdetić, S. Alihodžić, K. Brajša, N. Kujundžić, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **21** (2011) 853–856.

USMENA PRIOPĆENJA
ORAL LECTURES

SADRŽAJ / CONTENTS

KEMIJA / CHEMISTRY

Vjekoslav ŠTRUKIL	35
Ususret ekološki prihvatljivom laboratoriju – Primjer metal-organske mehanokemijske sinteze <i>Towards an Environmentally-Friendly Research Laboratory – A Curious Case of Metal-Organic Mechanosynthesis</i>	
Ana ŠANTIĆ	36
Električna i mehanička svojstva ionskih tekućina <i>Electrical and Mechanical Properties of Ionic Liquids</i>	
Kristina SKLEPIĆ	37
Korelacija između električne vodljivosti i mikrostrukture ZnO-Fe ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ stakla <i>Correlation between electrical conductivity and microstructure of ZnO-Fe₂O₃-P₂O₅ glass</i>	
Branka NJEGIĆ-DŽAKULA	38
Djelovanje sintetičkih kiselih polipeptida na spontano taloženje kalcijevog karbonata <i>Effects of Synthetic Acidic Polypeptides on Spontaneous Precipitation of Calcium Carbonate</i>	
Filip TOPIĆ	39
Kokristali metil-izonikotinata s fumarnom i ftalnom kiselinom te dimetil-glioksimom <i>Cocrystals of methyl isonicotinate with fumaric acid, phthalic acid and dimethylglyoxime</i>	
Marina JURIBAŠIĆ	40
Sinteza i struktura paladijevih kompleksa kinolinilaminofosfonata <i>Synthesis and structure of palladium complexes of quinolinylaminophosphonates</i>	
Luka KRSTULOVIĆ	41
Sinteza novih N-sulfonilamidina pirimidinske serije <i>Synthesis of Novel N-sulfonilamidines in Pyrimidine Series</i>	
Tomislav JEDNAČAK	42
Praćenje sinteze entakaponea Ramanovom spektroskopijom in-line i multivarijatnom analizom <i>Monitoring of entacapone synthesis reaction by in-line Raman spectroscopy and multivariate analysis</i>	
Krešimir MOLČANOV	43
$\pi\cdots\pi$ interakcije mono- i dianiona bromanilne kiseline u kristalima njihovih alkalijskih soli <i>π-stacking of bromanilic acid mono- and dianions in crystals of its alkali salts</i>	

Ivana PERKOVIĆ	44
Priprava 4-hidroksisemikarbazidnih derivata nekih nesteroidnih protuupalnih lijekova <i>Preparation of 4-Hydroxysemicarbazide NSAID Derivatives</i>	
Zoran KOKAN	45
Supramolekularna asimetrična kataliza s L ₂ M kompleksima koji sadrže pseudo-peptidne lance <i>Supramolecular Asymmetric Catalysis with Pseudo-Peptide containing L₂M complexes</i>	
Morana DULIĆ	46
Dvije suprotne aktivnosti dijele isto aktivno mjesto: sinteza i razgradnja aminoacil-adenilata kod izoleucil-tRNA-sintetaze <i>Opposing activities share the same active site: synthesis and breakdown of aminoacyl-adenylates by isoleucyl-tRNA synthetase</i>	
Davor MARGETIĆ	47
Cikloadicijske reakcije potpomognute mikrovalnim zračenjem u sintezi polinorbornana <i>Microwave-assisted Cycloaddition Reactions in Polynorbornane Synthesis</i>	
Luka PAVIĆ	48
Utjecaj inducirane kristalizacije na mehanizam prijenosa naboja u željeznim fosfatnim staklima <i>Impact of Induced Crystallization on the Charge Transfer Mechanism in Iron Phosphate Glasses</i>	
Nikola BILIŠKOV	49
Optičke konstante i vezane veličine u srednjem infracrvenom području i strukturno-dinamička svojstva tekućih smjesa jednostavnih amida i tetraklorugljika <i>Mid-Infrared Optical Constants and Related Quantities and Structure-Dynamical Properties of Liquid Mixtures of Simple Amides with Carbon Tetrachloride</i>	
Ana ALEBIĆ-JURETIĆ	50
Sadržaj sulfata, nitrata i amonijevih iona u PM ₁₀ s područja Riječkog zaljeva, 2007-2009 <i>Sulphates, nitrates and ammonium in PM₁₀ from the Rijeka Bay Area, 2007-2009</i>	
KEMIJSKO I BIOKEMIJSKO INŽENJERSTVO / CHEMICAL AND BIOCHEMICAL ENGINEERING	
Igor DEJANOVIĆ	51
Proračun i dimenzioniranje kolona s razdjelnom stijenkom (KRS) za separaciju višekomponentne smjese na četiri proizvoda <i>Designing four-product dividing wall columns (DWC) for separation of a multicomponent mixture</i>	
Željka UJEVIĆ ANDRIJIĆ	52
Optimiranje parametara autoregresijskih modela pomoću genetičkog algoritma <i>Optimizing parameters of autoregressive models using genetic algorithms</i>	

Dinko SINČIĆ	53
Novi uređaj za mjerenje termičkog raspada ugljikovodika <i>New instrument for the measurement of thermal decomposition of hydrocarbons</i>	
Dario STIPIĆ	54
Analiza osjetljivosti rada parne turbine <i>Steam turbine sensitivity analysis</i>	
Anita ŠALIĆ	55
Ekstrakcija polifenola vodenim dvofaznim sustavima u mikrokanalima <i>Aqueous two phase system polyphenol extraction in microchanells</i>	
Ivana GRČIĆ	56
Modeliranje sonokemijskih procesa za obradu otpadnih voda <i>Modeling of the sonochemical processes for the wastewater treatment</i>	
Tamara ADŽAMIĆ	57
Modeliranje procesa izomerizacije na Pt/SO ₄ -ZrO ₂ katalizatoru <i>Modeling of the isomerization process on Pt/SO₄-ZrO₂ catalyst</i>	
Vanja KOSAR	58
Očvršćivanje nezasićene poliesterske smole u staklenom kalupu <i>Curing of an unsaturated polyester resin in the glass mold</i>	
DIZAJN KEMIJSKIH PROIZVODA / CHEMICAL PRODUCT DESIGN	
Kornelije KRAGULJAC	59
Viskozimetrijsko određivanje mješljivosti poliolefinskog i disperznog polimetakrilatnog aditiva u mineralnom baznom ulju <i>Viscometric determination of miscibility of polyolefin and dispersive polymethacrylate additives in mineral base oil</i>	
Franjo JOVIĆ	60
Tanki filmovi TiO ₂ na poroznoj Ni fotoanodi za fotoelektrokemijsku proizvodnju vodika <i>Thin films of TiO₂ on porous Ni photoanode for photoelectrochemical production of hydrogen</i>	
Marica MLINAC MIŠAK	61
Prednosti korištenja patentnih informacija u istraživanju i razvoju <i>Advantages of patent information utilization in research and development</i>	
MATERIJALI / MATERIALS	
Jelena MACAN	62
Kompoziti na osnovi epoksidne smole i SiO ₂ nanočestica <i>Composites based on epoxy resin and SiO₂ nanoparticles</i>	

Lidija ČURKOVIĆ	63
Utjecaj količine i vrste aditiva na mikrostrukturu Al ₂ O ₃ keramike <i>Influence of amount and type of aditives on microstructure of alumina ceramics</i>	
Boštjan ŠUMIGA	64
Mikrokapsuliranje <i>in situ</i> polimerizacijom: teorija i industrijska primjena <i>Microencapsulation by in situ polymerization: theory and industrial applications</i>	
ZAŠTITA OKOLIŠA / ENVIRONMENT PROTECTION	
Jadranka BAREŠIĆ	65
Izotop ¹⁴ C u okolišu <i>Radiocarbon ¹⁴C in the environment</i>	
Hrvoje KUŠIĆ	66
Utjecaj oksalata na razgradnju <i>p</i> -klorfenola UV/Fe ^{III} procesom <i>Influence of oxalates on the degradation of p-chlorophenol by UV/Fe(III) process</i>	
Nenad ZEČEVIĆ	67
Poboljšanje rada sustava bistrenja sirove vode akumulacionog jezera Pakra <i>Optimization of the clarification system for the raw water from the reservoir lake Pakra</i>	
OBRAZOVANJE / EDUCATION	
Zoran WEIHNACHT & Sonja RUPČIĆ PETELINC	68
Primjer terenske nastave smjera Ekološki tehničar - Gorski kotar <i>An Example of the Fieldwork for Environmental Technicians - Gorski kotar</i>	
Katarina S. WISSIAK GRM & Vesna FERK SAVEC	69
Uspješnost budućih nastavnika kemije u uporabi aktivnih nastavnih metoda u osnovnim školama <i>Use of active learning methods by prospective chemistry teachers</i>	
Nataša GROS	70
Rezultati projekta EU "Iskustveni pristup analitičkoj kemiji za stručne škole II" <i>The results of the EU project "Hands-on approach to analytical chemistry for vocational schools II"</i>	
Margareta VRTAČNIK, Mojca JURIŠEVIČ, Marek KWIATKOWSKI Nataša GROS	71
Utjecaj motivacijske orijentacije učenika i školskog programa na odnos učenika prema iskustvenom pristupu učenja spektrometrije u vidljivom dijelu spektra <i>The impact of students' motivational orientations and study program on their attitudes towards the hands-on approach to visible spectrometry</i>	

Dominik CINČIĆ, Mirta PRAVIĆA, Vladimir STILINOVIĆ, Ivica ĐILOVIĆ, Sanja MEŠTROVIĆ & Nikolina MARIČIĆ	72
Kemija u vrtiću - radionica za djecu predškolske dobi <i>Chemistry in the kindergarden - a workshop for pre-school children</i>	
Vladimir STILINOVIĆ & Franka Miriam BRÜCKLER	73
Što su orbitale i čemu (ne)bi trebale služiti? <i>What are the orbitals and what they should (not) be used for?</i>	
Marina LUETIĆ	74
Pisane zadaće iz kemije: simbolički jezik i drugi problemi pri rješavanju stehiometrijskih zadataka <i>Written chemistry tasks: symbolic language and other difficulties in solving stoichiometry problems</i>	
Draginja MRVOŠ-SERMEK	75
Pogrešna shvaćanja temeljnih pojmova tijekom učenja kemije <i>Misconceptions in learning chemistry</i>	
Petar VRKLJAN	76
Izračunavanje elektronegativnosti iz energija ionizacije i konstrukcija periodnog sustava elemenata <i>Calculating electronegativities from ionization energies and construction of the periodic system of elements</i>	
Monika ŠTETIĆ & Nenad JUDAŠ	77
Opisivanje kemijskih promjena simboličkim jezikom - jednadžba kemijske reakcije <i>Using symbolic language to describe chemical changes - chemical equations</i>	
Nenad JUDAŠ, Vladimir STILINOVIĆ & Petar VRKLJAN	78
Završni pokusi na seminarima E-škole kemije <i>Final experiments on the seminars of the E-school of chemistry</i>	

Ususret ekološki prihvatljivom laboratoriju – Primjer metal-organske mehanokemijske sinteze
Towards an environmentally-friendly research laboratory – A curious case of metal-organic mechanosynthesis

Vjekoslav ŠTRUKIL,¹ László FÁBIÁN,² David G. REID,³ Melinda J. DUER,³ Graham J. JACKSON,⁴ Mirjana ECKERT-MAKSIĆ¹ & Tomislav FRIŠČIĆ³

¹Ruder Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb

²University College Cork, Cork, Ireland

³University of Cambridge, Lensfield Road CB21EW, Cambridge, UK

⁴University of Cape Town, Rondebosch 7700, Cape Town, South Africa

UI-1 / OL-1

We are witnessing the problems of insufficient energy resources and environment pollution that have imposed a great challenge upon modern chemistry science. In a search for methodologies that would enable a clean and environmentally-friendly, while still economically accessible approach to design and construction of new materials, mechanochemistry is recognised as a method of choice [1]. Recent discoveries in the field of solid-state reactivity such as liquid-assisted grinding (LAG) have promoted mechanosynthesis as genuinely a „green chemistry“ method far superior to the classical solution-based techniques [2]. Moreover, an integration of mechanochemistry with modern solid-state analytical tools (structure solution from X-ray powder diffraction data - PXRD and solid-state NMR) [3] allows the entire research from synthesis and analysis to structural characterisation of a product to be conducted under a fully solvent-free conditions.

In this presentation, a mechanochemical approach for the synthesis of zinc and cadmium complexes of cyanoguanidine will be described. We demonstrate the power of mechanosynthesis to screen for different stoichiometric compositions of metal-organic polymers and the use of a heteroditopic ligand to control the dimensionality of such materials. By coupling the grinding synthetic methodology with PXRD and solid-state NMR characterisation tools we have achieved a complete implementation of the solvent-free paradigm in laboratory research [4].

[1] Friščić, T., *J. Mat. Chem.* 20 (2010) 7599.

[2] Friščić, T., Trask, A. V., Jones, W., Motherwell, W. D. S., *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 7546.

[3] a) Harris, K. D. M., *Comp. Mater. Sci.* 45 (2009) 16. b) Friščić, T., Reid, D. G., Halasz, I., Stein, R. S., Dinnebier, R. E., Duer, M. J., *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 712.

[4] Štrukil, V., Fabian, L., Reid, D. G., Duer, M. J., Jackson, G. J., Eckert-Maksić, M., Friščić, T., *Chem. Commun.* (2010) *accepted*

Električna i mehanička svojstva ionskih tekućina Electrical and mechanical properties of ionic liquids

Ana ŠANTIĆ¹, Monika MUTKE², Radha D. BANHATTI², Wojciech WROBEL³, Klaus FUNKE²

¹Institut Ruder Bošković, Bijenička c. 54., 10000 Zagreb, Hrvatska

²Institut za fizikalnu kemiju i SFB 458, Sveučilište u Münsteru, Corrensstrasse 30,
D-48149 Münster, Njemačka

³Faculty of Physics, Warsaw University of Technology, Koszykowa 75,
00-662 Warszawa, Poljska

Ionske su tekućine (*Ionic Liquids*) niskotemperaturne taline soli, dakle, tekućine sastavljene isključivo od iona [1]. Njihova jedinstvena svojstva kao što su nehlapljivost, nezapaljivost, kemijska i termička stabilnost te visoka ionska vodljivost čine ih atraktivnim materijalima za brojne primjene od „zelenih“ otapala za sinteze i katalize do elektrolita u različitim elektrokemijskim uređajima. Iako interes za ovu novu vrstu tekućina posljednjih godina rapidno raste, opsežno poznavanje osnovnih dinamičkih procesa koji određuju njihova električna i mehanička svojstva i dalje nedostaje.

U ovom je radu istražena dinamika iona u tri ionske tekućine na bazi imidazola; 1-butil-3-metilimidazol tetrafluoroboratu (BMIm-BF₄), 1-heksil-3-metilimidazol tetrafluoroboratu (HMIm-BF₄) i 1-butil-3-metilimidazol heksafluorofosfatu (BMIm-PF₆) analizom frekvencijski ovisne ionske vodljivosti i fluidnosti (inverzne viskoznosti) [2]. Utvrđeno je da sve istražene ionske tekućine pokazuju ne-Arrheniusovu temperaturnu ovisnost DC vodljivosti i DC fluidnosti. Krivulje DC vodljivosti i DC fluidnosti imaju isti oblik i mogu se preklapati u Arrheniusovom grafu ako su osi njihovih inverznih temperatura međusobno pomaknute za mali iznos. Takvim se pomakom, vrijednosti DC fluidnosti preklapaju s vrijednostima DC vodljivosti na nižoj temperaturi. Također, fluidnost i vodljivost pokazuju istu korelaciju frekvencijske ovisnosti. Analizom fluidnosti i vodljivosti MIGRATION modelom [3] pokazano je da se cijeli spektri fluidnosti mogu usporediti sa spektrima vodljivosti na temperaturama koje su određene razlikom između njihovih inverznih temperatura u Arrheniusovom prikazu. Na temelju toga, može se zaključiti da je još uvijek nepoznata vremenski korelirana funkcija povezana s fluidnošću slična autokorelacijskoj funkciji gustoće struje.

U fizikalnom opisu dinamičkih procesa u ovim su tekućinama, viskozni tok i tok naboja različiti, ali povezani fizikalni fenomeni. U oba procesa uključen je isti elementarni pomak iona koji da bi bio uspješan, mora biti popraćen odgovarajućim gibanjima susjednih iona. Kod viskoznog toka, gibanja susjednih iona moraju zadovoljiti više specifičnih zahtjeva nego kod toka naboja što rezultira sporijom ionskom dinamikom. U istraživanim ionskim tekućinama, zamjena aniona (BMIm-PF₆) ima veći utjecaj na usporavanje ionske dinamike viskoznog toka od zamjene kationa (BMIm-BF₄ i HMIm-BF₄).

[1] Endres, F., Zein El Abedin S., Phys. Chem. Chem. Phys. 8 (2006) 2101.

[2] Šantić, A., Wrobel, W., Mutke, M., Banhatti, R. D., Funke, K., Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 5930.

[3] Funke, K., Banhatti, R.D., Solid State Ionics 169 (2004) 1.

**Korelacija između električne vodljivosti i mikrostrukture
ZnO-Fe₂O₃-P₂O₅ stakla
Correlation between electrical conductivity and microstructure of
ZnO-Fe₂O₃-P₂O₅ glass**

Kristina SKLEPIĆ¹, Luka PAVIĆ¹, Željko SKOKO², Svetozar MUSIĆ¹, Lara MIKAC¹,
Andrea MOGUŠ-MILANKOVIĆ¹

¹Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54., 10000 Zagreb

²Odsjek za fiziku, PMF, Sveučilište u Zagrebu, Bijenička c. 32., 10000 Zagreb

UI-3 / OL-3

U posljednje su vrijeme istraživanja fosfatnih stakala potaknuta njihovom mnogostrukom tehnološkom uporabom u elektronici i biomedicini. Poznavanje odnosa sastava-strukture-svojstava ključno je za njihov odabir u visokoj tehnologiji. Međutim mnoga fosfatna stakla kemijski su nestabilna što smanjuje njihovu uporabnu moć. Izuzetak su fosfatna stakla koja sadrže okside prijelaznih metala. Posebno mjesto zauzimaju željezna fosfatna stakla dopirana drugim metalima zbog svojih specifičnih strukturnih i električnih svojstava [1,2]. U novije doba od interesa su istraživanja električnih svojstava nano-kristaliziranih stakala zbog izrazitog povećanja električne provodnosti [3].

U ovom radu istraživana je utjecaj inducirane kristalizacije na strukturu i električna svojstva 10ZnO-30Fe₂O₃-60P₂O₅ stakla. Rendgenska difrakcijska analiza i ramanska spektroskopija pokazuju strukturne promjene tijekom kristalizacije: od amorfnog stakla preko nanokristala koji se javljaju na temperaturi prve kristalizacije T_{C1} (689⁰C), do potpune kristalizacije na temperaturi T_{C2} (760⁰C). Nakon kristalizacije na T_{C1} iz stakla se izdvajaju kristali Fe₃(P₂O₇)₂. SEM pokazuje da su kristalna zrna veličine od 20-50 nm raspršena u staklenoj matrici. Daljnje povećanje temperature uzrokuje masovnu kristalizaciju i na temperaturi T_{C2} uz Fe₃(P₂O₇)₂ pojavljuje se i FePO₄ kristalna faza, veličina kristala raste, a količina preostale staklene faze je minimalna.

Električna provodnost kristaliziranih uzoraka određena je impedancijskom spektroskopijom u vrlo širokom frekvencijskom (10⁻² Hz do 1 MHz) i temperaturnom području (30-250⁰C). Najniža električna provodnost nađena je kod stakla dok nastanak nanokristalnih Fe₃(P₂O₇)₂ zrna na temperaturi T_{C1}, 680⁰C povećava električnu provodnost za dva reda veličine. Porast električne provodnosti rezultat je povećanja koncentracije Fe²⁺- Fe³⁺ para duž granica faza između zrna i staklene matrice. Nakon kristalizacije na temperaturi T_{C2}, 760⁰C, električna provodnost pada. Pad električne provodnosti može se objasniti smanjenjem interakcija među Fe-položajima u kristalnim fazama zbog slabo definiranih puteva transporta nosilaca naboja. To je rezultat prisutnosti većih kristalnih zrna (mikro područje) i nestanka staklene faze zbog masovne kristalizacije.

[1] Moguš-Milanković, A., Šantić, A., Reis, S. T., Furić, K., Day, D. E., J. Non-Cryst. Solids 8 (2005) 3246.

[2] Šantić, A., Moguš-Milanković, A., Furić, K., Bermanec, V., Kim, C. W., Day, D. E., J. Non-Cryst. Solids 353 (2007) 1070.

[3] Garbarczyk, J.E., Wasiucionek, M., Jozwiak, P., Nowinski J.L., Julien, C.M., Solid State Ionics 180 (2009) 531.

Djelovanje sintetičkih kiselih polipeptida na spontano taloženje kalcijevog karbonata**Effects of synthetic acidic polypeptides on spontaneous precipitation of calcium carbonate**Branka NJEGIĆ-DŽAKULA¹, Giuseppe FALINI², Damir KRALJ¹¹ Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, 10000 Zagreb, Hrvatska² Dipartimento di Chimica "G. Ciamician", Università di Bologna, via Selmi 2, 40126 Bologna, Italy

Biom mineralizacijom oklopa školjaka nastaju prirodni biokompozitni materijali izuzetnih mehaničkih i kemijskih svojstava, u kojima mineralnu komponentu čine neki od polimorfa kalcijeva karbonata (CaCO₃). Tijekom tog procesa ključnu ulogu imaju kiseli glikoproteini bogati glutaminskom (Glu) i asparaginskom kiselinom (Asp). S nakanom rasvjetljavanja uloge prirodnih polipeptida tijekom nastanka tih izuzetnih biokompozitnih materijala provedeni su pokusi u kojima je istraženo djelovanje poli-L-asparaginske kiseline (pAsp), poli-L-glutaminske kiseline (pGlu) i poli-L-lizina (pLys) na spontano taloženje CaCO₃. Pri tome, pAsp i pGlu podražavaju ulogu prirodnih, kiselih, proteina u procesima biom mineralizacije oklopa školjaka dok pLys služi kao kontrola. Kao modelni sustavi odabrani su sustav niže početne prezasićenosti (1), u kojem je spontano taložio isključivo vaterit te sustav više početne prezasićenosti (2) u kojem je spontano taložila smjesa kalcita i vaterita. Dodatak pGlu i pAsp, u sustav (1) uzrokovao je značajnu inhibiciju nukleacije, dok je u sustavu (2) osim inhibicije uzrokovao i promjenu morfologije te sastava taloga. S porastom koncentracije pAsp i pGlu smanjivao se maseni udio kalcita, što je moguće objasniti jačim vezanjem kiselih polipeptida na površinu kalcita nego na površinu vaterita te jačom inhibicijom nukleacije i rasta kristala kalcita. Pri tom se inhibicijsko djelovanje polipeptida smanjivalo u nizu: $Inh_{pAsp} > Inh_{pGlu} \gg Inh_{pLys}$ [1].

[1] Njegić–Džakula, B., Falini, G., Brečević, Lj., Skoko, Ž., Kralj, D., J. Colloid Interface Sci. 343 (2010) 553-563.

Kokristali metil-izonikotinata s fumarnom i ftalnom kiselinom te dimetil-glioksimom
Cocrystals of methyl isonicotinate with fumaric acid, phthalic acid and dimethylglyoxime

Filip TOPIĆ¹ and Nenad JUDAŠ¹

¹Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Department of Chemistry,
Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, HR-10000 Zagreb, Croatia

UI-5 / OL-5

Cocrystals have recently gained considerable interest in the crystal engineering community as a way of modifying the solid-state properties of active pharmaceutical substances and other molecules of interest in pharmaceutical and chemical industry. [1]

Cocrystallization from solution is quite often unsuccessful, with cocrystal formers crystallizing from the solution separately because of the interplay of solubilities of components and cocrystal itself.

Methyl isonicotinate (**min**) was chosen as an interesting cocrystal former because it contains a strong hydrogen bond acceptor (pyridine moiety), a weak hydrogen bond acceptor (carbonyl oxygen) and is liquid at room temperature, thus increasing the chance of success of the cocrystallization experiments.

Solution cocrystallization of **min** with fumaric acid (**fum**), phthalic acid (**pht**), and dimethylglyoxime (**dmg**) was attempted. Successful cocrystal formation was detected by differential scanning calorimetry. Crystal and molecular structures of three cocrystals were determined by means of single-crystal X-ray diffraction.

All three cocrystals, (**min**)₂(**fum**), (**min**)₂(**pht**), (**min**)₂(**dmg**) were found to exhibit the same stoichiometry with the expected pyridine···carboxylic acid and pyridine···oxime hydrogen-bonding heterosynthons being the main driving forces in their assembly.

- [1] a) Jones, W. et al., *Adv. Mater.* **21** (2009) 3905–3909;
b) Friščić, T., Jones, W., *Faraday Discuss.* **136** (2007) 167–178;
c) Childs, S. L. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 13335–13342;
d) Almarsson, Ö., Zaworotko, M. J., *Chem. Commun.* (2004) 1889–1896.

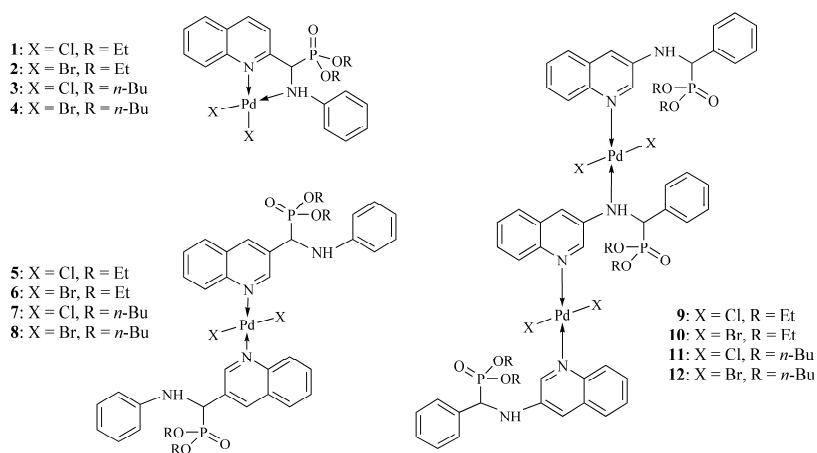
Sinteza i struktura paladijevih kompleksa kinolinilaminofosfonata Synthesis and structure of palladium complexes of quinolinylaminophosphonates

Marina JURIBAŠIĆ, Krešimir MOLČANOV, Biserka KOJIĆ-PRODIĆ
& Ljerka TUŠEK-BOŽIĆ

Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, 10000 Zagreb

UI-6 / OL-6

Continuing our research on the preparation of complexes with dialkyl esters of various aromatic aminophosphonic acids [1], we describe here the synthesis and structural characterization of palladium(II) complexes with diester derivatives of quinolinylaminophosphonates [2]. Three types of palladium(II) halide complexes have been synthesized and studied. Diethyl and dibutyl [α -anilino-(quinolin-2-ylmethyl)] phosphonates act as *N,N*-chelate ligands giving complexes *cis*-[PdLX₂] (X=Cl, Br) (**1-4**), while their 3-substituted analogues form dihalidopalladium complexes *trans*-[PdL₂X₂] (**5-8**). Diethyl and dibutyl [α -(quinolin-3-ylamino)-*N*-benzyl]phosphonates give tetrahalidodipalladium complexes [Pd₂L₃X₄] (**9-12**), containing one bridging and two terminal ligand molecules. New complexes were identified and characterized by IR, UV-vis, ¹H, ¹³C and ³¹P NMR spectroscopic studies. The molecular and crystal structure of complexes **1-4** and **6** was determined by X-ray structure analysis.



[1] Tušek-Božić, Lj.; Juribašić, M.; Scarcia, V.; Furlani, A.; Polyhedron 29 (2010) 2527-2536; and references therein.

[2] Tušek-Božić, Lj.; Juribašić, M.; Komac, M.; Cmrečki, V.; Zrinski, I.; Balzarini, J.; De Clercq, E.; Lett. Org. Chem. 4 (2007) 332-338.

Sinteza novih *N*-sulfonilamidina pirimidinske serije Synthesis of novel *N*-sulfonilamidines in pyrimidine series

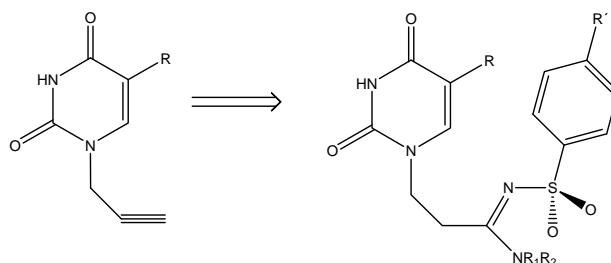
Luka KRSTULOVIĆ¹, Miroslav BAJIĆ¹, Aleksandar VIŠNJEVAC², Biserka ŽINIĆ²

¹Faculty of Veterinary Medicine, Heinzlova 55, 10000 Zagreb

²Ruder Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb

UI-7 / OL-7

Amidines are found in many bioactive natural products [1] and identified as important pharmacophores [2]. Novel *N*-sulfonilamidines in pyrimidine series were utilized as a part of continuous research on potential biologically active compounds.



Synthesis involves three component, one-pot, copper catalyzed reaction of terminal alkyne, sulfonyl azide and amine. The reaction is proposed to proceed *via* the formation of ketenimine intermediate, which is generated *in situ* by the Cu-catalyzed cycloaddition of sulfonyl azide with terminal alkynes followed by the ring opening of resultant triazole copper intermediate which reacts with amine to give three-component coupled product [3].

The structure of all compounds was confirmed on the basis of ¹H, ¹³C NMR spectra and elemental analysis. Analysis by 2D NMR experiments confirmed anti-conformations of the products in DMSO solution and the same conformation was found by X-ray diffraction studies of some compounds.

These products are under investigation for their biological activities.

[1] Greenhill, J., V.; Lue, P., Prog. Med. Chem. 30 (1993) 203-326.

[2] Boyd, G., V., In The Chemistry of Amidines and Imidates; Patai, S., Rappoport, Z., Eds.; Wiley: New York, 1991; Vol. 2, Chapter 8.3.

[3] Yoo, E. J., Ahlquist, M., Bae, I., Sharpless, K. B., Fokin, V. V., Chang, S., Journal of Organic Chemistry. 73 (2008) 5520-5528.

Praćenje sinteze entakaponea Ramanovom spektroskopijom *in-line* i multivarijatnom analizom
Monitoring of entacapone synthesis reaction by *in-line* Raman spectroscopy and multivariate analysis

Tomislav JEDNAČAK,^a Predrag NOVAK,^a Andrea KIŠIĆ,^a Tomica HRENAR,^a Snežana MILJANIĆ^a & Gordana VRBANEC^b

^a Faculty of Science, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia

^b TAPI Research and development, PLIVA Croatia d.o.o., Prilaz baruna Filipovića 25, Zagreb, Croatia

The use of sophisticated, advanced and efficient analytical methods and techniques is of the utmost importance in modern pharmaceutical research and production. The standard monitoring procedures usually include analytical measurements with samples taken out of the chemical reactor and do not provide a real-time information on chemical reactions. Hence, new methodologies are crucial for a better quality control and higher product efficiency.

Here we report on using *in-line* Raman spectroscopy for monitoring Knoevenagel condensation reaction being the final step in preparation of drug entacapone (Figure 1.). Entacapone, 2-cyano-*N,N*-diethyl-3-(3,4-dihydroxy-5-nitrophenyl) propenamide is a selective inhibitor of catechol-*O*-methyltransferase, an enzyme responsible for the metabolism of L-dopa being the precursor to dopamine. It is clinically used and prescribed for the treatment of Parkinson's disease. Raman spectroscopy was used for the remote detection through fiber optics which facilitated *in-line* monitoring of a chemical reaction of entacapone [1]. It has been shown that by applying Raman spectroscopy and multivariate analysis progress of this reaction can be monitored in real-time and reaction end points can be determined in different solvents.

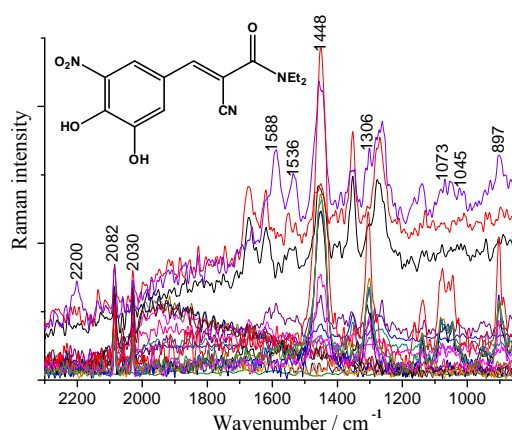


Figure 1. *In-line* Raman spectra of the Knoevenagel condensation reaction in heptane

[1] P. Novak, A. Kišić, T. Jednačak, S. Miljanić and G. Vrbanec, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, in press. DOI: 10.1016/j.jpba.2010.10.012

**$\pi\cdots\pi$ interakcije mono- i dianiona bromanilne kiseline u kristalima njihovih
alkalijskih soli**
 π -stacking of bromanilic acid mono- and dianions in crystals of its alkali salts

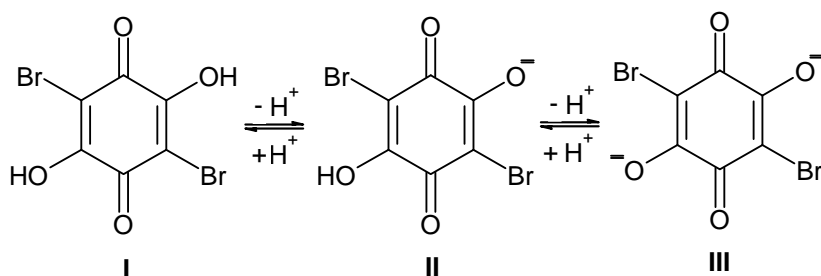
Krešimir MOLČANOV^a, Željka BILAC^b, Biserka KOJIĆ-PRODIĆ^a

^aInstitut „Ruder Bošković“, Bijenička 54, Zagreb, Hrvatska; ^bMatematički odjel, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Bijenička 32, Zagreb, Hrvatska

UI-9 / OL-9

Bromanilna kiselina (**I**) jaka je diprotična organska kiselina sposobna tvoriti različite međumolekulske interakcije – vodikove veze (jak je donator dvaju protona; ima dva jaka i četiri slabija akceptora), $\pi\cdots\pi$ interakcije i interakcije dipol-dipol. Stoga ima potencijalnu primjenu u kristalnom inženjerstvu i dizajnu funkcionalnih materijala, osobito poroznih materijala koji mogu apsorbirati molekule plinova. Spada u klasu 2,5-dihidroksikinona i po svojoj je kemiji vrlo srodna analognoj kloranilnoj kiselini [1], ali je znatno manje proučavana.

Poznata su dva aniona bromanilne kiseline: hidrogenbromanilatni (1–, **II**) i bromanilatni (2–, **III**), ali u literaturi je opisano tek nekoliko njezinih spojeva. Njezine alkalijske soli ovdje se opisuju po prvi puta.



Zbog lokaliziranih jednostrukih i dvostrukih veza, kinoidne su molekule sklone stvarati neuobičajeno jake $\pi\cdots\pi$ interakcije kod kojih se prstenovi slažu bez posmaka, a udaljenosti između ugljikovih atoma u susjednim molekulama su kraće od sume van der Waalsovih radijusa [2]. Takva je vrsta interakcija opažena i u kristalima hidrogenkloranilatnih [2] i hidrogenbromanilatnih soli.

Kod dianiona, π -elektroni su delokalizirani pa je elektrostatsko odbijanje među susjednim prstenovima znatno veće, tako da se prstenovi slažu slično kao kod aromatskih spojeva [1, 3]: međumolekulske su udaljenosti veće od sume van der Waalsovih radijusa, a prstenovi su posmaknuti. Na ovakav se način slažu kloranilatni [1] i bromanilatni dianioni.

[1] Molčanov, K., Kojić-Prodić, B., Meden, A., Croat. Chem. Acta 82 (2009) 387.

[2] Molčanov, K., Kojić-Prodić, B., Meden, A., CrystEngComm 11 (2009) 1407.

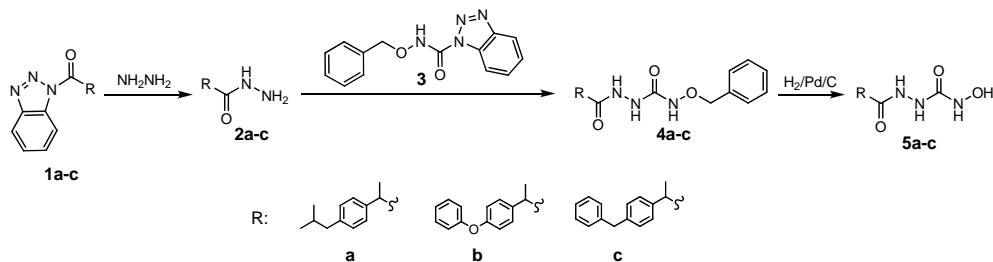
[3] Hunter, C. A., Lawson, K. R., Perkins, J., Urch, C. J., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 (2001) 651.

**Priprava 4-hidroksisemikarbazidnih derivata nekih nesteroidnih
protuupalnih lijekova**
Preparation of 4-hydroxysemicarbazide NSAID derivatives

Ivana PERKOVIĆ, Ivan BUTULA & Branka ZORC
Farmaceutsko-biokemijski fakultet, A. Kovačića 1, HR-10000 Zagreb

UI-10/OL-10

4-Hidroksisemikarbazidi u svojoj strukturi sadrže hidroksiureidnu, semikarbazidnu i hidroksamsku skupinu. Zbog sličnosti s hidroksamskim kiselinama i hidroksiureama može se očekivati i slično farmakološko djelovanje, prije svega antivirusno, antitumorsko i protuupalno djelovanje [1]. Cilj ovog istraživanja bio je pripraviti 4-hidroksisemikarbazidne derivate nekih nesteroidnih protuupalnih lijekova (NSAID: fenoprofena, ibuprofena i derivata ketoprofena) te ispitati njihovo farmakološko djelovanje.



Ishodne supstancije za njihovu sintezu su NSAID benzotriazolidi **1a-c** pripremljeni prema prethodno opisanom postupku [2,3]. Benzotriazolidi **1** u reakcijama s hidrazinom daju odgovarajuće hidrazide **2a-c**. Dobiveni hidrazidi daljnom supstitucijom s 1-(*N*-benziloksikarbamoil)benzotriazolom (**3**) daju *O*-benzilhidroksisemikarbazide **4a-c** koji hidrogeniranjem daju 4-hidroksisemikarbazide **6a-c**. Strukture dobivenih spojeva potvrđene su IR, ^1H i ^{13}C NMR spektroskopijom. Ispitivanja farmakološkog djelovanja su u tijeku.

- [1] Stewart, A. O., Bhatia, P. A., Martin, J. G., Summers, J. B., Rodrigues, K. E., Martin, M. B., Holms, J. H., Moore, J. L., Craig, R. A., Kolasa, T., Ratajczyk, J. D., Mazdiyasi, H., Kerdesky, F. A. J., DeNinno, S. L., Maki, R. G., Bouska, J. B., Young, P. R., Lanni, C., Bell, R. L., Carter, G. W., Brooks, C. D. W., J. Med. Chem. 40 (1997) 1955.
[2] Zorc, B., Antolić, S., Butula, I., Acta Pharm. 43 (1993) 127.
[3] Zorc, B., Butula, I., Acta Pharm. 44 (1994) 103.

Supramolekularna asimetrična kataliza s L_2M kompleksima koji sadrže pseudo-peptidne lance
Supramolecular asymmetric catalysis with pseudo-peptide containing L_2M complexes

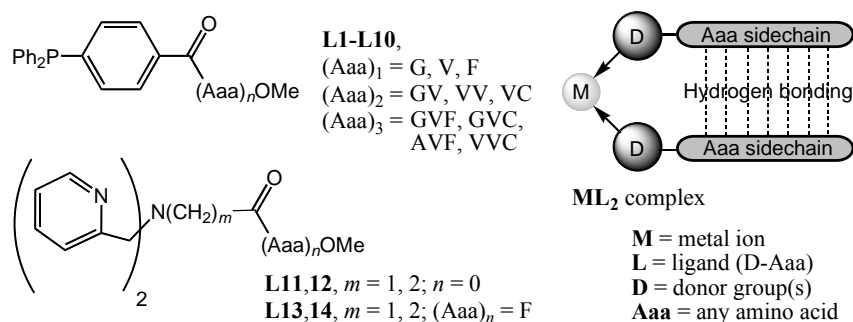
Zoran KOKAN, Đani ŠKALAMERA, Goran KOVAČEVIĆ, Berislav PERIĆ & Srećko I. KIRIN

Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, HR-10000 Zagreb, Croatia

UI-11/ OL-11

Rational design and optimization of new catalysts is one of the most important goals in supramolecular asymmetric catalysis dealing with weak interactions, *e.g.* hydrogen bonding and $\pi \cdots \pi$ stacking.[1,2] For this type of catalysis, amino acids and peptides are a convenient source of chirality with the capacity of forming diverse hydrogen bonding structures (helixes, sheets and turns). The mechanism of chirality transmission from the catalyst to the substrate is not well understood in many systems. Implying that, C_2 -symmetric ligands have received considerable attention.

In this work, pseudo-peptide ligands **L1–L14** with phosphorus or nitrogen donor atoms were prepared. Supramolecular metal complexes with 1:2 metal to ligand stoichiometry can be obtained by binding the ligands to a transition metal (Rh(I), **L1–L10**) or a rare earth metal (Yb(III), **L11–L14**). In the ML_2 species, *intra*-complex hydrogen bonding of the amino acid side chains consequently defines a pseudo- C_2 -symmetric spatial arrangement around the metal center. Longer side chains allow the formation of more *inter*-strand hydrogen bonds making the metal center more rigid and therefore provide higher enantio-selectivity. The prepared metal complexes were characterized by various spectroscopic techniques and tested as catalysts in model enantioselective reactions.



[1] P. W. N. M. van Leeuwen (Ed.), *Supramolecular Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.

[2] P. J. Walsh, M. C. Kozlowski, *Fundamentals of Asymmetric Catalysis*, University Science Books, Sausalito, 2009.

Dvije suprotne aktivnosti dijele isto aktivno mjesto: sinteza i razgradnja aminoacil-adenilata kod izoleucil-tRNA-sintetaze
Opposing activities share the same active site: synthesis and breakdown of aminoacyl-adenylates by isoleucyl-tRNA synthetase

Morana DULIC¹, Nevena CVETESIC¹, Nina FRANICEVIC¹, John J. PERONA², Ita GRUIC-SOVULJ¹

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Croatia, ²Department of Chemistry and Biochemistry, University of California at Santa Barbara, Santa Barbara, CA-93106-9510

Aminoacyl-tRNA synthetases (aaRSs) are enzymes that covalently attach amino acids to cognate tRNAs in a two step reaction occurring within the synthetic site. Amino acid is firstly activated via formation of aminoacyl-adenylate. In the second step, aminoacyl-moiety is transferred to cognate tRNA. Since cells contain many different tRNAs and amino acids, aaRSs have a difficult task of selecting the correct substrates. While selection of cognate tRNA does not pose a serious problem due to large interacting surface, discrimination of amino acids, especially structurally similar ones, is more difficult to achieve. Isoleucyl-tRNA synthetase (IleRS) is an aaRS which, besides cognate isoleucine, efficiently activates noncognate valine. Moreover, it was shown that transfer of valine to tRNA^{Ile} proceeds with the same rate as the transfer of isoleucine. To ensure accuracy of protein biosynthesis, IleRS hydrolyzes valyl-adenylate by pre-transfer editing, and misacylated tRNA by post-transfer editing. While it is well known that post-transfer editing occurs in a spatially separate editing domain, location and mechanisms of pre-transfer editing have been a matter of debate. Although pre-transfer editing by IleRS occurs in the absence of tRNA, it is significantly stimulated by its presence. We demonstrated that both the tRNA-independent and the tRNA-dependent hydrolysis of noncognate valyl-adenylate by IleRS is largely insensitive to mutations in the editing domain of the enzyme, which strongly suggests that pre-transfer editing reaction is occurring in the synthetic site. Further, we showed that the balance between pre-transfer and post-transfer editing pathways is controlled by kinetic partitioning of the noncognate aminoacyl-adenylate between hydrolysis and transfer.

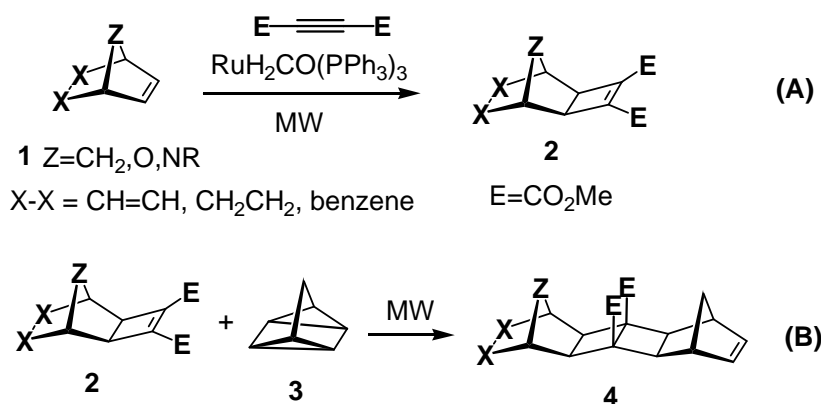
To unveil the mechanism of the pre-transfer editing, we mutated several conserved residues within the synthetic site. Obtained mutants also enabled us to gain deeper insight into cognate and noncognate synthetic reactions. Mutations of residues responsible for binding ribose-moiety of ATP resulted in at least 100-fold decrease in k_{cat} for amino acid activation. These mutants had barely detectable hydrolytic activity, possibly, but not necessarily, due to the observed slow activation. On the other hand, mutations of residues contacting isoleucine primarily increased K_m in activation. These mutants generally displayed increased hydrolytic activity towards both isoleucyl- and valyl-adenylate. Our data suggest that synthesis and breakdown of aminoacyl-adenylates are intertwined within the synthetic site, presumably as a consequence of highly overlapping sites of occurrence. Therefore, it seems that the synthetic site of isoleucyl-tRNA synthetase evolved as a compromise between efficiency of cognate amino acid activation and precision of noncognate aminoacyl-adenylate hydrolysis.

Cikloadicijske reakcije potpomognute mikrovalnim zračenjem u sintezi polinorbornana
Microwave-assisted cycloaddition reactions in polynorbornane synthesis

Pavle TROŠELJ, Anamarija BRIŠ, Mirjana ECKERT-MAKSIĆ, Davor MARGETIĆ
 Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, 10000 Zagreb

UI-13/OL-13

Organic synthesis by microwave heating (MW) was recognized as a very efficient tool for variety of reactions, in terms of reaction times and yields[1]. In MW reaction conditions products which could not be prepared by classical heating or sometimes different products and isomeric ratio could be formed. The use of MW heating is advantageous being environmentally friendly process, in regard of lower energy consumption, use of less toxic solvents or in smaller amounts. In this presentation, the results of selected cycloaddition reactions assisted by MW irradiation towards polynorbornanes will be presented. In particular, tandem [4+2]/[3+2] cycloadditions of 1,3,4-oxadiazoles with alkenes [2], [3], ruthenium catalyzed [2 π +2 π] cycloadditions of dimethylacetylene dicarboxylate with norbornenes (reaction A) [4], 1,3-dipolar cycloadditions of bisepoxide with alkenes, 1,3-dipolar cycloadditions of diazofluorene with alkenes, and bishomo[2+2+2] cycloadditions of quadricyclane with alkenes (reaction B) will be described. The influence of reaction conditions, temperature, reaction times, molarity of reagents, solvents, and microwave power, will be discussed.



[1] Loupy, A., *Microwaves in organic synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.

[2] Margetić, D., Eckert-Maksić, M., Trošelj, P., Marinić, Ž. *J. Flour. Chem.* 131 (2010), 408.

[3] Margetić, D., Trošelj, P., Johnston, M. R., *Mini-Reviews in Org. Chem.* (2010), accepted.

[4] Margetić, D., Trošelj, P., Murata, Y. *Synth. Commun.* (2010), accepted.

Utjecaj inducirane kristalizacije na mehanizam prijenosa naboja u željeznim fosfatnim staklima**Impact of induced crystallization on the charge transfer mechanism in iron phosphate glasses**Luka PAVIĆ¹, Željko SKOKO², Delbert. E. DAY³, Andrea MOGUŠ-MILANKOVIĆ¹¹Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, 10000 Zagreb, Hrvatska²Odsjek za fiziku, PMF, Sveučilište u Zagrebu, Bijenička c. 32., 10000 Zagreb, Hrvatska³Missouri University of Science and Technology, Rolla, MO 65401, USA

Binarno željezno fosfatno staklo pokazuje elektronsku vodljivost s mehanizmom „malog polarona“ te se može koristiti u elektroničkim uređajima. Staklo je po prirodi metastabilna krutina koja teži postizanju ravnoteže spontanom kristalizacijom. Inducirana kristalizacija, koja omogućuje kontrolu kristalnog rasta, značajno utječe na električna svojstva stakla što otvara nova područja njihove primjene. Svrha je ovoga rada istražiti utjecaj inducirane kristalizacije na mehanizam prijenosa naboja u željezno fosfatnom staklu.

Staklene pločice željeznog fosfatnog stakla, sastava $40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$, molarni udjeli, kristalizirane su na temperaturama od $560\text{ }^\circ\text{C}$ pa do $830\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 24 h. Nakon svake kristalizacije određena su strukturna i električna svojstva te je proučena mikrostruktura kristaliziranih uzoraka.

Električna su svojstva mjerena impedancijskom spektroskopijom (IS) u širokom frekvencijskom i temperaturnom području. Strukturna su svojstva istražena rentgenskom difrakcijskom analizom (XRD) i ramanskom spektroskopijom, a mikrostruktura kristaliziranih uzoraka proučavana je pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM.)

XRD analiza je pokazala strukturne promjene, identificirane su sljedeće kristalne faze: $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ i FePO_4 . SEM-om je utvrđena površinska kristalizacija na nižim temperaturama kristalizacije (do $620\text{ }^\circ\text{C}$) dok je povećanjem temperature uočena daljnja kristalizacija sa spinodalnim rastom kristala u volumen uzorka.

Pojava razdvajanja polukrugova u kompleksnoj impedancijskoj ravnini, $Z^*(\omega)$ upućuje na različite procese koji su rezultat nastajanja nanokristala. Impedancijski su spektri analizirani modeliranjem ekvivalentnih krugova korištenjem kompleksne nelinearne metode najmanjih kvadrata te su izračunati doprinosi staklaste matrice, nano- i mikro- kristalita u ukupnoj električnoj provodnosti uzorka. Električna provodnost pada nakon kristalizacije na nižim temperaturama (do $620\text{ }^\circ\text{C}$), dok daljnjim povećanjem temperature kristalizacije raste ukupna provodnost. Dobiveni rezultati upućuju na promjenu mehanizma provodnosti, od provodnosti potpuno amorfno i homogenog stakla do provodnosti unutar kristalnih zrna kod potpuno kristaliziranih uzoraka.

Optičke konstante i vezane veličine u srednjem infracrvenom području i strukturno-dinamička svojstva tekućih smjesa jednostavnih amida i tetraklorugljika**Mid-infrared optical constants and related quantities and structure-dynamical properties of liquid mixtures of simple amides with carbon tetrachloride**

UI-15/OL-15

Nikola BILIŠKOV

Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, 10000 Zagreb

Na primjeru smjesa *N,N*-dimetilformamida (DMF) [1] i *N,N*-dimetilacetamida (DMA) [2] s tetraklorugljikom prikazan je način određivanja kompleksnih optičkih konstanti i vezanih veličina u srednjem infracrvenom području. Kako bi se dobile sigurne optičke konstante u svim područjima spektra, korištena je kombinacija tehnika transmisije i prigušene totalne refleksije (ATR), a optičke konstante (indeks loma i apsorpcijski indeks) su iz tih spektara dobivene Kramers-Krönigovom transformacijom. Spektri optičkih konstanti koriste se kao polazište za određivanje molarnih apsorpcijskih koeficijenata, kompleksnih dielektričkih konstanti, kompleksne molarne polarizabilnosti te intenziteta, vibracijskih prijelaznih momenata i derivacija dipolnih momenata.

Ovdje će biti prezentirane te veličine za cijelo područje molarnih udjela ($0 < x_{\text{amid}} \leq 1$) pri sobnoj temperaturi, u spektralnom području između 5000 i 840 cm^{-1} . Dobiveni spektroskopski podaci uspoređeni su s makroskopskim veličinama, kao što su gustoća i viskoznost. Osobita je pažnja posvećena ponašanju intenziteta i širine vrpce istezanja C=O te N-CH₃ skupina u ovisnosti o molarnom udjelu. Dobiveni rezultati interpretirani su u terminima međumolekulskih interakcija amida (polarnih aprotičkih molekula) u smjesama s tetraklorugljikom.

[1] Biliškov, N., Infrared Optical Constants, Molar Absorption Coefficients, Dielectric Constants, Molar Polarisabilities, Transition Moments and Dipole Moment Derivatives of Liquid *N,N*-dimethylformamide - Carbon Tetrachloride Mixtures, Spectrochim. Acta Part A (submitted – under review)

[2] Biliškov, N., Infrared Optical Constants, Molar Absorption Coefficients, Dielectric Constants, Molar Polarisabilities, Transition Moments and Dipole Moment Derivatives of Liquid *N,N*-dimethylacetamide - Carbon Tetrachloride Mixtures, Spectrochim. Acta Part A (submitted – under review)

Sadržaj sulfata, nitrata i amonijevih iona u PM₁₀ s područja Riječkog zaljeva, 2007-2009

Sulphates, nitrates and ammonium in PM₁₀ from the Rijeka Bay Area, 2007-2009

Ana ALEBIĆ-JURETIĆ

Nastavni Zavod za javno zdravstvo, Krešimirova 52a, 51000 Rijeka

UI-16/OL-16

Određivanje koncentracije i kemijskog sastava lebdećih čestica PM₁₀ na području Riječkog zaljeva započelo je tek 2006. godine. Tijekom prve godine rada uzorci PM₁₀ sakupljeni su i analizirani na dvije postaje: na lokaciji zgrade Zavoda u širem centru grada Rijeke (Postaja 1) te u blizini remontnog brodogradilišta "Viktor Lenac", 5 km udaljenog od centra grada (Postaja 2). Usporedbom dobivenih rezultata utvrđeno je da nema statistički značajne razlike između koncentracija PM₁₀, sulfata, nitrata i amonijevih iona na obje lokacije, te se s kemijskom karakterizacijom PM₁₀ nastavilo samo na Postaji 1. Za razliku od sulfata, koncentracije nitrata i amonijevih iona pokazuju sezonski ritam s nižim vrijednostima u toplom dijelu godine (travanj-listopad) i porastom tijekom zime. Za razliku od dušikovih spojeva, koncentracije sulfata su blago povišene (~10%) tijekom toplog razdoblja zbog fotokemijske pretvorbe SO₂ u SO₄²⁻. Analizom ekvivalentnih koncentracija sulfata, nitrata i amonijevih iona (µeq/m³) nađeno je da je amonijev sulfat dominantan sastojak PM₁₀, i ljeti je njegova koncentracija približno 6 puta viša u odnosu na amonijev nitrat, što je posljedica još uvijek velikih emisija sumporovih oksida u Riječkom zaljevu. Tijekom tri uzastopne godine (2007-2007) koncentracijske ruže za PM₁₀, sulfate, nitrata i amonijeve ione na Postaji 1 su različite zbog vrlo različitih i promjenjivih vremenskih uvjeta. U tom promatranom razdoblju ima naznaka trenda smanjenja koncentracija PM₁₀, ali ne i promatranih sumpornih i dušičnih spojeva, unatoč zatvaranja pogona rafinerije na Mlaki. Ovaj rezultat ukazuje kako na druge moguće izvore PM₁₀, tako i na specifično kretanje onečišćujućih tvari na području Riječkog zaljeva.

Proračun i dimenzioniranje kolona s razdjelnom stijenkom (KRS) za separaciju višekomponentne smjese na četiri proizvoda
Designing four-product dividing wall columns (DWC) for separation of a multicomponent mixture

Igor DEJANOVIĆ¹, Ivar HALVORSEN², Ljubica MATIJAŠEVIĆ¹, Žarko OLUJIĆ³,
Sigurd SKOGESTAD⁴, Helmut JANSEN⁵, Björn KAIBEL⁵

¹Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Savska cesta 16, Zagreb, Hrvatska;

²Sintef ICT, Applied Cybernetics, 7465 Trondheim, Norveška;

³TU Delft, Process & Energy Laboratory, 2628 CA Delft, Nizozemska;

⁴Norwegian University of Science and Technology (NTNU), Department of Chemical Engineering, 7491 Trondheim, Norveška;

⁵Julius Montz GmbH, PO Box 530, 40705 Hilden, Njemačka.

UI-17/OL-17

Preliminarne procjene na temelju jednostavne, ali pouzdane *short-cut* metode pokazale su da se višekomponentna smjesa aromatskih spojeva može učinkovito razdvojiti na četiri proizvoda tražene čistoće u koloni s jednom ili više razdjelnih stijenki. Dobiveni rezultati su korišteni za inicijalizaciju rigoroznog proračuna, kako bi se utvrdio broj ravnotežnih stupnjeva potreban u svakoj sekciji i za izračun vrijednosti protoka pare i kapljevine unutar kolone potrebnih za dimenzioniranje i procjenu koštanja. Usporedba izračunatih ukupnih godišnjih troškova je pokazala da je primjena složene konfiguracije s više paralelnih stijenki opravdana u promatranom slučaju.

U ovom radu korištena je V-min metoda kako bi se usporedila potrošnja energije i našla prihvatljiva unutarnja konfiguracija KRS-a koja bi mogla zamijeniti niz od tri konvencionalne destilacijske kolone, temeljen na realnom rafinerijskom postrojenju za separaciju aromatskih spojeva. KRS s više razdjelnih stijenki koje srednji dio kolone dijele na tri paralelne sekcije, pokazao se kao bolje rješenje od jednostavnije izvedbe s jednom stijenkom.

Optimiranje parametara autoregresijskih modela pomoću genetičkog algoritma
Optimizing parameters of autoregressive models using genetic algorithms

Željka UJEVIĆ ANDRIJIĆ¹, Nenad BOLF¹, Tomislav ROLICH²

¹Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb
Department of Measurements and Process Control
Savska c. 16/5A, 10000 Zagreb

²Faculty of Textile Technology, University of Zagreb
Department of Basic Natural and Technical Sciences
Prilaz baruna Filipovića 28A, 10000 Zagreb

Soft sensors for estimation kerosene distillation end point are developed using linear and nonlinear identification methods. Experimental data are acquired from the refinery distributed control system (DCS) and include on-line available continuously measured variables and laboratory assays.

In present work development of AutoRegressive Moving Average with eXogenous inputs (ARMAX) and Nonlinear AutoRegressive model with eXogenous inputs (NARX) are developed. Matlab system identification toolbox allows searching for optimal zero and model pole order for given range only for ARX model, while for other models cumbersome trial and error procedure should be applied. Also, the number of network units in nonlinear block of NARX model is selected in an ad hoc manner. To overcome mentioned problem of finding optimal parameters, the genetic algorithms based code for optimizing model with large number of parameters is developed.

Genetic algorithms are used for multiobjective optimization of ARMAX and NARX model parameters in a way to find the best model fits with minimal prediction error for given parameters range.

Based on developed soft sensors it is possible to estimate fuel properties continuously as well as apply the methods of inferential control.

Novi uređaj za mjerenje termičkog raspada ugljikovodika
New instrument for the measurement of thermal decomposition of hydrocarbons

Dinko SINČIĆ^{1*}, Bojan RIBIĆ^{2*} & Alojz CAHARIJA²

¹Kemprojekt d.o.o.

*Sadašnja adresa, Zagrebački holding d.o.o., Zagreb

²Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb

UI-19/OL-19

Razvijen je i konstruiran prototip uređaja za mjerenje termičkog raspada ugljikovodika. Sastoji se od zračnog termostata u kojem se nalazi mjerna ćelija, izvora istosmjerne struje, magnetskog mješala i računala za vođenje postupka mjerenja i zapis rezultata. Ćelija ima oblik kružne cijevi (petlje) kroz koju cirkulira ispitna kapljevina. Cirkulaciju pobuđuje turbinsko mješalo pokretano magnetskom mješalicom. U ravnom dijelu cijevi prikladno je postavljen mjerni modul s vrućom žicom kao osjetilom. Vruća žica simulira površinu u realnom procesnom uređaju na kojoj se, pri stanovitim hidrodinamičkim uvjetima, temperaturi i tlaku, događa termički prouzročen raspad ugljikovodika. Mjerenje procesnih veličina i postupanje s mjernim podacima odvija se pomoću računala uz primjenu softwera razvijenog u LabView okruženju.

U izlaganju će se pokazati osnovne konstrukcijske značajke mjerne ćelije, analiza hidrodinamike uz pomoć termografskih i video snimaka te rezultati mjerenja temperaturnih profila vruće žice i fouling faktora za različite kapljevine.

Uređaj je namijenjen ispitivanju uvjeta u kojima dolazi do procesa termičkog raspada, sklonosti termičkom raspadu stanovitog ugljikovodika kao i ispitivanju i kvantificiranju djelotvornosti aditiva što služe za spriječavanje tih procesa u petrokemijskim procesnim uređajima, poglavito rafinerijama nafte. Također može poslužiti laboratorijima u kojima se razvijaju novi antifouling aditivi, ključne kemikalije u kemijskom tretmanu petrokemijskih postrojenja, kao i drugim istraživačkim ustanovama zbog male količine potrebnih ispitnih kemikalija, širokom rasponu ispitnih uvjeta, vođenju cijelog postupka računalom te definiranom hidrodinamskom režimu ispitne kapljevine. To ga čini jedinstvenim u grupi uređaja koje za tu namjenu postoje danas u svijetu.

Analiza osjetljivosti rada parne turbine Steam turbine sensitivity analysis

Dario STIPIĆ*, Igor DEJANOVIĆ, Stjepan MRŠIĆ**, Veljko FILIPAN & Ljubica MATIJAŠEVIĆ

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, Savska c.16, Zagreb

* CHROMOS boje i lakovi, Radnička cesta 173d, Zagreb

** INA – Industrija nafte d.d., Avenija Većeslava Holjevca 10, Zagreb

Pomoćni sustavi, koji proizvode ili pripremaju pomoćne medije (uglavnom energente) nužne za funkcioniranje procesnih postrojenja nalaze se izvan granica postrojenja. Oni su povezani sa procesnim postrojenjima i kod projektiranja bilo novog ili modifikacije postojećeg procesa oni se moraju analizirati i prilagođavati novonastalim potrebama. Za to postoje brojni razlozi kao na pr. početak rada novog postrojenja koje ima drugačije potrebe za energentima od starog postrojenja, zatvaranje pojedinih postrojenja, promjene u kapacitetima ili promjene u tehnologiji, smanjenje operativnih troškova na procesima ili na samom pomoćnom postrojenju, prilagođavanje s ciljem uštede energije i slični razlozi.

Kemijska i petrokemijska procesna industrija unutar svog proizvodnog kompleksa uglavnom ima vlastita postrojenja za pripremu i proizvodnju raznih vrsta energenata, prije svega pare i električne energije. Ta dva visokovrijedna energenta osim što služe kao pomoćni mediji kod ciljane proizvodnje, mogu se ponuditi na tržište ostvarujući dodatni prihod određenoj industriji.

U radu je analizirano postrojenje za proizvodnju visokotlačne pare, radi prilagodbe novonastalim uvjetima kako bi i dalje bio profitabilno. Provedena je analiza osjetljivosti rada parne turbine za tri alternativna rješenja koja daju prihvatljiva i isplativa rješenja kogeneracije. Za proračun bilance tvari i energije na navedenom procesu korišten je programski sustav ChemCAD pomoću kojeg je provedena simulacija baznog stanja, alternativnih rješenja kao i analiza osjetljivosti.

Prikazana su sva tri rješenja i utjecaj ključnih veličina na količinu proizvedene topline i električne energije. Napravljena je ekonomska analiza na bazi tri nediskontirana kriterija profitabilnosti: *Pay Back Period* - PBP (vremenski kriterij), te *Cumulative Cash Position* - CCP i *Cumulative Cash Ratio* - CCR (dva kriterija novca).

Ekstrakcija polifenola vodenim dvofaznim sustavima u mikrokanalima Aqueous two phase system polyphenol extraction in microchanells

Anita ŠALIC¹, Ana TUŠEK², Diana FABEK¹, Ivana RUKAVINA¹, Bruno ZELIĆ¹

¹Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb

²Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, Zagreb

UI-21/OL-21

Polifenoli, molekule esencijalne za fiziološki razvoj biljaka, zbog svojeg antioksidacijskog djelovanja i biološke aktivnosti (zaštita srca, krvnih žila i imunološkog sustava) postali su predmet mnogih znanstvenih istraživanja. Njihovo izoliranje (ekstrakcija) uglavnom se provodi sa organskim otapalima (metanol, etanol, aceton, etil-acetat...) čija primjena zahtijeva posebne procesne uvjete, a u konačnici i zbrinjavanje iskorištenih, štetnih otapala [1]. Da bi se izbjegli navedeni problemi u ovom radu je provedena ekstrakcija modelne otopine polifenola u mikrokanalu primjenom vodenog dvofaznog sustava (PEG₆₀₀₀ - H₂O - (NH₄)₂SO₄) koji sadrži 80 – 90 % vode.

Optimalni procesni uvjeti ekstrakcija modelne otopine polifenola (početna koncentracija polifenola od 4,50 g L⁻¹, pH = 6,50, sastav vodenog dvofaznog sustava $w_{\text{PEG}} = 0,1037$ i $w_{\text{AMS}} = 0,0925$) određeni su na temelju rezultata šaržnih pokusa provedenih u makroskopskom ekstraktoru primjenom metode evolucijskih operacija (EVOP) [2]. Pri ovako određenim optimalnim procesnim uvjetima provedena je kontinuirana ekstrakcija modelne otopine polifenola u mikroprocesnom sustavu koji se sastojao od dva serijski povezana mikročipa, (1) mikromiješalice sa dva ulaza i jednim izlazom, i (2) mikrokanala sa jednim ulazom i dva izlaza. U mikromiješalici je formiran vodeni dvofazni sustav i primjenom pasivnog principa miješanja procesnih struja ostvarivan intenzivan prijenos tvari. Separacija faza vodenog dvofaznog sustava provedena je u serijski vezanom mikrokanalu u kojemu je ostvaren paralelan tok ekstraktne i rafinantne faze.

U ovako konstruiranom mikroprocesnom sustavu ispitivan je utjecaj vremena zadržavanja na koeficijent razdiobe u procesu ekstrakcije modelne otopine polifenola vodenim dvofaznim sustavima. U pokusu provedenom u mikroprocesnom sustavu za vrijeme zadržavanja od $\tau = 10,4$ s postignut je koeficijent razdiobe modelne otopine polifenola od $K = 6,1$. Ovo je značajno više od koeficijenta razdiobe $K = 5,54$ postignutog pri optimalnim procesnim uvjetima u šaržnom makroskopskom ekstraktoru za 60 puta dulje vrijeme provedbe procesa ($t = 10$ min). Dobiveni rezultati pokazuju uspješnu primjenu mikroprocesne tehnike i vodenih dvofaznih sustava u ekstrakciji polifenola.

[1] H. Nawaz, J. Shi, G.S. Mittal, Y. Kakuda, *Sep. Purif. Technol.* 48 (2006) 176 – 181.

[2] S. Negi, R. Banerjee, *Food Technol. Biotechnol.* 44 (2006) 257 – 261.

Modeliranje sonokemijskih procesa za obradu otpadnih voda Modeling of the sonochemical processes for the wastewater treatment

Ivana GRČIĆ, Ana ŠIPIĆ, Dinko VUJEVIĆ & Natalija KOPRIVANAC
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb

UI-22/OL-22

Rezultati ovog rada prikazuju novi pristup modeliranju sonokemijskih procesa u obradi otpadnih voda i predloženu metodologiju. U svrhu dobivanja kinetičkih podataka potrebnih za izradu modela, istraživanja provedena u laboratoriju uključivala su provedbu niza naprednih oksidacijskih procesa. Provedeni su procesi Fentonovog tipa za uklanjanje organskog onečišćenja iz različito formuliranih modelnih otpadnih voda sintetskih bojila i alifatskih kiselina, na točno utvrđenim uvjetima pH vrijednosti sustava i temperature. Usporedno su provedeni i odgovarajući sonokemijski procesi, pri istim uvjetima pH i T te istim početnim koncentracijama reagensa. U okviru provođenja procesa, kombinirani su kao katalizatori Fentonove oksidacije, Fe^{2+} , Fe^{3+} i Co^{2+} , te H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ i HSO_5^- kao oksidansi. Kao izvor ultrazvuka koristio se homogenizator visoke snage, temeljne frekvencije 20 kHz, te ultrazvučne kupelji, frekvencija 35 i 44 kHz. Kinetički model mineralizacije prikazan je kao općeniti kinetički model reakcije prvog reda, uvećan koeficijentom e_{US} koji predstavlja mjeru iskorištenja fenomena kavitacije, tj. globalnu vrijednost iskorištenja ultrazvučne energije, GRuEE. Za izračun koeficijenta e_{US} korištene su modelne reakcije: (i) raspad persulfata u ultrazvučnom polju i, (ii) Weisslerova dozimetrija (nastajanje I_3^- reakcijom jodidnih iona i joda nastalog ozvučavanjem otopine KI). Obje modelne reakcije prate kinetiku nultog reda i moguće je spektrofotometrijski pratiti njihov doseg sa zadovoljavajućom pouzdanošću. Brzine modelnih reakcija prikazane su zatim empirijskim modelom kao funkcija frekvencije i intenziteta ultrazvuka, srednje temperature u reaktoru, te bezdimenzijske značajke ultrazvučnog reaktora koja predstavlja omjer volumena prostora izravne izloženosti izvoru ultrazvučnih valova (V_{US}), i ukupnog radnog volumena. Parametar V_{US} određen je tehnikama snimanja sonoluminescencije, te računalnim simulacijama polja tlaka pomoću akustičnog modula u programu COMSOL Multiphysics.

Dobiveni rezultati ukazuju na primjenjivost modela na danom području, kao i neovisnost rezultata modela o tipu organskog onečišćivača u modelnoj vodi i odabranih reagensa. Prateći prikazanu metodologiju, moguće je koristeći osnovne elemente reakcijskog inženjerstva i relativno jednostavne laboratorijske analize, prošiti broj promatranih parametara u sustavu, te razviti model s ciljem dimenzioniranja reaktora u većem mjerilu.

Modeliranje procesa izomerizacije na Pt/SO₄-ZrO₂ katalizatoru
Modeling of the isomerization process on Pt/SO₄-ZrO₂ catalyst

¹Tamara ADŽAMIĆ, ¹Marko MUŽIĆ, ¹Zoran GOMZI, ²Zoran ADŽAMIĆ, ¹Katica SERTIĆ-BIONDA

¹Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, HR

²INA Industrija nafte d.d., Lovinčićeva b.b., 10000 Zagreb, HR

UI-23/ OL-23

Proces izomerizacije ugljikovodika je ekonomski opravdan i ekološki prihvatljiv proces u proizvodnji komercijalnih motornih benzina visokog oktanskog broja. Do povećanja oktanskog broja dolazi zbog konverzije n-ugljikovodika u pripadajuće razgranate oblike. Sirovina za proces izomerizacije uglavnom sadrži n-pentan i n-heksan. Proces se vodi izotermno u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora na temperaturama od 150 – 250 °C uz prisutnost vodika. Za proces izomerizacije koristi se katalizator koji je aktivan kod temperatura pri kojima termodinamička ravnoteža pogoduje stvaranju razgranatih parafina. U posljednjih deset godina istražuje se grupa novih katalizatora, metalnih oksida modificiranih anionom, među kojima se najviše ističe katalizator na bazi cirkonij-sulfata na platini. Od 2008. godine cirkonij-sulfat katalizator, kao predstavnik najmodernije generacije katalizatora, komercijalno se koristi u procesu izomerizacije u Rafineriji Rijeka.

U cilju razvoja procesa i testiranja aktivnosti katalizatora projektirana je laboratorijska aparatura za provođenje procesa izomerizacije. Određivanjem sastava reakcijske smjese s obzirom na pet ključnih komponenti: n-heksan, 2 metilpentan, 3 metilpentan 2,2 dimetilbutan i 2,3 dimetilbutan, te s obzirom na produkte istovremenog krekiranja moguće je promjenom reakcijskih uvjeta (temperature i prostorne brzine) proces voditi u željenom smjeru. Predložen je "plug flow" reaktorski i kinetički model kojim se može predočiti reakcijski sustav. Eksperimentalno je istražen utjecaj temperature i prostorne brzine na prinose i sastav produkata procesa izomerizacije na Pt/SO₄-ZrO₂ katalizatoru, te je dokazano povećanje učinkovitosti procesa smanjenjem vrijednosti prostorne brzine uz povećanje temperature do 170°C. Negativna posljedica povećanja temperature u ispitivanom području vrijednosti je istovremeno povećanje brzine reakcija krekiranja, odnosno nastajanje lakših C1 do C5 ugljikovodika. Eksperimentalni rezultati o izlaznom sastavu reakcijske smjese dobiveni uz ispitivane procesne uvjete dobro se slažu s pretpostavljenim modelima.

Očvršćivanje nezasićene poliesterske smole u staklenom kalupu Curing of an unsaturated polyester resin in the glass mold

Vanja KOSAR, Hrvoje ŠERCER & Antonijo ŠEGULJA
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
Zagreb, Savska c. 16

UI-24/OL-24

U ovome radu analiziran je prijenos topline i kinetika reakcije očvršćivanja nezasićene poliesterske smole sa i bez punila grijanjem staklenog kalupa vrućim zrakom. Kinetika reakcije očvršćivanja određena je diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), a prijenos topline kroz kalup mjerenjem temperature u središtu uzorka te iz vanjsku stijenu kalupa. Provedena su mjerenja kojima se istražuje vođenje topline kroz uzorak u kojem se odvija reakcija u zračnoj kupelji. Eksperimenti su izvedeni u bakrenom i staklenom kalupu istih dimenzija. Na istim temperaturama zračne kupelji istražen je i utjecaj punila na proces očvršćivanja. Reakcijska smjesa je sadržavala smolu, inicijator i punilo. Provedena je i serija eksperimenata sa glicerolom kao nereaktivnom komponentom kojima se određuju toplinske značajke sustava.

Izveden je matematički model reakcije očvršćivanja koji se sastoji od sustava parcijalnih diferencijalnih jednadžbi, koje opisuju bilancu tvari i topline kao i reaktorski model za kotlasti reaktor i kinetički model autokatalitičke reakcije. Prijenos topline sa zraka na stijenu kalupa odigrava se konvekcijom, a kroz uzorak unutar kalupa vođenjem što je definirano u modelu kroz rubne uvijete i bilancu topline. Predloženi model riješen je uz definirane rubne uvjete numeričkom metodom linija za rješavanje sustava PDJ uz istovremenu procjenu parametara modela (ID algoritam).

Na temelju provedenih eksperimenata u kalupu i provedene matematičke analize dobivena je potpunija slika reakcije očvršćivanja u modelnim kalupima, a stečene spoznaje mogu se primijeniti pri izradi konstrukcijskih materijala na bazi nezasićenih poliesterskih smola kao i pri modeliranju proizvodnih kalupa.

Viskozimetrijsko određivanje mješljivosti poliolefinskog i disperznog polimetakrilatnog aditiva u mineralnom baznom ulju
Viscometric determination of miscibility of polyolefin and dispersive polymethacrylate additives in mineral base oil

Kornelije KRAGULJAC, Elvira VIDOVIĆ, Ante JUKIĆ
Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Marulićev trg 19, Zagreb

UI-25/ OL-25

Metodom kapilarne viskozimetrije istražena je mješljivost polimernih poboljšavala reoloških svojstava motornih i mazivih ulja, poli((dimetilaminoetil-metakrilat)-*ko*-stiren-*ko*-(dodecil-metakrilat)-*ko*-(oktadecil-metakrilat)) (dPSAMA) s amorfnim poli(etilen-*ko*-propilenom) (EPC/OCP) u mineralnom baznom ulju SN-150 pri 40 °C. Polimerni aditivi dPSAMA s 2 i 10 mas. % udjelom dimetilaminoetil-metakrilata (DMAEMA), sastavnice s disperznim svojstvima, dobiveni su radikalskom kopolimerizacijom dugolančanih alkil-metakrilata, stirena i DMAEMA u mineralnom baznom ulju. Uloga funkcionalne amino skupine polimernog aditiva jest da dispergira čestice taloga nastalog u ulju tijekom njegove uporabe i/ili sprječava taloženje produkata sagorijevanja i oksidacije stvaranjem tankog površinskog sloja na vitalnim dijelovima motora. Time se omogućuje učinkovitiji rad motora, odnosno smanjuju se trenje, energetske potrebe sustava i potrošnja goriva.

Razrijeđenim otopinama dPSAMA i EPC polimernih aditiva i njihovih smjesa u mineralnom ulju izmjerene su relativne, specifične i reducirane viskoznosti u ovisnosti o sastavu i koncentraciji. Dobivene ovisnosti opisane su Hugginsovom jednadžbom te su određeni granični viskozni brojevi i Hugginsove konstante. Granični viskozni broj i viskoznosti pri istim koncentracijama za otopine EPC znatno su veće od onih za otopine dPSAMA. Vrijednosti Hugginsovih konstanti pokazuju da je mineralno ulje pri ispitanim uvjetima dobro otapalo za EPC i loše za dPSAMA, gdje makromolekule u otopini pokazuju i određenu sklonost prema samoasocijaciji. Viskoznosti otopina kopolimernih mješavina nalaze se između viskoznosti otopina sastavnica. Mješljivost polimernih aditiva utvrđena je prema odstupanjima njihovih otopina od idealnog hidrodinamičkog ponašanja prema modelima Krigbaum-Walla i Catsiff-Hewetta. Za sve sastave, prema oba primijenjena modela, dobiveni su negativni viskozimetrijski parametri molekularnih međudjelovanja ($\Delta b_{12} < 0$), koji ukazuju na odbojna molekularna međudjelovanja i nemješljivost sustava dPSAMA/EPC/mineralno bazno ulje. Dobiveni rezultati imaju primjenu pri formuliranju transmisivskih i motornih ulja za motore s unutarnjim izgaranjem koji zadovoljavaju Euro V zahtjeve za ispušne plinove.

[1] Jukić, A., Kraguljac, K., Šoljić Jerbić, I., Vidović, E., Barišić, A., Goriva i maziva 49 (2010) 229.

[2] Kraguljac, K., Šoljić Jerbić, I., Vidović, E., Jukić, A., Chem. Eng. Trans. (2009) 1741.

[2] Šoljić, I., Jukić, A., Janović, Z., Polym. Eng. Sci. 50 (2010) 577.

Tanki filmovi TiO₂ na poroznoj Ni fotoanodi za fotoelektrokemijsku proizvodnju vodika
Thin films of TiO₂ on porous Ni photoanode for photoelectrochemical production of hydrogen

UI-26/OL-26

Franjo JOVIĆ^a, Mihajlo FIRAK^b

^aSveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Savska c.16, 10000 Zagreb,

^bSveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Lučićeva 5, 10000 Zagreb,

Iscrpljivanjem fosilnih goriva i ekološkim problemima proizašlim njihovom upotrebom javlja se potreba za novim izvorima energije. Vodik kao jeftin, nepresušan i ekološki prihvatljiv energent se nameće kao alternativa. Izravna konverzija sunčeve energije u vodik predstavlja obnovljivi sustav jer njegovim izgaranjem nastaje ponovo voda. Fotoelektrolitičko dobivanje vodika predstavlja alternativu fotonaponskim vodikovim sustavima, unatoč malim iskorištenjima, zbog manjeg broja pretvorbi.

Istraživana su elektrokemijska i fotokatalitička svojstva tankih TiO₂ filmova (*AEROXIDE*[®], P25, *Degussa*) na poroznoj Ni-pjeni (*Metal foam, Mitsubishi Materials Corp.*). Također je ispitivana djelotvornost elektrodnih materijala u alkalnom elektrolizeru za reakcije razvijanja vodika i kisika. Provedena su elektrokemijska mjerenja na niklu u 1 mol dm⁻³ otopini NaOH i upotrebom mjernih tehnika: cikličke voltometrije i linearne kvazi-potenciostatske polarizacije. Izračunati su kinetički parametri za katodni i anodni proces, i razvijen je model koji opisuje *I-U* karakteristiku fotoelektrolizera.

Prednosti korištenja patentnih informacija u istraživanju i razvoju
Advantages of patent information utilization in research and development

Igor BOŠNJAKOVIĆ & Marica MLINAC MIŠAK

Državni zavod za intelektualno vlasništvo, Ulica grada Vukovara 78, 10000 Zagreb

U registriranom industrijskom vlasništvu, posebno u patentnim dokumentima sadržano je gotovo 80% svjetskog tehničkog znanja i informacija.

UI-27/OL-27

Pretraživanjem baza patentnih dokumenata dolazi se do tehničkih informacija, tehničkih znanja, koja su jedino pohranjena u ovim dokumentima i ne nalaze se niti u znanstvenoj niti ne-patentnoj literaturi. Kontinuiranom upotrebom ovako pohranjenih informacija u obliku patentnih dokumenata, stvara se potpunija slika o sveukupnom ljudskom tehničkom znanju. Trenutno se u patentnim bazama nalazi preko 80 milijuna patentnih dokumenata i vrlo je važno znati strukturirati upite na takav način da se dobiju samo najrelevantniji dokumenti za traženu tehničku suštinu.

Korisne informacije mogu se dobiti direktnom dubinskom analizom tehničke suštine patentnih dokumenata ili kompleksnim analizama bibliografskih podataka, što će biti i predmet ovog usmenog priopćenja. Rezultati takvih analiza predstavljaju vrlo objektivnu podlogu u planiranju istraživanja i razvoja.

Statistički podaci govore da se patentne informacije u svijetu premalo koriste. U prilog tome ide i podatak da se oko 40% istraživanja i razvoja u svijetu, nepotrebno ponavlja. Stoga je, uzimajući u obzir navedeno, iznimno važno koristiti patentne izvore bilo kako glavni ili sporedni izvor tehničkih informacija.

Kompoziti na osnovi epoksidne smole i SiO₂ nanočestica Composites based on epoxy resin and SiO₂ nanoparticles

Jelena MACAN, Goran ŠPEHAR & Marica IVANKOVIĆ

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

UI-28/OL-28

U polimerne materijale desetljećima se dodaju razna punila, bilo radi sniženja cijene, bilo radi poboljšanja svojstava. Radi što boljeg kontakta između punila i polimera dodaju se modifikatori površine, sredstva za povećanje međusobne adhezije. Novi pomak u mogućnostima i primjeni kompozitnih materijala postignut je razvojem područja nanokompozita, kompozita s punilom kojem je barem jedna dimenzija manja od 100 nanometara. Zbog velike dodirne površine među fazama takvi materijali mogu imati nova svojstva. U ovom radu pripremljeni su i karakterizirani kompoziti na osnovi epoksidne smole i komercijalnog SiO₂ nanopunila, uz organski modificirani silan, 3-glicidiloksiopropiltrimetoksisilan (GLYMO), kao modifikator površine punila. Cilj rada je bio postići dobru homogenost i bolja svojstva dobivenih materijala.

AEROSIL® 300 nanočestice modificirane su GLYMO-m na dva načina. U prvom nanočestice su miješane s otopinom GLYMO-a u smjesi etanola i vode volumnog omjera 1:1 pri sobnoj temperaturi ili pri 60 °C. Druga modifikacija rađena je u refluksu toluena pri 110 °C, s omjerima GLYMO/SiO₂. Spektroskopijom u infracrvenom području (FTIR) i kombiniranom diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom i termogravimetrijskom analizom (DSC-TGA) dokazana je prisutnost GLYMO-a na površini modificiranih nanočestica, ali nije bilo moguće utvrditi nastajanje kovalentnih veza s nanočesticama. Modifikacija u toluenu pokazala se boljom, i vjerojatno je došlo do „cijepjenja“ molekula GLYMO-a na površinu čestica.

Kompoziti su pripremljeni umješavanjem modificiranih i nemodificiranih nanočestica u smolu (diglicidileter bisfenola A) koja je zatim umrežavana poli(oksipropilen)diaminom. Očvršćivanje kompozita praćeno je DSC analizom. Očvršćeni materijali karakterizirani su toplinskim metodama DSC i TGA, te im je određena tvrdoća i čvrstoća. Prisutnost modificiranih nanočestica smanjila je stupanj umreženja epoksidno-aminske matrice, a time i njeno staklište i toplinsku stabilnost. Kompozitni materijali pokazali su veću čvrstoću (s izuzetkom kompozita punjenog SiO₂ česticama modificiranim u smjesi etanola i vode) i tvrdoću od nemodificirane smole. Najveću čvrstoću pokazao je kompozit punjen SiO₂ česticama modificiranim u toluenu, vjerojatno zbog stvaranja veza preko epoksidnih skupina GLYMO-a.

Utjecaj količine i vrste aditiva na mikrostrukturu Al₂O₃ keramike
Influence of amount and type of aditives on microstructure of alumina ceramics

Lidija ČURKOVIĆ, Marijo LALIĆ & Mateja ŠNAJDAR
Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, Zagreb

UI-29/ OL-29

U radu su korišteni uzorci Al₂O₃ keramike oblikovani lijevanjem 70 %-tne suspenzije u gipsani kalup. Mijenjana je vrsta suspenzija dodatkom različitih udjela aditiva u svrhu određivanja njihovog utjecaja na mikrostrukturu. U radu su korišteni sljedeći aditivi: amonij polimetakrilat (Darvan 821-A) kao disperzant i spinel (MgAl₂O₄) kao pomoćno sredstvo za sinteriranje. Nakon oblikovanja, pripremcima (sirovcima) je određena gustoća. Pripremcima su potom sinterirani u električnoj peći pri temperaturi od 1650 °C uz postepeno grijanje i hlađenje. Sinteranim uzorcima Al₂O₃ keramike određena je gustoća živinim porozimetrom. Mikrostruktura toplinski nagriženih uzoraka Al₂O₃ keramike analizirana je optičkim mikroskopom (OM) i pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM). Na poliranom uzorku određen je udio pora, a nakon toplinskog nagrivanja, određena je veličina kristalnog zrna. Udio pora određen je metodom točke i pomoću *ImageJ* programskog paketa. Prosječna veličina kristalnog zrna određena je metodom kruga, metodom crte, te analizom slike.

Mikrokapsuliranje *in situ* polimerizacijom: teorija i industrijska primjena
Microencapsulation by *in situ* polymerization: theory and industrial applications

Boštjan ŠUMIGA¹ & Bojana BOH²

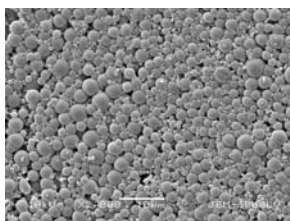
¹AERO, Chemical, Graphic and Paper Manufacturers, d.d. Celje,
Ipavčeva 32, 3000 Celje, Slovenia

²University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering,
Vegova 4, 1000 Ljubljana, Slovenia

Microencapsulation is a technology of packaging, storage and controlled release of active components on a micro level. It is a typical example of a knowledge-intensive and dynamic technology, characterized by (1) strong basic research and its applications in the development of products in different industrial fields, (2) rapid development and constant improvements of technologies and their applications, accompanied by a rapid growth of publications, especially patents, (3) a very diverse and competitive market of specialized microencapsulated products, and (4) numerous opportunities for the development of new specialized products.

In situ polymerization belongs to chemical microencapsulation process, where the microcapsule wall material is added to the aqueous phase, and the polycondensation takes place on the surface of emulsified droplets, regulated by a modifier.

The *in situ* polymerization microencapsulation process, based on Knez [1] and Kukovic & Knez [2], was optimised and adapted to microencapsulate different core materials with impermeable pressure-sensitive aminoaldehyde polymer walls, which allow the release of microcapsule content under the mechanical pressure. The process was optimized in 1-L laboratory reactor, and transferred to pilot 10-L and industrial 200-L reactors. Aqueous suspensions of microcapsules have been selectively applied to paper carriers, pre-coated with a microspheric adhesive, to produce scented repositionable paper notes.



In situ polymerization aminoaldehyde microcapsules under SEM (2000x)

[1] Knez, E. (1995) Method for the production of microcapsules. Patent SI 8411319, Aero d.d.

[2] Kukovič, M. & Knez, E. (1997) Process for preparing carriers saturated or coated with microencapsulated scents. Patent EP 0782475, Aero d.d.

Izotop ^{14}C u okolišu Radiocarbon ^{14}C in the environment

Jadranka BAREŠIĆ, Nada HORVATINČIĆ, Ines KRAJCAR BRONIĆ, Andreja SIRONIĆ, Bogomil OBELIĆ & Igor FELJA
Institut „Ruđer Bošković“, Bijenička 54, Zagreb

UI-31/ OL-31

Radioaktivni ugljik ^{14}C nastaje u atmosferi i istovremeno se radioaktivno raspada te mu je specifična aktivnost u neporemećenoj atmosferi stalna i iznosi 226 Bq/kg C, odnosno 100%. ^{14}C je poput ostalih izotopa ugljika uključen u prirodni ciklus ugljika u biosferi tako da se raspoređuje u bilju, životinjama, ljudima, tlu, vodi, a nalazi se i u karbonatnim sedimentima koji talože iz vode. Međutim, čovjek je poremetio ravnotežnu koncentraciju ^{14}C u atmosferi te se ona smanjila krajem 19. stoljeća, uslijed nagle i velike potrošnje fosilnih goriva koja ne sadrže ^{14}C . Drugi, znatno veći poremećaj dogodio se 50-ih i 60-ih godina prošlog stoljeća kao posljedica termonuklearnih pokusa pri čemu se koncentracija ^{14}C u atmosferi dvostruko povećala, a maksimalna vrijednost je dosegnuta 1963. godine [1]. Zahvaljujući zabrani izvođenja pokusa i izmjeni ^{14}C iz atmosfere s drugim spremnicima ugljika, aktivnost ^{14}C u atmosferskom CO_2 , a time i u biosferi, postupno opada od 1963. godine, te danas u atmosferskom CO_2 iznosi $104 \pm 2\%$.

U ovom radu će biti opisano kako su se navedeni poremećaji odrazili na aktivnost ^{14}C u biosferi s naglaskom na područje Plitvičkih jezera kao složenog ekosustava dinarskog krša koji obuhvaća preko 50% teritorija Hrvatske. Krš je područje koje je zbog propusnosti vrlo osjetljivo na eventualna zagađenja pa se mjerenjem ^{14}C u bilju, vodi, atmosferi i karbonatnim sedimentima može pratiti osjetljivost krša na antropogeno zagađenje

Lišće bjelogoričnog drveća dobro prati ^{14}C aktivnost atmosfere zbog uzimanja CO_2 iz zraka za fotosintezu i jednogodišnjeg ciklusa izmjene listova čija je današnja ^{14}C aktivnost $105 \pm 1\%$. Iglice crnogorice daju zakašnjeni odgovor na promjene ^{14}C aktivnosti u atmosferi (današnja ^{14}C aktivnost $110 \pm 1\%$) jer njihova izmjena traje više godina. Za razliku od lišća, godovi i bjelogorice i crnogorice odražavaju aktivnost atmosfere te se mjerenjem ^{14}C u godovima drveća mogu rekonstruirati promjene ^{14}C aktivnosti atmosferskog CO_2 koje su se događale u prošlosti. Vodno bilje za fotosintezu uzima ugljik iz CO_2 i bikarbonata otopljenih u vodi koji zbog geokemijskog ciklusa ugljika imaju nižu ^{14}C aktivnost (60 – 90%) od atmosferskog CO_2 što uglavnom odgovara ^{14}C aktivnosti voda. Povišenje ^{14}C aktivnosti u atmosferi zbog termonuklearnih pokusa (~190% 50-ih i 60-ih godina prošlog stoljeća) jasno je uočeno i u recentnim karbonatnim sedimentima (jezerski sedimenti, sedre, sige), ali su izmjerene vrijednosti znatno manje (70 – 110 %). Razlog tome je već spomenuti geokemijski ciklus ugljika u vodi.

Poremećaj sniženja aktivnosti ^{14}C uslijed izgaranja fosilnih goriva je daleko manji, ali praćenjem aktivnosti ^{14}C u atmosferskom CO_2 , posebno u urbanim sredinama, uočavaju se razlike između zimskih mjeseci u kojima izgara više fosilnog goriva zbog grijanja u odnosu na ljeto kad je potrošnja goriva smanjena.

[1] Levin I, Kromer B. Twenty years of high precision atmospheric $^{14}\text{CO}_2$ observations at Schauinsland station, Germany. Radiocarbon 1997 (39): 205-218.

Utjecaj oksalata na razgradnju *p*-klorfenola UV/Fe^{III} procesom
Influence of oxalates on the degradation of *p*-chlorophenol by UV/Fe(III) process

Marina KREBEL, Hrvoje KUŠIĆ, Ana LONČARIĆ BOŽIĆ & Natalija KOPRIVANAC
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19, 10000
Zagreb, Hrvatska

UI-32/OL-32

Danas se koriste brojne kemikalije za proizvodnju pesticida, plastičnih masa, lijekova i drugih proizvoda bez kojih ne možemo zamisliti svakodnevnicu. Otpadne vode koje nastaju tim proizvodnim procesima sadrže brojna i različita onečišćenja organskog i anorganskog porijekla. Organsko onečišćenje najčešće je povezano sa spojevi kao što su fenoli, benzeni, bojila, herbicidi itd. Fenoli i njegovi derivati veliki su onečišćivači okoliša, a najčešće se ispuštaju u vodu i zrak, te mogu dospjeti i u tlo. Pokazuju toksičnost od umjerene do vrlo visoke ovisno o broju, položaju i vrsti supstituenata. Neki od najtoksičnijih pripadnika ove grupe spojeva su klorirani i nitrosupstituirani fenoli, koji također pokazuju mutagena i kancerogena svojstva. Zbog toga je takove otpadne vode nužno obraditi prije ispuštanja u prirodne prijemnike. U slučajevima kada konvencionalne tehnologije obrade otpadnih voda nisu dovoljno učinkovite, primjena naprednih oksidacijskih procesa (AOPs) kao destruktivnih metoda uklanjanja opasnih toksičnih spojeva često predstavljaju adekvatno rješenje. Jedna od inačica najpopularnijeg među grupom AOPs-a, klasičnog homogenog Fentonovog procesa, je i njegova primjena uz UV zračenje, te se također može provoditi bez prisutnosti oksidansa (H₂O₂). Tada govorimo o modificiranom foto-Fentonovom procesu koji se provodi najčešće uz prisutnost fotoosjetljivih organskih liganada (liganada karboksilnih kiselina, npr. oksalata). Na taj način također nastaju reaktivne kemijske vrste koje mogu razgraditi prisutno organsko onečišćenje.

Cilj ovog rada bio je obraditi modelnu otpadnu vodu *p*-klorfenola (*p*-CP), kao tipičnog predstavnika kloriranih fenola, UV/Fe^{III} procesom uz prisutnost oksalata (UV/Fe^{III}OX). Kako bi se istražio doprinos oksalata ukupnoj djelotvornosti procesa provedena je razgradnja modelnog onečišćivala UV-A i UV-C zračenjem. Istraživan je utjecaj procesnih parametra: pH, [Fe³⁺], [OX] na kinetiku razgradnje UV-A/Fe^{III}OX i UV-C/Fe^{III}OX procesom primjenom Box-Behnkenovog plana eksperimenata i metode odzivnih površina. Na taj način su, osim procjene utjecaja pojedinog istraživanog parametra, utvrđeni i optimalni uvjeti pri kojima dolazi do najbrže razgradnje *p*-CP-a. Učinkovitost procesa provedenih pri tako utvrđenim optimalnim uvjetima uspoređena je osim prema brzini razgradnje *p*-CP-a i prema nekoliko kriterija za određivanje kakvoće voda: promjene ukupnog organskog ugljika (TOC), kemijske i biokemijske potrošnje kisika (KPK i BPK₅), te toksičnosti (EC₅₀). Pokazano je da djelotvornost procesa za razgradnju *p*-CP modelne otpadne vode raste u nizu: UV-A < UV-A/Fe^{III}OX < UV-C < UV-C/Fe^{III}OX.

**Poboljšanje rada sustava bistrenja sirove vode akumulacionog jezera Pakra
Optimization of the clarification system for the raw water from the reservoir
lake Pakra**

Nenad ZEČEVIĆ

Petrokemija d.d. PC Proizvodnja gnojiva, Postrojenje za pripremu, obradu i distribuciju vode,
Kutina, HRVATSKA

UI-33 / OL-33

Prvi korak u obradi sirove vode akumulacionog jezera Pakra za potrebe proizvodnje gnojiva, Petrokemije d.d. započinje oksidacijom organskih tvari u sirovoj vodi plinovitim klorom, Cl_2 . Nakon toga slijede tehnološki postupci bistrenja i filtriranja pomoću flokulatora, odnosno pješčanih filtra. Izvedba flokulatora i pješčanih filtra omogućava samo uklanjanje suspendiranih tvari iz sirove vode, bez utjecaja na ukupnu tvrdoću iste. Kontrola rada flokulatora te uklanjanje suspendiranih tvari iz sirove vode postiže se dodavanjem vodenih otopina aluminijevog sulfata, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ i organskog polielektrolita odgovarajućih masenih koncentracija. Učinkovitost tehnološkog procesa flokulacije provodi se laboratorijskim određivanjem razlike *m*-alkaliteta na ulazu, odnosno izlazu sirove vode iz flokulatora. Optimalna iskustvena vrijednost razlike *m*-alkaliteta za najučinkovitije bistrenje iznosi $0,65 \text{ mmol dm}^{-3}$ u pH području sirove vode od 7,0 do 8,0. Prije obrade izbistrene vode sustavom ionske dekarbonizacije i demineralizacije, a u svrhu zaštite ionskih masa od suviška slobodnog Cl_2 , dodatno se provodi dodavanje vodene otopine natrijevog bisulfita, NaHSO_3 odgovarajuće masene koncentracije. Kako bi se postiglo optimalno doziranje plinovitog Cl_2 u sirovu vodu, poboljšao tehnološki proces bistrenja pomoću flokulatora te optimalno doziranje vodene otopine NaHSO_3 predložen je poboljšani sustav kontinuiranog mjerenja masenih koncentracija slobodnog Cl_2 u sirovoj i izbistrenoj vodi te razlike pH vrijednosti na ulazu, odnosno izlazu iz flokulatora. Laboratorijskim ispitivanjem pokazano je da prosječna razlika pH vrijednosti u području od 0,65 do 0,75 na ulazu, odnosno izlazu iz flokulatora u pH području sirove vode od 7,0 do 8,0 jednako učinkovito zamjenjuje laboratorijsko određivanje vrijednosti *m*-alkaliteta. Isto tako pokazana je povratno-uzročna sprega između mase doziranog plinovitog Cl_2 u sirovu vodu, razlike pH vrijednosti na ulazu i izlazu iz flokulatora te mase doziranog NaHSO_3 . Predloženim kontinuiranim mjerenjem masenih koncentracija slobodnog Cl_2 i pH vrijednosti u sirovoj i izbistrenoj vodi postiže se poboljšani i siguran sustav bistrenja sirove vode uz istovremenu godišnju uštedu na plinovitom Cl_2 od 15 % te na NaHSO_3 od 50 %.

Primjer terenske nastave smjera Ekološki tehničar - Gorski kotar
An example of the fieldwork for Environmental technicians - Gorski kotar

Zoran WEIHNACHT & Sonja RUPČIĆ PETELINC

Prirodoslovna škola Vladimira Preloga, Ulica grada Vukovara 269, Zagreb, Hrvatska

UI-34 / OL-34

Ovo je jedan od primjera terenske nastave u obrazovanju ekoloških tehničara. Taj segment rada s učenicima zahtjeva interdisciplinarni pristup pri čemu su zastupljene različite znanosti - kemija, biologija, geologija, geografija i povijest.

Iz perspektive navedenih znanosti obrađene su neke geomorfološke karakteristike posjećenih terena, dio njegove flore i faune, te gospodarske značajke većih gradova - Vrbovskoga, Ravne Gore i Ogulina. Učenici su se upoznali i s čimbenicima bitnim za povijesni razvoj ove regije.

Poseban naglasak bio je na određivanju nekih fizikalno kemijskih parametara vode, zraka i tla na posjećenim lokalitetima. Mjerenja su izvedena na terenu i, s prikupljenim uzorcima, u laboratorijima škole. Dobiveni rezultati prikazani su u tablicama i grafički. Njihovom usporedbom učenici mogu jasno uočiti razlike rezultata mjerenja u netaknutoj prirodi s rezultatima mjerenja u sredinama u kojima je djelomično (više ili manje) ekosustav narušen ljudskim djelovanjem.

**Uspješnost budućih nastavnika kemije u uporabi aktivnih nastavnih metoda
u osnovnim školama**
Use of active learning methods by prospective chemistry teachers

Katarina S. WISSIAK GRM & Vesna FERK SAVEC
University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering, Department of Chemical
Education and Informatics, Vegova 4, Ljubljana, Slovenia

UI-35 / OL-35

During the practical pedagogical training students have to implement the knowledge that they gained through different theoretical and pedagogical subjects in the framework of their tertiary education. The active learning methods are also included as topics in some of them, as the research evidence from classroom practice points to their important role in the learning process. Active learning methods are by some authors termed as student-centred learning strategies. Harden and Crosby [1] describe the relationship between teacher-centred and student-centred learning strategies as following:

teacher-centred learning - teacher is transmitting knowledge to the novice, focused on what teacher does and

student-centred learning - is focused on the students' learning, what students do to achieve knowledge rather than what the teacher does.

In this research we aimed to investigate the acquaintance of prospective chemistry teachers - students of the third and fourth year at the Faculty of Education at the University of Ljubljana - with methods of active learning and their ability to use them efficiently during their practical pedagogical training. The data were collected by the use of classroom observations and students' reflective diaries. The results were processed by the use of qualitative methods of data analysis. The following research questions were posed: (1) What proportion of time of the lessons do prospective teachers devote to the use of active learning methods? (2) Which active learning methods and with what purpose do prospective teachers use in their teaching and to which extent?

The article considers possibilities to improve the teaching and learning in primary schools by encouraging prospective chemistry teachers to adopt student-centred forms of teaching and to urge them not to use only the knowledge gained through a number of theoretical and pedagogical subjects, but rather to aspire them to introduce different forms of active learning, or to go even further - to promote those methods of active learning which facilitate the learning of chemistry with understanding. The preliminary results suggest that students recognize many advantages of the use of the methods of active learning in chemistry classroom, but due to their limited experience, they are so far not able to use them as efficiently as they would like to.

[1] R. M. Harden, J. Crosby, *Medical Teacher* **2000**, 22, 334–347.

**Rezultati projekta EU “Iskustveni pristup analitičkoj kemiji
za stručne škole II”****The results of the EU project “Hands-on approach to analytical chemistry for
vocational schools II”**

Nataša GROS

University of Ljubljana, Faculty of Chemistry and Chemical Technology, Aškerčeva 5, Ljubljana,
Slovenia

UI-36 / OL-36

The European Leonardo da Vinci project of the transfer of innovation entitled “Hands-on approach to analytical chemistry for vocational schools II” challenges the often misleading opinion that there is only one way of doing analytical chemistry and that is - with complicated professional and costly instrumentation, and if a school does not possess such instrumentation or has no access to it there is no other way. The low-cost spectrometer with a microreaction chamber and a tri-colour light emitting diode as a light source developed by the promoter of this project [1] can be easily upgraded into several different analytical instruments, *e.g.* a gas [2] and a liquid chromatograph which all enable sound introduction of fundamentals of instrumental analytical methods by hands-on approach and are suitable for real life applications [3]. The spectrometer is portable, easy to use, does not represent a black box to the students, allows for experiments with low volumes of chemicals (0.35 mL), and even for a simplified drop-based experimental approach. Experiments can be performed rapidly and do not require a laboratory environment or any classical laboratory skills. This makes it very suitable also for use at the lower levels of vocational education or even for carrying out promotional activities at the pre-vocational education level with the objective of attracting larger numbers of prospective students into vocational programs and to raise interest for natural sciences and natural-sciences-based or related disciplines. With hands-on activities based on the small-scale spectrometer students become active experimenters, observers and creators of their own knowledge, who gain an understanding that natural sciences are not boring and exhaustibly difficult, but challenging, interesting and logical. The project which is the continuation of the previous one brought together partners from the universities and vocational schools of Slovenia, Poland and Great Britain. The partners developed several hands-on experiments for different educational levels and from different chemistry based and chemistry related disciplines for this equipment. The descriptions of more than 60 experiments are trilingual and freely accessible online on the project's web site [4]. This contribution will present the main project results and the responses of the target groups.

[1] Gros, N., Spectrometer with microreaction chamber and tri-colour light emitting diode as a light source. *Talanta* (Oxford). 2004, Vol. 62, No. 1, pp. 143-150.

[2] Gros, N. & Vrtačnik, M., *J. Chem. Ed.*, 82(2) (2005) 291-293.

[3] Gros, N., Harrison, T., Štrumbelj Drusany, I. & Kapun-Dolinar, A., *Science in school* 1(14) (2010) 42-47.

[4] <http://www.kii3.ntf.uni-lj.si/analchemvoc2/>

Utjecaj motivacijske orijentacije učenika i školskog programa na odnos učenika prema iskustvenom pristupu učenja spektrometrije u vidljivom dijelu spektra**The impact of students' motivational orientations and study program on their attitudes towards the hands-on approach to visible spectrometry**

Margareta VRTAČNIK, Mojca JURIŠEVIČ, Marek KWIATKOWSKI & Nataša GROS
University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering, Vegova 4, Ljubljana,
Slovenia

UI-37 / OL-37

Through the Leonardo da Vinci international project "Hands on Approach to Analytical Chemistry for Vocational Schools II" a series of hands-on teaching units on visual spectrometry, together with the low-cost spectrometer Spektra™ were introduced in Slovenian and Polish vocational schools. One of the outcomes of the project was also an evaluation study on the impact of the hands-on approach to visible spectrometry on students' attitudes and academic achievements in relation to students' motivational orientations. In this paper only results of the evaluation study related to the impact of students' motivational orientations and study program on their attitudes towards the hands-on approach as experienced through selected teaching units are presented. Altogether, 295 students from Polish and Slovenian vocational school took part in the study. By applying the *k*-mean clustering procedure, two distinct clusters - motivational orientations of students - were identified based on autonomous and controlled motivation:

Cluster I - low quality motivational group of students (low autonomous and controlled motivations) and

Cluster II - good quality motivational group (high autonomous and low or average controlled motivation).

Students classified as the good quality motivation group (Cluster II) appreciate more the help of the Workbook in carrying out the experiments, the teacher's guidance of the experimental work, the relaxed working climate that prevailed during the work, the impact of the approach on understanding concepts from visible spectrometry, and the hands-on approach they were exposed. Differences in the mean values of points (Likert scale) assigned to the selected elements of the didactical approach were statistically significant. The good quality motivation group of students further stated that the approach enabled them to master better the specific knowledge and skills from visible spectrometry (*i.e.* the relation of the color of matter and light absorption, selection of the appropriate LED for measurement of transmittance, the role of the blank in the measurements, the relation of transmittance and absorbance, the usage of spectrometry for the determination of concentration, and handling the instruments and materials).

Differences in the mean values of points assigned to the specific knowledge and skills gained were also in this case statistically significant. The study further revealed that, apart from the students' motivational orientations, the study program they were enrolled in also influenced their attitudes towards the hands-on approach.

Kemija u vrtiću - radionica za djecu predškolske dobi Chemistry in the kindergarden - a workshop for pre-school children

Dominik CINČIĆ¹, Mirta PRAVICA², Vladimir STILINOVIĆ¹, Ivica ĐILOVIĆ¹, Sanja MEŠTROVIĆ¹ & Nikolina MARIČIĆ¹

¹Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Hrvatska

²Dječji vrtić Jarun, Bartolčići 39a, 10 000 Zagreb, Hrvatska

UI-38 / OL-38

U najranijoj dobi samo igra potiče ljudsko biće na korištenje tijela, osjetila i emocija, kako bi razvilo sposobnost mišljenja, razumijevanja i inteligenciju. Učenje otkrivanjem koje se zasniva se na vlastitom iskustvu i koje polazi od uočavanja i definiranja problema preko vlastite aktivnosti do pronalazanja rješenja u biti je osobina s kojima se rodimo.

U godinama predškolskog razdoblja u djetetovoj igri sve više počinje dominirati njegova sposobnost izmišljanja, zamišljanja i razmišljanja te je dovoljno razvijena motorika tijela i spretnost.

S obzirom da se učenje otkrivanjem može primijeniti na svim razinama obrazovanja, a ono se zasniva na pokusu (kojeg djeca izvode sama ili grupno), osmišljena je radionica za djecu predškolske dobi. Odabrani su prikladni pokusi temeljem kojih je moguće djeci približiti pojave koje se događaju u njihovoj svakodnevnici i potaknuti interes za promatranjem i proučavanjem svoje okoline.



(Ulla, 6 godina)

Tridesetero djece podijeljeno je u pet grupa, izvedeni su sljedeći demonstracijski i grupni pokusi:

1. Kuhanje čaja i promjena njegove boje uslijed dodavanja limunova soka.
2. Filtracija *prljave* vode (smjesa vode i prljavštine koja je metlom sakupljena u hodniku vrtića).
3. Destilacija čaja.
4. Igra s bojama, kapalicom, tikvicama i čašama (vodene otopine kiselinsko-baznih indikatora te vodene otopine limunske kiseline i sapunice).
5. Smrzavanje vode golim rukama (kristalizacija prezasićene otopine natrijevog acetata).
6. Voda koja potiče vatru (reakcija vode sa smjesom cinka, amonijevog nitrata i amonijevog klorida).

Što su orbitale i čemu (ne) bi trebale služiti? What are orbitals and what they should (not) be used for?

Vladimir STILINOVIĆ^a, Franka Miriam BRÜCKLER^b

^a Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska, ^b Matematički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Bijenička cest 30, 10000 Zagreb, Hrvatska

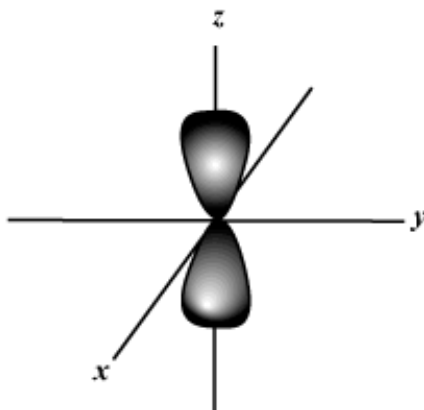
UI-39 / OL-39

Kvantnomehanički model atoma opisuje stanje elektrona u atomu orbitalom. Raspored elektrona po orbitalama određuje elektronska svojstva atoma. Nadalje, kombinacijom atomskih orbitala pri spajanju atoma u molekule nastaju molekulske orbitale koje definiraju elektronsku strukturu molekule. U nekim slučajevima dolazi do hibridizacije orbitala čime objašnjavamo primjerice tetraedarsku strukturu molekule metana.

Mnogi će učenik gorenavedeno lako znati izreći i prepričati, no znade li on pri tome što sve to *znači*? Uzevši u obzir da je definiciju pojma orbitale vrlo teško dati na razini koja ne zahtijeva dosta zahtijevan matematički aparat, znade li naš učenik u opće što to orbitala zaista *jest*? Ukoliko ne razumije pojam orbitale, razumije li išta uza nj vezano?

S druge strane, kako iz gorenavedenog razloga jasnu i jednoznačnu definiciju orbitale nije moguće izreći na srednjoškolskoj razini, autori udžbenikâ primorani su govoriti opisno i približno. To često može dovesti do zablude i pogrešnih zaključaka u učenikâ, što ih zapravo još više udaljuje od stvarnosti.

Svrha je ovoga priopćenja dati kritički osvrt na srednjoškolski pristup pojmu orbitale, kako s matematičkoga, tako i s kemijskoga stajališta, pri čemu će se ukazati na neke uobičajene nedoumice i zablude.



Slika 1. Uobičajen prikaz orbitale p_z . Ali što točno ova slika prikazuje?

**Pisane zadaće iz kemije: simbolički jezik i drugi problemi u rješavanju
Written (numerical) chemistry tasks: symbolic language and other solving
problems**

Marina LUETIĆ

3. gimnazija, Matice hrvatske 11, Split

UI-40 / OL-40

Pisane zadaće u kemiji neizostavan su dio nastavne prakse, osobito u dijelu vrjednovanja učenikovih postignuća. One mogu poslužiti kao važan izvor informacija o učenikovu poimanju kemijskih koncepata, mogu otkriti razloge njihova nenapredovanja ili ukazati na kriva shvaćanja tih koncepata. Upravo to pokazuje i ova analiza zadaća iz nastavnog sadržaja vezanog uz jednadžbu stanja idealnog plina i stehiometrijski račun na temelju jednadžbi kemijskih reakcija. Analizirano je 88 pisanih zadaća učenika 2. razreda gimnazije s ukupno pet brojčanih zadataka. Rezultati analize pokazali su da su smanjena učenička postignuća uvelike nastala zbog poteškoća učenika pri pisanju formula kemijskih spojeva i/ili jednadžbi kemijskih reakcija. Iz ovoga proizlazi ostatak (matematičkih) problema - nemogućnost izjednačavanja jednadžbe kemijske reakcije što rezultira pogrešnim stehiometrijskim odnosima i, posljedično, krivim rješenjima. Ovi problemi su samo površina, a vode k dubljem uzroku, nerazumijevanju ili pogrešnom razumijevanju specifičnog jezika struke, tzv. simboličkog jezika. Gdje su zadatci korektno simbolički opisani, nerijetko nailazimo na drugu vrstu problema, pogrešno razumijevanje stehiometrijskih odnosa množina, čemu je dublji uzrok nerazumijevanje koncepta množine. Time je potvrđena uzročno-posljedična veza između kognitivne strukture učenika i problema u rješavanju (brojčanih) zadataka. [1], [2], [3] Analiza zadaća pokazala je i nedovoljno razvijene vještine matematičke obrade informacija (razrješavanje dvostrukog razlomka, supstitucija unutar izraza, skraćivanje unutar razlomaka, račun vezan uz dimenzije fizičkih veličina i sl). Je li ovdje u pitanju problem unutar kemije same, problem svrhovitog povezivanja simboličkog jezika i kemijskih koncepata? Jesmo li nesvjesni nemogućnosti učenika da bez teškoća povežu sve tri razine Johnstonova trokuta? Radi li se možda o nemogućnosti povezivanja dvaju (tri) simbolička jezika, matematičkog, fizikalnog i kemijskog? Ili je riječ jednostavno o klasičnom problemu nastave prirodoslovnih predmeta, „ladičarenju“, nepovezivanju spoznaja iz više srodnih predmeta? Ova analiza nije mogla dati odgovor na ovo pitanje, ona je detektirala problem i predložila njegove moguće uzroke. Svakako bi neka buduća istraživanja u tom pogledu mogla pomoći razvoju nastavničke prakse kemije i ostalih srodnih predmeta.

[1] BouJaoude S., Barakat H.: Secondary school students' difficulties with stoichiometry. *School Science Review*, 81, 296 (2000) 91-98.

[2] Kempa, R.F. : Students' learning difficulties in science. Causes and possible remedies. *Enseñanza de las Ciencias*, 9 (1991) 119-128.

[3] Kempa, R.F., Nicholls, C.: Problem-solving ability and cognitive structure – an exploratory investigation. *European Journal of Science Education*, 5 (1983) 171-184.

Pogrešna shvaćanja temeljnih pojmova tijekom učenja kemije Misconceptions in chemistry

Draginja MRVOŠ-SERMEK

Prirodoslovno-matematički fakultet u Zagrebu, Kemijski odsjek, Zavod za opću i anorgansku kemiju, Horvatovac 102^a, 10 000 Zagreb

UI-41 / OL-41

Poučavanje kemije započinje s uzrastom učenika čije kognitivne mogućnosti uključuju i apstraktno mišljenje (oko trinaeste godine). Učenici u formalni obrazovni proces poučavanja kemije ulaze s osobnim iskustvom i formiranim predkonceptima o nekim kemijskim pojavama, koji često nisu u skladu sa znanstvenom istinom. Oni nastaju kao rezultat potrebe da se objasne pojave iz svakodnevnog života, a neke od njih vrlo su slične idejama koje nalazimo u povijesti kemije. Nažalost, ranije formirana pogrešna shvaćanja o nekim kemijskim pojavama i pojmovima mogu se učvrstiti, ali i formirati tijekom kemijskog obrazovanja. Posljednjih desetljeća istraživanja u nastavi kemije u svijetu učestalo se bave otkrivanjem alternativnih poimanja temeljnih kemijskih pojmova kod učenika, studenata i nastavnika. Iznimno zanimljiva je nastavnička populacija zbog utjecaja na brojne generacije učenika. Formiranje pogrešnih shvaćanja najčešće nastaje pri transformiranju makroskopske, opažajne spoznaje kemijske promjene na molekularni i simbolički nivo.[1,2]

U Hrvatskoj do sada nije bilo značajnijih edukacijskih istraživanja o navedenoj problematici u nastavi kemije. U ovom izlaganju bit će prikazani rezultati preliminarnih dijagnostičkih istraživanja provedenih u razdoblju od 2007. do 2010. godine na uzorku nastavnika srednjih i osnovnih škola, studenata prve godine PMF-a u Zagrebu, učenika srednjih i osnovnih škola, kao i apsolviranih nastavnika smjera studija kemije. Uzorak ispitanika kretao se od približno 350 (učenici osnovnih škola i studenti prve godine) do 20 (apsolventi nastavnika smjera). U istraživanju su sudjelovali nastavnici osnovnih i srednjih škola iz različitih dijelova Hrvatske, a nastavnici iz osnovnih škola dolaze iz gotovo svih Županijskih stručnih vijeća iz kemije. Uporabljeni ispitni materijal sadržavao je tradicionalna i konceptualna pitanja različitih tipova. Testiranja su provedena anonimno i bez prethodnog ponavljanja gradiva. Provjeravana su kemijska znanja o temeljnim pojmovima (tvar, kemijski element, relativna atomska masa, molekula elementarne tvari i kemijskog spoja, jednadžba kemijske reakcije, otopine, osmoza, kemijska ravnoteža i dr.) Dobiveni rezultati pokazuju da je u mnogih skupina ispitanika usvojenost nastavnih sadržaja na najnižem stupnju Bloomove skale kognitivnih postignuća. Rezultati ovakvih istraživanja korisni su pri razvijanju novog predmetnog kurikulumu na svim nivoima, kod poučavanja studenata kemije nastavničkih smjerova, ali i sveučilišnim, srednjoškolskim i osnovnoškolskim nastavnicima kemije pri izboru strategija, metoda i postupaka poučavanja kemijskih sadržaja.

[1] K. Taber, *Chemical misconceptions – prevention, diagnosis and cure*, Volume I and II, Royal Society of Chemistry, London 2002.

[2] H.-D. Barke, A. Hazari, S. Yitbarek, *Misconceptions in Chemistry – Addressing Perceptions in Chemical Education*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.

**Izračunavanje elektronegativnosti iz energija ionizacije i konstrukcija
periodnog sustava elemenata**
**Calculating electronegativities from ionization energies and construction of
the periodic system of elements**

Petar VRKLJAN

Novakova 32, 10 000, Zagreb, Hrvatska
petar.vrkljan@chem.pmf.hr

Ni u jednom, meni poznatom, udžbeniku nema ideje da bi se nešto moglo mjeriti, ili poslužiti rezultatima mjerenja, za izračunavanje elektronegativnosti. Takav pristup ne odgovara koncepciji nastave u kojoj prevladava istraživački miniprojekt. Zato sam smislio istraživački miniprojekt u kojemu učenici na temelju energija ionizacije izračunavaju elektronegativnosti kemijskih elemenata.

Budući da je PSE sačinjen od redova u kojima popunjenost atoma elektronima raste za jedan do kompletiranja podljuske u atomu plemenitog plina, a sukcesivnim se redovima dodaje sljedeća podljuska, novo svojstvo mora biti energija podljuske. Elektronegativnost je prema tome moguće definirati na temelju prosječne energije valentnog elektrona. [1,2,3,4]

Podatci koje rabe učenici dati su u tablici koja sadrži energije ionizacije izražene u elektronvoltima: Tu istu tablicu učenici su prije toga rabili za određivanje elektronskih konfiguracija atoma u osnovnom stanju.

Nakon što su izračunali elektronegativnosti prvih 54 kemijskih elemenata, sami konstruiraju periodni sustav elemenata (PSE) pozicioniranjem kemijskih elemenata na temelju rednog broja i izračunatih vrijednosti elektronegativnosti.

Sedamdeset posto učenika smjestilo je helij u drugu skupinu. To je dosljedan zaključak i dobro riješen zadatak, jer je prosječna energija ionizacije valentnih elektrona atoma helija manja od neonove.

[1] Pauling, L., *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932) 3570-3582.

[2] Mullikan, R. S., *J. Chem. Phys.* **2** (1934) 782-793.

[3] Allen, L.C., *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 9003-9014.

[4] Sanderson, R. T., *J. Chem. Educ.* **65** (1988) 112-118.

[5] Vrkljan, P., *Tumačenje građe atoma i energija ionizacije*, Nove Slike iz Kemije, Školska knjiga, 2004, str. 255-271.

Opisivanje kemijskih promjena simboličkim jezikom - jednadžba kemijske reakcije
Using symbolic language to describe chemical changes - chemical equations

Monika ŠTETIĆ & Nenad JUDAŠ

Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu
monika.stetic@gmail.com judas@chem.pmf.hr

UI-43 / OL-43

Kemija je znanost koja počiva na pokusima. Od pokusa sve počinje, pa je nužno da tako bude i s nastavom kemije. Na žalost, moramo konstatirati da je danas pokus u nastavi kemije zanemaren, a kad ga i ima onda je uporabljen na deskriptivnoj razini - pokus najčešće potvrđuje rečeno. Uglavnom se zanemaruje srž pokusa, njegova prava kemijska narav. A to nije logično, zar ne?

Da bismo opisali kemijske promjene i "razumjeli" kemiju morali smo, zbog složenosti promjene, pronaći i odgovarajući pojednostavljeni način prikazivanja. Zbog toga je u tijelo kemije uveden i utkan poseban jezik kemijskih simbola pomoću kojeg opisujemo događaje. Taj jezik ima svoja specifična pravila - sebi svojstvenu gramatiku. Naučiti opisivati kemijske događaje simboličkim jezikom, posebna je zadaća koja zahtijeva i posebne kognitivne sposobnosti. Upravo zato je svladavanje jezika kemije upravo dobra vježba za mladi um.

To je razlog zašto tijekom nastave kemije treba veliku pažnju posvetiti pisanju jednadžbi kemijskih reakcija na temelju opažanja tijekom izvedenog pokusa. Ta vježba mora biti trajni nastavni cilj. Na žalost, ona je danas često zanemarena s obzirom na "navodni" veliki opseg nastavnih sadržaja. Međutim, pristupimo li ispravno ovom nastavnom cilju i razvijemo li nastavnu strategiju koja će počivati na pokusima iznenada ćemo uštedjeti vrijeme. Pokazat će se da je sporedno koliko je planom i programom bilo predviđeno sati za vježbanje i učenje trajnih ciljeva, a učinkovitost poučavanja će biti značajno veća.

Bitno je raspoznati i razlikovati glavne i sporedne nastavne, ali i edukacijske ciljeve. S druge strane, ukoliko se nakon nekog vremena usmjerimo na složenije pokuse postići ćemo i puno više. Ali, trajne ciljeve treba vježbati na *svakom* nastavnom satu i nikada ih se ne smije zanemariti. Na taj način učenicima postaje navika ispravno bilježiti opažanja, pisati ispravne jednadžbe kemijskih reakcija i kritički promatrati svaki pokus. Više je metoda kojima se može poslužiti ne bi li se zadovoljilo gramatička pravila kemijskog simboličkog jezika. Pokazat ćemo to na nekoliko primjera jednostavnih pokusa i pri tome upozoriti na potrebna predznanja i sposobnosti koje učenici moraju imati kako bi mogli uspješno učiti kemijski jezik.

Završni pokusi na seminarima *E*-škole kemije
Final experiments on seminars of the *E*-school of chemistry

Nenad JUDAŠ, Vladimir STILINOVIĆ & Petar VRKLJAN

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

UI-44 / OL-44

Svake godine u više gradova diljem Hrvatske održe se seminari *E*-škole kemije za učenike i nastavnike osnovnih i srednjih škola. Do sada je održano 46 takvih seminara. Na svakome seminaru održi se paralelno nekoliko različitih radionica, tako da svaki sudionik (nastavnik ili učenik) sudjeluje na dvjema radionicama od kojih svaka traje 90 minuta.

Nakon održanih radionica, svi se sudionici seminara, kako učenici tako i nastavnici, okupe u najvećoj prostoriji škole koja je domaćin dotičnoga seminara te prate demonstracije zanimljivih i poučnih pače i nadasve efektivnih pokusa u izvedbi autorâ ovoga priopćenja. Seminar se s tim demonstracijskim pokusima završava.

Neki od najbolje primljenih, te stoga i najčešće izvedenih pokusa, su:

- Briggs-Rauscherova reakcija
- Reakcija „Old Nassau“
- Landoltova reakcija
- Plava i šarena boca
- Smeđa boca
- Pokusi s tekućim dušikom
- Pokusi s tekućim kisikom
- Pokusi sa suhim ledom
- Gorenje parafina
- Reakcija organske tvari (*gumenog medvjedića*) s kalijevim kloratom
- Termit
- Pokusi sa svijećom
- Kristalizacija iz prezasićene otopine natrijeva acetata
- Reakcije bakrovih(II) te željezovih(III) kationa s jodidnim anionima

Ukupno je izvedeno stotinjak različitih pokusa. Autori priopćenja smatraju da bi demonstracija nekih od zanimljivijih pokusa sa završnica seminarâ *E*-škole kemije, osim poučne upute za izvođenje privlačnih i efektivnih pokusa koji pobuđuju pažnju i interes učenikâ, predstavljala također i dostojnu završnicu rada sekcije Obrazovanje na XXII. Hrvatskom skupu kemičara i kemijskih inženjera.

MINI SIMPOZIJ

Međunarodna godina kemije 2011

**Hrvatski znanstveni i stručni časopisi iz kemije, kemijskog
inženjerstva i srodnih područja- Stanje i perspektive**

MINI SYMPOSIUM

International Year of Chemistry 2011

***Croatian scientific and professional journals in chemistry,
chemical engineering and related fields - Status and
perspectives***

SADRŽAJ / CONTENTS

Međunarodna godina kemije 2011 <i>International Year of Chemistry 2011</i>	
Snježana PAUŠEK-BAŽDAR & Nenad TRINAJSTIĆ	83
Kratki nacrt alkemije i kemije u Hrvata <i>A brief review of alchemy and chemistry in Croatia</i>	
Miljenko DUMIĆ & Krunoslav KOVAČEVIĆ	85
Prezentacija knjige “Ogledi o Vladimiru Prelogu” <i>Presentation of the “Homage to Vladimir Prelog”</i> Prezentatori/ <i>Presenters</i> : Miljenko Dumić, Krunoslav Kovačević, Krešimir Jakopčić, Vitomir Šunjic	
Boris KAMENAR	86
Prezentacija knjige “Sjećanja jednog kemičara” <i>Presentation of the “Memories of a Chemist”</i> Prezentatori/ <i>Presenters</i> : Boris Kamenar, Drago Grdenić, Branko Kaitner, Marina Cindrić	
Ivan PILJAC	87
Prezentacija knjige “Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode” <i>Presentation of the “Sensors of Physical Measures and Electroanalytical Methods”</i> Prezentatori/ <i>Presenters</i> : Ivan Piljac, Mario Cifrek, Njegomir Radić	
Hrvatski znanstveni i stručni časopisi iz kemije, kemijskog inženjerstva i srodnih područja- Stanje i perspektive <i>Croatian scientific and professional journals in chemistry, chemical engineering and related fields - Status and perspectives</i>	
Nikola KALLAY	90
Potreba za znanstvenim časopisima u Hrvatskoj <i>Necessity for scientific journals in Croatia</i>	
Danko ŠKARE	91
60 godina časopisa <i>Kemija u industriji</i> – odraz razvoja kemije i kemijskog inženjerstva u Hrvatskoj <i>60 Years of <i>Kemija u industriji</i> Journal – Reflection of Chemistry and Chemical Engineering Development in Croatia</i>	
Želimir KURTANJEK	92
Održi trendova razvoja kemijskog i biokemijskog inženjerstva u časopisu <i>Chemical and Biochemical Engineering Quarterly</i> <i>Impact of development trends of chemical and biochemical engineering in <i>Chemical and Biochemical Engineering Quarterly</i> journal</i>	
Vladimir MRŠA	93

Dilema znanstvenog izdavaštva: e-časopisi vs. p-časopisi <i>A dilemma of scientific publishing: e-journals vs. p-journals</i>	
Branko VITALE	94
Trece stoljeće časopisa <i>Periodicum Biologorum</i> <i>Third century of Periodicum Biologorum</i>	
Nenad TRINAJSTIĆ	95
Kemija u publikacijama Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti <i>Chemistry in publications of Croatian Academy of Sciences and Arts</i>	

Kratki nacrt alkemije i kemije u hrvata A brief review of alchemy and chemistry in Croatia

Snježana PAUŠEK-BAŽDAR, Nenad TRINAJSTIĆ

Dosadašnja istraživanja su pokazala da su Hrvati prisutni u razvitku europske alkemije i kemije već u najstarijim povijesnim razdobljima. Neki od njih su djelovali u domovini, a neki u stranim znanstvenim središtima. Tako već u 14. stoljeću nalazimo Istarske alkemičare Petra Bona i Daniela Istranina, koji su djelovali u Puli. Prvi je objavio zapaženo djelo *Novi dragocjeni biser*, a drugi *Poemu o kamenu mudraca ili crvenom eliksiru*. Premda nema osobnih pisмениh tragova o svom radu, u hrvatskoj alkemiji je nezaobilazno spomenuti kraljicu Barbaru Celjsku, koja je početkom 15. stoljeća u podrumu svog dvorca u Samoboru načinila laboratorij u kojem je navodno transmutirala bakar u srebro i zlato. O tom njenom radu je pisao njen suvremenik, češki alkemičar Johann von Laaz.

MS-1 / MS-1

Krajem 16. stoljeća Istarski alkemičar Ivan Bratti je objavio *Razgovor o staroj i novoj medicini*, u kojem je opisao pripremu umjetnog zlata i njegovu uporabu u liječenju. U 17. stoljeću u Varaždinu je djelovao Ivan Leopold Payer, u čijem djelu *Prilagođena osnova prirode lječiteljice* nalazimo odraz suvremenih iatrokemijskih pogleda Jana Baptista van Helmonta.

U 18. stoljeću djelatni su hrvatski sljedbenici flogistonske teorije: Ruđer Bošković, Pavao Thaller, Josip Franjo Domin i Julije Bajamonti te sljedbenici antiflogistonske teorije: Ljudevit Mitterpacher i Grgur Peštalić. Među prvima su se osobito istaknuli Požežanin Pavao Thaller, kao autor prvog rukopisnog udžbenika iz kemije i Josip Franjo Domin u čijem djelu nalazimo recepciju suvremene pneumatske kemije, prvu takve vrste na tlu Austrijske carevine. Među antiflogistonistima pak ističe se Ljudevit Mitterpacher, koji je samo dvije godine nakon prijevoda Lavosisierove *Osnova kemije* na njemački jezik (1792.), prihvatio suvremene kemijske poglede u svom djelu *Gospodarstvena tehnologija* (1794.).

Po dokinuću Filozofskog fakulteta Kraljevske zagrebačke akademije znanosti (1850.), pa sve do osnutka prirodoslovnih katedri na modernom Sveučilištu (1876.), više od četvrt stoljeća nije bilo sveučilišne nastave iz kemije. Ona se promicala u okviru Hrvatsko-slavonskoga gospodarskog društva, Kraljevskog gospodarskog i šumarskog učilišta u Križevcima i na hrvatskim realkama i realnim gimnazijama. U to doba bilježimo i objavljivanje prvog udžbenika iz kemije napisanog na hrvatskom jeziku *Obća kemija za male realke* (1866.), autora Pavla Žulicia, profesora na Zagrebačkoj realci.

Osnutkom modernog Sveučilišta u Zagrebu, prvi profesor kemije je Aleksandar Veljkov, koji djeluje nepune dvije godine, a nasljeđuje ga Gustav Janeček, koji je djelovao gotovo pola stoljeća te je utemeljio kemijsku sredinu i odgojio niz generacija hrvatskih kemičara. Prvi doktor kemijskih znanosti je bio Vatroslav Horvat iz Virovitice, potom Srećko Bošnjaković, Ivan Fröschl i drugi. Prve doktorandice iz kemije su bile: Vjera Rojc-Katušić iz Bjelovara te Jelka Divjak i Draga Cernjak iz Zagreba. Kako je bio tajnik Razreda, a neko vrijeme i predsjednik Akademije znanosti i umjetnosti, Janeček je pored svojih radova, objavljivao i radove svojih doktoranada u *Radu JAZU*. Nedostatak *Rada* bio je u tome što nisu objavljivani sažetci na stranom jeziku. Tek u 20. stoljeću, po utemeljenju Hrvatskog kemijskog društva (1926.) pokrenut je časopis *Arhiv za hemiju i farmaciju*, koji postaje, nakon četiri promjene imena, međunarodno poznata *Croatica Chemica Acta* (1956.). Janeček je sagradio dva kemijska instituta, a uskoro je osnovao i Farmaceutski tečaj, pozvavši Julija Domca, koji se iz Beča vratio u Hrvatsku i koji je svojom disertacijom o heksenu iz

XXII. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA

iz manitola bio prvi hrvatski kemičar u međunarodnoj znanosti u to doba. Janečeka je naslijedio najprije Pušin, a zatim Flumijani.

Utemeljenjem Tehničke visoke škole (1918.), kasnije Tehničkog, pa Tehnološkog fakulteta, a danas fakulteta Kemijskog inženjerstva i tehnologije, kemija u Hrvatskoj dobiva novi zamah. Jedan od njegovih utemeljitelja Vladimir Njegovan, profesor analitičke i anorganske kemije, organizira nastavu i okuplja kemičare, od koji su neki već stekli međunarodni ugled: Ivana Mareka za organsku kemiju, Ivana Plotnikova za fizikalnu, Franju Hanamana za kemijsku tehnologiju i metalurgiju i druge. Osobito poglavlje u razvitku kemije čini dolazak nobelovca Vladimira Preloga (1935.), koji je prije odlaska u Zürich šest godina djelovao na tom fakultetu i utemeljio zagrebačku školu organske kemije. Njegovi suradnici iz tog razdoblja znatno su utjecali na daljnji razvitak hrvatske kemije (Balenović, Cerkovnikov, Hahn, Kolbah, Proštenik, Režek i drugi).

Osnutkom ostalih fakulteta Zagrebačkog Sveučilišta, kemija se utemeljuje i razvija na srodnim fakultetima. Od 1917. to je Medicinski fakultet (Bubanović, Pinter, Ruždić, Proštenik...), od 1919. Gospodarsko-šumarski fakultet, koji se kasnije razdvaja na Agronomski i Šumarski (Šolaja, Mohaček, Rogina...), od 1924. to je Veterinarski fakultet (Režek, Šir, Lutkić...), od 1941. to je Farmaceutsko-biokemijski fakultet (Iveković, Filipović, Deželić, Težak, Ašperger...) i drugi. Osnutkom Instituta Ruđer Bošković (1960.), u kojem dolazi do snažnog razvitka svih područja egzaktnih i prirodnih znanosti, hrvatska kemija dostiže razinu njenog razvitka u svijetu.

**Prezentacija knjige *Ogledi o Vladimiru Prelogu*
The Book *Homage to Vladimir Prelog* Presentation**

Miljenko DUMIĆ,^a Krunoslav KOVAČEVIĆ,^b

^aOdjel za biotehnologiju, Sveučilište u Rijeci, S. Krautzeka bb, HR-51 000 Rijeka

^bGalapagos istraživački centar d.o.o., Prilaz baruna Filipovića 29, HR-10000 Zagreb

Sredinom srpnja 2010. iz tiska je izašla dvojezična knjiga *Ogledi o Vladimiru Prelogu / Homage to Vladimir Prelog* koja je naišla na pozitivne odjeka među poznavateljima života i djela Vladimira Preloga, ali i šire stručne javnosti [1-6].

MS-2 / MS-2

***Ogledi o Vladimiru Prelogu/
Homage to Vladimir Prelog***

Nakladnik: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Odbor za obilježavanje 100. obljetnice rođenja nobelovca Vladimira Preloga

Za nakladnika: S. Kurajica

Odgovorna urednica: M. Kaštelan-Macan

Autori i urednici: M. Dumić i K. Kovačević

Recenzenti: K. Jakopčić i V. Šunjić

Prijevod na engleski: T. Kovačević

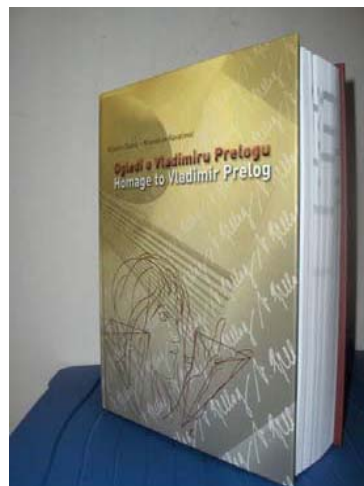
Lektura: B. i M. Šimat

Grafičko oblikovanje: S. Engelman Džafić

Realizacija: LASERplus

Izdano: Zagreb 2010.

Broj primjeraka/stranica: 500 / 616



Knjiga donosi kronološki sortirane i sve do 2008. godine objavljene priloge posvećene nobelovcu Vladimiru Prelogu kao znanstveniku, učitelju, hrvatskom domoljubu i osobi te njihov autorski prikaz cjelokupnog materijala u opširnom eseju *Ogledi o Vladimiru Prelogu*. U njemu su s ljubavlju i poštovanjem oslikane sve Prelogove vrline, a podijeljen je na poglavlja: *Tko je bio Vladimir Prelog?*, *Prelog i Hrvatska*, *Počasti*, *Osobnost i interesi*, *Javna istupanja – protesti – politika i Pogovor*.

Pretisci najvažnijih članaka, dijelova knjiga i mrežnih stranica upotpunjuju knjigu, dok je mnoštvo ostalih dokumenta otisnuto na priloženom DVD-u i obuhvaća preko 1500 stranica. Organizacija materijala omogućuje lagano pretraživanje po autorima, godinama ili naslovima članaka. Knjiga je ilustrirana brojnim fotografijama iz Prelogova života i njegovih susreta s brojnim svjetskim znanstvenicima i njegovim učenicima.

[1] M. Kaštelan-Macan, *AMAC Universitatis Zagrabensis* **12** (17) (2010) 13.

[2] M. Kaštelan-Macan, *Glasnik AMACIZ*, **45** (2010) 38.

[3] N. Trinajstić, *Kem Ind.* **59** (10) (2010). 512–514.

[4] M. Lipovac, <http://www.croatia.ch/kultura/znanost/100801.php> (08. 10. 2010.)

[5] N. Trinajstić, *Croat. Chem. Acta* **83** (4) (2010) CCCCIX - CCCCXII.

[6] N. Trinajstić, *Farm. Glasnik* **66** (9) (2010) 513–516.

Sjećanja jednog kemičara Memories of a chemist

Boris KAMENAR

Knjižica profesora Borisa Kamenara *Sjećanja jednog kemičara* je četvrta u nizu *Hrvatski kemičari i kemijski inženjeri* u izdanju časopisa *Kemija u industriji*. Ona je svojevrsni prikaz autorovih istraživanja u području strukturne i anorganske kemije. On oslikava razvoj tog znanstvenog područja u nas i u uspoređuje ga s onim u svijetu. Autor svoje sjećanje započinje gimnazijskim školovanjem u Sušaku i studijem kemije na Tehničkom fakultetu u Zagrebu nakon čega se kao mladi inženjer kemije zapošljava u riječkoj *Tvornici dizalica i ljevaonici Vulkan* gdje osniva pogonske laboratorije za kemijska i metalurška ispitivanja. S uspjehom priređuje vatrostalnu masu indukcijskih peći za taljenje čelika i ljevačke pijeske iz domaćih sirovina. Nakon trogodišnjeg iskustva u industriji izabran je za asistenta Instituta „Ruđer Bošković“ u Odjelu strukturne i anorganske kemije kojeg osniva i vodi profesor Drago Grdenić. Tu istražuje nove metode dobivanja vrlo čistog silicija i rast monokristala germanija i silicija za poluvodičku upotrebu. Razvijena je lijepa suradnja sa zagrebačkom tvornicom *Radioindustrija*. Sve više ga zanima odnos strukture i svojstava tvari i narav kemijske veze, posebno stereokemijska uloga nepodijeljenog elektronskog para u anorganskim strukturama.

U tijeku dva jednogodišnja boravka na Sveučilištu u Oxfordu u grupi profesorice Dorothy C. Hodgkin, dobitnice Nobelove nagrade za kemiju 1964. godine, metodom rendgenske strukturne analize rješava veći broj struktura. Ističe se rješenje strukture Eschenmoserovog pseudo-korina, međuprodukta u pokušaju sinteze koenzima B₁₂ i u suradnji s farmaceutskom tvrtkom *Smith, Klein and French* strukture histamin H₂-receptorskog antagonista tzv. burimamida, novog tipa aktivnog inhibitora histaminski stimulirane želučane kiseline.

Povratkom u Zagreb uključuje se u istraživanja struktura živinih spojeva s različitim ligandima čime utvrđuje i potvrđuje Grdenićeva načela kristalokemije i stereokemije žive. Ipak, sve više ga zanimaju strukture kompleksnih spojeva prijelaznih metala. Bili su to kompleksi s vezom željezo–kisik–željezo, a zatim deseci kompleksa molibdena koji s obzirom na koordinaciju i stereokemiju molibdena s različitim ligandima mogu poslužiti kao modeli aktivnog mjesta u molibdoenzimima. Sintezi i određivanju strukture molibdenovih spojeva ostaje vjeran i u istraživanjima polioksomolibdata i polioksomolibdovanadata kao izvanrednih modela za fundamentalna istraživanja katalize i studij interakcije između organskih molekula i katalitičke površine metalnih oksida. Kompleksnim spojevima prijelaznih metala bavi se i u Novom Zelandu gdje je u tri navrata boravio kao gostujući profesor.

Za kraj, posebno se mora istaknuti višedesetljetna suradnja autora i njegovih suradnika s djelatnicima tvrtke *PLIVA d. d.* Od mnogih strukturnih istraživanja biološki i farmakološki zanimljivih tvari posebno je vrijedno određivanje strukture novog antibiotika (SUMAMEDA) i drugih njemu sličnih makrocikličkih spojeva.

Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode
Sensors of Physical Measures and Electroanalytical Methods

Ivan PILJAC

MediaPrint Tiskara Hrastić, Zagreb 2010

(Udžbenik Sveučilišta u Zagrebu, 731 str., 16 × 23 cm, mekani uvez, ISBN 953-95404-0-2)

Knjiga je prvi interdisciplinarni sveučilišni udžbenik o sensorima fizikalnih veličina i elektroanalitičkim tehnikama na hrvatskom jeziku i nema uzora u hrvatskoj stručnoj literaturi. U opsežnom rukopisu obrađeni je sadržaji nekoliko predmeta koji se predaju na Sveučilištu u Zagrebu i drugim sveučilištima povezujući ih na nov i originalan način čime je postignuta visoka mjera izvornosti knjige. Udžbenik namijenjen je studentima prirodoslovnih, tehničkih i drugih fakulteta koji studiraju načine mjerenja i regulacije fizikalnih veličina u sklopu nastavnih predmeta analitičke kemije, fizikalne kemije, instrumentalne analize, predmeta vezanih uz mjerenje, kontrolu i regulaciju tehnoloških postupaka te nastavnih predmeta vezanih uz biokemijske procese u industriji i prirodnim biološkim sustavima. Knjiga je oblikovana u 14 poglavlja, sadrži popis važnijih knjiga, preglednih i izvornih članaka iz znanstvenih časopisa, popis korištenih simbola i predmetno kazalo.

MS-4 / MS-4

U prvom poglavlju tumače se teorijske osnove pojava na granici dviju faza koje imaju pokretljive (slobodne) nosioce električnog naboja (elektroni, šupljine, dipoli i ioni). Na toj granici, zbog razlika u elektrokemijskom potencijalu prenosilaca naboja nastaje spontano razdvajanje naboja odnosno uspostavlja se razlika u električnom potencijalu graničnih površina iz čega rezultira *kontaktni potencijal* na granici faza dvaju različitih metala, metala i poluvodiča odnosno između poluvodiča p- i n- tipa odnosno *elektrodni potencijal* na granici faze metal-elektrolitna otopina. Tu su objašnjene i temeljne zakonitosti pojava na dodirnoj površini elektroda-otopina, prijenosa nosioca električnog naboja kroz električni dvosloj na površini elektrode i međuzavisnosti između fizikalnih veličina koje određuju tok elektrokemijske reakcije.

Posebnu cjelinu čini drugo poglavlje. U njemu su objašnjena obilježja elektroničkih analognih i digitalnih električnih sklopova što se rabe u mjerenju fizikalnih veličina te izradi suvremenih elektrometrijskih mjernih naprava. Detaljno su opisana svojstva operacijskih pojačala jer su to temeljni analogni elektronički sklopovi s pomoću kojih se obavlja generiranje, mjerenje i regulacija analognih električnih veličina kojima se potiče, kontrolira ili prati tok elektrokemijske reakcije na elektrodi. Opisane su i složenije elektroničke naprave temeljene na uporabi operacijskih pojačala s pomoću kojih se kontroliraju analogne električne veličine u potenciostatskim, potenciodinamičkim i amperostatskim elektrometrijskim mjerenjima. Iznose se i načela rada i primjene digitalnih elektroničkih elemenata u mjerenju fizikalnih veličina koji su danas neizostavne sastavnice mjernih naprava.

U trećem poglavlju detaljno se opisuje elektroanalitička metoda potenciometrija i senzori temeljeni na potenciometrijskim mjerenjima. Opisuju se značajke kovinskih, ion-selektivnih, staklenih, elektroda s tekućom membranom, elektroda za plinove i enzimskih potenciometrijskih elektroda (biosenzori).

Uz klasične naprave za mjerenje električnog napona potenciometrijske ćelije opisuju se i suvremene poluvodičke mjerne naprave temeljene na *tranzistoru s efektom polja i izoliranom upravljačkom elektrodom* (engl. akronim IGFET) u kojem se električni potencijal upravljačke elektrode (vrata) regulira kemijskom reakcijom (CHEMFET), ionsko-selektivnom membranom

(ISFET), reakcijom enzima (ENFET), parcijalnim tlakom plina (GasFET) odnosno biomolekulama (BioFET) i tako ostvaruje potenciometrijski mjerni signal u senzoranju pojedine molekulske vrste. Opisuju si i senzori za plinove s čvrstim elektrolitom.

U četvrtom i petom poglavlju detaljno se opisuje voltametrijske metode i voltametrijski senzori u kojima je signal pobude električni napon a odzivni signal jakost električne struje. Klasična voltametrijska metoda u kojoj je radna elektroda kapajuća živina elektroda tj polarografija opisuje se u četvrtom poglavlju gdje se uz klasičnu polarografiju daje i opis Tast-polarografije.

Ostale voltametrijske metode opisuju se u 5. poglavlju. Ovdje se prvo opisuje voltametrija s linearnom promjenom potencijala, konvolucijska odnosno semiintegralna voltametrija i ciklička voltametrija te utjecaj prateće kemijske reakcije i adsorpcije na voltametrijski odziv. Nadalje se opisuju voltametrije s pravokutnim naponskim impulsom pobude, impulsna voltametrija, diferencijalna impulsna voltametrija i voltametrija s pravokutnim izmjeničnim signalom pobude.

U nastavku se opisuje voltametrija uz prisilnu konvekciju, rotirajuća disk-elektroda, rotirajuća elektroda s diskom i prstenomi i rotirajuća žičana elektroda.

U istom poglavlju opisuju se voltametrijski (amperometrijski) senzori s naglaskom na kemijski modificirane elektrode, amperometrijski biosenzori, kisikova (Clarkova) elektroda, minijaturni (submilimetarski) biosenzori, te imunosenzori i drugi amperometrijski senzori.

U 6. poglavlju opisuje je elektroanalitička metoda elektrogravimetrije činjena uz regulaciju napona odnosno regulaciju jakosti struje elektrolize, te metoda elektroseparatorije uz uporabu živine radne elektrode velike površine.

U 7. poglavlju opisuje se izravna i neizravna kulometrija (kulometrijska titracija) i to uz regulaciju potencijala radne elektrode odnosno regulaciju jakosti struje elektrolize.

Načini određivanja završne točke titracija opisuju se u 8. poglavlju. Opisuje se potenciometrijska metoda s jednom odnosno dvije indikatorske elektrode i načini uporabe amperometrijske metode s jednom odnosno dvije indikatorske elektrode.

Elektrometrijske metode s otapanjem pretkoncentriranog analita (stripping analiza) opisuju se u 9. poglavlju knjige. Opisuju se načela i primjena; voltametrije anodnog otapanja, voltametrije katodnog otapanja, potenciometrije otapanja analita te analize redukcijom (oksidacijom) adsorbiranog sloja.

U 10. poglavlju opisuje se elektroanalitička metoda konduktometrija i konduktometrijska titracija. Opisuju se električna svojstva otopina, električna pokretljivost i prijenosni broj iona. Posebno električna provodnost H^+ i OH^- iona u vodenim otopinama. Uz klasičnu opisuje se i visokofrekvencijska konduktometrijska titracija (oscilometrija). U nastavku se opisuju konduktometrijski senzori čiji rad se temelji na promjeni električne provodnosti tekućih i čvrstih tvari pod učinkom molekulske vrste analita.

Teorijske osnove optičkih senzora temeljenih na apsorpciji elektromagnetskog zračenja, luminiscenciji, kemiluminiscenciji i Ramanovom raspršenju svjetla opisuju se u 11. poglavlju. Vezano na svjetlovođe i optička vlakna daju se temeljne fizikalno kemijske zakonitosti refleksija i refrakcija svjetla. Detaljno se opisuju; senzori zasnovani na apsorpciji prolazećeg i reflektiranoga svjetlosnoga snopa i senzori zasnovani na luminiscenciji. U nastavku se opisuju senzori temeljeni na drugim mehanizmima djelovanja, navlastito optode zasnovane na fluorescenciji NADH, optički senzori zasnovani na apsorpciji unutar utrnjućega polja, optički senzori zasnovani na interferometrijskom načelu i optički senzori zasnovani na rezonanciji površinskih plazmona.

Eksplozivni razvoj nano kemije i nano tehnologije koji se temeljeni na promjeni električnih i drugih svojstava tvari kad imaju dimenzije manje od 100 nm, naglašen je i u 12. poglavlju ovog udžbeniku. Tu se opisuju; senzori temeljeni na nanočesticama i nanoklasterima, senzori temeljeni na nanožicama i nanocijevima i senzori temeljeni na nanostrukturama uklopljenim u unutrašnjost materijala te nanomehanički senzori.

U 13. poglavlju opisuju se termodinamičko izvorište piezoelektričnog učinka, piezoelektrični materijali te senzori i pretvornici temeljeni na piezoelektričnom učinku. Navodi se uporaba piezoelektričnih senzora u otopinama i piezoelektrični senzori temeljeni na površinskom akustičkom valu

Posljednje poglavlje obuhvaća senzore temperature i toplinskog toka. Opisuju se senzori temeljeni na električnoj provodnosti tvari (otpornici i termistori) i senzori temeljeni na termoelektričnom učinku (Seebeckov učinak, termopar i termocup).

Potreba za znanstvenim časopisima u Hrvatskoj
Necessity for scientific journals in Croatia

Nikola KALLAY

Urednik časopisa Croatica Chemica Acta

Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Horvatovac, 102A, 10000 Zagreb

MS-5 / MS-5

Prirodne znanosti su međunarodnog su karaktera. To se posebno odnosi fiziku, kemiju i druge fundamentalne discipline. Hrvatska kemijska znanost dosegla je već ranije međunarodnu razinu pa hrvatski kemičari uglavnom svoje rezultate objavljuju u međunarodno uvaženim znanstvenim časopisima. Da bi hrvatski kemičari mogli objavljivati rezultate svojeg znanstvenog rada nema potrebe za hrvatskim kemijskim časopisom. Stoga treba odgovoriti na pitanje zbog čega je hrvatski znanstveni časopis u području kemije, kao Croatica Chemica Acta (CCA), potreban i zašto ga je potrebno financirati iz državnog proračuna. Razloga ima više. Croatica Chemica Acta je jedan od nekoliko međunarodno uvažavanih hrvatskih časopisa. Dugi niz godina uključena je u međunarodni sustav referiranja (Science Citation Index, Current Contents, Scopus i dr.). Kao fundamentalni časopis koji pokriva sve grane kemije ima zadovoljavajući faktor odjeka, posebno ako se razmatra petogodišnje razdoblje. Uz osamdesetpet godišnju tradiciju koju ne valja prekidati, i promidžbu Hrvatske kao zemlje u kojoj se njeguje znanost, Croatica Chemica Acta ima zadatak međunarodnog povezivanja hrvatske kemijske znanosti. U tu svrhu posebno služe tematski brojevi časopisa u kojima se hrvatski radovi nalaze zajedno s radovima značajnih svjetskih centara. Izdavanje fundamentalnog časopisa kao CCA ne nalazi na financijsku podršku privrede te ga treba financijski poduprti iz državnog proračuna.

60 godina časopisa *Kemija u industriji* – odraz razvoja kemije i kemijskog inženjerstva u Hrvatskoj
60 Years of *Kemija u industriji* Journal – Reflection of Chemistry and Chemical Engineering Development in Croatia

Danko ŠKARE

Kemija u industriji, Berislavićeva 6/I, 10000 Zagreb, Hrvatska

Uz kratku povijest časopisa *Kemija u industriji* opisat će se temeljna uloga časopisa te analizirati struktura prispjelih i objavljenih znanstvenih i stručnih članaka. Opisat će se rezultati razvoja časopisa u internetskoj eri uključujući i nove dizajne. Istaknut će se bibliometrijski podaci uključujući citiranost članaka i faktor utjecaja časopisa. Analizirat će se i izdavanje edicija te doprinos časopisa u njegovanju i razvoju hrvatske kemijske nomenklature i terminologije. Predložiti će se metode i akcije za osiguranje izlaženja časopisa u kriznim uvjetima putem uske suradnje s akademskom zajednicom, industrijom i državnim institucijama.

MS-6 / MS-6

**Odrazi trendova razvoja kemijskog i biokemijskog inženjerstva u časopisu
Chemical and Biochemical Engineering Quarterly
Impact of development trends of chemical and biochemical engineering in
Chemical and Biochemical Engineering Quarterly journal**

Želimir KURTANJEK

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

MS-7 / MS-7

Analizirani su znanstveni trendovi radova publiciranih u časopisu *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* tijekom zadnjih 25 godina. Radovi su analizirani na osnovu glavnih područja istraživanja iz kemijskog i biokemijskog inženjerstva. Na osnovu ove glavne podjele utvrđeno je da se podjednaka zastupljenost radova iz oba područja održala od samog početka izlaženja usprkos značajnim promjenama u smjerovima i metodologiji znanstvenih istraživanja. Također su uočeni snažni trendovi novih područja, naročito iz primjene kemijskog i biokemijskog inženjerstva u procesima zaštite okoliša, ali i brzo rastući trend radova iz primjene molekulskih znanosti u inženjerskim disciplinama. Zadnjih pet godina izlaženja zabilježen i značajan porast broja radova iz elektrokemijskog inženjerstva. Trendovi podjele publikacija prema zemljama autora pokazuju veliku promjenu u odnosu na početnu podjelu koja se je uglavnom bila ograničena na zemlje regije Alpe-Adria (Austrija, Hrvatska, Italija i Slovenija). Zadnjih desetak godina većina publikacija, oko 50 %, dolazi od autora iz Kine i Indije, a u znatnom porastu je i broj radova iz Turske i Irana. Posebno su analizirani trendovi radova iz Hrvatske i raspravlja se mogućnost povećanja broja radova iz akademskih institucija i industrije.

Dilema znanstvenog izdavaštva: e-časopisi vs. p-časopisi
A dilemma of scientific publishing: e-journals vs. p-journals

Vladimir MRŠA

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

In the last several decades scientific publishing has been confronted with a number of new challenges resulting from a rapidly growing number of scientific information, ever stronger competition among scientific journals and increasing demands to meet high technical requirements for publishing rapidly and in a high quality format. In the same time implementation of electronic media has significantly facilitated handling of manuscripts, publishing procedure in general and particularly world-wide distribution of scientific information in short time. The process resulted in a dilemma whether scientific manuscripts should be published in a printed form at all, or should they just be up-loaded to a server to which scientific community would have access under certain conditions. Indeed, the first insight in the problem reveals only apparent benefits of e-journals over their printed versions (or “p-journals”). However, even a very superficial screening of reference lists of scientific journals shows that most of them, and certainly the best of them, are still issued in the printed form. The main advantages and disadvantages of electronic over printed way of publishing scientific information will be discussed together with the current trends and prospective. In particular, the future of Croatian scientific journals in view of the presented dilemma will be addressed.

MS-8 / MS-8

**Treće stoljeće časopisa *Periodicum Biologorum*
Third century of *Periodicum Biologorum***

Branko VITALE

Kako što se to često događa, osobito u malim sredinama, ideja da se u našoj zemlji pokrene znanstveni časopis začeta je 1886 u novoosnovanom društvu za promicanje prirodoslovlja ***Hrvatskom naravoslovnom društvu***. Taj kulturološki značajan događaj zbio se ubrzo nakon osnivanja modernog sveučilišta u Zagrebu 1874 godine. Prvi urednik ***Glasnika hrvatskog naravoslovnog društva*** koji je 1972 godine preimenovan u ***Periodicum biologorum*** bio je osnivač i prvi predsjednik društva prof. S. Brusina. Od tada časopis, uz kratke prekide, izlazi redovito četiri puta godišnje već 112 godina. Časopis je od samog početka po svojoj multilingvalnosti i multidisciplinarnosti bi daleko ispred svog vremena. Te osnovne značajke časopis je zadržao do dananašnjih dana sa osnovnim ciljem da bude interdisciplinarni reprezentativni forum naših prirodoslovnika i njihov prozor u svijet.

MS-9 / MS-9

**Kemija u izdanjima Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti
Chemistry in publications of Croatian Academy of Sciences and Arts**

Nenad TRINAJSTIĆ

Institut *Rugjer Bošković* i Hrvatska Akademija znanosti i umjetnosti, Zagreb

Kemijski su se članci pojavljivali u *Radu*, časopisu koji izdaje Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti od 1867. Već 1878. *Rad* je četiri izvorna znanstvena priloga Dragutina (Otokara Karla) Čeha (1842.-1895.) iz organske i fiziološke kemije. Samo je jedan članak, naslovljen *O suzbijanju truleži u pčela*, bio izveden u Hrvatskoj. Godinu dana poslije (1879.) Čeh je objavio članak *Chemičko istraživanje divljega hrvatskoga hmelja*. Bio je temeljen na prvome istraživanju prirodnih organskih spojeva u Hrvatskoj [1].

MS-10/MS-10

Nakon Čeha veliki broj priloga iz kemije dolazi od Gustava Janečka (1848.-1929.) i njegovih doktoranada [2]. On je imao 17 doktoranada i gotovo svi su objavili svoje doktorate u *Radu*. Svi su ti članci bili objavljeni na hrvatskome jeziku i tako ostali nepoznati međunarodnoj kemijskoj javnosti. Objavljivanje na hrvatskome jeziku u *Radu* bio je rezultat stajališta Franje Račkoga (1828.-1894.), prvoga predsjednika Akademije, da je zadaća Akademije promicati znanost radi potreba hrvatskoga naroda, pa je priloge u *Radu* trebalo pisati hrvatskim jezikom [1-3].

Poslije I. svjetskoga rata pojava *Arhiva za hemiju i farmaciju* (1927.), koji će mijenjati naziv dok se neće ustaliti kao *Croatica Chemica Acta* (1956.) [4], utjecat će da će se rijetko izvorni znanstveni radovi iz kemije objavljivati u *Radu*. Hrvatski će kemičari otada objavljivati svoje doprinose uglavnom na engleskome jeziku u domaćim znanstvenim časopisima ili u međunarodnim časopisima, pogotovo u drugoj polovici XX. Stoljeća [5].

[1] S. Paušek-Baždar, N. Trinajstić, Hrvatska kemija u 19. stoljeću, KEM. IND. 55 (2006) 333-339.

[2] D. Grdenić, urednik, Gustav Janeček [1848.-1929.]: život i djelo, HAZU, Zagreb, 2002.

[3] N. Trinajstić, S. Paušek-Baždar, Hrvatska kemija u XX. stoljeću. I. dio. Razdoblje od 1901. do 8. svibnja 1945., KEM. IND. 56 (2007) 403-416.

[4] Trinajstić, Hrvatski časopis za kemiju *Croatica Chemica Acta*, SVEUČILIŠNI GLASNIK 44 (1998) 89-92.

[5] N. Trinajstić, N. Raos, S. Paušek-Baždar, D. Škare, Hrvatska kemija u XX. stoljeću. IV. Hrvatski kemijski časopisi, KEM. IND. 57 (2008) 447-448.

POSTERSKA PRIOPĆENJA
POSTER PRESENTATIONS

A

KEMIJA
CHEMISTRY

Novi oksalatni spojevi kroma(III) kao ligandi za pripremu heteropolinuklearnih sustava
Novel oxalate compounds of chromium(III) as ligands for the design of heteropolynuclear species

Lidija ANDROŠ, Marijana JURIC & Pavica PLANINIĆ
Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, 10000 Zagreb, Croatia

Oxalate anion (ox) has the ability to adopt the bis(chelating) coordination mode which makes it a suitable starting material for the preparation of oxalate-bridged complexes. Moreover, the oxalate bridge can efficiently mediate exchange interactions between paramagnetic metal ions, leading to interesting magnetic properties. On this account, stable mononuclear oxalate complexes are widely used as ligands towards other metal ions – an approach known as "*complexes as ligands*" or "*building-blocks chemistry*".

We report here two new mononuclear compounds, $[\text{Cr}(\text{phen})(\text{ox})_2][\text{phenH}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) with a chromium(III) complex anion, and $[\text{Cr}(\text{phen})_2(\text{ox})]\text{NO}_3\cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (**2**) containing a chromium(III) complex cation. To complete the coordination sphere of chromium(III) we introduced 1,10-phenanthroline (phen) because this ligand can play a significant role on the overall structure, by means of aromatic stacking interactions. The new mononuclear compounds were obtained by self-assembling of the chromium(III) anion, the phenanthroline cation and water molecules in compound **1**, and the chromium(III) cation, the phenanthroline cation and one oxalic acid molecule in compound **2** (Figure 1). In the reactions of these chromium(III)–oxalate bricks with other transition metal ions we have managed to synthesize a number of new heterobinuclear compounds so far, and further research on the reactivity of these compounds is in progress.

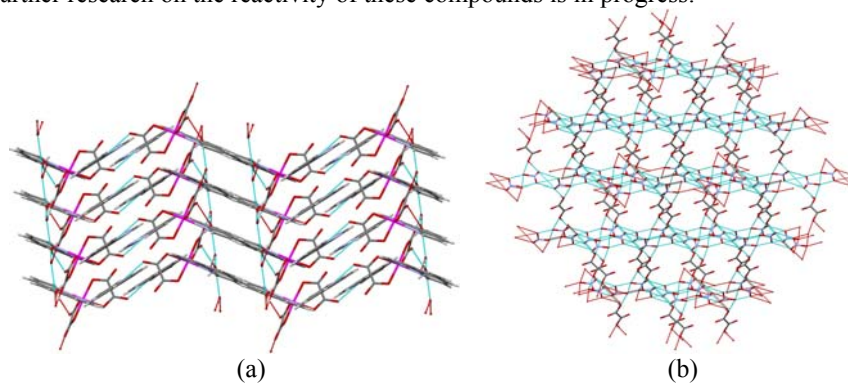


Figure 1. Hydrogen-bonding layers form a 2D and a 3D structural network in compounds **1** (a) and **2** (b), respectively. An overall 3D arrangement is accomplished by π - π stacking interactions of the aromatic system.

P-A1

Denzitometrijsko određivanje metala u slitinama
Densitometric determination of metals in alloys

Danijela AŠPERGER, Boris IVANIŠ, Alka J.M. HORVAT & Marija KAŠTELAN-MACAN

Faculty of Chemical Engineering and Technology,
Department of Analytical Chemistry,
Marulićev trg 20, 10000 Zagreb
diva@fkit.hr

P-A2

Alloys are designed to optimize certain technical properties, such as mechanical strength, workability, wear and corrosion. If the metal objects involved are unique in nature (*e.g.*, statues, utility objects of different shapes and sizes in alloy), it is often necessary to sample with minor or even without destruction. There are only few methods of chemical analysis known to satisfy these conditions. External beam proton induced X-ray emission spectrometry (PIXE) and X-ray fluorescent (XRF) analysis are nondestructive methods for *in situ* measurements, but they require sophisticated and expensive equipment. [1] The advantage of nondestructive methods is the possibility to measure a larger number of surface samples taken at various positions on the object. In this work anodic sampling hyphenated with thin-layer chromatography was used with video-imaging system for archiving and processing of chromatograms.

Hence, the influence of instrumental settings of a video-imaging system on quality of captured images has been studied. Performances of the CAMAG Video Documentation System were evaluated by the measurements of absorption quenching for model standard solutions of metal ions of copper, tin and nickel in visible (VIS) spectral region. The effects of different camera settings (aperture and number of accumulated frames) on the background response, baseline noise and reproducibility of detection were studied on commercial cellulose TLC plates. [2]

The results showed that as the number of frames, the image brightness and background response increased, the sensitivity increased too. Plates captured and illuminated from up and both modes gave more repeatable results. Repeatability of determination (RSD) was ranged from 9,2-32,3% for copper ions, 10,9-52,2% for tin ions and 8,8-56,4% for nickel ions.

ACKNOWLEDGEMENT

This work has been supported by Croatian Ministry of Science, Education and Sports Projects: 125-1253008-1350 and 125-2120898-3148.

[1] Komorsky-Lovrić, Š., Horvat, A., Ivanković, D., CCACAA. 79 (1) (2006) 33.

[2] Petrović, M., Kaštelan-Macan, M., Ivanković, D., Matečić, S., J. AOAC Int., 83(6) (2000) 1457.

Određivanje veterinarskih farmaceutika HPLC-FLD kromatografijom Determination of veterinary pharmaceuticals by HPLC-FLD chromatography

Danijela AŠPERGER, Vesna TIŠLER, Marija KAŠTELAN-MACAN & Sandra BABIĆ
Faculty of Chemical Engineering and Technology,
Department of Analytical Chemistry,
Marulićev trg 20, 10000 Zagreb
diva@fkit.hr

Everyday use of antibiotics causes necessity of developing new analytical methods for their determination in environment. These methods have to be accessible, simple, fast, and specific for the investigated analyte, but they should also enable determination of very low analyte concentrations. The aim of this work was to develop high performance liquid chromatography with fluorescence detector (HPLC-FLD) method for separation, detection and determination of fluoroquinolone antibiotics (enrofloxacin [ENRO] and norfloxacin [NOR]) at very low concentration levels. Therefore, optimal excitation (λ_{ex}) and emission (λ_{em}) wavelengths of those antibiotics were determined. Experimental results showed that the highest signal responses for enrofloxacin and norfloxacin were obtained at $\lambda_{ex} / \lambda_{em} = 227 \text{ nm}/445 \text{ nm}$. The LC analyses were performed using a Varian ProStar 500 HPLC-FLD system. The column temperature was set to 30 °C and injection volume was 10 μL . Chromatographic column LiChrosphere 100 CN, 125mm \times 4.0 mm, particle size 5 μm was used to separate compounds in the mixture. The mobile phase used in the chromatographic separation consisted of a binary mixture of solvents A (0.01 M oxalic acid) and B (acetonitrile). Simultaneous mobile phase gradient program and flow rate gradient program was used for separation of investigated antibiotics. The investigated pharmaceuticals were eluted within 20 min. Hence, HPLC-FLD method was validated by determining linearity, limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ) and repeatability of the method. The linearity was evaluated for both pharmaceutical in the mixture using eight concentrations in the range of 6.25 $\mu\text{g/L}$ – 10 mg/L depending on the pharmaceutical. Coefficients of correlation were higher than 0.9985 thus confirming the linearity of the method. Limits of detection (ENRO 3.00 $\mu\text{g/L}$, NOR 0.05 mg/L) and quantification (ENRO 6.00 $\mu\text{g/L}$, NOR 0.10 mg/L) were experimentally estimated from the injection of standard solution serially diluted until the signal-to-noise ratio for any single analyte reached a value of ten for LOQ and three for LOD. Intra-day repeatability was determined by analysing five replicates of water samples using same equipment and same analytical procedure. Intra-day repeatability was expressed as relative standard deviation (R.S.D.) (R.S.D. for ENRO is 0.54% and for NOR 0.77%).

ACKNOWLEDGEMENT

This work has been supported by the Unity Through Knowledge Fund (UKF), which was established by the Croatian Ministry of Science, Education and Sports through the World Bank Loan No. 7320-HR: Reduction of environmental risks posed by pharmaceuticals and their degradation products in process wastewaters, through RO/NF membrane treatment (REPHAD) and Croatian Ministry of Science, Education and Sports Projects: 125-1253008-1350 and 125-2120898-3148.

**Utjecaj surfaktanata natrijeva dodecil-sulfata (SDS) i tritona X-100 na transformaciju struvita, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ u njuberit, $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$
influence of surfactants sodium dodecyl sulfate (SDS) and triton X-100 ON
the transformation of struvite, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ to newberyite,
 $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$**

Vesna BABIĆ-IVANČIĆ, Marija IVANČIĆ
Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb, Hrvatska

P-A4

Magnezijev amonijev fosfat heksahidrat, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (struvit) i magnezijev fosfat trihidrat, $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ (njuberit) su najpoznatiji magnezijevi fosfati i imaju višestruko praktično značenje. Oba se ova spoja javljaju u prirodi kao mineral (guano). Struvit se javlja kao kamen kotlovac u cijevima i na površinama grijača industrijskih postrojenja. Također se pojavljuje i u sastavu mokraćnih i/ili bubrežnih kamenaca čije nastajanje kod ljudi i životinja uzrokuje najčešće infekcija urinarnog trakta. Taloženje struvita $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ se zbog njegove slabe topljivosti koristi kao alternativna metoda za uklanjanje fosfora iz mulja otpadnih voda, dajući tako gnojivo visoke kvalitete. [1]

Kod obrade industrijskog, agrikulturnog i gradskog otpada postoji mogućnost nalaza i detergenata u tom otpadu. Literaturni podaci o međusobnoj povezanosti i utjecaju površinski aktivnih tvari na nastajanje i transformaciju struvita u njuberit su nedostadni te je dio istraživanja usmjeren i prema tom cilju.

Istražen je utjecaj spomenutih surfaktanata na transformaciju struvita u njuberit u sustavu čija je početna koncentracija reaktanata iznosila: $c(PO_4)_i = c(NH_4)_i = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ i $c(Mg)_i = 2,3 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$, početni $pH_i = 8,5$ pri 25°C . Tijek reakcije praćen je kontinuiranim mjerenjem pH vrijednosti sustava, oblik nastalih kristala promatran je svjetlosnim mikroskopom, a u određenim vremenskim intervalima nastali talog je uzorkovan, filtriran, ispran s vodom, osušen i analiziran FT-IR spektroskopijom.

SDS [$c(\text{cmc}) = 5,47 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$] i Triton X-100 [$c(\text{cmc}) = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$] su dodani u ispitivani sustav u koncentraciji $\text{cmc}/2$. Rezultati su uspoređeni sa sustavom bez dodatka surfaktanata. Rezultati ukazuju da SDS i Triton X-100 u usporedbi sa sustavom bez dodatka surfaktanta pokazuju efekt na taloženje i transformaciju struvita u njuberit. Uz njihov dodatak kristali koji nastaju su veći, a transformacija je usporena.

[1] G. El Diwani, Sh. El Raffie, N.N. El Ibiari, H.I. El-Aila, Desalination, **214** (2007) 200-214.

Određivanje mehanizma fragmentacije protoniranih amidnih derivata 3,4- etilendioksitiofena MS/MS I DFT metodom

Determination of fragmentation mechanism of the protonated amide derivatives of 3,4-ethylenedioxythiophene by MS/MS and DFT method

Ivana STOLIĆ¹, Igor BRATOŠ², Goran KOVAČEVIĆ³ & Miroslav BAJIĆ¹

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

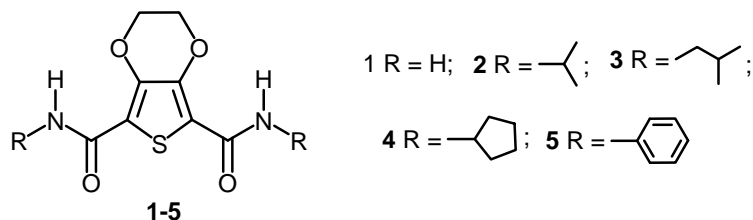
²TAPI Istraživanje i razvoj, PLIVA Hrvatska d.o.o., Prilaz baruna Filipovića 25, 10000 Zagreb, Hrvatska

³ Zavod za kemiju materijala, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

P-A5

Istraživanje metabolizma potencijalnih lijekova važno je zbog određivanja brzine, i mehanizma biorazgradnje, te kemijske strukture nastalih produkata. Od iznimne je važnosti odrediti aktivne metabolite osobito u svrhu pripreme prolijekova, kao i odrediti potencijalno toksične spojeve koji izazivaju neželjene sporedne reakcije u organizmu. Pojedini strukturni dijelovi (potencijalnih) lijekova direktno utječu na brzinu metabolizacije i fizikalno-kemijska svojstva dobivenih metabolita, a time i na biološku aktivnost.

U ovom je radu prikazana korelacija eksperimentalnih podataka i teorijskih računa energija i duljina veza kod serije amidnih derivata 3,4-etilendioksitiofena, te je proučavan utjecaj supstituenta na fragmentaciju amidne skupine. Eksperimentalni podaci sastoje se od spektara masa dobivenih tandemskom spektrometrijom mase pri različitim kolizijskim energijama, a računi su dobiveni M06-2X/6-31G(d,p) metodom.



Računskim metodama određen je fragmentacijski mehanizam ispitivanih spojeva i nađeno je da je u skladu s eksperimentalnim rezultatima. Zaključeno je da je iz eksperimentalnih podataka moguće povući zaključke o relativnim energijama veza.

Voltametrijsko istraživanje monosloja DMSA samoformiranog na površini zlatne elektrode i njegovo kompleksiranje kompleksom bakrova(II) histidina
Voltammetry examination of DMSA self assembled on gold electrode and its complexation with Cu(II) histidine complex

Nino BARČANAC, Irena KEREKOVIĆ & Stjepan MILARDOVIĆ

Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Marulićev trg 19, HR-10000 Zagreb, Croatia

U ovom radu ispitana je mogućnost određivanja histidina pomoću zlatne elektrode modificirane slojem *mezo*-2,3-dimerkaptojantarne kiseline (DMSA).

P-A6

Karakterizacija nastalog samoformirajućeg monosloja DMSA na površini zlatne elektrode provedena je u otopinama kalijeva heksacianoferata(3-/4-), hidrokina/p-benzokina pri pH = 4,6 i pH = 8, te u otopini Cu(II) iona pri pH = 4,6. Prikazani su i međusobno uspoređeni pripadajući ciklički voltamogrami, snimljeni uporabom zlatne elektrode bez samoformirajućeg sloja i s formiranim DMSA slojem.

Elektrokemijski odziv Cu(II) iona na zlatnoj i Au/DMSA modificiranoj elektrodi ispitan je tehnikom anodne adsorpcijske voltametrije s akumulacijom (engl. "anodic stripping") u puferskoj otopini pri pH = 4,6.

Optimiranje odziva Au/DMSA modificirane elektrode kao senzora za mjerenje koncentracije histidina izvedena je u puferiranoj otopini pri pH = 4,6 a akumulacija je provedena u otopini Cu(II)-His kompleksa koncentracije $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Optimiranje odziva senzora tj struje anodnog otapanja izvedeno je obzirom na trajanje depozicijskog i akumulacijskog vremena te obzirom na početni redukcijски potencijal.

Ovisnost anodne struje otapanja o koncentraciji Cu(II)-His kompleksa ispitana je u otopinama kompleksa u koncentracijskom području od $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ do $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ pri pH = 4,6. Dobiveni rezultati su pokazali da je zlatna elektroda sa samoformirajućim slojem DMSA pokazala puno veći odziv na prisutnost Cu(II)-His kompleksa te da je tako modificirana elektroda puno bolja moguća osnova za elektrokemijski senzor od nemođificirane elektrode.

Priprava novih kvaternih konjugata manoze
Synthesis of novel quaternary mannose conjugates

Krešimir BAUMANN, Igor PAVLOVIĆ, Ines PRIMOŽIČ & Srđanka TOMIĆ
Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102A, HR-10000
Zagreb, Croatia

Pyridinium based oximes are very useful compounds for reactivating acetylcholinesterase inhibited by toxic organophosphorus compounds. To further improve the quality of antidotes for organophosphorus poisoning, oxime reactivators were linked also to the sugar moieties [1]. Sugar group bound to the oxime derivative resulted in new, desirable characteristics: the antidote retained longer in the blood circulation, subsequently the bioavailability of the antidote increased. Glycoconjugates had lower toxicity than the non-sugar analogs; and some even displayed higher antidotal potential [1-3].

P-A7

A series of novel, quaternary pyridine-4-aldoxime and imidazole-2-aldoxime derivatives having a mannose conjugated to the heterocyclic ring have been prepared. The sugar residue was attached directly or through ethano or propano bivalent bridge respectively between the anomeric hydroxyl group of the monosaccharide and the nitrogen atom of the heterocyclic moiety. Several synthetic routes were investigated and the best approaches for the preparation of compounds were determined. Quaternization of 2- and 3-bromoalkyl- α -D-mannopyranosides with appropriate heterocyclic aldoximes resulted in the desired quaternary mannoconjugates. 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. Furthermore, structural requirements of the new compounds within the enzyme active site will be discussed.

- [1] Heldman, E., Ashani, Y., Raveh, L., Rachaman, E. S., *Carbohydr. Res.* **151** (1986) 337–347.
[2] Odžak R., Tomić S., Čičak H., Mihalić Z., Prugovečki B., Matković- Čalogović D., *Struct. Chem.* **17** (2006) 337–346.
[3] Garcia G. E., Campbella A. J., Olson J., Moorad-Doctora D., Morthole V. I. *Chemico-Biological Interactions* **187** (2010) 191–198.

Određivanje prehrambenih umjetnih bojila tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti
High performance liquid chromatography analysis of food dyes

Martina BEVARDI, Dario LASIĆ, Maja BUDEČ, Jasna BOŠNIR & Vedrana LAZIĆ
Zavod za javno zdravstvo „Dr. Andrija Štampar“, Mirogojska cesta 16, Zagreb

P-A8

Bojila su najzanimljivija grupa aditiva, a dijele se na prirodna i umjetna. Prirodna bojila, iako su prva otkrivena, iskorištena su u maloj količini jer su skupa i manje učinkovita. Dobivaju se uglavnom iz korijenja, kore, bobica i lišća biljaka. Umjetna su jeftinija i učinkovitija, stoga danas drže primat u proizvodnji. Dobivaju se različitim organskim sintezama u kemijskoj industriji. Bilo prirodna ili umjetna bojila su uvijek imala veliki utjecaj na percepciju ljudi vezano za hranu. Najčešće se koriste u slatkišima, desertima i pićima, a takve namirnice najčešće konzumiraju djeca. Pretpostavlja se da mnoga umjetna bojila uzrokuju hiperaktivnost kod djece, a neki autori čak navode i rak i astmu.

Cilj ovoga rada bio je prikazati udio određenih umjetnih bojila u namirnicama kao što su bomboni, sladoled i osvježavajuća bezalkoholna pića. Bojila su određivana tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti. Analizirano je 20 uzoraka od svake gore navedene namirnice i to na 15 bojila (Allura red E129, Amaranth E123, Erythrosine E127, Carmoisine E122, Green S E142, Fast green E143, Patent blue E131, Ponceau 4R E124, Quinoline yellow E104, Red 2G E128, Sunset yellow E110, Tartrazine E102, Brilliant black E151, Brown HT E155, Brilliant blue E133). Analiza je pokazala da niti jedna namirnica nije sadržavala udio bojila veći od maksimalno dozvoljenih količina koje su propisane Pravilnikom o prehrambenim aditivima (NN 62/2010.).

S obzirom na sve učestalije korištenje bojila, njihovu nedovoljnu istraženost i utjecaj na ljudsko zdravlje potrebno je kontrolirati namirnice koje ih deklariraju i pridržavati se količina navedenih u Pravilniku.

Spektroskopske i termalne značajke niklovih i bakrovih kompleksa sa Schiffovim bazama
The spectroscopic and thermal characteristics of nickel and copper complexes with the Schiff bases

Tomislav BALIĆ, Anita BLAGUS, Danijela JAKOBOVIĆ, Elvira KOVAČ-ANDRIĆ & Berislav MARKOVIĆ

Odjel za kemiju, Sveučilište J. J. Strossmayer, Franje Kuhača 20, 31 000 Osijek

Metalni kompleksi s makrocikličkim Schiffovim bazama važna su i zanimljiva skupina koordinacijskih spojeva. Schiffove baze koje sadrže polifunkcionalne skupine imaju vrlo značajnu ulogu i kao ligandne i kompleksirane molekule u mnogim biološkim reakcijama koje su katalizirane enzimima [1], [2]. Ispitivane Schiffove baze odlikuju se različitošću u veličini i broju potencijalno donornih atoma koji se mogu koordinirati na metalne centre.

P-A9

U ovom radu opisano je određivanje spektroskopskih i termičkih svojstava Schiffovih baza izvedenih iz salicilaldehida, 2-hidroksi-1-naftaldehida, 2-hidroksiacetofenona, *o*-vanilina *o*- i *p*-fenilendiamina te njihovih kompleksa sa niklom i bakrom. Pomaci frekvencijskih vrpca za $\nu(\text{C}=\text{N})$ prema kraćim i $\nu(\text{C}-\text{O})$ prema duljim valnim brojevima, kod bakrovih(II) i niklovih(II) kompleksa, u usporedbi s IR spektrima slobodnih liganada potvrđuju koordinaciju dušikovih i kisikovih atoma ligandne molekule na metalni centar. Tome u prilog ide prisutnost apsorpcijskih maksimuma kod nižih valnih brojeva ($417\text{-}460$ i $516\text{-}584\text{ cm}^{-1}$) koja upućuju na M-O i M-N istežanja. Termička postojanost kompleksa određena je termogravimetrijskim mjerenjem u struji kisika pri čemu zaostaju metalni oksidi stehiometrijskog sastava MO ($M = \text{Ni}, \text{Cu}$) na osnovi kojeg je određen maseni udio metala u spoju. Uspoređujući termograme bakrovih i niklovih kompleksa utvrđeno je da su niklovi kompleksi termički postojaniji.

[1] Cavalheiro, E. T. G., Lemos, F. C. D., Zukerman Schpector, J. I Dockal, E. R., *Thermochim. Acta* 370 (2001) 129-133.

[2] Ilhan, S., Temel, H., Yilmaz, I., Şekerci M., *Polyhedron* 26 (2007) 2795-2802.

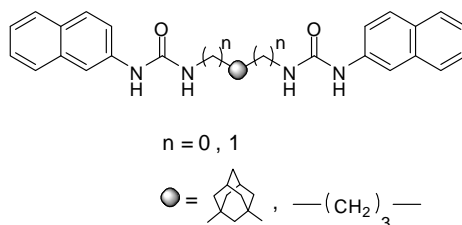
Utjecaj strukturne rigidnosti bisureanaftalenskih derivata na vezivanje aniona
Influence of structure rigidity on anion binding of bisureanaphthalene derivatives

Vesna BLAŽEK, Kata MLINARIĆ-MAJERSKI & Nikola BASARIĆ
 Ruđer Bošković Institute, Department of Organic Chemistry and Biochemistry,
 Bijenička 54, 10 000 Zagreb, Croatia

P-A10

Due to the involvement of anions in almost every biochemical process it is important to synthesize novel anion sensors with desired anion selectivity [1]. Many groups work on the design and synthesis of novel receptors characterized by better selectivity for anion complexation. Questions that still remain unanswered are mainly related to the geometry of the receptors, such as influence of molecular rigidity, or number of necessary binding sites for the desired selectivity.

Recently we reported some examples of anion complexation by adamantyl dipyrromethane derivatives wherein recognition was influenced by molecular rigidity [2]. In search for receptors that would offer selectivity to biologically important oxo-anions such as phosphate, we focused our attention to urea derivatives [3]. Herein we report on anion binding ability of a series of bisureanaphthalene derivatives. The series is prepared in order to investigate the influence of structure rigidity to the binding selectivity. Therefore the anion binding of adamantyl bisurea derivatives was compared to the analogous host molecules wherein the urea moieties are separated by flexible alkyl linkers of the same length, and adamantane monourea derivative. The complexation was investigated by UV-vis, fluorescence and NMR spectroscopy [4].



- [1] Sessler, J. L., Gale P.A., Cho, W.-S., Anion Receptor Chemistry, RSC Publishing, Cambridge, 2006.
 [2] Alešković, M., Basarić, N., Mlinarić-Majerski, K. Molčanov, K., Kojić-Prodić, B., Kesharwani, M. K., Ganguly, B. Tetrahedron 66 (2010) 1689-1698.
 [3] Basarić, N., Blažek, V., Mlinarić-Majerski, K. HR P20090186A.

Primjena stabilnog slobodnog ABTS radikala u određivanju antioksidacijske učinkovitosti listova planike – *Arbutus unedo* L.
The use of stable free ABTS radical for determining antioxidant activity of strawberry tree leaves - *Arbutus unedo* L.

Mirza BOJIĆ¹, Željko MALEŠ² & Darija ŠARIĆ¹

¹Zavod za farmaceutsku kemiju i ²Zavod za farmaceutsku botaniku, Farmaceutsko-biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, A. Kovačića 1, 10000 Zagreb

Arbutus unedo L. - planika, vazdazeleni je grm ili niže drvo iz porodice *Ericaceae*, reda *Ericales*, razreda *Magnoliatae*. Ova jednodomna i heliofilna biljka je rasprostranjena na Mediteranu i atlantskom području zapadne Europe. Listovi su joj kožasti, sjajni, pilastog ruba i peraste nervature. Vjenčić je žućkasto-bijel, a plodovi su jestive, sočne, grimizno-crvene bobice (maginje). Planika sadrži kemijski različite spojeve, a primjenjuje se u pučkoj medicini kao adstringens, antihipertenziv, antidijaroik te kod urinarnih infekcija [1].

P-A11

Svrha istraživanja bila je analiza antioksidacijske učinkovitosti listova planike skupljenih na području Božave (Dugi otok) kroz dvanaest mjeseci tijekom 2003. godine.

Identitet biljne vrste potvrđen je ispitivanjem vanjske i unutarnje građe skupljenih listova prema literaturnim podacima [2]. 1 g osušenog i usitnjenog biljnog materijala ekstrahiran je s 10 mL metanola, 5 min na vodenoj kupelji pri 60 °C, te je ohlađeni, bistri filtrat korišten za dekolorizacijski esej. Stabilni slobodni radikal priređen je aktivacijom 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolin-6-sulfonske kiseline) (ABTS) s kalijevim persulfatom (konačna koncentracija radikala 7 mM).

Dekolorizacijski esej proveden je na Varian Cary 50 Bio spektrofotometru. Rezultat je izražen kao postotak ugašenog slobodnog radikala nakon jedne minute mjenog na $\lambda = 735$ nm:

$$\% \text{ ugašenog radikala} = (A_0 - A) / A_0 \times 100$$

gdje je A_0 apsorbancija slijepe probe, A apsorbancija nakon dodatka ekstrakta planike.

Na osnovi dobivenih rezultata može se zaključiti kako metanolni ekstrakti listova planike, s područja Božave s Dugog otoka, u svom sastavu sadrže biljne antioksidanse, najviše u jesenskim mjesecima. Antioksidacijska učinkovitost metanolnog ekstrakta listova planike u jesenskim mjesecima kreće se u rasponu od 23,5 – 28,3%.

[1] Maleš, Ž., Plazibat, M., Gregov, I., Farm. Glas. 64 (2008) 1.

[2] Domac, R., Flora Hrvatske – priručnik za određivanje bilja, II. izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 2002, 250.

**Usporedba sastava polifenola u etanolnim ekstraktima hrvatskog propolisa
HPLC metodom**
**A comparison of polyphenols in ethanolic extracts of propolis from Croatia
by HPLC method**

Mirza BOJIĆ¹, Monika BARBARIĆ¹, Asja SMOLČIĆ-BUBALO² & Marica MEDIĆ-ŠARIĆ¹

¹Zavod za farmaceutsku kemiju, Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, A. Kovačića 1, 10000 Zagreb

²Zdravstvena ustanova Phyto Pharma, A. Stepinca 18^a, 21000 Split

P-A12

Propolis ili pčelinje ljepilo je pčelinji proizvod koji se od davnina koristi u narodnoj, a posljednjih desetljeća i u konvencionalnoj medicini kao pomoćno terapijsko sredstvo. Nastaje preradom biljnih sokova koje pčele (*Apis mellifera*, L.) sakupljaju s pupoljaka, lišća, korijena i kore biljaka i oplemenjuju enzimima iz probavnog trakta. Sastav propolisa je ovisan prvenstveno o biljnom pokrovu područja u kojem žive pčelinje zajednice, a sastoji se od 50% smola i biljnih balzama, 30% voskova, 10% aromatičnih i esencijalnih ulja, 5% peludi i 5% različitih sastavnica u koje je uključen i organski otpad koji se uklanja kod tehnološke obrade. Glavne bioaktivne sastavnice su polifenoli: flavonoidi i fenolne kiseline.

Cilj ovoga rada je određivanje pojedinih flavnoida i fenolnih kiselina, u uzorcima hrvatskih propolisa tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti (HPLC). Naglasak je na usporedbi sastavnica pojedinih uzoraka propolisa sakupljenih na različitim područjima Republike Hrvatske. Primijenjena je gradijentna HPLC metoda obrnutih fazna, (pokretne faze A: voda:metanol:mravlja kiselina 93:5:2 i B: voda:metanol:mravlja kiselina 3:95:2) u kontroliranim vremenskim razmacima (*t*/min, %B): (0, 20), (10, 40), (35, 50), (47, 50), (70, 80), (80, 20). Ispitivanje je provedeno na Zorbax SB-C18 koloni s predkolonom Zorbax SB-C18 na Agilent 1100 HPLC instrumentu [1].

Za ovaj rad odabrano je 10 uzoraka propolisa iz različitih dijelova Hrvatske (Imotski, Metković, Otočac, Sisak, Garešnica, Varaždin, Bjelovar, Vinkovci, Beli Manastir, Ilok). Polifenoli u etanolnom ekstraktu propolisa identificirani su i kvantificirani usporedbom njihovih vremena zadržavanja i apsorpcijskih spektara te površina ispod krivulja s 9 standarda polifenola (fenolne kiseline: ferulična, *p*-kumarinska i kavena kiselina te flavonoidi: kemferol, apigenin, pinocembrin, krizin, galangin, pinocembrin-7-metileter i tektokrizin). Sadržaj polifenola izražen je po gramu sirovog propolisa. Utvrđeno je da je od fenolnih kiselina ferulična zastupljena u više uzoraka u količini od 0,0017 (Vinkovci) do 0,3022 (Ilok) mg/g. Flavonoid tektokrizin nalazi se u svim uzorcima u količini od 0,2450 (Sisak) do 0,8799 (Ilok) mg/g. Od svih flavonoida galangin je pronađen u najvećoj količini: 4,1140 mg/g (Imotski). Kavena kiselina i kvercetin nisu detektirani ni u jednom uzorku dok je kemferol pronađen samo u uzorku iz Bjelovara (0,0971 mg/g).

Rezultati dobiveni u ovom radu ukazuju na nužnost standardizacije preparata na bazi propolisa želi li se propolis koristiti kao vrijedan terapijski proizvod.

[1] Medić-Šarić, M., Rastija, V., Bojić, M., J. AOAC Int. 94 (2011) 1. (u tisku)

Primjena numeričke taksonomije u TLC analizi benzodiazepina Application of numerical taxonomy in the TLC analysis of benzodiazepines

Mirza BOJIĆ, Martina ZADRO, Darija ŠARIĆ & Željko DEBELJAK
Zavod za farmaceutsku kemiju Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, A.
Kovačića 1, 10000 Zagreb

Benzodiazepini su terapijska skupina lijekova koja se već više od četiri desetljeća primjenjuje u kliničkoj praksi, ali i dalje se svrstavaju u jednu od najčešće propisivanih skupina lijekova uopće. Do danas je sintetizirano i testirano više od 3000 benzodiazepina i oko 4000 njihovih produkata. S obzirom na široku terapijsku primjenu benzodiazepina, intenzivno uvođenje novih lijekova ove grupe u terapiju, ali i njihovu zlouporabu od strane ovisnika, ova skupina lijekova i njihovi metaboliti su često prisutni u kliničkim i forenzičkim slučajevima. Stoga, njihovo brzo određivanje u krvi, urinu ili u farmaceutskim pripravcima ostaje i dalje analitički izazov.

P-A13

Tankoslojna kromatografija (TLC) pruža mogućnost dobivanja pouzdanih rezultata u određivanju benzodiazepina uporabom višekomponentnog sustava razvijaača uz istovremeno analiziranje više strukturno različitih benzodiazepina u relativno kratkom vremenskom periodu.

U ovom radu provedeno je kvalitativno određivanje alprazolama, diazepama, medazepama, oksazepama, triazolama, prazepama, lorazepama, klordiazepoksida, klonazepama, acetoksilorazepama, bromazepama i karbamazepina metodom tankoslojne kromatografije.

Za TLC analizu korištene su HPTLC ploče sa silikagelom 60 F₂₅₄ kao nepokretnom fazom te 40 različitih pokretnih faza. Detekcija je provedena pod UV svjetlom valne duljine $\lambda = 254$ nm. Za procjenu učinkovitosti i odabir najprikladnijih pokretnih faza korištena su tri numerička postupka: određivanje srednjeg vlastitog sadržaja informacije (I), određivanje koeficijenta DP i postupci numeričke taksonomije. Provedena je usporedba uspješnosti kromatografskog odjeljivanja istraživanih spojeva s obzirom na odabir pokretne faze i vrijeme razvijanja kromatograma. Procjena rezultata analize utvrđena je s obzirom na dobivene vrijednosti DP , I te formiranje klastera i dendrograma, a i s obzirom na vrijeme razvijanja kromatograma.

Uz pogrešku $E=0,02$ najprikladnija se pokazala pokretna faza broj 32 kloroform+2-propanol+99,5% octena kiselina (85+10+5) koja ima najveću DP vrijednost i srednji vlastiti sadržaj informacije ($DP=0,9697$; $I=3,585$) uz vrijeme razvijanja kromatograma od 35 minuta. Pri pogrešci $E=0,02$ i $E=0,03$, pri izvođenju dva neovisna eksperimenta u dvije različite pokretne faze, svih 10 prvih generiranih kombinacija pokazale su se jednako prikladnim jer imaju najvišu moguću vrijednost DP ($DP=1,000$) i najnižu moguću vrijednost kromatografski sličnih supstancija T ($T=1,000$). To potvrđuje da će se pri tim kombinacijama pokretnih faza odnosno eksperimentalnih postupaka jednoznačno razlikovati svi istraživani benzodiazepini.

Rezultati dobiveni u ovom radu potvrdili su da je primjena numeričkih postupaka određivanja srednjeg vlastitog sadržaja informacije (I), određivanja koeficijenta DP i formiranja klastera i dendrograma korisno matematičko sredstvo za optimizaciju kromatografskih razvijaača.

Enaminonski derivat dehidracetne kiseline kao receptor aniona u otopini
Enaminone derivative of dehydroacetic acid as an anion receptor in solutionNikola BREGOVIĆ¹, Krunoslav UŽAREVIĆ², Marina CINDRIĆ², Vladislav TOMIŠIĆ¹¹Zavod za fizikalnu kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102 A²Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102 A

P-A14

Protonacijska svojstva spoja *N,N'*-3-azapentan-1,5-bis[3-(1-aminoetiliden)-6-metil-3*H*-piran-2,4-dion] (**L**) i njegovo vezanje s nekoliko aniona u metanolu istraženi su pri 25 °C potencijometrijskim, spektrofotometrijskim i NMR titracijama. Utvrđeno je da anioni tvore komplekse isključivo s protoniranim oblikom HL^+ , što je u skladu s rezultatima ranijih istraživanja vezanih uz čvrsto stanje [1]. Protonacijska konstanta **L** te vrijednost konstante ravnoteže reakcije nastajanja kompleksa $HLCl$ iz protoniranog oblika spoja **L** i kloridnog iona određene su obradom podataka dobivenih titracijom spoja **L** s natrijevom lužinom nakon dodatka klorovodične kiseline. Tijekom titracije istovremeno je mjerena koncentracija slobodnih iona H^+ i Cl^- . Konstante ravnoteže vezanja drugih aniona (nitrat, perklorat, heksafluoroantimonat, heksafluorofosfat) određene su analognim kompeticijskim eksperimentima, uz istovremenu prisutnost kloridnog i ispitivanog aniona u otopini. U svim slučajevima utvrđeno je da dolazi do stvaranja kompleksa stehiometrije 1:1 (**L**:anion). Afiniteti spoja **L** prema istraženim anionima uspoređeni su i diskutirani s obzirom na njihovu solvataciju i strukturna svojstva.

[1] Užarević, K., Đilović, I., Matković-Čalogović, D., Šišak, D., Cindrić, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 7022.

Karakterizacija peptida s intra-peptidnim disulfidnim mostovima nastalim nakon hidrolize amoditoksina u kiselim uvjetima metodom MALDI-TOF PSD i MALDI-TOF CID (20 keV)

Characterization of intra-peptide disulfide bridged peptides resulting from acid cleavage of ammodytoxin by MALDI-TOF PSD and MALDI-TOF high-energy CID (20 keV) experiments

Marija BRGLES^a, Tihana KURTOVIĆ^a, Beata HALASSY^a, Günter ALLMAIER^b,
Martina MARCHETTI-DESCHMANN^B

^aInstitute of Immunology, Rockefellerova 10, Zagreb

^bVienna University of Technology, Getreidemarkt 9/164-IAC, Vienna

P-A15

Ammodytoxins (Atxs) are presynaptically neurotoxic phospholipases present in *Vipera ammodytes ammodytes* snake venom. Atxs have a high sequence homology and contain 14 cysteines forming 7 biologically relevant disulfide bridges connecting non-neighboring cysteines. Atxs sample was reduced and subjected to formic acid cleavage in order to confirm protein sequences. This resulted in 95.6 % sequence coverage exhibiting only few by-products like mono-formylation of peptides and water or ammonia losses. Interestingly, cysteine containing peptides showed adjacent signals 2 and/or 4 Da lower (according to the number of cysteines present in the peptide) than the theoretical molecular weight indicating forming of intra-peptide disulfide bridges. When Atxs sample was reduced and alkylated (blocking of free thiol groups) prior to acid cleavage these additional peaks in front of theoretical monoisotopic peaks were not present confirming the hypothesis of forming intra-peptide bridges. This kind of disulfide rearrangement has not been reported so far in the case of acid cleavage of reduced proteins. Interestingly Atxs derived peptides contain adjacent cysteines what could facilitate their oxidation (resulting in formation of eight membered ring) but it has to be pointed out that a peptide with non-neighboring cysteines also exhibited intra-disulfide bridging.

Peptides with intra-disulfide bridges were subjected to MS/MS analysis to get further sequence confirmation and to study fragmentation behavior under low and high-energy conditions. Post source decay (PSD) and high-energy collision induced dissociation (CID) at 20 keV experiments showed fragmentation pattern unique for the reduced, thiol group containing and the oxidized, disulfide bridge harboring peptide. Beside typical low-energy fragment ions observed during the PSD experiments (a-, b-, y-type ions), additional high-energy fragment ions (c-, x-, w-, d-type ions and internal fragments) of mentionable intensity were generated during fragmentation at 20 keV. In the case of charge directing N- and C-termini x- and w-type ions were also observed during PSD.

Reakcije željezovog(III) tetrasulfonatoftalocijanin kompleksa sa perokso oksidantima

Reactions of the Iron(III) tetrasulfophthalocyanin complex with peroxo oxidants

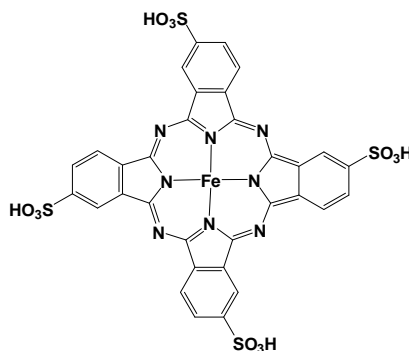
Ana BUDIMIR^a, Gábor LENTE^b, István FÁBIÁN^b

^aFaculty of Pharmacy and Biochemistry, University of Zagreb, Ante Kovačića 1, Zagreb

^bUniversity of Debrecen, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Debrecen

P-A16

Chlorinated hydrocarbons have widespread industrial applications as, for example, lubricants, cleaning solvents, heat-transfer fluids, and intermediates of pharmaceuticals, herbicides, and fungicides. Groundwater contamination by trichloroethene, tetrachloroethene, and other chlorinated hydrocarbons is a well-recognized environmental problem for which efficient chemical treatment is needed. Chemical oxidation technologies have been used for many years to degrade a wide range of pollutants in wastewater and drinking water. From the environmental point of view, oxidation reactions with green oxidant like H_2O_2 are desirable as its by-product is water, but very often H_2O_2 needs to be activated. Iron tetra-sulfophthalocyanine (FePcS) has been shown to be an active catalyst in the oxidative degradation of chlorinated phenols and in the homogeneous oxidation of condensed aromatics [1].



Here we report kinetic and mechanistic studies on the reactions between FePcS and peroxide type inorganic oxidants H_2O_2 and HSO_5^- . These processes are the core reactions in the catalytic applications of FePcS , especially in the oxidations of chlorinated pollutants, in which our research group is interested in [2, 3].

Our results show that these reactions are complicated multistep redox processes, which include several absorbing intermediates and lead to the complete destruction of the phthalocyanine macrocycle. In addition, we found that the monomer/dimer equilibria of $\text{Fe}^{\text{III}}\text{PcS}$ play fundamental roles in the overall oxidation process.

[1] A. B. Sorokin, and E. V. Kudrik, *Catalysis Today* In Press, Corrected Proof.

Utjecaj aditiva na sposobnost kiralnog prepoznavanja kiralnih stacionarnih faza utemeljenih na celuloza *tris*-fenilkarbamatu i celuloza *tris*-fenil benzoatu
Effect of additives on chiral recognition ability of cellulose *tris*-phenyl carbamate and cellulose *tris*-benzoate chiral stationary phases

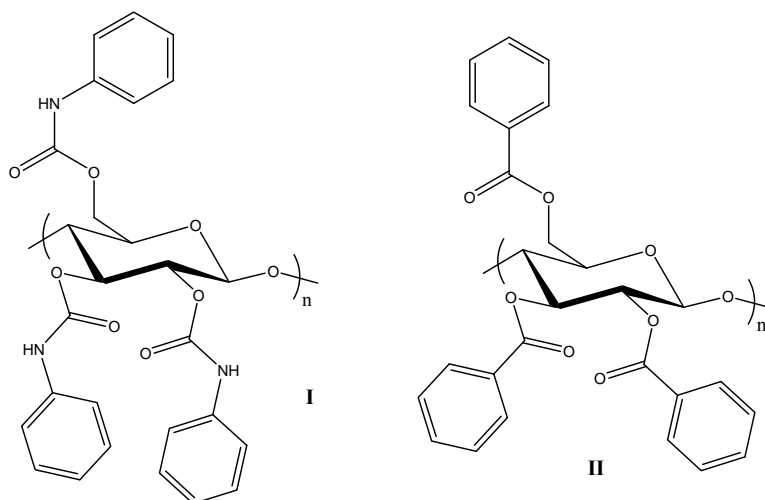
Mladenka JURIN,² Nataša BURIĆ,² Darko KONTREC¹

¹Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, 10001 Zagreb

²Chirallica d.o.o., Bijenička 54, 10001 Zagreb

Celuloza *tris*-fenilkarbamat (**I**) priređena je reakcijom celuloze na fenilizocijanat, a celuloza *tris*-benzoat (**II**) reakcijom celuloze na benzoil-klorid. Nanosom ovih spojeva na aminopropilni silikagel (bez aditiva ili uz različite aditive) priređene su kiralne stacionarne faze. Priređeni su materijali identificirani elementnom analizom i infracrvenom spektroskopijom, a polimerni kiralni odjeljivači, celuloza *tris*-fenilkarbamat i celuloza *tris*-benzoat, identificirani su i spektroskopijom nuklearne magnetske rezonancije.

P-A17



Priređenim kiralnim stacionarnim fazama napunjene su kolone, koje su zatim testirane pri odjeljivanju enantiomera odabranih racemata tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti. Na temelju rezultata dobivenih ispitivanjem kolona ustvrđeno je, da se kvalitet kiralnih stacionarnih faza može poboljšati određenim aditivima.

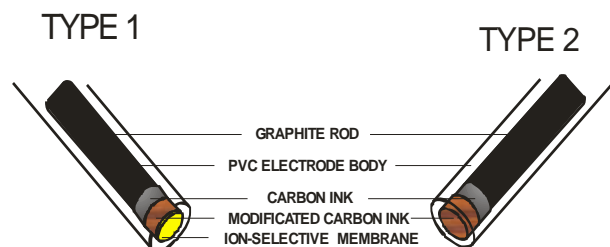
Razvoj i karakterizacija čvrstofaznih elektroda za određivanje bakrovih(II) kationa, temeljenih na modificiranoj ugljikovoj tinti
Development and characterisation of a solid-state electrode for determination of copper(II) based on modified carbon-ink

Slobodan BRINIĆ, Marijo BUZUK, Marija BRALIĆ, Eni GENERALIĆ
 Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10/V, 21 000, Split, Hrvatska

P-A18

We have recently developed a copper(II)-ion selective electrode, with internal solution, using 1,2-di-(*o*-salicylaldiminophenylthio)ethane (SAPhTE) as ionophore. In this work, three types of solid contacts were used. Inter alia, we have employed a conductive carbon ink modified with polymer membrane cocktail, as an internal solid contact between the graphite rod and PVC membrane, in construction of copper(II)- ion selective electrode (TYPE 1). The slope of calibration curve for electrode of TYPE 1 was 29.5 mV/dec in the concentration range of 2.8×10^{-6} to 2.8×10^{-2} mol dm⁻³. Detection limit of this electrode was 1.8×10^{-6} mol dm⁻³. Also, carbon-ink composite PVC-membrane electrode was developed (TYPE 2). Linear range of this electrode was between 3.0×10^{-6} and 2.8×10^{-2} mol dm⁻³ with slope of 31.0 mV/dec. Detection limit was 1.6×10^{-6} mol dm⁻³. All electrodes showed a superior selectivity over a various ions.

Characterization, of both type of electrodes, by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) revealed different mechanism of potentiometric response. It was noticed influence of copper(II) concentration on R_{CT} (charge-transfer resistance) for electrode of TYPE 2, while such behavior was not observed at electrode of TYPE 1.



[1] Veltsista, G. et al, Anal. Chim. Acta 502 (2004) 15.

[2] Brinić, S., Buzuk, M., Generalić, E., Bralić, M., Acta Chim. Slov. 57 (2010) 318.

[3] Mohamed, G.G. et al., Anal. Chim. Acta 673 (2010) 79.

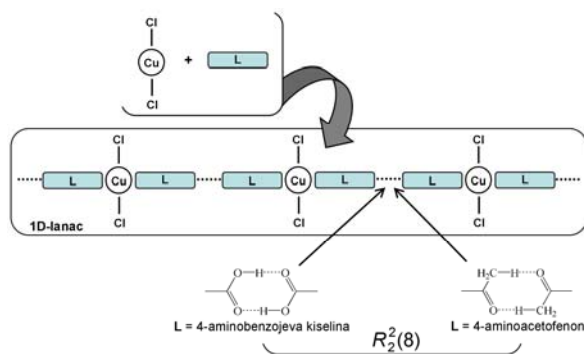
**Supramolekulsko samoudruživanje kompleksa bakra(ii) u čvrstom stanju:
međusobno djelovanje koordinativne i vodikove veze**
**Supramolecular self-assembly of copper(ii) complexes in the solid state: the
interplay of coordinative and hydrogen bonding**

Ivana BREKALO, Dominik CINČIĆ & Branko KAITNER

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb.

U posljednjih su se desetak godina vodikove i halogenske veze pokazale kao važan alat kristalnog inženjerstva koordinacijskih spojeva [1,2] i to ponajviše pri stvaranju novih materijala koji posjeduju posebna magnetska, električna ili katalitička svojstva. Osnova strategije pripreve takovih materijala jest sinteza koordinacijskih spojeva koji posjeduju funkcionalne skupine na rubnim djelovima molekule koje su u mogućnosti sudjelovati u jakim međumolekulskim interakcijama i povezati ih u 1-D, 2-D ili 3-D supramolekulske metaloorganske mreže.

4-Aminobenzojeva kiselina (**abk**) i 4-aminoacetofenon (**aafen**) uporabljeni su kao ligandi pri sintezi mononuklearnih koordinacijskih spojeva bakra(II), molekulske formule CuCl_2L_2 (L = **abk** ili **aafen**). Oba spoja kristaliziraju u triklnskom sustavu. Molekule u kristalu međusobno su povezane vodikovim vezama između slobodnih karboksilnih (L = **abk**) odnosno acilnih skupina (L = **aafen**) koje se nalaze na rubnim djelovima molekula i pri tome tvore supramolekulsku lančastu strukturu u kojoj se naizmjenice nižu kovalentne i vodikove veze. Pri međumolekulskom povezivanju u oba spoja prepoznat je centrosimetrični prstenasti motiv $R_2^2(8)$ svojstven za supramolekulsko povezivanje spojeva vodikovom vezom koji posjeduju karboksilnu skupinu.



[1] Beatty, A. M., CrystEngComm, 51 (2001) 1.

[2] Lapadula, G., Judaš, N., Friščić, T., Jones, W., Chem. Eur. J., 16 (2010) 7400.

Naftaldiminska Schiffova baza: sinteza i izolacija tri polimorfa bez prisustva otapala
Naphthaldimine type Schiff base: solvent-free synthesis and isolation of three polymorphs

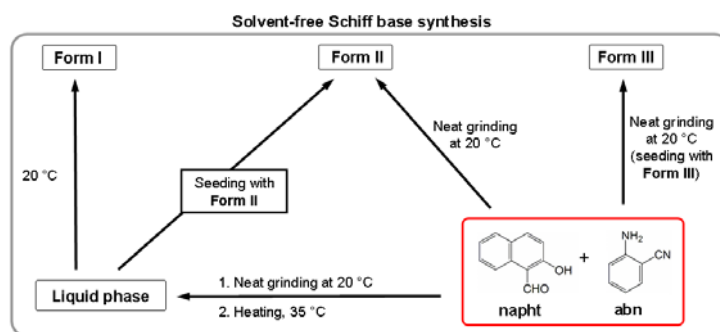
Dominik CINČIĆ, Ivana BREKALO & Branko KAITNER

Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, HR-10000 Zagreb, Croatia

P-A20

Four crystal forms of the Schiff base derived from 2-hydroxy-1-naphthaldehyde (**napht**) and 2-aminobenzonitrile (**abn**) have been prepared by conventional solution-based method [1,2] and their relationship was investigated by IR spectroscopy, thermal analysis and powder X-ray diffraction. Three polymorphs out of four also have been prepared by solvent-free method [3]. At temperature of 30 to 35 °C, 2-hydroxy-1-naphthaldehyde and 2-aminobenzonitrile react in a liquid eutectic formed by neat grinding providing Form I, while below melting temperature of the eutectic, *i.e.* 18 to 22 °C, the same materials appear to react without the formation of liquid phase providing Form II. Form III was obtained by neat grinding of reactants and seeding at 20 °C.

Single crystal X-ray analysis of all forms revealed conformational differences in the Schiff base molecule and from the molecular geometry consideration the enol-imino tautomer was detected. Polymorphs display interesting and remarkably different molecular packing features *via* C—H···N and C—H···O interactions: 1D chains in Form I, 2D-network in Form III and IV and 3D-network in Form II.



[1] Zhou, J.-C., Zhang, C.-M., Li, N.-X., Zhang, Z.-Y. Acta Cryst., E65 (2009) o1700.

[2] Gavranić-Đaković, M., Kaitner, B., Seventh Slovenian-Croatian Crystallographic Meeting, Spa Radenci, 18-20 June 1998, Book of Abstracts, p. 23.

[3] Dolotko, O., Wiench, J. W., Dennis, K. W., Pecharsky, V. K., Balema, V. P., New J. Chem., 34 (2010) 25.

Schiffove baze u čvrstom stanju: određivanje ispravnog tautomera temeljem strukturnih podataka

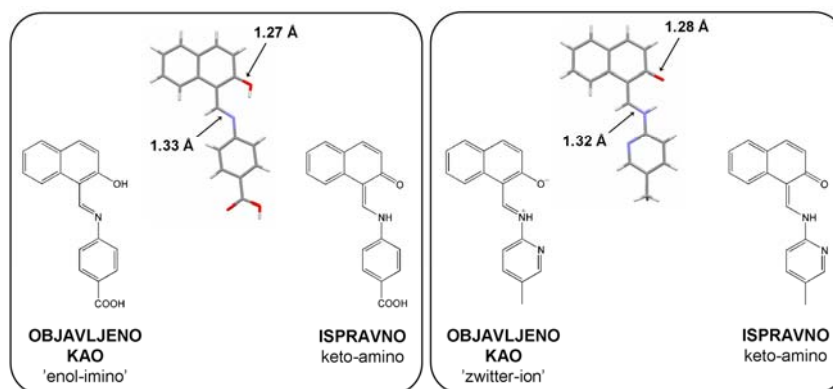
Schiff bases in the solid state: correct assignation of tautomers from crystal structure data

Vladimir STILINOVIĆ, Dominik CINČIĆ & Branko KAITNER

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb.

Schiffove baze nastale reakcijom primarnih amina i aromatskih *o*-hidroksialdehida sadrže unutar-molekulsku vodikovu vezu između hidroksilnog kisikovog i iminskog dušikovog atoma. Premiještanjem vodikovog atoma s kisikovog na dušikov atom nastaje keto-aminski tautomer Schiffove baze. Za ispravnu assignaciju tautomernog oblika koji je prisutan u čvrstom stanju uz utvrđivanje položaja vodikovog atoma u diferentnoj Fourierovoj mapi elektronske gustoće potrebno je uzeti u obzir i geometriju molekule, u prvom redu duljine veza C-O i C-N, ali i geometriju aromatskog prstena koji potječe od aldehida.

Pregledom struktura salicilaldiminskih i naftaldiminskih Schiffovih baza deponiranih u bazi strukturnih podataka [1] utvrđena su dva česta tipa pogrešaka pri određivanju tautomernog oblika. Prvi tip je smještanje vodikovog atoma na kisikov, mada geometrija molekule ukazuje na keto-aminski tautomer. Drugi tip je ispravno postavljanje vodika na dušikov atom zadržavajući pri tome redove pojedinih veza među atomima onakovima kakovi su prisutni u enol-iminskom tautomeru. Time se keto-aminski tautomer pogrešno interpretira kao zwitter ion [2].



[1] Allen, F. H., *Acta Cryst.*, B58 (2002) 380.

[2] Blagus, A., Cinčić, D., Friščić, T., Kaitner B., Stilinović, V., *Maced. J. Chem. Chem. Eng.*, *In Press*.

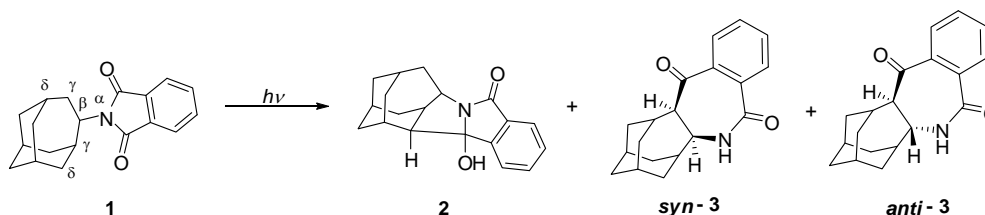
**Fotoinducirana H-apstrakcija kod *N*-(4-homoadamantil)ftalimida
Photoinduced H-abstraction in *N*-(4-homoadamantyl)phthalimide**

Nikola CINDRO,^a Margareta HORVAT,^a Kata MLINARIĆ-MAJERSKI,^a Axel G. GRIESBECK^b & Nikola BASARIĆ,^a

^aDepartment of Organic Chemistry and Biochemistry, Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Croatia

^bDepartment of Chemistry, University of Cologne, Greistr. 4, Cologne D-50939, Germany

The photochemistry of different alkyl- and arylphthalimides has been in the focus of interest of researchers for a long time [1]. Since photoreactivity of phthalimide derivatives can generally be tuned by irradiation conditions and addition of specific reagents, often giving complex aza-heterocycles, it can be applied as a key step in organic synthesis. In our previous studies we have found that different adamantylphthalimide derivatives in the triplet excited state undergo photoinduced H-abstraction and give new polycyclic structures [2]. Herein we present synthesis and photochemistry of novel *N*-(4-homoadamantyl)phthalimide (**1**). Photoreaction of **1** delivers three products **2**, *syn*-**3** and *anti*-**3**, that were isolated and characterized by spectroscopic methods. Photochemical reaction mechanism for the formation of **2**, *syn*-**3** and *anti*-**3** will be presented.



[1] a) Kanaoka, Y.; Acc. Chem. Res. 11 (1978) 407-413; b) Oelgemöller, M.; Griesbeck, A.G., J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 3 (2002) 109-127; c) Yoon, U.C.; Mariano, P.S., Acc. Chem. Res. 34 (2001) 523-533.

[2] a) Basarić, N.; Horvat, M.; Franković, O.; Mlinarić-Majerski, K.; Neudörfl, J.; Griesbeck, A.G., Tetrahedron 65 (2009) 1438-1443; b) Basarić, N.; Horvat, M.; Mlinarić-Majerski, K.; Zimmermann, E.; Neudörfl, J.; Griesbeck, A.G., Org. Lett. 10 (2008) 3965-3968; c) Horvat, M.; Görner, H.; Warzecha, K.-D.; Neudörfl, J.; Griesbeck, A.G.; Mlinarić-Majerski, K.; Basarić, N., J. Org. Chem. 74 (2009) 8219-8231.

Kinetika nastajanja i disocijacije odabranih (*N*-supstituiranih piridinij-4-aldoksim)pentacijanoferata(II)
Kinetic studies on the formation and dissociation of selected (*N*-substituted pyridinium-4-aldoxime)pentacyanoferrate(II) complexes

Danijela CVIJANOVIĆ, Vladimir DAMJANOVIĆ, Igor PICEK & Blaženka FORETIĆ
Medicinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Šalata 3, 10000 Zagreb

Pyridinium aldoximes are known as pharmacologically important nucleophilic agents. They are used as effective reactivators of human blood acetylcholinesterase inhibited by organophosphates. Their biological function is related to their chemical structure and coordination ability to metal ions. Aquapentacyanoferrate(II) ion, $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$, is used as a model of biologically important macromolecules with labile sixth coordination site. Trying to give more insight into the correlation between chemical structure and biological function of *N*-substituted pyridinium-4-aldoximes, kinetic studies of the complexes formed in a reaction with aquapentacyanoferrate(II) ion were carried out.

N-methylpyridinium-4-aldoxime iodide (PAM4-I), *N*-benzylpyridinium-4-aldoxime chloride (BPA4-Cl) and *N*-phenacylpyridinium-4-aldoxime chloride (FEPA4-Cl) were used as *N*-substituted pyridinium-4-aldoximes.

The rates of formation and dissociation of octahedral complexes $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{PAM4})]^{(3-n)-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{BPA4})]^{(3-n)-}$ and $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{FEPA4})]^{(3-n)-}$ ($n = 0$ or 1) at 25°C in buffered aqueous solutions (pH range: 5 – 10) were determined by spectrophotometric measurements. The ionic strength was maintained at 0.1 M. The ratio of the formation and dissociation rate constants i.e. the stability constants were compared with the stability constants obtained by independent equilibrium technique. The activation parameters ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger for the formation and dissociation of (*N*-substituted pyridinium-4-aldoxime)pentacyanoferrate(II) complexes were determined from the temperature dependence of the corresponding rate constants.

The dissociation rates were in good correlation with σ -donor and π -acceptor capability of examined ligands.

Bakrov(II) jodacetat kao građevna jedinica za supramolekulsku sintezu
Copper(II) iodoacetate as a building block in supramolecular synthesis

Sandra ČIČIĆ, Filip TOPIĆ, Nenad JUDAŠ

Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science,
University of Zagreb, Horvatovac 102a, HR-10000 Zagreb, Croatia

An already vast field of the supramolecular chemistry of coordination compounds has been expanded by exploiting hydrogen bonding [1] and halogen bonding [2] functionalities of the metal-organic building blocks.

P-A24

We have expanded our work [3] on one-dimensional polymeric structures consisting of paddle-wheel units of copper(II) carboxylates linked by simple, ditopic, nitrogen-containing aromatic ligands such as pyrazine, 4,4'-bipyridine, phenazine and 1,5-naphthyridine by applying our knowledge of such systems in preparation of analogous compounds derived from copper(II) iodoacetate [4]. Particular interest was shown in identifying the weak interactions responsible for the self-assembly of these compounds in the solid state, such as short I \cdots I, I \cdots π , I \cdots O, I \cdots N and C–H \cdots O contacts.

- [1] a) Friščić, T. et al., *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 12644–12652;
b) Beatty, A. M., *Cryst. Eng. Comm.* 3 (2001) 243–255.
[2] a) Friščić, T. et al., *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 7400–7403;
b) Brammer, L. et al., *Cryst. Eng. Comm.* 10 (2008) 1335–1344;
c) Brammer, L. et al., *Crys. tEng. Comm.* 10 (2008) 1712–1727.
[3] Judaš, N. et al., unpublished results
[4] a) Zhang, Z.-G. et al., *Acta Cryst. E*62 (2006) m2326-m2327;
b) Datta, D. et al., *Indian J. Chem.* 46A(5) (2007) 760–763.

Kokristali bakrova(II) kloracetata s fenazinom
Cocrystals of copper(ii) chloroacetate and phenazine

Sandra ČIČIĆ, Filip TOPIĆ, Nenad JUDAŠ

Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science,
University of Zagreb, Horvatovac 102a, HR-10000 Zagreb, Croatia

Combining copper(II) β -diketonates or copper(II) carboxylates with simple, ditopic, nitrogen-containing pyridine-derived aromatic ligands such as pyrazine, 4,4'-bipyridine, phenazine, and 1,5-naphthyridine usually results in monomeric, dimeric or one-dimensional polymeric adducts. [1]

Such adducts are usually crystallized from solutions containing metal-organic building blocks and ligands in adequate stoichiometry. Crystals of the adducts thus obtained may sometimes include solvent molecules which are trapped in the metal-organic framework.

However, attempts to crystallize and adduct of copper(II) chloroacetate with phenazine from methanol and ethanol resulted in two different cocrystals in which the molecules of phenazine do not coordinate to copper atoms, but serve as hydrogen-bond acceptors instead, linking the paddle-wheel units through of N \cdots H–O hydrogen bonds. [2]

P-A25

[1] Judaš, N. et al., unpublished results

[2] Braga, D. et al., *Thermochim. Acta* 507–508 (2010) 1–8.

Neočekivana molekulska dinamika inducirana za vrijeme mehanokemijske sinteze azobenzen/trifenilfosfin paladacikla
Unprecedented molecular dynamics in solid state induced during mechanochemical synthesis of azobenzene/triphenylphosphine palladacycles

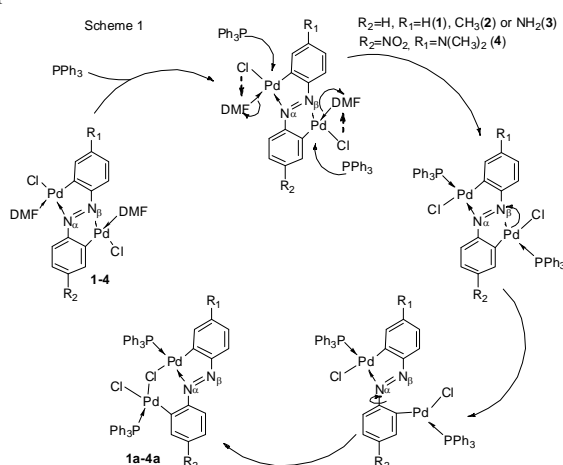
Dominik CINČIĆ, Krešimir MOLČANOV, Marina JURIBAŠIĆ, Darko BABIĆ & Manda ĆURIĆ

Division of Physical Chemistry, Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, HR-10002 Zagreb
 Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, HR-10000 Zagreb

P-A26

We have prepared the first triphenylphosphine derivatives of dicyclopalladated azobenzenes [1,2] by two different preparative methods: liquid-assisted grinding [3], i.e. grinding of solid reactants in the presence of a small quantity of liquid phase and conventional solution-based reactions. Both synthetic routes produced the thermodynamically favorable bridged complexes and have demonstrated for the first time the possibility of very complex molecular dynamics in the solid state, Scheme 1. Structural and photophysical properties of novel complexes are characterized by experimental and computational methods.

The obtained results are important for understanding the structural transformations occurring during the mechanical processing of solid reactants and will have significant implication for the future design and synthesis of new coordination compounds.



- [1] Ćurić, M., Babić, D., Višnjavec, A., Molčanov, K., *Inorg. Chem.* 44 (2005) 5975.
 [2] Babić, D., Ćurić, M., Molčanov, K., Ilc, G., Plavec, J., *Inorg. Chem.* 47(2008) 10446.
 [3] Shan, N., Toda, F., Jones, W., *Chem. Commun.* (2002) 2372.

Istraživanje interakcija između PYPOD i polinukleotida primjenom površinski pojačanog Ramanovog raspršenja
Surface-enhanced Raman study of the interactions between PYPOD and polynucleotides

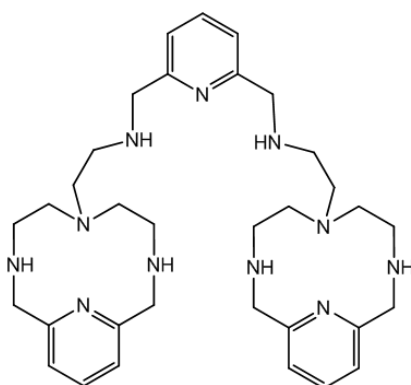
Adriana DIJANOŠIĆ¹, Snežana MILJANIĆ¹ & Ivo PIANTANIDA²

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

²Laboratorij za studij interakcija biomakromolekula, Zavod za organsku kemiju i biokemiju, Institut Ruder Bošković, P.P. 1016, 10000 Zagreb, Hrvatska

P-A27

Spektroskopijom površinski pojačanog Ramanovog raspršenja istražene su interakcije poliamina **PYPOD** s dvolančanim polinukleotidima poli dAdT-poli dAdT, poli dGdC-poli dGdC te nukleinskom kiselinom ct-DNA.



PYPOD

Intenzivne vrpce u SERS spektrima spoja **PYPOD** niskih koncentracija (10^{-6} – 10^{-5} M) upućuju na pojačanje Ramanovog raspršenja molekula adsorbiranih na površinu srebrovih nanočestica u koloidnim sustavima. Pojava novih vrpce u spektrima smjesa **PYPOD** i polinukleotida posljedica je interakcija amino skupina spoja s dušičnim bazama polinukleotida. Vrpce pripisane vibracijama nukleinskih baza ukazuju da se **PYPOD** veže i u veliki i u mali tor dvolančanog adenin-timin polinukleotida, dok se preferirano smješta samo u veliki tor polinukleotida s guaninom i citozinom.

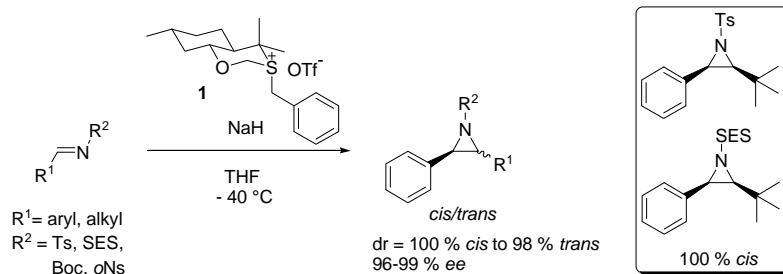
Sinteza N-zaštićenih aziridina korištenjem sumpornih ilida Sulfur ylide promoted synthesis of N-protected aziridines

Irena DOKLI,^a Ivana MATANOVIĆ,^b Trpimir IVŠIĆ^a & Zdenko HAMERŠAK^a

^aLaboratory for Stereoselective Catalysis and Biocatalysis, Division of Organic Chemistry and Biochemistry, ^bTheoretical Chemistry Group, Division of Physical Chemistry, Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, 10000 Zagreb, Croatia

Aziridines represent an interesting class of organic compounds that can be used for the synthesis of important biologically active species and other compounds that are very useful in organic synthesis [1]. A range of *N*-Ts, *N*-SES, *N*-Boc and *N*-oNs aziridines were prepared in moderate to good yield and with high enantiomeric excess of both isomers starting from *N*-protected imines, using a sulfonium salt **1** derived from Eliel's oxathiane [2,3,4]. Diastereoselectivities of reactions are influenced by an imine *N*-protecting group, imine substituent and sulfide structure.

P-A28



An unusual *cis* selectivity was observed in the formation of *N*-Ts-2-phenyl-3-*tert*-butyl-aziridine and *N*-SES-2-phenyl-3-*tert*-butyl-aziridine, and was explained using computational investigations [4]. The analysis suggests that betaine formation in the case of *N*-Ts-*tert*-butylaldimine aziridination using oxathiane benzyl sulphonium ylide is reversible and that the selectivity is determined at the rotation step, which is unusual for semistabilized ylide aziridination. We have shown here that the steric bulk of an imine substituent in combination with sterically demanding sulfonium ylide can also affect reversibility of the reaction. This is the first example of the sort in the case of aziridinations using semistabilized ylide.

- [1] A. K. Yudin, *Aziridines and Epoxides in Organic Synthesis*, Wiley-VCH verlag GmbH & Co, Weinheim, 2006.
 [2] A. Solladie-Cavallo, M. Roje, R. Welter, V. Šunjić, *J. Org. Chem.* 69 (2004) 1409-1412
 [3] I. Stipetić, M. Roje, Z. Hameršak, *Synlett* (2008) 3149-3152.
 [4] I. Dokli, I. Matanović, Z. Hameršak, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 11744-11752.

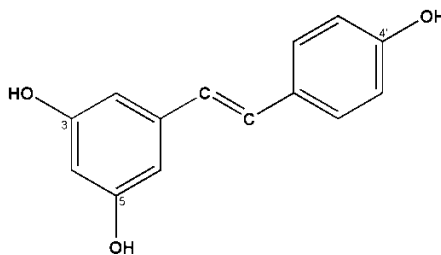
Elementarne reakcije rezveratrola i slobodnih radikala Elementary reactions of resveratrol with free radicals

Iva DŽEBA & Branka MIHALJEVIĆ
Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Rezveratrol (*trans*-3,5,4'-trihidroksistilben) je polifenol iz skupine stilbena prisutan ponajviše u grožđu i grejpu. Poznato je da je rezveratrol dobar hvatač slobodnih radikala te je stoga djelotvoran antioksidans [1]. Dok su antioksidativna svojstva rezveratrola u modelnim i biološkim sustavima zadnjih godina intenzivno istraživana, u literaturi pronalazimo vrlo malo kinetičkih podataka za reakcije rezveratrola s organskim slobodnim radikalima, napose s alkoksilnim odnosno tiilnim radikalima. Poznato je da alkoksilni radikali iniciraju niz lančanih reakcija abstrakcijom vodikovog atoma, dok tiilni radikali uz svoja svojstva dobrih hvatača slobodnih radikala iniciraju i *trans* izomerizaciju dvostrukih veza u nezasićenim masnim kiselinama [2].

P-A29

Da bi se pratila kinetika istraživanih reakcija korištena je metoda laserske pulsne fotolize kojom su pomoću Nd:Yag lasera na 355 nm, odnosno rubinskog lasera na 347 nm proizvedeni *tert*-butoksilni odnosno tiilni radikali na mikrosekundnoj vremenskoj skali. *Tert*-butoksilni radikali proizvedeni su direktno fotolizom di-*tert*-butil-peroksida u acetonitrilu [3], a tiilni radikali indirektno u otopini tiola i fotosenzibilizatora, benzofenona u acetonitrilu. U ovom radu bit će prikazane konstante brzina navedenih reakcija koje su određene u uvjetima pseudo-prvog reda. Konstante brzina reakcija rezveratrola i *tert*-butoksilnih odnosno tiilnih radikala bit će uspoređene sa konstantama brzina reakcija rezveratrola s OH^\bullet , N_3^\bullet , $\text{CCl}_3\text{OO}^\bullet$ radikalima, dobivenim pulsnom radiolizom [1]. Iz apsorpcijskog spektra svih laserskim pulsom generiranih kratkoživućih intermedijera čija se kinetika pratila, identificirani su pojedinačni spektri prisutnih apsorbirajućih čestica i određene njihove koncentracije u funkciji vremena pomoću posebnog programa za dekonvoluciju i referentnih apsorpcijskih spektara pojedinačnih čestica poznatih iz literature.



Slika 1. Rezveratrol (*trans*-3,5,4'-trihidroksistilben).

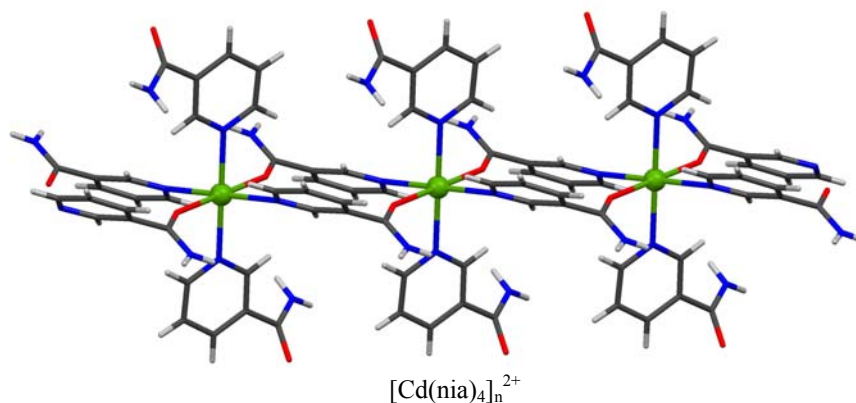
- [1] Stojanović, S., Brede, O., Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002) 757-764.
[2] Ferreri, C., Kratzsch, S., Landi L. i Brede O., Cell. Mol. Life Sci. 62 (2005) 843-847.
[3] Mihaljevic B., Razem D., Radiation Physics and Chemistry 67 (2003) 269-274.

Kompleksi kadmija s nikotinamidom: Priprava, struktura i svojstva Cadmium complexes with nicotinamide: Syntheses, structure and properties

Marijana ĐAKOVIĆ, Željka SOLDIN & Zora POPOVIĆ
Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Chemistry Department,
Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, HR-10000 Zagreb, Croatia

The nicotinamide (pyridine-3-carboxamide, nia) is biologically active compound which plays a variety of roles in living organisms [1]. Current interest in the coordination chemistry of cadmium complexes containing biologically important ligands is related with investigations of toxicological behaviour of cadmium. Coordination compounds with nicotinamide are good working models for understanding the role of metal ion in biological systems [2].

In this contribution the synthesis and structural characterization of cadmium complexes with nicotinamide will be described. A series of complexes has been obtained by the reaction of cadmium salts (perchlorate, nitrate, acetate) and nicotinamide. The isolated complexes were structurally characterized by spectroscopic and diffraction methods. The soluble complexes were characterized by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy and thermal properties were investigated by TG/DTA methods.



The structure analysis of complex $[\text{Cd}(\text{nia})_4](\text{ClO}_4)_2$ revealed the polymer structure with six-coordinated cadmium atoms. Octahedral coordination of each cadmium ion is achieved with two *N*-bonded molecules of nia and four bridging *N,O*-bonded ligand molecules.

[1] H. D. Foster and A. Hoffer, The cuses and consequences of Vitamin B-3 deficiency: Insights from five thousand cases in C. M. Elliot (Ed.), Vitamin B: New Research, Nova Biomedical Books, New York, 2008.

[2] M. S. Diaz-Cruz, J. Mendieta, A. Monjonell, R. Tauler, M. Esteban, J. Inorg. Biochem. 70 (1998) 91-96.

Spektralna svojstva 1',3'-Dihidro-8-metoksi-1',3',3'-trimetil-6-nitrospiro[2H-1-benzopiran-2,2'-(2H)-indol] Spirindolinobenzopirana
Spectral properties of 1',3'-Dihydro-8-methoxy-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2'-(2H)-indole] Spiroindolinobenzopyran

Vedran ĐURAŠEVIĆ¹, Đurđica PARAC-OSTERMAN¹ & Ana SUTLOVIĆ¹

¹Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet Zavod za tekstilno-kemijsku tehnologiju i ekologiju, Savska 16/9, 10000 Zagreb, Hrvatska

Spiroindolinobenzopyrans represent one of the five chemical classes of compounds which satisfy the ideal properties of organic photochromic compounds. Photochromism implies to a reversible change in colour of the substrates caused by an outside stimulus, usually UV. Ideally, a photochromic compound should develop a strong colour rapidly upon irradiation with UV, the rate back to the colourless state should be controllable, the range of colours should be well within the visible spectrum, life longevity should ensure many colouration cycles and the rest of the matter should be preferably colourless [1].

P-A31

In this paper spectral properties of photochromic compound 1',3'-Dihydro-8-methoxy-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2'-(2H)-indole] spiroindolinobenzopyran under influence of solvents of different polarity were investigated (ethyl acetate, acetone). Dispersions of different compound concentrations were exposed to UV-A, UV-B and combined UV-A/UV-B source of light in order to determine behaviour of prepared solutions to different irradiation wavelengths. Results confirmed correlation between compound concentration and obtained absorption values (A), while polarity of the solvents influenced λ_{\max} insignificantly. A correlation between compound concentrations and photochromic response of dispersions was reported.

[1] Bamfield, P.: *Chromic phenomena, Technological Applications of Colour Chemistry*, Royal Society of Chemistry, ISBN 0-85404-474-4, Cambridge, (2001)

Analiza sastojaka čokolade pomoću visokodjelotvorne tekućinske kromatografije i infracrvene spektroskopije
Analysis of chocolate constituents by high performance liquid chromatography and infrared spectroscopy

Kristina ĐUZA & Vlasta ALLEGRETTI ŽIVČIĆ

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

P-A32

Istraživanja u području kvalitete hrane često se temelje na zemljopisnom položaju proizvodnje sirovina. Međutim, na primjeru industrije za proizvodnju čokolade pokazano je da je kvaliteta blisko povezana s mjestom proizvodnje čokolade, mnogo više nego s izvorom sirovina [1].

Poznato je da se konzumacija čokolade povezuje s osjećajem radosti i zadovoljstva te se popularno smatra stimulansom, relaksansom, afrodisijakom, tonikom, pa čak i antidepresivom. Proizvodi se od kakaove mase, kakaovog maslaca i dodanog šećera te mlijeka i masti, ovisno o vrsti čokolade [2].

Zbog moguće pojave ovisnosti o konzumaciji čokolade, od stalnog je interesa istraživanje i uspoređivanje sastava različitih vrsta čokolade, posebice u odnosu na moguće adiktivne supstancije kao što su primjerice kofein i teobromin. Istraživana je primjena niza metoda, tehnika i njihovih modifikacija za analizu sastojaka čokolade [3], [4].

U ovom radu uspoređen je niz tržišnih primjeraka čokolade domaćeg proizvođača s različitim deklariranim sadržajem kakaoa. Kvantitativno je određen sadržaj teobromina, kofeina i vanilina pomoću metode HPLC uz detekciju u UV/VIS dijelu spektra. Snimljeni su FTIR spektri uzoraka te infracrveni spektri uz primjenu ATR. Spektri su asignirani, uspoređeni međusobno i promatrani u odnosu na prikupljene podatke kvantitativne analize.

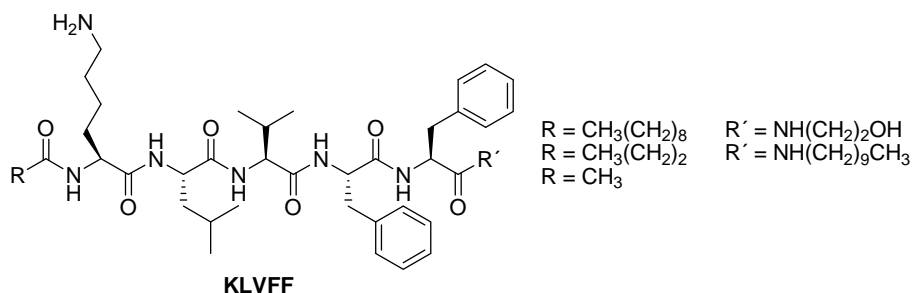
- [1] Julie L. Cidell, Heike C. Alberts, *Geoforum* 37 (2006) 999-1007.
- [2] Gordon Parker, Isabella Parker, Heather Brothie, *Journal of Affective Disorders* 92 (2006) 149-159.
- [3] Rebecca J. Robbinsa, Jadwiga Leonczak, J. Christopher Johnson, Julia Li, Catherine Kwik-Urbe, Ronald L. Prior, Liwei Gu, *Journal of Chromatography A*, 1216 (2009) 4831-4840.
- [4] Y.B. Che Man, Z.A. Syahariza, M.E.S. Mirghani, S. Jinap, J. Bakar, *Food Chemistry* 90 (2005) 815-819.

Bio-inspirirani gelatori. Sinteza i samo-udruživanje peptidnih gelatora s KLVFF fragmentom amiloidnog A β -proteina
Bio-inspired gelators. Synthesis and self-assembly of peptidic gelators containing KLVFF sequence of the amyloid a β - protein

Vesna ČAPLAR, Leo FRKANEC, Mladen ŽINIĆ
 Laboratory of Supramolecular and Nucleoside Chemistry, Ruder Bošković Institute,
 Bijenička 54, 10000 Zagreb

The amyloid fibrils self-assembled from A β -protein are considered the most responsible for the formation of senile plaques of Alzheimer's disease. The **KLVFF** sequence of A β -protein seems to be the most important for its self-assembly into fibrous amyloidal aggregates and some short peptides containing the same sequence were also shown to bind to the amyloids. [1, 2].

P-A33



A series of KLVFF containing peptidomimetics substituted at *N* and *C* termini with alkyl chains of various lengths were synthesized and tested for gelation of water and DMSO/water mixtures. The results of spectroscopic (¹H-NMR, FTIR), morphology (TEM) and X-ray diffraction studies of formed gels revealed formation of fibrous aggregates with 8-10 nm diameters (diameter of A β -fibrils 10 nm) stabilized by β -sheet type hydrogen-bonding between KLVFF fragments. An artificial β -breaker molecule was designed by molecular modeling and shown to prevent efficiently aggregation of KLVFF-gelators and formation of the gels.

[1] Jakob-Roetne, R., Jacobsen, H., Alzheimer's Disease: From Pathology to Therapeutic Approaches, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 3030-3059.

[2] Stains, C. I., Mondal, K., Ghosh, I., Molecules that Target beta-Amyloid, *ChemMedChem* 2 (2007) 1674-1692.

Strukturna ispitivanja liposoma s manoziliranim 1-aminoadamantanom i adamantiltripeptidom
Structural study of liposomes with mannosylated 1-aminoadamantane and adamantyltripeptide

Adela ŠTIMAC¹, Suzana ŠEGOTA², Maja DUTOUR SIKIRIĆ², Rosana RIBIĆ³, Leo FRKANEC², Vesna SVETLIČIĆ², Srđanka TOMIĆ³, Branka VRANEŠIĆ¹ & Ruža FRKANEC¹

¹Institute of Immunology, Inc., Rockefellerova 10, Zagreb

²Rudjer Bošković Institute, Bijenička 54, Zagreb

³Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102A, Zagreb; rfrkanec@imz.hr

P-A34

The aim of the present study was to investigate the structure of liposomes with encapsulated mannosylated 1-aminoadamantane and adamantyl-tripeptide [(*R*)-*N*-(Adamant-1-yl)-3- α,β -D-mannopyranosyloxy-2-methyl propanamide and α -D-Man-(*R*)-OCH₂CH(CH₃)CO-L-(adamant-2-yl)Gly-L-Ala-D-*iso*Gln]. Physicochemical properties such as liposome size, surface charge and surface modification have great influence on activity of liposomal formulations with encapsulated biologically active compound by targeting the drug carrier to the specific cell or tissue. We have previously shown the interaction of immunostimulating adamantyltripeptides (D/L-(adamant-2-yl)Gly-L-Ala-D-*iso*Gln (Ad₂TP1 and Ad₂TP2) and phospholipids in liposomal bilayers [1]. X-ray diffraction study revealed two sites of amantadine location within the bilayer, one site is close to the bilayer surface and the other is much deeper [2]. Our hypothesis was: if the adamantane molecule, due to its lipophilic properties can penetrate into the lipid core of the bilayer, it might be possible that the hydrophilic part with the mannose molecule could be exposed on the liposome surface? In order to determine the size, shape and surface changes on the liposomes the dynamic light scattering (DLS) and atomic force microscopy (AFM) were used. The results have revealed that the shape and surface of liposomes with encapsulated examined compounds was changed in comparison to the empty liposomes. After the lectin Concanavalin A (ConA) was added to the liposome preparation increase in liposome size and appearance of aggregates has been observed. The enlargement of liposomes was ascribed to the specific binding of the ConA to the mannose molecules present on the surface of the prepared vesicles.

[1] Frkanec, R., Noethig-Laslo, V., Vranešić, B., Miroslavljević, K., Tomašić, J., *Biochim Biophys Acta* 1611 (2003) 187.

[2] Duff, K.C., Cudmore, A.J., Bradshaw, J.P., *Biochim Biophys Acta – Biomembranes* 1145 (1) (1993) 149.

**Primjena vibracijske spektroskopije u utvrđivanju termičke stabilnosti
biljnih ulja u kozmetičkim pripravcima**
**Vibration spectroscopy as a tool for investigating thermal stability of herbal
oils in cosmetic preparations**

Valentina GLUŠČIĆ, Vlasta ALLEGRETTI ŽIVČIĆ & Sanda RONČEVIĆ
Zavod za analitičku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u
Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb

Masti nisu samo neophodne za život kao izvor energije nego i zbog njihove strukturne uloge kako u koži tako i u drugim dijelovima organizma. One su i prekursori važnih hormona i sredstvo su apsorpcije liposolubilnih vitamina, te njihova nepravilna primjena može prouzročiti čak i ozbiljne bolesti.

P-A35

Biljna ulja se kao prirodni produkti često rabe za površinsku primjenu na koži, od davnih vremena do danas. Ona su unatrag stotinjak godina postupno zamjenjivana sintetičkim supstitutima. Međutim, u novije vrijeme u kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji opet se rabe prirodna ulja. Stoga je od opće važnosti istraživanje bilo kojih svojstava biljnih ulja koja se rabe u kozmetičkim pripravcima, bilo kao temeljna ili kao aromatična ulja [1], [2], [3].

U ovom radu istražena je termička stabilnost nekih tržišno dostupnih temeljnih i aromatičnih ulja vibracijskom spektroskopijom (FTIR, ATR, NIR, FT Raman) u kontroliranom temperaturnom području od sobne temperature do približno 60 °C. Snimljeni spektri su asignirani i prikupljeni podaci su međusobno uspoređeni. Temeljem promatranja pomaka vibracijskih vrpca utvrđeno je da je niz ispitivanih ulja u navedenom temperaturnom području stabilan. Nadalje, iste su metode primijenjene na kozmetički pripravak kantarionovog ulja kućne proizvodnje. Opažanja vezana uz pripravak sukladna su onima za pojedinačna ulja, čime je utvrđeno da je i kućni pripravak stabilan u ispitivanom temperaturnom području.

- [1] H. Masmoudi, Y. Le Dréau, P. Piccerelle, J. Kister, *International Journal of Pharmaceutics* 289 (2005) 117–131.
- [2] R. Kleiman, D. A. Ashley, J. H. Brown, *Industrial crops and products* 28 (2008) 361–364.
- [3] P. Viola, M. Viola, *Clinics in Dermatology* (2009) 27, 159–165.

Ekstrakcija i spektroskopska karakterizacija biopolimera kutin iz ljuske rajčice
Extraction and spectroscopic characterisation of biopolymer cutin from tomato peels

Antonela NINČEVIĆ GRASSINO¹, Angela MONTANARI², Aldo PEZZANI², Giuseppe SQUITIERI², Zorana GRABARIĆ¹,

¹ Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Croatia

² Stazione Sperimentale per l'Industria delle Conserve Alimentari, Via Nazionale 121/123, 84012 Angri (SA), Italy

P-A36

Biodegradable packaging films are important food and pharmaceutical research targets, owing to very significant commercial potential. Edible biodegradable films have several advantages: good physical properties, non-toxicity, biodegradability and availability of raw material. In addition, the films can be consumed along with food, may enhance sensory characteristics, can provide nutrients and may include antimicrobials. Polysaccharides, proteins and lipids constitute a group of biomaterials that readily form biofilms. These natural polymers are incorporated in the cuticular membrane of various plants, together with waxes and an insoluble biopolymer cutin. Cutin is a polymeric network of polyhydroxylated C₁₆ and C₁₈ fatty acids cross-linked with ester bonds. This viscoelastic biopolymer present in different fruit and vegetable processing residues (up to 40 % of the raw tomato is typically removed during industrial peeling) has a potential for biofilm production and thus has economic implications for agriculture waste industry.

This work reports methodology of cutin polymer and monomer isolation, i.e. extraction and purification from tomato industrial waste (skins and seeds). For that purpose two extraction procedures were used: the exhaustive treatment of dried tomato peels with organic solvents (methanol, chloroform and chloroform/methanol mixture) and treatment of tomato peels with oxalic acid/ammonium oxalate solution at 90 °C for 24 h to remove the pectinaceous glue that attaches the cuticle to the epidermal layer. After that the waxes were removed by Soxhlet extraction with chloroform/methanol (1:1, *V/V*) mixture. To obtain the pure cutin biopolymer, the dewaxed tomato peels were hydrolyzed with 6 M HCl, under reflux. The cutin monomers were isolated from tomato peels after treatments with methanol and potassium hydroxide/methanol mixture. Subsequently, the extraction was performed by chloroform. The extractive-free cuticular polymer fraction and its depolymerised monomers were characterized using FTIR spectroscopy. The obtained spectra indicate two main infrared features that can be found in cutin material: two strong bands located at 2916 and 2848 cm⁻¹ assigned to the asymmetric and symmetric stretching vibrations of the methylene group, the most repeated structural unit in the cutin biopolymer and the strong absorption bands at 1745 and 1162 cm⁻¹, assigned to the C=O and C-O stretching, respectively. The results of this preliminary study confirm that both extraction procedures are efficient, but with second extraction better yield of pure product was obtained. FTIR spectroscopy is useful technique for characterisation and validation of extracted polymer and monomer biocompounds from tomato waste.

**Karakterizacija elektroda različitih geometrija konduktometrijskog senzora
za određivanje para etanola**
**Characterisation of different electrode geometries for a conductometric
ethanol vapour sensor**

Miroslav MAREČIĆ^{a*}, Matthew David STEINBERG^b, Zorana GRABARIĆ^a Ivana
MURKOVIĆ STEINBERG^{b,c}

^aFaculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Pierottijeva 6, HR-10000
Zagreb, Croatia

^bErasmus Technology LLP, 57A Moorfield Road, Duxford, Cambridge, CB22 4PP, UK

^cFaculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Marulicev trg 19, HR-
10000 Zagreb, Croatia

P-A37

The goal of this research is to characterise the response of low-cost conductometric sensors on exposure to ethanol vapour. The sensors are fabricated from a semiconducting PEDOT-PSS polymer complex in the form of spin-coated thin films onto solid substrates patterned with planar gold electrodes. It was found that over a certain range, the resistance response of these sensors to various partial pressures of ethanol is linear. Four planar electrode geometries were evaluated by two different methods of resistance measurement. Firstly, a simple 2-point measurement method was used to determine the total combined resistance of the polymer thin film and electrode, and the subsequent change of that total resistance on exposure to ethanol. Next, the resistance and change of resistance of the semiconducting PEDOT-PSS film alone was determined with a 4-point probe method whereby the contact resistance of the polymer with the gold electrode is excluded. From the experimental results, it can be seen that the fraction of contact resistance in the total resistance is large, but as expected decreases with increasing number of polymer layers (film thickness). Two of the four electrode geometries evaluated were found to be suitable for the preparation of thin-film conductometric sensors, with a serpentine electrode design being the most suitable due to its lower absolute resistance and low contact resistance to the polymer. It is further shown that additives to the polymer cocktail such as sorbitol, ethylene glycol and Triton X-100 influence the sensor response profile and the absolute sensor resistance.

**Rezolucija dvokomponentnog globalnog signala: Kriteriji za odabir
rezolvirajuće funkcije i raspona signala**
**Resolution of two component global signal: criteria for selection of resolving
function and signal range**

Marina PALČIĆ, Božidar S. GRABARIĆ, Zorana GRABARIĆ
Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Pierottijeva 6, HR-10000
Zagreb, Croatia.

P-A38

Market today is overflowed with variety of food products and competition for consumers is high. As products need to be more attractive, appearance of food, especially colour, for consumers is the most important of all sensory properties that reflects the quality. Addition of synthetic food dyes is sometime justified to avoid the colour changes during storage especially when photosensitive vitamins and pigments are present, to correct the colour differences between plants regarding hue and intensity, to intensify naturally present colour or to colour products made of colourless components. Synthetic food dyes are not so harmless because degradation products are potentially toxic, mutagenic, teratogenic and carcinogenic, and interaction with some drugs may provoke allergic reactions.

Since quality assurance is nowadays regulated by law, there has been a need for development of new simpler, faster and accurate methods for food analysis. To control food dye concentration UV/VIS spectrophotometry is a simple and rapid method of analysis but the major problem to be solved is lack of selectivity. Various algorithms and statistical methods can be used to avoid applying separation techniques, such as zero crossing derivative method, multivariate statistics and neural networks.

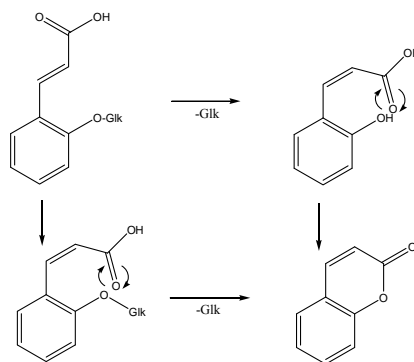
In these work enhanced signals ratio resolution (ESRR) method as alternative to previously mentioned methods was applied. The main advantage of ESRR is that quantification of two analytes from global signal is obtained simultaneously only from one set of standard addition data. For resolving function any spectra from the calibration set can be used as long as absorption values are higher than 0.050. From the global signal, data with absorption less than 0.050 should be cut off, otherwise a large error in the calculated results (concentration) might occur. The method proposed is able to resolve two dyes with strongly overlapped spectra ($\Delta\lambda_{\max} = 5 \text{ nm}$) and 10-fold excess of one component at micromolar concentration range with reproducibility better than 5 % on simulated signals. Real samples of strawberry aroma additive with two dyes E-110 and E-122 were analysed with reproducibility better than 10 %.

Isparljivi organski spojevi i biomarker meda *Prunus mahaleb* L. Organic volatiles and biomarker of *Prunus mahaleb* L. honey

Igor JERKOVIC¹, Zvonimir MARIJANOVIĆ², Mirko GUGIĆ² &
Mladenka ŠAROLIĆ²

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, N. Tesle 10/V, 21000 Split
Veleučilište Marko Marulić u Kninu, P. Krešimira IV. 30, 22300 Knin

Istraživanje isparljivih organskih spojeva meda *Prunus mahaleb* L. usmjereno je prema identifikaciji potencijalnih specifičnih i nespecifičnih biomarkera botaničkog porijekla. Za izolaciju spojeva korištena je mikroekstrakcija vršnih para na krutoj fazi (HS-SPME) i ultrazvučna ekstrakcija otapalom (USE). Dobiveni ekstrakti su analizirani vezanim sustavom plinska kromatografija – spektrometrija masa (GC-MS). Fenilpropanski derivati su pronađeni u vršnim parama (headspace) zajedno s aldehidima jorgovana, 4-ketoizoforonom i dr. Vomifoliol, metil-siringat su identificirani u ultrazvučnim ekstraktima. Kumarin se može istaknuti kao potencijalni nespecifični biomarker ovog meda, a identificiran je u manjim postotcima HS-SPME i USE metodama. Naime, poznato je da cvjetovi, listovi, kora i drvo *Prunus mahaleb* L. sadrže kumarin [1], dok sjemenke sadrže kumarin, herniarnin (7-metoksikumarin), dihidrokumarin i manje količine amigdalina [1]. Nadalje, kumarin nije čest spoj u sastavu isparljivih spojeva mnogih medova, ali je identificiran [3,4] u medu lavande (*L. angustifolia*, *L. angustifolia x latifolia* i *L. hybrida* REVERCHON II), gdje je također poslužio kao indikator svježine uzoraka. Mogući biosintetski put nastanka kumarina je laktonizacija *cis*-kumarinske kiseline oslobođene hidrolizom iz odgovarajućeg β -glukozida [4]:



- [1] J. Mastelić, I. Jerković & M. Mesić, *Flavour. Fragr. J.* 21 (2006) 306-313.
 [2] M. S. Alsaid & M. S. Hifnawy, *J. Nat. Prod. (Lloydia)* 49 (1986) 721-725.
 [3] I. Jerković & Z. Marijanović, *Chem. Biodivers.* 6 (2009) 421-430.
 [4] C. Guyot-Declerck, S. Renson, A. Bouseta & S. Collin, *Food Chem.* 79 (2002) 453-459.

Kinetika i mehanizmi reakcija bakra(I) s 1,5-bis(oksazolinskim) ligandima Kinetics and mechanisms of copper(I) reactions with 1,5-bis(oxazoline) ligands

Gordan HORVAT¹, Zoran MILIČEVIĆ,¹ Marina JURIBAŠIĆ,² Tomislav PORTADA,³
Vladislav TOMIŠIĆ¹

¹Zavod za fizikalnu kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102 A

²Zavod za fizičku kemiju, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb

³Zavod za organsku kemiju i biokemiju, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb

P-A40

Koordinacijske reakcije bakra(I) s trima derivatima bis(oksazolina) (**1a–c**) u acetonitrilu istražene su UV-Vis, ES-MS, IR i Ramanovom spektroskopijom, konduktometrijom te metodom zaustavljenog protoka. Proučavani 1,5-bis(oksazolinski) ligandi imaju različite supstituente na metilenskom mostu (**1a**–dva metila (BOX), **1b**–dva vodika, **1c**–vodik i metil). Poznavanje tijeka i produkata istraživanih reakcija važno je jer može pomoći razumijevanju mehanizma stereoselektivnih kataliza kompleksima bis(oksazolina) s Cu(I) [1–3].

U skladu s rezultatima ranijih istraživanja¹, u ovom je radu primjenom spektrometrijom ES-MS utvrđeno da u sustavu Cu(I)/**1a** dominantno nastaje kinetički stabilan kompleks stehiometrije 1:1. Za razliku od toga, sustav Cu(I)/**1b** pokazao se znatno složenijim i vremenski ovisnim. Spektri masa odgovarajućih reakcijskih smjesa upućuju na početno stvaranje kompleksa [Cu(**1b**)]⁺ i [Cu(**1b**)₂]⁺, nakon čega slijedi oksidacija metilenskog mosta liganda pri čemu nastaje karbonilna skupina. Taj je nalaz dodatno potvrđen infracrvenom spektroskopijom, odnosno postojanjem vrpce pri 1653 cm⁻¹ koja odgovara istezanju veze C=O.

U slučaju reakcije Cu(I) i spoja **1c** pretpostavljeno je nastajanje adukata Cu/O₂ stehiometrije 1:1 i 2:1. Na to upućuju rezultati analize odgovarajućih masenih i UV-Vis spektara, kao i Ramanovi spektri koji sadrže vrpce istezanja veze O–O u nastalim ^MP i ^SP aduktima pri 936 cm⁻¹, odnosno 741 cm⁻¹. Adukti Cu/O₂ vrlo su značajni zbog njihove povezanosti s biološkim procesima prijenosa i aktivacije molekuskog kisika te katalitičkim industrijskim procesima. Na temelju navedenih spoznaja te kvantitativne obrade vremenske ovisnosti UV-Vis spektara predložen je mehanizam reakcije bakra(I) sa spojem **1c** u acetonitrilu uz prisustvo kisika.

[1] Hollosi, M., Majer, Z., Vass, E., Raza, Z., Tomišić V., Portada, T., Piantanida, I., Žinić, M., Šunjić, V., *Eur. J. Inorg. Chem.* 7 (2002) 1738–1748.

[2] Čaplar, V., Raza, Z., Roje, M., Tomišić, V., Horvat, G., Požar, J., Piantanida, I., Žinić, M., *Tetrahedron* 64 (2004) 8079–8087.

[3] Portada, T., Roje M., Raza, Z., Čaplar, V., Žinić, M., Šunjić, V., *Eur. J. Org. Chem.* 5 (2007) 838–856.

**Vremenska korekcija spektara pri multivarijantnoj obradi eksperimentalnih
kinetičkih podataka**
**Time correction of spectra in multivariate analysis of experimental kinetic
data**

Gordan HORVAT, Vladislav TOMIŠIĆ

Zavod za fizikalnu kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u
Zagrebu, Horvatovac 102 A

Za proučavanje kinetike reakcija u kojima je barem jedan od sudionika spektralno aktivan u UV-Vis području najčešće se koristi metoda spektrofotometrije. Ukoliko se spektar reakcijske smjese snima pomoću klasičnog spektrofotometra s monokromatorom, apsorbancije pri dvije susjedne valne duljine bit će izmjerene u različitim vremenima koja su razmaknuta za period Δt u kojem se uprosječuje intenzitet zrake, nakon čega slijedi pomak monokromatora na sljedeću valnu duljinu. Određivanje kinetičkih parametara reakcije multivarijantnom obradom navedenih spektara relativno je složeno budući da se koncentracije spektralno aktivnih vrsta mijenjaju tijekom vremenskog perioda Δt . Takvi spektri mogu se shvatiti kao kolekcija niza kinetičkih eksperimenata pri jednoj valnoj duljini u kojima je početak snimanja na svakoj sljedećoj valnoj duljini pomaknut za vremenski period Δt u odnosu na prethodnu.

U svrhu multivarijantne obrade spektara snimljenih klasičnim spektrometrom napisan je program OstwaldFit koji pomoću metode najmanjih kvadrata korištenjem Lavenberg-Marquardt i Simplex algoritama utočnjava vrijednost konstante brzine reakcije. Program je testiran na simuliranim spektrima reakcijskih smjesa za reakcije u kojima su svi sudionici spektralno aktivni i čija se brzina može opisati kinetičkim modelom prvog ili drugog reda ($v = kc_A^2$ i $v = kc_Ac_B$). Također je na simulirane spektre superponirana slučajna normalno raspodijeljena pogreška radi testiranja programa na sintetskim podacima koji su slični onima koji se dobivaju u realnim mjerenjima. Program je napisan u programskom paketu Wolfram Mathematica 6.0.

P-A41

**Sinteza i antitumorska aktivnost novih benzimidazola i benzimidazo
[1,2-*a*]kinolina**
**Synthesis and antitumor activity of novel benzimidazoles and
benzimidazo[1,2-*a*]quinolines**

Marijana HRANJEC¹, Nataša PERIN¹, Lidija UZELAC², Marijeta KRALJ² & Grace
KARMINSKI-ZAMOLA¹

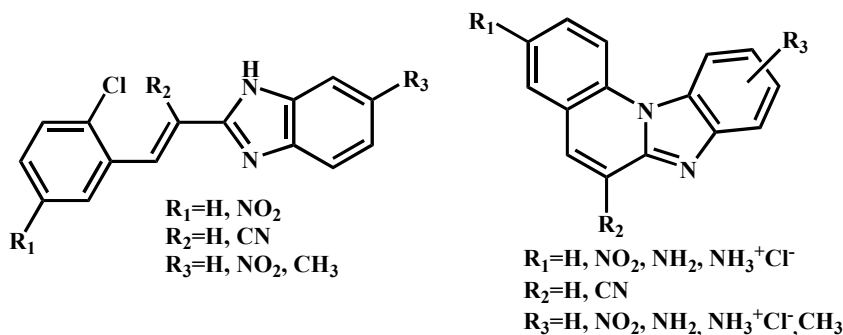
¹Faculty of Chemical Engineering and Technology, Department of Organic Chemistry, Marulićev
trg 20, HR-10000 Zagreb; ²Institute Ruđer Bošković, Division of Molecular Medicine, Laboratory
for Experimental Therapy, Bijenička 54, HR-10000 Zagreb; mhranjec@fkit.hr

P-A42

Over the past few years substituted benzimidazoles and their azino fused derivatives have been one of the most extensively studied classes of heterocyclic compounds and the constant and growing interest for their synthesis is owed mostly to their well known biological activities. Besides the fact that benzimidazoles are widely incorporated in the structure of numerous important medical and biochemical agents, they have the structural similarity with some naturally occurring compounds such as purine and can easily interact with biomolecules of the living systems [1, 2].

This work presents, as a part of our continuing research in the field of medicinal chemistry, the synthesis of novel nitro- and amino-substituted benzimidazoles and benzimidazo[1,2-*a*]quinolines as a potential biologically active agents [3].

Antitumor activity *in vitro* of prepared compounds was tested on several human tumour cell lines. All tested compounds showed strong antiproliferative effect on most tested cell lines derived from different cancer types.



[1] Hranjec, M., Kralj, M., Piantanida, I., Sedić, M., Šuman, L., Pavelić, K., Karminski-Zamola, G., J. Med. Chem. 50 (2007) 5696.

[2] Hranjec, M., Piantanida, I., Kralj, M., Šuman, L., Pavelić, K., Karminski-Zamola, G., J. Med. Chem. 51 (2008) 4899.

[3] Hranjec, M., Pavlović, G., Marjanović, M., Kralj, M., Karminski-Zamola, G., Eur. J. Med. Chem. 45 (2010) 2405.

Procjena optimalne koncentracije koagulanta pri uklanjanju arsena iz vode za piće

The estimation of the optimal coagulant dose by arsenic removal from drinking water

Tatjana IGNJATIĆ ZOKIĆ, Marinko MARKIĆ, Dora MATIJAŠEC & Laszlo SIPOS
Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Marulićev trg 19
10000 Zagreb, Hrvatska

Arsen se u Hrvatskoj, kao i u mnogim zemljama svijeta, pojavljuje u podzemnim vodama koje se koriste kao voda za piće [1]. Da bi koncentracija arsena bila u dozvoljenim granicama ispod 10 µg/L, takva se voda prethodno obrađuje. Najčešće primijenjena tehnologija uklanjanja arsena iz vode za piće je adsorpcija arsena na hidrolizirane vrste željezova i aluminijeva(III) iona tijekom procesa koagulacije i flokulacije [2]. Proporcionalno koncentraciji arsena u sirovoj vodi te uvjetima obrade, primjenjuju se veće ili manje količine željezovih, odnosno aluminijevih soli, uz različite učinke djelovanja.

U ovom radu posebna se pozornost posvećuje istraživanju procesa adsorpcije te kemizmu arsenovih, željezovih i aluminijevih iona u cilju definiranja uvjeta za uklanjanje arsena s najvećim mogućim učinkom te zbog zadovoljavanja sve strožih kriterija kakvoće vode za piće. Istraživanja su provedena s vodovodnom vodom grada Zagreba, kao modelnom vodom, uz dodatak odgovarajućih količina arsena. Pomoću jar testova praćena je vremenska promjena koncentracije arsena u otopini pri različitim vrijednostima pH i uz različite koncentracije željezovih, odnosno aluminijevih soli.

Na temelju eksperimentalnih podataka te uz pretpostavku kinetike i ravnoteže adsorpcijskih procesa, postavljen je matematički model koji omogućava procjenu optimalne koncentracije koagulanta, ovisno o početnoj i konačnoj koncentraciji arsena te vrijednosti pH podzemne vode. Primjena ovakvog modela omogućava optimalno vođenje procesa uklanjanja arsena iz vode za piće te postizanje znatnih ušteda u potrošnji koagulanata.

[1] Ujević, M., Duić, Ž., Casiot, C., Sipos, L., Santo, V., Dadić, Ž., Halamić, J., Occurrence and geochemistry of arsenic in the groundwater of Eastern Croatia, *Applied Geochemistry*, 25 (2010) 1017-1029.

[2] Mohan, D., Pittman, C. U., Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review, *Journal of Hazardous Materials* 142 (2007) 1-53

Arhejski kompleks tRNA-sintetaza poboljšava aminoaciliranje pri ekstremnim uvjetima
An archaeal tRNA-synthetase complex that enhances aminoacylation under extreme conditions

Jelena JARIĆ¹, Vlatka GODINIĆ-MIKULČIĆ¹, Michael IBBA² & Ivana WEYGAND-ĐURAŠEVIĆ¹

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

² Department of Microbiology, The Ohio State University, 276 Aronoff Bldg, 318 West 12th Ave, Columbus, Ohio USA, 43210

P-A44

Aminoacyl-tRNA synthetases (aaRSs) play an integral role in protein synthesis, functioning to attach the correct amino acid with its cognate tRNA molecule. AaRSs are known to associate into higher-order multi-aminoacyl-tRNA synthetase complexes (MSC) involved in archaeal and eukaryotic translation, although the precise biological role remains largely unknown. To gain further insights into archaeal MSCs, possible protein-protein interactions with the atypical *Methanothermobacter thermautotrophicus* seryl-tRNA synthetase (MtSerRS) were investigated. Yeast two-hybrid analysis revealed arginyl-tRNA synthetase (MtArgRS) as an interacting partner of MtSerRS. Surface plasmon resonance confirmed stable complex formation, with a dissociation constant (K_D) of 250 nM. Formation of the MtSerRS: MtArgRS complex was further supported by the ability of GST-MtArgRS to co-purify MtSerRS and by coelution of the two enzymes during gel filtration chromatography. The MtSerRS: MtArgRS complex also contained tRNA^{Arg}, consistent with the existence of a stable ribonucleoprotein complex active in aminoacylation. Steady-state kinetic analyses revealed that addition of MtArgRS to MtSerRS led to an almost four-fold increase in the catalytic efficiency of serine attachment to tRNA, but had no effect on the activity of MtArgRS. Further, the most pronounced improvements in the aminoacylation activity of MtSerRS induced by MtArgRS were observed under conditions of elevated temperature and osmolarity. These data indicate that formation of a complex between MtSerRS and MtArgRS provides a means by which methanogenic archaea can optimize an early step in translation under a wide range of extreme environmental conditions.

Priprava i karakterizacija deuteriranih izotopomera bioaktivnih fenilendiaminskih derivata 3-acetil-4-hidroksi-6-metil-2H-piran-2-diona
Synthesis and characterization of deuterated isotopomers of bioactive phenylenediamine derivatives of 3-acetyl-4-hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-dione

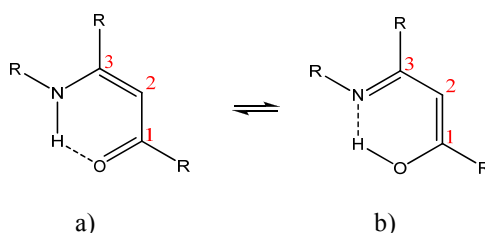
Tomislav JEDNAČAK^a, Predrag NOVAK^a, Krunoslav UŽAREVIĆ^a, Igor BRATOŠ^b,
 Jelena MARKOVIĆ^a, Marina CINDRIĆ^a

^a Prirodoslovno-matematički fakultet, Horvatovac 102a, Zagreb, Hrvatska

^bTAPI Istraživanje i razvoj, PLIVA Hrvatska d.o.o., Prilaz baruna Filipovića 25, Zagreb, Hrvatska

P-A45

3-acetil-4-hidroksi-6-metil-2H-piran-2-dion (dehidracetna kiselina) je biološki aktivna molekula koja pokazuje fungicidno i anitbakterijsko djelovanje. Kondenzacijom dehidracetne kiseline i fenilendiamina nastaju enaminoni koji se također koriste kao ligandi u biološki aktivnim kompleksima prijelaznih metala [1]. Enaminoni mogu postojati u dvije tautomerne forme: keto-amin i hidroksi-imin (Slika 1.).



Slika 1. Tautomerne forme enaminona (1a = keto-amin, 1b = hidroksi-imin).

Deuterijski izotopni efekti u ¹³C NMR spektrima mogu poslužiti za proučavanje tautomernih ravnoteža i vodikovih veza u otopini [2-4]. Odabirom pogodnog otapala, deuteriranje se može izvesti na točno određenim funkcionalnim skupinama u molekuli. Svrha ovog rada je strukturna karakterizacija *orto*-, *meta*-, i *para*- fenilendiaminskih derivata dehidracetne kiseline i njenih deuteriranih izotopomera spektroskopijama IR i NMR te spektrometrijom masa. Nadalje, pomoću deuterijskih izotopnih efekata u ¹³C NMR spektrima proučavat će se moguće tautomerne ravnoteže. Posebna pozornost biti će posvećena mehanizmima reakcije deuteriranja.

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

[2] P. Novak, D. Vikić-Topić, Z. Meić, S. Sekušak, A. Sabljčić, *J. Mol. Struct.* 356 (1995) 131-141.

[3] P. Novak, D. Vikić-Topić, V. Smrečki i Z. Meić, "Isotope Effects in NMR spectra as a Structural Tool for Organic Molecules" u *New Advances in Analytical Chemistry*, Prvi dio, poglavlje 4, ed. Atta-ur-Rahman, Gordon and Breach Science Publisher, Amsterdam 2000.

[4] P. Novak, K. Pičuljan, T. Hrenar, T. Biljan i Z. Meić, *J. Mol. Struct.* 919 (2009) 66-71.

Bergmanova ciklizacija acikličkih aminokiselinskih derivata endiina Bergman cyclization of acyclic amino acid derived enediynes

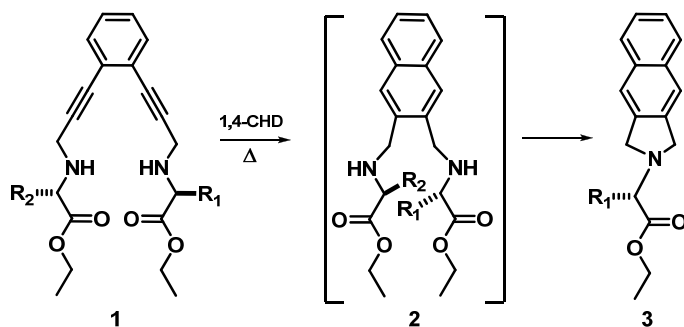
Matija GREDIČAK, Ivana MATANOVIĆ, Boris ZIMMERMANN, Ivanka JERIĆ
Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

Konjugati endiinskih spojeva i peptida se sve više koriste u izučavanju interakcija s proteinima, premda mehanizam opažene aktivnosti još uvijek nije u potpunosti razjašnjen. U cilju boljeg uvida u reaktivnost peptidno-endiinskih konjugata i prirodu njihove interakcije s proteinima, pripremljeni su aciklički aminokiselinski derivati endiinskih spojeva te je izučavana njihova reaktivnost i produkti termički potaknute Bergmanove ciklizacije.

P-A46

Dvije skupine derivata **1**, simetrični i asimetrični, priređeni su Sonogashirinom reakcijom *N*-propargiliranih aminokiselina (Leu, Val, Ala i Gly) i 1,2-dijodbenzena. Reaktivnost priređenih spojeva ispitana je primjenom DSC (diferencijalna pretražna kalorimetrija) i temperaturno ovisne FT-IR spektroskopije. Uočena je ovisnost temperature reakcije o veličini bočnog lanca aminokiselina, kao i nastajanje spojeva **3**, koji se po svojim spektralnim karakteristikama razlikuju od očekivanog Bergmanovog produkta **2**. Produkti reakcije su izolirani i okarakterizirani NMR spektroskopijom i spektrometrijom masa kao 2,3-dihidrobenzo[*f*]isoindoli. Predložen je mehanizam nastajanja, koji je dokazan eksperimentalno i kvantno-kemijskim računom. U prvom stupnju reakcije nastaje 1,4-diradikal benzena, koji se stabilizira vezanjem dvaju atoma vodika. Slijedi intramolekulska S_N2 supstitucija te nastajaje 2,3-dihidrobenzo[*f*]isoindola.

Ovi rezultati ukazuju da se konjugati peptida i endiina, u kojima je endiinska jezgra vezana na amino kraj peptida, ne mogu promatrati isključivo kao elementi prepoznavanja u interakciji s proteinima, već mogu i sami sudjelovati u nizu reakcija.



Shema 1.

Kemometrijska analiza ternarnih smjesa jestivih ulja
Chemometric analysis of ternary edible oil mixtures

Ozren JOVIĆ,¹ Tomislav SMOLIĆ,² Zorica JURIŠIĆ³ & Tomica HRENAR¹

¹University of Zagreb, Faculty of Science, Department of Chemistry, Division of Physical Chemistry, Horvatovac 102A, HR-10000 Zagreb, Croatia

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

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

Olive oil is an important ingredient in the Mediterranean diet, well known for its delightful flavor and health benefits [1]. Because of its precious attributes, olive oil is naturally more expensive than the other common types of vegetable oils thus presenting a preferable target for two types of adulteration. The first one is addition of low-quality olive oils while the second is mixing with low-priced vegetable oils. This is still the subject of extensive studies [2,3].

P-A47

Here we study the potential of ATR spectroscopy coupled with multi-way numerical analysis to detect and quantify adulteration of extra virgin olive oil with rapeseed and sunflower oils. Changes in ATR spectra arising from that adulteration corresponds mostly to the fatty acid bands due to the change in their content. A multilinear model that enables the detection of adulteration and quantification is established. This model is especially suitable because of its simplicity and cost-effectiveness. In addition, experimentally more demanding gas chromatography analysis was carried out, confirming the results obtained from ATR/PCA study.

[1] F. D. Gunstone, *The Chemistry of Oils and Fats*, Blackwell Publishing Ltd, Oxford, 2004.

[2] G. Gurdeniz, B. Ozen, *Food Chem.* **116** (2009) 519–525.

[3] A. Rohman, Y. B. Che Man, *Food Anal. Methods*, DOI 10.1007/s12161-010-9156-2

Novi mononuklearni oksalatni kompleksi mangana(II) i nikla(II) s trodimenzijskim uređenjem
New mononuclear oxalate complexes of manganese(II) and nickel(II) with three-dimensional architecture

Marijana JURIC, Dijana ŽILIC & Pavica PLANINIĆ
 Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Croatia

P-A48

Owing to the well-known, extraordinary coordination and electronic properties of the oxalate anion, $C_2O_4^{2-}$, an enormous number of oxalate based, polynuclear (homo- and heterometallic) as well as mononuclear (discrete or polymeric), complexes has been isolated and characterized. The introduction of organic ligands containing *N*-donors, like 2,2'-bipyridine or 1,10-phenanthroline, into the metal-oxalate systems further stabilizes their solid-state structures. Weak non-covalent interactions such as π - π stacking and hydrogen bonding may adjust the dimensionality and lead to new topologies and desired functions of these metallosupramolecular assemblies.

Related to our current magneto-structural studies on the mono- and polynuclear transition metal species, two new mononuclear complexes have been synthesized: $[Mn(bpy)(C_2O_4)(H_2O)_2]$ (**1**) and $[Ni(bpy)_2(C_2O_4)] \cdot 5H_2O$ (**2**) (bpy = 2,2'-bipyridine). Both compounds crystallize in the monoclinic $P2_1/c$ space group. The structural analysis reveals that hydrogen-bonding layers formed in **1** (Figure 1) and **2** are further linked through the finite π - π stacking interactions of the aromatic systems, into an overall three-dimensional (3D) arrangement. In addition to the single crystal X-ray diffraction study, characterization of the new complexes **1** and **2** has been accomplished by means of the IR and EPR spectroscopy as well as by the TG/DTA analysis.

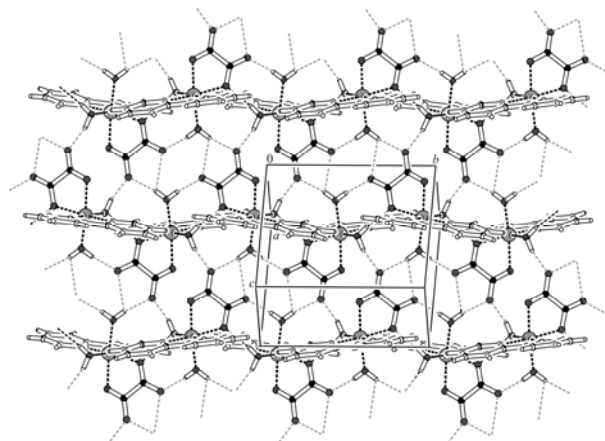


Figure 1. Hydrogen-bonding network in the unit cell of **1**

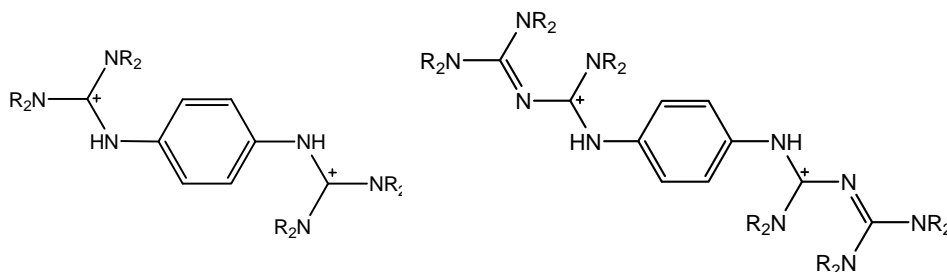
The complexes obtained could be used as convenient building blocks in further attempts to prepare new polynuclear compounds.

Additional endeavours on the synthesis of new heteropolynuclear systems using **1** and/or **2** as precursors are in progress.

Istraživanje protoniranih bisgvanidina i bisbigvanida spektrometrijom masa
MS study of the Protonated Bisguanidines and BisbiguanidesIva JUŠINSKI^A, Zoran GLASOVAC^A, Detlef SCHROEDER^B, Mirjana ECKERT-
MAKSIĆ^CZavod za organsku kemiju i biokemiju, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb,
Hrvatska

Primjenom spektrometrije masa uz ionizaciju uzorka elektroraspršenjem (ESI-MS) generirani su mono- i dikationi iz dihalo-bisgvanidina (**1**, **2**) [1] i njihovih bisbigvanidnih analoga (**3**, **4**) u plinskoj fazi.

P-A49



Navedeni spojevi detaljno će se analizirati metodom fragmentacije karakterističnih mono- i dikationa. Eksperimentalni rezultati biti će upotpunjeni B3LYP/6-311++G(2d,p) računima.

[1] Tintaru, A., Roithova, J., Schroeder, D., Charles, L., Jušinski, I., Glasovac, Z., Eckert-Maksić, M., J. Phys. Chem. A 112 (2008) 12097-12130.

**Elektrokemijska detekcija bakra zlatnom elektrodom modificiranom
samoformirajućim slojem histidina**
Electrochemical response of copper at histidine self assembled gold electrode

Irena KEREKOVIĆ¹, Stjepan MILARDOVIĆ¹ & Vlatko RUMENJAK²

¹Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Marulićev trg 19, HR-10000 Zagreb, Croatia

²Sveti Duh Clinical Hospital, Sveti Duh 64, HR-10000 Zagreb, Croatia

P-A50

Modification of the gold electrode by self assembled histidine monolayer was performed in aim to obtain sensor surface selective for determination of Cu(II) ion from aqueous solution or from Cu(II)-histidine aqueous solution. In aqueous solution, histidine makes bidentate or tridentate complex, coordinating copper by carboxylate group and primary or secondary amine groups. Liedberg et al. [1] described oxygen coordination between the carboxylate group of histidine and gold surface. In that case, metal cation can only be coordinated between the primary and secondary amine groups of histidine. Formation of histidine layer on the gold surface was tested by electron transfer from solution through histidine monolayer using *p*-benzoquinone/hydroquinone redox couple. Electrochemical responses of gold electrode and gold histidine modified electrode were tested by cyclic voltammetry. Accumulation of Cu(II) was carried out by immersion of the Au-His modified electrode into Cu(II) solution or Cu(II)-histidine complex under open circuit potential. A stock solution of His-Cu(II) complex (20 mmol dm⁻³) was prepared in deionized water and was successively diluted for preparation of standard solutions in the range between 10⁻⁸ and 10⁻⁴ mol dm⁻³. Adsorptive stripping voltammetry was used for determination of metal cation coordinated to a self assembled histidine as ligand positioned on the top of gold electrode. Electrode response [$\log(\Delta I)$] was linearly proportional to $\log[c(\text{Cu(II)})]$ and $\log[c(\text{Cu-His})]$ concentration and obtained coefficient of correlation were $R^2=0.9945$ and $R^2=0.9987$, respectively.

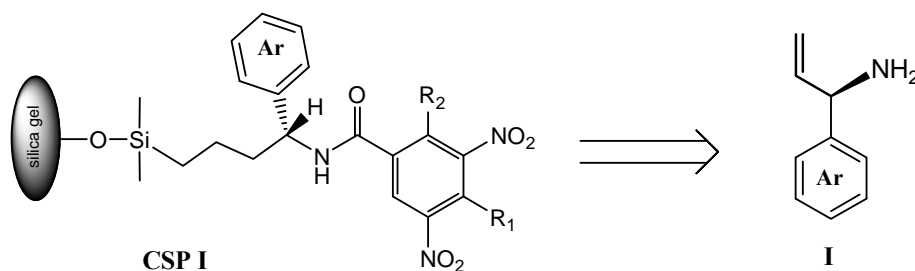
[1] Liedberg, B., Carlsson, C., Lundström, I., J. Coll. Int. Sci. 120 (1987) 64.

Nove kiralne nepokretne faze temeljene na *N*-(1-arilpropil)-3,5-dinitrobenzamidnom selektoru
New chiral stationary phases containing *N*-(1-Arylpropyl)-3,5-dinitrobenzamide selector

Anamarija KNEŽEVIĆ, Goran LANDEK, Vladimir VINKOVIĆ
 Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, 10001 Zagreb

Based on our prior work in Laboratory for Stereoselective Catalysis and Biocatalysis at Ruđer Bošković Institute in the field of chiral recognition of Pirkle-type chiral stationary phases (CSPs) [1-4] we designed and prepared the new sort of CSPs. To improve the chiral discrimination performance these new Pirkle-type CSPs have lacking some of non-stereoselective adsorption sites.

P-A51



Chiral selector of **CSP I**, an *N*-(1-arylpropyl)-3,5-dinitrobenzamide unit, possesses all the characteristics of a good selector – it is rigid and contains a strong π -accepting 3,5-dinitrobenzoyl (DNB), and a strong π -donating aromatic group (Ar). The necessary compounds were prepared from enantiomerically pure allyl-arylamines (**I**) obtained by enzymatic resolution or preparative chiral chromatography of racemic amines. Previous synthetic step was [3,3]-sigmatropic rearrangement of acyclic imidates that gives racemic amines. Imidates are easily prepared from corresponding alcohols which are usually commercially unavailable and must be synthesized from commercial aryl aldehydes.

- [1] Kontrec, D., Vinković, V., Šepelj, M., Šunjić, V., Croat. Chem. Acta 77 (2004) 31.
 [2] Moslavac Forjan, D., Kontrec, D., Vinković, V., Chirality 18 (2006) 857.
 [3] Moslavac Forjan, D., Gazić, I., Vinković, V., Chirality 19 (2007) 446.
 [4] Šunjić, V., Croat. Chem. Acta 82 (2009) 503.

Elektronska struktura nekih pesticida Electronic structure of some pesticides

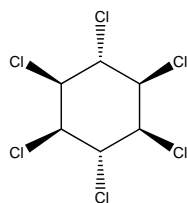
Branka Kovač^a, Igor Novak^b

^aRuder Bošković Institute, Bijenička 54, Zagreb

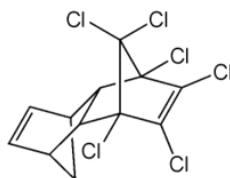
^bCharles Sturt University, Orange NSW 2800, Australia

The electronic structures of chemical pesticides: lindane (**I**), aldrin (**II**), dieldrin (**III**), diazinon (**IV**) and bromoxynil (**V**) have been investigated by UV photoelectron spectroscopy (UPS), quantum chemical calculations and virtual docking and molecular dynamics studies. Their electronic and molecular structures together with chemical reactivity are discussed in order to rationalize their biological activity as pesticides. This is the first reported attempt to rationalize the results of macroscopic studies of biological activity of pesticides in terms of molecular mechanisms of their activity based on electronic and molecular structures.

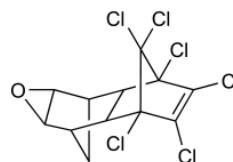
P-A52



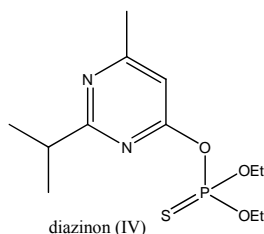
lindane (I)



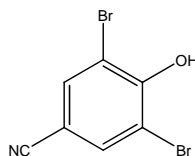
aldrin (II)



dieldrin (III)



diazinon (IV)



bromoxynil (V)

[1] a) Vasseur, P., Cossu-Leguille, C., Chemosphere 62 (2006) 1033.

b) Sharma, H., Zhang, P., Barber D. S., Liu, B., NeuroToxicology 31 (2010) 215.

[2] Oskarsson, A., Ullerås, E., Plant, K. E., Hinson J. P., Goldfarb, P. S., J. Appl. Toxicol. 26 (2006) 484.

Uklanjanje željeza i mangana iz podzemnih voda katalitičkim postupkom Removal of iron and manganese from groundwater by catalytic process

Dajana KUČIĆ, Tamara ŠTEMBAL & Laszlo SIPOS

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

Podzemne vode često sadrže povećane koncentracije željeza i mangana, te ih je potrebno uklanjati. Ta dva elementa se u podzemnim vodama uglavnom nalaze u svojoj reduciranoj formi, kao Fe^{2+} i Mn^{2+} ioni [1]. Prema Pravilniku o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, maksimalno dopuštena koncentracija željeza u vodi za piće je $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ Fe, a mangana $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ [2]. Povećane koncentracije tih elemenata u vodi su nepoželjne. Uzrokuju obojenje vode i organoleptičke smetnje, a ostavljaju i smeđe tragove po odjeći i sanitarnim instalacijama [3].

P-A53

U ovom radu istraživani su temeljni procesi jednostupanjskog i višestupanjskog uklanjanja željeza i mangana iz vode procesima oksidacije i filtracije. Kao oksidacijsko sredstvo korišten je kalijev permanganat, a istraživanja su provedena laboratorijskim pokusima na filtarskim ispunama, kako od kvarcnog pijeska, tako i na komercijalno dostupnim katalitičkim ispunama, kao što su Greensand, Pyrolox te Birm. Vrijednost $\text{pH} = 7,5$ vode i brzina filtracije, $v = 10 \text{ m h}^{-1}$, bili su konstantni tijekom pokusa. Pokusima je određivana optimalna količina kalijevog permanganata za oksidaciju Fe^{2+} i Mn^{2+} iona i kapacitet njihove adsorpcije na pojedine filtarske ispune.

Utvrđeno je da su stehiometrijske količine kalijeva permanganata optimalne, jer se tada najmanje zasićuje filtarska ispuna, čiji se adsorpcijski kapaciteti smanjuju u nizu: Pyrolox, Brim, Greensand, kvarcni pijesak. Dokazano je, nadalje, da permanganat ion, osim reakcije s Mn^{2+} ionima, ne podliježe raspadu ili drugim kemijskim reakcijama na istraživanim katalitičkim filtarskim materijalima.

[1] Štembal T., Mehanizam kemijskih pretvorbi pri uklanjanju mangana iz podzemnih voda, Disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2008.

[2] Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, Narodne novine, 47/2008.

[3] Kohl, P.M. and Medlar, S. J., Occurrence of Manganese in Drinking Water and Manganese Control, Am. Water Works Assn., Book News, Inc., Portland, USA, 2006.

Određivanje *N*-acetil-L-cisteina protočnom analizom injektiranjem sa spektrofotometrijskim detektorom
Flow-injection spectrophotometric determination of *N*-Acetyl-L-cysteine

Lea KUKOČ MODUN, Ivana PLAZIBAT, Njegomir RADIĆ
Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu,
Teslina 10/V; Split; kukoc@ktf-split.hr

P-A54

Razvijena je metoda protočne analize injektiranjem sa spektrofotometrijskim detektorom za određivanje *N*-acetil-L-cisteina (NAC). Metoda se zasniva na ukupnoj reakciji čiji je prvi korak redoks-reakcija u kojoj se odvija redukcija Fe^{III} djelovanjem NAC-a, dok drugi dio reakcije predstavlja kompleksiranje Fe^{II}, nastalog u redoks-reakciji, s 2,4,6-tripiridil-s-triazinom (TPTZ) čime nastaje stabilan kompleks Fe(TPTZ)₂²⁺. Nastali kompleks pokazuje apsorpcijski maksimum pri $\lambda = 593$ nm. Na osnovu optimalnih uvjeta, odabranih korištenjem univarijantne metode, konstruirana je krivulja umjeravanja za područje koncentracija od $6,0 \times 10^{-6}$ do $2,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ NAC-a uz granicu dokazivanja od $2,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. Ostvarena je učestalost od 60 analiza na sat. Pomoćne tvari koje se često nalaze u sastavu tableta ne interferiraju u predloženoj metodi. Predstavljena metoda je jednostavna, brza, osjetljiva, ponovljiva (RSD 0,29%, $n = 10$) te se može primijeniti na određivanje NAC-a u farmaceutskim pripravcima već u količinama od nekoliko nanomola. Protočna analiza injektiranjem (*flow injection analysis*, FIA) je utemeljena prije 35 godina, ali hrvatska nazivlja još uvijek nisu usuglašena. Zbog navedenog, u ovom radu raspravljena je izgradnja hrvatskog nazivlja za metode protočne analize injektiranjem.

**Validacija kalorimetrijske metode određivanja najviše ogrjevne vrijednosti u
otpadnim uljima**
**Validation of bomb calorimetric method for determination of gross calorific
value in waste oils**

Vedrana LAZIĆ, Mirela JUKIĆ, Bruno CVETKOVIĆ, Martina BEVARDI
Zavod za javno zdravstvo „Dr. Andrija Štampar“, Mirogojska 16, 10 000 Zagreb

Najviša ogrjevna vrijednost, H_o , je energija oslobođena spaljivanjem uzorka u struji kisika u kalorimetrijskom sustavu pri konstantnom volumenu. Dobiveni rezultati izražavaju se u kJ kg^{-1} ili J g^{-1} . Toplinska vrijednost (najniža ogrjevna vrijednost, H_u) računa se iz najviše ogrjevne vrijednosti umanjujući najvišu ogrjevnu vrijednost za energiju kondenzacije vode koju je sadržavao sam uzorak i vode nastale u reakciji spaljivanja.

P-A55

U ovom radu opisan će se postupak validacije metode za određivanje najviše ogrjevne vrijednosti u otpadnim uljima na kalorimetru Calorimeter System C 7000 proizvođača «IKA WERKE», prema metodi ISO 1928:1995[1].

Validacija metode obuhvaća kalibraciju kalorimetrijskog sustava, ponovljivost mjerenja certificiranog referentnog materijala, ponovljivost mjerenja uzorka te intermedijarnu preciznost. Biti će prikazani rezultati sudjelovanja na međulaboratorijskim poredbenim ispitivanjima u organizaciji „ASTM International“.

Dobiveni rezultati pokazuju da metoda odgovara namjeni, određivanja toplinske vrijednosti u otpadnim uljima s proširenom mjernom nesigurnošću od 0,014.

[1] ISO 1928:1995 Solid mineral fuels- Determination of gross calorific value by the bomb calorimetric method, and calculation of net calorific value (ISO 1928:1995)

**Optimizacija analize elemenata u tragovima
u serumu ICP-MS metodom**
Optimization of the trace elements determination in serum by ICP-MS

Ankica LULIĆ, Tatjana ORCT, Jasna JURASOVIĆ
Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, Zagreb

P-A56

Prisutnost mineralnih elemenata u ljudskom tijelu ovisi o njihovom unosu i izloženosti, fiziološkoj ulozi u organizmu kao i posebnim fiziološkim stanjima. S obzirom na prisutne količine u tijelu i dnevne potrebe dijelimo ih na makroelemente i elemente u tragovima/ultratragovima, a prema učincima koje imaju u ljudskom tijelu na esencijalne i otrovne. Zdravlje čovjeka ovisi o izloženosti tim elementima u okolišu i njihovom odgovarajućem unosu u organizam: svaki veći poremećaj u toj ravnoteži, tj. smanjen ili prekomjeran unos esencijalnih elemenata te osobito prekomjeran unos otrovnih metala, uzrokuje poremećaj zdravlja ili čak smrt. Zato je analiza otrovnih metala i polumetala i esencijalnih elemenata u tkivima i tjelesnim tekućinama (krv, serum, mokraća ili kosa) važna zbog procjene izloženosti, unosa te štetnih učinaka na tjelesne organe i funkcije.

Metoda masene spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS) danas se sve više upotrebljava za određivanje metala u kliničkim uzorcima. ICP-MS za analizu metala u takvim uzorcima primjenjuje se zbog mogućnosti multi-elementalne analize, niskih granica detekcije (nužno za analizu elemenata u tragovima/ultratragovima), potrebnog malog volumena uzorka za analizu i relativno ograničenih interferencija.

Cilj ovoga rada je odrediti analitičke parametre za analizu sljedećih elemenata u tragovima u serumu ICP-MS metodom: Al, As, Cd, Cu, Fe, Hg, Pb, Se i Zn. Određene su granice detekcije i kvantifikacije, mjerno područje, ponovljivost i točnost određivanja navedenih metala i polumetala u serumu ICP-MS analizom. Uzorci su razrijeđeni 20 puta otopinom koja sadrži 0,7 mM NH₃, 0,01 mM EDTA i 0,07% TX-100 [1]. U pripremljenu mjernu otopinu dodani su interni standardi (Sc, Ge, Rh, In, Lu, Ir) u koncentraciji od 0,17 µg/l. Uspoređeni su kalibracijski pravci dobiveni metodom standardnog dodatka i pripravom kalibracijskog pravca bez dodatka seruma. Za potvrdu točnosti optimizirane metode rabljeni su referentni uzorci Serum Control lyophilised Level I, II i Plasma Control lyophilised Level I, II (Recipe ClinChek[®] Njemačka), Seronorm[™] Trace Elements Serum L-1 (Sero AS, Norveška). Točnost metode je potvrđena i sudjelovanjem u međunarodnom programu nadzora kakvoće (za Al, Cu, Se, Zn) Trace Elements External Quality Assessment Scheme, Guilford, UK.

[1] Wahlen, R., Evans, L., Turner, J., Hearn, R., The use of collision/reaction cell ICP-MS for the simultaneous determination of 18 elements in blood and serum. Application note of Agilent Technologies (2005).

**Simultano određivanje serumskog željeza i bakra u pedijatrijskoj populaciji
FAAS-om**
Simultaneous determination of iron and copper in children's sera by FAAS

Svjetlana LUTEROTTI,¹ Tončica VUKMAN-KORDIĆ,² Slavica DODIG³

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

²Agency for Medicinal Products and Medical Devices, Zagreb, Ksaverska cesta 4, Croatia

³Childrens Hospital Srebrnjak, Zagreb, Srebrnjak 100, Croatia

Data on metal ions concentration in pediatric population sera might be used as a valuable biomarker of children's health status. Therefore, creating new, simple and reliable assay procedures are still challenging tasks.

P-A57

Iron and copper could be determined from twice diluted children's sera by flame atomic-absorption spectrometry (FAAS), after deproteinization with 20% trichloroacetic acid (TCA) or simple dilution with water, resp. [1]. In this report, the new approach aimed at simultaneous determination of serum Fe and Cu is proposed. It is based on single-step sample pretreatment and single-step calibrant preparation.

In respect to calibration, new approach suggests the use of 1.5 mol dm⁻³ HCl instead of 10% glycerol and 10% TCA suggested by reference methods for copper and iron, resp. The efficient deproteinization of serum sample with 3 mol dm⁻³ HCl is suggested for both analytes as well. The results of short multifactorial designed experiments applied to analysis of iron showed that such a system is robust enough in regard to small but deliberate variations of basic working parameters.

In the course of new method development it was statistically compared with reference methods in regard to sample pretreatment and in regard to various calibration approaches (standard additions, calibration in HCl-acidified synthetic serum and calibration in HCl). Due to the fact that calibration sensitivity is prone to variability the estimated concentration of the analyte was used as the criterion at $P=95\%$. Statistical analysis showed that calibrations as proposed by the reference methods for iron (in 10% TCA) and for copper (in 10% glycerol) did not significantly differ from either standard additions to HCl-acidified serum or calibration in 1.5 mol dm⁻³ HCl. Therefore, the latter might reliably replace both reference calibration media.

In conclusion, the new method for simultaneous determination of iron and copper in serum proposes one-step sample pretreatment (deproteinization with 3 mol dm⁻³ HCl in a ratio 1:1) and one-step calibration using 1.5 mol dm⁻³ HCl standard, for both analytes. The new approach is simple and time-, labour- and serum-saving, the latter being especially important when pediatric patients are concerned. Moreover, newly proposed method assures sensitivity and precision comparable to that of the reference methods.

[1] Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrometry, PerkinElmer™ Instruments, August 2000, pp. 157, 160.

Potenciometrijski senzor za anionske tenzide s visoko lipofilnim elektroaktivnim materijalom
A potentiometric sensor for anionic surfactants with a highly lipophilic electroactive material

Dubravka MADUNIĆ-ČAČIĆ¹, Milan SAK-BOSNAR², Ružica MATEŠIĆ-PUAČ²

¹Saponia Chemical, Pharmaceutical and Foodstuff Industry, M. Gupca 2, HR-31000 Osijek, Croatia

²Department of Chemistry, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, F. Kuhača 20, HR-31000 Osijek, Croatia

P-A58

Highly lipophilic hexadecyltrioctadecylammonium bromide (HTAB) was investigated as electroactive material in PVC plasticized liquid membrane electrode.

Hexadecyltrioctadecylammonium-tetraphenylborate (HTA-TPB) ion pair, incorporated into plasticized PVC-membrane as a sensing material, has been used for preparation of a new anionic surfactant sensor. HTAB was also tested as additive in a membrane with 1,3-didecyl-2-methylimidazolium-tetraphenylborate as electroactive material [1].

The synthesis, isolation, purification and characterisation of HTA-TPB, as a new sensing material has been described. The surfactant-sensitive membrane has been optimised by variation of the membrane composition. The influence of ionic additives and plasticisers on the sensor response characteristics has been thoroughly studied. The interfering effect of several inorganic and organic anions, most frequently used in formulated products, has been investigated. The influence of pH and the nonionic surfactants on the sensor behaviour at potentiometric titrations was also studied. The sensor response toward dodecylsulfate and dodecylbenzensulfonate has been examined.

The sensor was used for end-point detection in ion-pair surfactant potentiometric titrations of anionic surfactants. Several cationic titrants have been tested for that purpose. The homologous series of C₇ – C₁₂ alkansulfonates as well as some two component anionic surfactant mixtures has been successfully titrated. By using multivariate analysis and Solver optimization, the sensor and analyte parameters were estimated.

A few technical grade anionic surfactants were titrated and anionic surfactant content in some commercial products was determined.

[1] D. Madunić-Čačić, M. Sak-Bosnar, R. Matešić-Puač, Z. Grabarić, Sens. Lett. 6 (2008) 339-346

Primjena “Minz” filtera za sorpciju arsenovih iona
Application of “Minz” filters for sorption of arsenic ions

Karmen MARGETA¹, Štefica CERJAN STEFANOVIĆ¹, Nataša ZABUKOVEC
LOGAR², Mario ŠILJEG³, Lucija KONJEVIĆ¹ & Kristina FURDA¹

¹University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulićev trg 20,
Zagreb, Croatia, kmargeta@fkit.hr; ²National Institute of Chemistry, Ljubljana, Slovenia;
³Vodotehnika d.o.o. Zagreb, Croatia

Contamination of groundwater, surface water and waste water by heavy metals is not only an ecological problem of particular countries but also a global problem. Elevated arsenic concentrations in water may be also due to the geological composition of soil, and arsenic toxicity and carcinogenicity have a strong impact on the overall ecological system and on human health. Different adsorbents are used to bind arsenic ions and one of them is natural zeolite material which, alone or in combination with the so far applied standard methods of nanofiltration, reverse osmosis and ion exchange, has an efficient effect on reduction of the concentration of arsenic ions. Natural zeolite-clinoptilolite is a hydrated aluminosilicate material and cation exchanger; however, its negatively charged surface can be efficiently modified for removal of apolar and anionic contaminants [1,2]. Structural investigations have shown that arsenic is bound on the zeolite surface in the form of stable arsenic complexes – iron oxyhydroxides, along with an irreversible desorption process [3]. The paper investigates the kinetics of arsenic ion binding to MINZ filters under certain conditions of pH, T, presence of competing ions (sulphates, phosphates) and concentration of arsenic ions in solutions. The amount of adsorbed iron ions in the process of its modification to natural clinoptilolite was determined as well. Iron modified natural zeolite-clinoptilolite (MINZ) was shown to be efficient material for removal of arsenic ions from water.

P-A59

[1] Mohan, D., Pittman Jr., C.U., *Journal Hazard. Mater.* 142 (2007) 1-53.

[2] Wang, S., Peng, Y., *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 11-24.

[3] Šiljeg, M., Cerjan Stefanović, Š., Mazaj, M., Novak Tušar, N., Arčon, I., Kovač, J., Margeta, K., Kaučič, V., Zabukovec Logar, N., *Microporous and Mesoporous Materials* 118 (1-3) (2009) 408 – 415.

Rezolucija i apsolutna konfiguracija *trans*-6-(4-acetilaminobenzensulfonamido)-1,3-dioeksep-5-ola
Resolution and absolute configuration of *trans*-6-(4-Acetylaminobenzensulphonamido)-1,3-dioxepan-5-ols

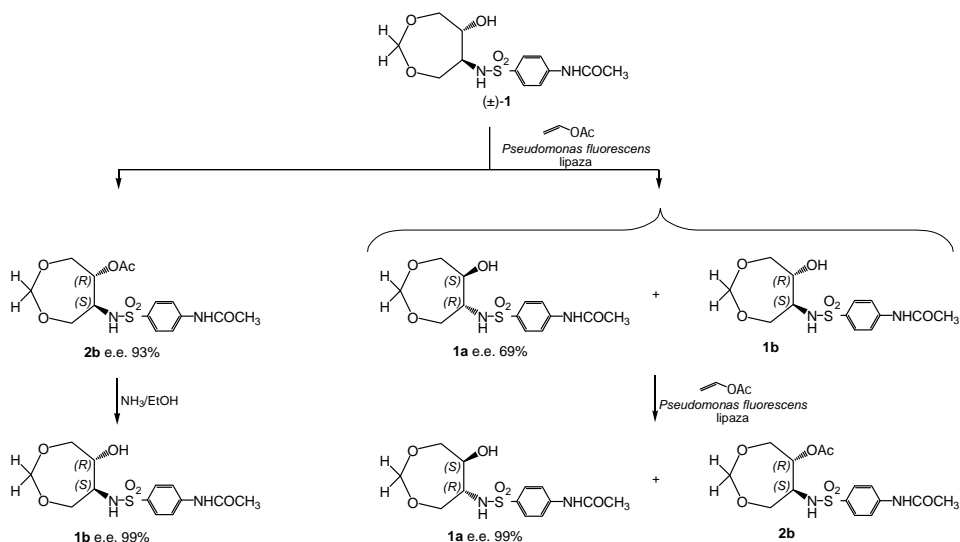
Marina MARINKOVIĆ,^a Tomislav BILJAN,^a Miljenko DUMIĆ^b

^aPLIVA Hrvatska d.o.o., TAPI Istraživanje i razvoj, Prilaz baruna Filipovića 29, HR-10 000 Zagreb

^bOdjel za biotehnologiju, Sveučilište u Rijeci, S. Krautzeka bb, HR-51 000 Rijeka

P-A60

U okviru naših radova na sulfonildioeksepinoazirinskim antihiperqlikemicima [1-3] kinetičkom rezolucijom racemičnog *trans*-6-(4-acetilaminobenzen)sulfonamido-1,3-dioeksep-5-ola (\pm)-**(1)** pripravljeni su enantiomerno čisti *S,R*- (**1a**) i *R,S*- (**1b**) *trans*-6-(4-acetilaminobenzen)sulfonamido-1,3-dioeksep-5-oli. Reakcija je provedena acetiliranjem (\pm)-**1** s vinil-acetatom u THF u prisutnosti lipaze iz *Pseudomonas Fluorescens*.



Enantiomerna čistoća pripravljenih spojeva **1a** i **1b** određena je HPLC metodom, a njihova apsolutna konfiguracija difrakcijom rentgenskih zraka na monokristalu.

[1] Dumić M., Vinković M., Filić D., Jamnický B., Eškinja M., Kamenar B., J. Med. Chem. 38 (1995) 3034-3042.

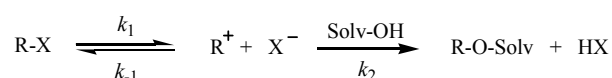
[2] Orešić M., Filić D., Prugovečki B., Vinković M., Dumić M., Croat. Chem. Acta 74 (2001) 667-682.

[3] Prugovečki B., Marinković M., Vinković M., Dumić M., Croat. Chem. Acta 79 (2006) 219-226.

Solvolitska reaktivnost 2,4-dinitrofenolata i fluoriranih benzoata Solvolytic reactivity of 2,4-dinitrophenolates and fluorinated benzoates

Mirela MATIĆ, Bernard DENEGRI, Sandra JURIĆ, Olga KRONJA
Faculty of Pharmacy and Biochemistry, University of Zagreb, Ante Kovačića 1, 10000 Zagreb,
Croatia

The heterolysis rate constants for any S_N1 solvolysis reaction

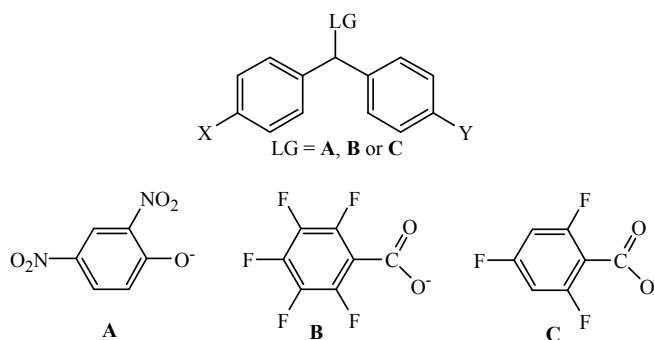


can be expressed with the three-parameter LFER equation (Eq. 1) [1] in which k is the first

$$\log k (25^\circ\text{C}) = s_f (N_f + E_f) \quad (1)$$

order rate constant, s_f (slope of the correlation line) and N_f (negative intercept on the abscissa) are the nucleofuge-specific parameters, and E_f is the electrofugality parameter. E_f is an independent parameter determined with the substituents on the benzhydryl system, while N_f and s_f are defined for a combination of the leaving group and the solvent.

Solvolytic reactivity of 2,4-dinitrophenolates [5] (A), pentafluorobenzoates (B) and trifluorobenzoates (C) have been studied by measuring the solvolysis first-order rate constants in aqueous solvents from which the nucleofuge-specific parameters have been calculated. Those parameters enable comparison of leaving group abilities of A, B and C with other commonly used leaving groups [2,3,4]. They also indicate importance of solvation effects in solvolysis.



[1] Denegri, B., Streiter, A., Jurić, S., Ofial, A. R., Kronja, O., Mayr, H., Chem.–Eur. J. 12 (2006) 1648.

[2] Denegri, B., Kronja, O., J. Org. Chem. 72 (2007) 8427.

[3] Denegri, B., Kronja, O., J. Org. Chem. 74 (2009) 5927.

[4] Jurić, S., Denegri, B., Kronja, O., J. Org. Chem. 75 (2010) 3851.

[5] Matić, M., Denegri, B., Kronja, O., Eur. J. Org. Chem. (in press)

Termokemija i kristalna struktura jedno- i višelančanih pikrata
Thermochemistry and crystal structure of different single- and multitailed picrates

Tea MIHELJ, Vlasta TOMAŠIĆ & Zoran ŠTEFANIĆ
Ruder Bošković Institute, Department of Physical Chemistry,
P.O.Box 180, HR-10002 Zagreb, Croatia

P-A62

Picric acid forms stable ionic salts or charge transfer complexes with many aromatic hydrocarbons, alkalines [1], aliphatic or aromatic amines [2] as the most important functional groups in molecules of biological importance, including proteins [3], vitamins [4] and alkaloids. Picrates are commonly used as a counter-ion in many systems involving cation extraction membrane transport extractability and selectivity, where high efficiency and selectivity towards specific ion are desired. The studies of the picrate interactions may be used for various scientific and commercial applications, from dye and explosive manufacturing to biological monitoring methods.

New cationic salts (dodecyltrimethylammonium, didodecyldimethylammonium, tridodecylmethylammonium and *N*-dodecylpyridinium picrate) were prepared from cationic surfactant halide salts by mixing with equimolar concentrations of picric acid in heated and stirred solutions. Materials were characterized through elemental analysis and by single crystal X-ray analysis techniques. Thermal transitions of all the compounds were studied using DSC analysis techniques and optical polarizing microscope.

Novel crystalline complexes are based on electrostatic interactions of components in polar solvents, primarily between negatively charged phenolic oxygen from picrate anion and differently substituted ammonium surfactant cations. This fact provides interesting analysis of the impact of various surfactant ammonium counterions on the lyotropic and thermal properties of respective picrate complexes. Analysis of the geometry of picrate ions in various crystallochemical environments showed several different crystal structures with different stacking patterns. Data of the observed liquid-solid phase transitions indicate kinetic hindering of solidification for more complex picrate molecules bringing a new insight into picrate polymorphic forms and their thermodynamic relationships. All samples crystallized from the melt exhibit similar zig-zag blade structures, as noticed earlier on dodecylammonium picrate [2].

[1] Harrowfield, J. M., Skelton, B. W., White, A. H., Aust. J. Chem. 48 (1995) 1311.

[2] Tomašić, V., Tušek-Božić, L.J., Višnjevac, A., Kojić-Prodić, B., Filipović-Vinceković, N., J. Colloid Interface Sci. 227 (2000) 427.

[3] Zesławska, E., Jacob, U., Stürzebecher, J., Oleksyn, B.J., Bioorg. Medicinal Chem. Letter 16 (2006) 228.

[4] Anitha, K., Athimoolan, S., Natarajan, S., Acta Cryst. C62 (2006) 426.

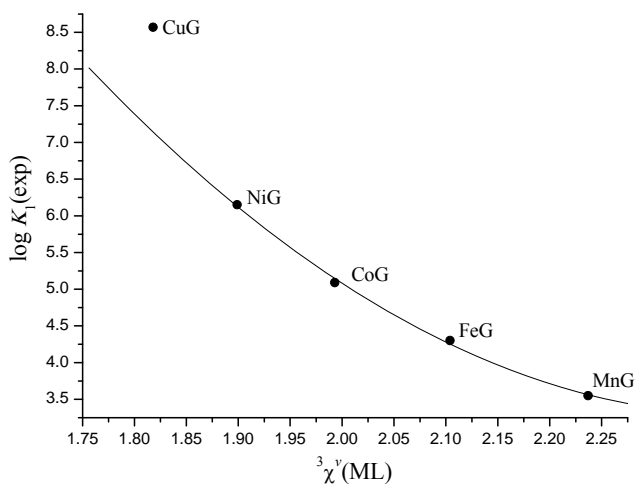
**Simultano predviđanje konstanti stabilnosti metalnih kompleksa koji čine
Irving-Williamsov niz**
**Simultaneous prediction of stability constants of metal complexes constituting
Irving-Williams order**

Ante MILIČEVIĆ, Gina BRANICA, Nenad RAOS

Institute for Medical Research and Occupational Health, Ksaverska c. 2, P. O. Box 291, HR-10001,
Zagreb, Croatia

Logarithm of stability constant $\log K_1$ of the first transition series metal *mono*-complexes with any of four aliphatic amino acids (glycine, alanine, valine and leucine) decreases monotonously with valence connectivity index of the third order, ${}^3\chi^v$, from Cu^{2+} to Mn^{2+} . While stability of the complexes with the same metal is linearly dependent on ${}^3\chi^v$, $\log K_1$ of Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , and Ni^{2+} complexes with the same ligand shows quadratic dependence on ${}^3\chi^v$. As Cu^{2+} complexes significantly deviate from quadratic functions, model for the simultaneous estimation of $\log K_1$, yielding $r = 0.999$ (S.E. = 0.05), was developed only for Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , and Ni^{2+} complexes with amino acids.

P-A63



Utjecaj lantanoida na fluorescenciju triptofanskog derivata kaliks[4]arena The effect of lanthanides on fluorescence of tryptophan calix[4]arene derivative

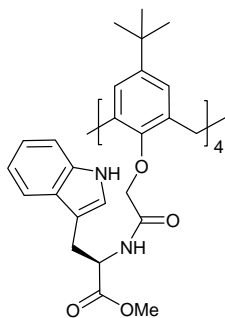
Zrinka NAĐ¹, Marina KATAVA¹, Nives GALIĆ¹, Leo FRKANEC², Vladislav TOMIŠIĆ¹

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

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

P-A64

Tetrasupstituirani derivat kaliks[4]arena, 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,26,27,28-tetrakis(*O*-metil-L-triptofanil-karbonilmetoksi)kaliks[4]aren (**1**), s triptofanskim podjedinicama na donjem obodu kaliksarenskog prstena pripremljen je u četiri reakcijska stupnja.^[1]



Struktura spoja **1**.

Pobuđen pri 280 nm triptofanski derivat kaliks[4]arena intenzivno emitira pri 340 nm. U ovom je radu detaljno ispitan utjecaj odabranih kationa lantanoida (La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} i Yb^{3+}) na fluorescenciju istraživanih peptidokaliksarena u acetonitrilu. Pored toga, vezanje spomenutih kationa sa spojem **1** praćeno je UV-Vis i konduktometrijskim titracijama.

[1] Galić, N., Burić, N., Tomaš, R., Frkanec, L., Tomišić, V., *Supramol. Chem.*, u tisku.

Usporedba ekstrakcijskih postupaka za određivanje fosfora metodom ICP-AES

Comparison of extraction procedures for determination of phosphorus by ICP-AES method

Ivan NEMET^a, Petra PAŽIN^a, Sanda RONČEVIĆ^a

a) Zavod za analitičku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Hotrvatovac 102 a, Zagreb

Povećana potreba za kontrolom sadržaja fosfora u tlu zahtjeva primjenu brzih, osjetljivih i točnih analitičkih metoda. Iako je kolorimetrijsko određivanje rutinska metoda, sve češće se, zbog niskih detekcijskih granica koristi atomska emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu. Za određivanje sadržaja fosfora u ovom radu korištena je metoda atomske emisijske spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES). Ekstrakcija fosfora iz referentnih uzoraka uz ultrazvučno razaranje i mikrovalnu digestiju testirana je u tri različita medija: vodenom, lužnatom (0,005M NaHCO₃) i kiselom (50% HNO₃). Za kontrolu primjenjene metode korišten je standardni referentni uzorak sedimenta NCS DC 73309. Iz mjerenih intenziteta emisije fosfora (213,618 nm; 178,283 nm; 253,561 nm i 214,914 nm) odabrane su najpogodnije analitičke linije i određene detekcijske granice. Najpovoljnija metoda ekstrakcije primjenjena je za određivanje sadržaja fosfora u uzorku tla, korijena, stabljika, lista i cvijeta biljke buhač.

P-A65

[1] O. Schulz, P. Heitland, *Application of prominent spectral lines in the 125-180 nm range for inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, *Fresenius J Anal Chem* 371 (2001) 1070-1075

[2] M. L. Self-Davis, P. A. Moore Jr., B. C. Joern, *Methods of Phosphorus Analysis for Soils, Sediments, Residuals, and Waters*, ed. Pierzynski G. M.. Southern Cooperative Series Bulletin No.396., 2009.

Utjecaj prehrane obogaćene maslinovim uljem na razinu masnih kiselina fosfolipida mozga miša tijekom regeneracije jetre
Effect of olive oil enriched diet on fatty acid composition of brain phospholipids from mice during liver regeneration

Radojka PANTOVIĆ, Marin TOTA, Melani SIGLER, Čedomila MILIN
Department of Chemistry and Biochemistry, School of Medicine, University of Rijeka,
B. Branchetta 20, HR-51000 Rijeka

P-A66

The synaptic plasma membrane is unique since it contains phospholipids (PL) highly enriched in polyunsaturated fatty acids (PUFA), particularly arachidonic acid (AA, 20:4 n-6) and docosahexaenoic acid (DHA, 22:6 n-3). Alterations in the content and composition of lipids may modulate the release, uptake, and postsynaptic effects of neurotransmitters. AA and its oxygenated metabolites may act as regulators of neurotransmitter release and second messengers for postsynaptic actions of neurotransmitters.

Evidence indicate that feeding diets differing in FA composition can induce physiological changes in the membrane function, involving the activity of enzymes, hormone-activated functions and the expression of activity in the nucleus. Monounsaturated oil (MUFA-diet), such as virgin olive oil (OO), and polyunsaturated oil (PUFA-diet), such as corn oil, are suggested to have selective physiological effects on tissue membranes.

Liver regeneration that follows after partial hepatectomy (pHx) is a commonly used model for the investigation of growth processes, during which the liver architecture remains intact and hepatocyte replication occurs in normal parenchyma.

The aim of this study was to examine the influence of olive oil (OO) enriched diet on brain's phospholipid and fatty acid content during the early phase of liver regeneration in mice.

Two groups of C57Bl mice, aged 8-10 weeks (5-8 animals per group) were fed, over 21 days, diets enriched with olive oil (5% addition to standard pellet, w/w), containing predominantly oleic acid (C18:1n-9), or standard pellet diet. The animals were one-third partially hepatectomised (1/3 pHx) under aether anaesthesia, sacrificed by cervical dislocation 6th, 12th, 24th, and 48th hours later, when the brains were carefully removed. All animal use procedures were approved by the Faculty Ethical Committee.

Total lipids were extracted from tissue samples with a chloroform/methanol (2:1, v/v) mixture according to Folch et al. Phospholipids (PL) were separated and purified from brain's total lipid mixture using solid phase extraction (SPE) procedure on aminopropylsilica columns. Fatty acids (FAs) of polar lipids were analysed in the form of fatty acid methyl esters (FAMES) by gas chromatography (GC).

The levels of palmitic, stearic, oleic, arachidonic and docosahexaenoic acids were evaluated. Significant increases in the amounts of arachidonic and docosahexaenoic acids were detected in olive oil fed groups, 12 and 48 hours after pHx.

Results indicate that feeding diets can induce changes in the brain membrane composition, that can effect different membrane functions.

Identification of components involved in oxidative behavior of diesel fuel using ^{13}C NMR spectroscopy and comprehensive GCXGC
Identifikacija komponenata koje utječu na oksidaciju dizelskog goriva ^{13}C spektroskopijom NMR i dvodimenzionalnom plinskom kromatografijom

Jelena PARLOV VUKOVIĆ¹, Sanda TELEN¹, Vlasta SRIĆA¹, Predrag NOVAK², Milena STANČIĆ³

¹ INA-Industrija nafte d.d., Lovinčičeva bb, Zagreb

² Zavod za analitičku kemiju, Kemijski odsjek, PMF, Zagreb

³ INA-Industrija nafte d.d, Rafinerija nafte Sisak

An understanding of diesel composition is of special interest in research and development of production processes, in production control, as well as in product quality determination. The composition data are the basis for prediction of some important diesel properties. Oxidation degradation is a crucial limiting factor for diesel fuel stability, especially since traditionally stable virgin products from crude oil fraction are mixed with more unstable middle distillates products of different refining processes. [1], [2]

P-A67

This work deals with identification of compounds involved in the formation of sediment during diesel fuel aging. One dimensional inverse gated ^{13}C NMR spectroscopy and comprehensive two dimensional gas chromatography (GCXGC) have been used to analyze unoxidized and oxidized diesel fuels. Also, the comprehensive GCXGC has been used to analyze insoluble sediments. The diesel fuel aged under the condition of standard method ISO 12205. [3]

Obtained results indicate that types of hydrocarbons found in diesel fuel have a great influence on the formation of sediments.

[1] D.J.Cookson and B. E. Smith, Determination of Structural Characteristics of Saturates from Diesel and Kerosene Fuels by Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry 57 (1985) str. 864-871

[2] K. Sharma, Brajendra, Adhvaryu, A., M.Perez, J., Z. Erhan, S., Effects of hydroprocessing on structure and properties of base oils using NMR, Fuel processing technology 64 (2008) str. 984-991

[3] EN ISO 1225 Petroleum products- Determination of the oxidation stability of middle-distillate fuels

Kompleksi bakra(II) s 1,10-fenantrolinom – uloga π - π interakcija u samoudruživanju kompleksnih jedinki u čvrstom stanju
Copper(II) complexes with 1,10-phenanthroline – the role of π - π interactions in self-assembling of the complex entities in the solid state

Ines PETKOVIĆ, Dalibor MILIĆ, Dubravka MATKOVIĆ-ČALOGOVIĆ
 Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb

P-A68

1,10-Fenantrolin često se koristi kao ligand u dizajnu supramolekulskih struktura koordinacijskih spojeva [1]. Presudnu ulogu u tome imaju π - π interakcije između aromatskih prstenova 1,10-fenantrolina. Tokom sinteze kompleksnog spoja $[\text{Cu}(\text{ser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4$ (ser = serin; phen = 1,10-fenantrolin), osim očekivanog spoja, kristalizira i novi kompleksni spoj $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{SO}_4)] \cdot 4,5 \text{ H}_2\text{O}$ (**1**) čija je struktura riješena rentgenskom strukturnom analizom. Središnji metalni ion Cu^{2+} koordiniran je dvjema didentatno vezanim molekulama 1,10-fenantrolina, te didentatno vezanim sulfatnim anionom, s time da je jedna veza Cu-O znatno dulja od druge [usp. 2,120(6) Å i 2,452(5) Å, te 2,017(4) Å i 2,908(5) Å u dvjema kristalografski neovisnim molekulama]. Miješanjem vodenih otopina CuSO_4 i 1,10-fenantrolina u volumnim omjerima 1:2 i 1:3 dobiva se drugi hidrat, $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{SO}_4)] \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ (**2**), s koordinacijom metalnog iona sličnom kao u **1**. U kristalnim strukturama **1** i **2** molekule koordinacijskog spoja međusobno su povezane π - π interakcijama gradeći složenu trodimenzijsku mrežu. Kanali i šupljine su ispunjeni molekulama kristalizacijske vode koje stvaraju vodikove veze sa sulfatnim ligandima kao i međusobno. Prekristalizacijom $[\text{Cu}(\text{ser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2\text{SO}_4$ u metanolu dobiven je novi kompleksni spoj $[\text{Cu}(\text{ser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})][\text{Cu}(\text{ser})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{phen})]\text{-SO}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**3**) u kojem su prisutna dva različita kompleksna kationa. U objema kompleksnim jedinkama ($[\text{Cu}(\text{ser})(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]^+$ i $[\text{Cu}(\text{ser})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{phen})]^+$) bakrov(II) kation nalazi se u koordinaciji tetragonske piramide. Bazu piramide čine dušikovi atomi iz didentatno vezane molekule 1,10-fenantrolina, te kisikov i dušikov atom iz serinatnog aniona vezanog preko karboksilatne i amino-skupine. Vrh piramide zauzima kisikov atom iz molekule vode, odnosno metanola. Dvije različite kompleksne jedinice naizmjenice se slažu u stupce tvoreći π - π interakcije među molekulama 1,10-fenantrolina. Sulfatni anioni i molekule otapala nalaze se u kanalima i šupljina između molekulskih stupaca u strukturi **3**.

[1] Chen, X. M., Liu, G. F., Chem. Eur. J. 8 (2002) 4811-4817.

Neočekivana izomerizacija 1-benzoiletilpiridinij-4-aldoksim-iona Unexpected isomerization of 1-benzoylethylpyridinium-4-aldoxime ion

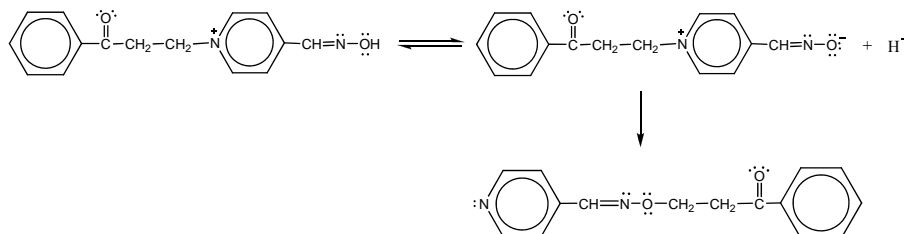
Igor PICEK¹, Janez PLAVEC², Primož ŠKET², Nicoletta BURGER¹, Blaženka FORETIĆ¹

¹Medicinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Šalata 3, Zagreb, Hrvatska

²Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, Ljubljana, Slovenia

1-Benzoiletilpiridinij-4-aldoksim klorid (BEP4) je potencijalni reaktivator acetilkolinesteraze inhibirane organofosfatima kao što su pesticidi i živčani bojni otrovi [1]. Njegova stabilnost i reaktivnost u vodenim otopinama i biološka uloga pri fiziološkoj vrijednosti pH usko su povezani. Fizikalno-kemijska svojstva vodenih otopina BEPA4 istražena su spektrofotometrijski. Za razliku od strukturno sličnih piridinijevih oksima, uočena je promjena elektronskih spektara otopina BEPA4 u vremenu (pH od 7 do 10) ukazujući na neočekivanu reaktivnost deprotoniranog, oksimato oblika BEPA4. Ustanovljena je neuobičajena izomerizacija ovog spoja u odgovarajući *O*-supstituirani derivat piridin-oksima, 1-piridinkarboksaldehid-*O*-benzoiletiloksim (Shema 1). Izomer je izoliran i strukturno karakteriziran elementarnom analizom, vibracijskom spektroskopijom (FT-IR, Raman) te NMR-tehnikama (1D ¹H-, ¹³C- i ¹⁵N- NMR, 2D COSY ¹H-¹H, HMBC i HMQC ¹H-¹³C i ¹H-¹⁵N). Spektrofotometrijski je ispitana kinetika izomerizacije, utvrđen je mehanizam te je određena konstanta ionizacije kao i stabilnost ionskih oblika u vodenim otopinama pri različitom pH.

P-A69



Shema 1. Izomerizacija oksimato oblika BEPA4

[1] Lucić Vrdoljak, A., Lovrić, J., Radić, B., Žlender, V., Basic Clin. Pharmacol. Toxicol. 99 (2006) 17-21.

Istraživanje korozije željeza uz prisustvo katehina Investigation of iron corrosion in presence of catechin

Ivan DRAGIČEVIĆ, Ivana MIŠKOVIĆ & Zora PILIĆ

Studij Kemije, Fakultet prirodoslovno-matematičkih i odgojnih znanosti,
Sveučilište u Mostaru, Matice hrvatske bb, 88 000 Mostar, Bosna i Hercegovina

U ovom radu istraživana je korozija spektroskopski čistog željeza u kloridnom mediju uz prisustvo (+)-katehina u koncentracijama: 10^{-7} , 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} i 10^{-3} mol L⁻¹ i neutralnih frakcija biljnog ekstrakta vrste *Satureja montana* L (bijeli vrijesak) koncentracije 0,03 %. Istraživanja su provedena elektrokemijskim i spektroskopskim metodama.

P-A70

Istraživanja impedancijskom spektroskopijom i elektrokemijskim tehnikama, uključujući potenciodinamičko formiranje i redukciju pasivnog filma, provedena su u širokom rasponu potencijala u otopini NaCl bez i uz dodatak inhibitora. Elektrokemijskim metodama potenciodinamičke polarizacije i cikličke voltametrije istraživana je mogućnost inhibicije korozije željeza (+)-katehinom i neutralnim frakcijama biljnog ekstrakta vrste *Satureja montana* L, dok su svojstva površinskog filma sa i bez prisustva inhibitora istraživana elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Sadržaj fenola, tanina i kondenziranih tanina u biljnim ekstraktima analiziran je spektroskopskim metodama.

Prisutnost taninskih spojeva, posebice kondenziranih tanina, potvrđena je u biljnom ekstraktu vrste *Satureja montana* L. Flavonoidni monomer (+)-katehin i neutralne frakcije biljnog ekstrakta pokazali su katodnu inhibiciju procesa korozije željeza u kloridnom mediju. Efikasnost inhibicije povećava se porastom koncentracije (+)-katehina, i pri maksimalnoj koncentraciji iznosila je oko 50 %. Adsorpcija (+)-katehina na površini metala opisana je Langmuirovom adsorpcijskom izotermom [1], a izračunate vrijednosti standardne slobodne energije adsorpcije ukazuju na fizikalnu adsorpciju ($\Delta G_{ads}^{\circ} = -26,37$ kJ mol⁻¹) [2]. Inhibicijsko djelovanje (+)-katehina, kao i odabranih neutralnih frakcija potvrđeno je i rezultatima cikličke voltametrije. Dobiveni rezultati pokazuju kako je za inhibicijsko djelovanje odgovoran netopljivi kompleks trovalentnog željeza i (+)-katehina, Fe(III)-tanat [3]. Ovaj kompleks se formira ne samo tijekom anodne polarizacije već i na potencijalu otvorenog kruga. Impedancijski spektri snimljeni na E_{OCP} pokazuju kako se s povećanjem koncentracije (+)-katehina povećava i otpor prijelazu naboja.

- [1] Bouklah M., Benchat N., Hammouti B., Aouniti, A., Kertit, S., Mat. Lett., **60** (2006) 1901-1905
[2] Umoren, A., Li, Y., Wang, F. H., Corr. Sci, **52** (2010) 1777-1786
[3] Mabrou, J., Akssire, M., Azzi, M., Zertoubi M., Saib N., Messaoudi A., Albizane A., Tahiri S., Corr. Sci, **Vol 46**, (2007) 1835

Biološka aktivnost ekstrakata biljaka koromač i petrovac
Biological activity of fennel and sea fennel extracts

Olivera POLITEO, Ivana CAREV, Gorana JAKUS Mladen MILOŠ
Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10, Split

Biljke su bogat izvor spojeva s poznatom biološkom aktivnosti, bilo da je riječ o isparljivim spojevima koja ulaze u sastav eteričnih ulja ili pak neisparljivim spojevima koji se nalaze u ekstraktima biljaka. Biološka aktivnost se očituje u sposobnosti antioksidacije, antimikrobnoj, antiupalnoj i drugim vrstama aktivnosti ili pak sposobnosti biološke supstance da inhibira enzim acetilkolinesterazu, što je ključno u liječenju teške Alzheimerove demencije. Neka od istraživanja ukazala su na povezanost oksidativnih oštećenja moždanih struktura i progresiju ove bolesti. To je razlog zašto se paralelno proučavaju antioksidacijska svojstva i sposobnosti inhibicijskog djelovanja na enzim acetilkolinesterazu potencijalno biološki aktivnih supstanci.

P-A71

Cilj ovog rada bio je izolirati neisparljive spojeve biljaka koromač i petrovac, koristeći se metanolom, vodom i etil-acetatom kao sredstvima za ekstrakciju te odrediti biološki antioksidacijski potencijal te sposobnost inhibicije enzima acetilkolinesteraze izoliranih ekstrakata. Antioksidacijski potencijal testiran je DPPH i FRAP metodom, dok je sposobnost inhibicije enzima testirana metodom po Ellmanu. Prethodno je određen i ukupni sadržaj fenolnih komponenti navedenih ekstrakata.

Rezultati istraživanja su pokazala dobar antioksidacijski potencijal ekstrakata obje biljne vrste, osobito njihovog metanolnog ekstrakta. To je u skladu sa ukupnim sadržajem fenolnih komponenti, kojima se najčešće i pripisuje ova vrsta aktivnosti. Sposobnost pak inhibicije enzima acetilkolinesteraze ekstraktima testiranih biljnih vrsta nije pokazala vrijedne rezultate. Jedino vodeni ekstrakti testiranih biljaka pokazuju slab inhibicijski učinak na enzim acetilkolinesterazu, dok metanolni i etil-acetatni ekstrakti obje biljke pokazuju čak aktivacijska svojstva ovog enzima.

Priprava, strukturna, spektroskopska i DFT karakterizacija kompleksa kadmija(II) s kinaldinskom kiselinom
Preparation, structural, spectroscopic and DFT characterization of cadmium(II) complexes with quinaldic acid

Boris-Marko KUKOVEC, Ivan KODRIN & Zora POPOVIĆ

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

P-A72

Quinaldic acid (quinoline-2-carboxylic acid), a tryptophan metabolite, is a well known chelating ligand. Preparation and crystal structures of many transition metal complexes of quinaldic acid have been reported until now. In continuation of our previous research on mercury(II) complexes with quinaldic acid [1], we have prepared and characterized two cadmium(II) complexes with quinaldic acid, namely diaquabis(quinoline-2-carboxylato)cadmium(II) (**1**) and *trans*-bis(dimethylsulfoxide)bis(quinoline-2-carboxylato-*N,O*)cadmium(II) (**2**).

Complex **1** was prepared by reaction of cadmium(II) acetate and quinaldic acid in the mixture of ethanol and water, while **2** was prepared by recrystallization of **1** in dimethylsulfoxide. Both complexes were characterized by IR spectroscopy and thermal methods (TGA/DTA) and the molecular and crystal structure of **2** was determined by single crystal X-ray analysis. DFT calculations were performed on selected geometries of complexes **1** and **2** in order to complement experimental data similar to our previous work [2].

Cadmium(II) ion is octahedrally coordinated by two *N,O*-bidentate quinaldate ligands and by two DMSO molecules in *trans* position in **2** (Fig. 1). The crystal structure of **2** is dominated only by weak interactions such as intermolecular C–H...O hydrogen bonds and π – π stacking interactions. IR studies complemented by DFT calculations allowed an assignment of the vibrational modes and showed acceptable agreement between calculated and experimental data.

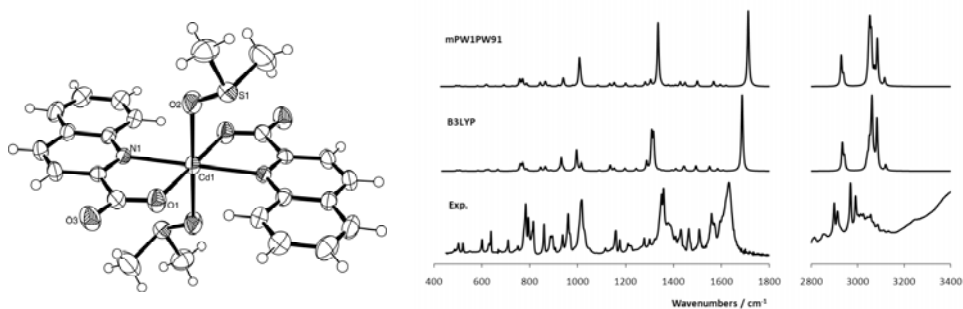


Fig. 1 ORTEP view of the molecular structure, experimental and calculated IR spectra of **2**.

[1] Soldin, Ž., Matković-Čalogović, D., Pavlović, G., Popović, J., Vinković, M., Vikić-Topić, D., Popović, Z., *Polyhedron* 28 (2009) 2735.

[2] Kukovec, B.-M., Kodrin, I., Mihalić, Z., Furić, K., Popović, Z., *Inorg. Chim. Acta* 363 (2010) 1887.

**Prepoznavanje indolskih spojeva na imprintnom polimeru selektivnom
za indol-3-octenu kiselinu**
**Recognition of indolic compounds by imprinted polymer selective for
indole-3-acetic acid**

Ivana POROBIĆ, Milan ŠOŠKIĆ

Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Svetošimunska cesta 25, Zagreb

Indol-3-octena kiselina (IAA) glavni je predstavnik auksina, koji zajedno s drugim biljnim hormonima koordiniraju praktično sve aspekte rasta i razvoja biljaka. Zbog niske koncentracije IAA u biljnom tkivu te prisutnosti interferirajućih tvari, njena izolacija iz biljaka je složena i dugotrajna. Metodom molekulskih otisaka [1] moguće je pripremiti polimere s povećanom selektivnosti za IAA, čija primjena bi mogla ubrzati postupak izolacije auksina.

P-A73

Imprintni polimer s ugrađenim specifičnim mjestima prepoznavanja za IAA priređen je uporabom 4-vinilpiridina kao monomera, etilenglikoldimetakrilata kao umrežavala i smjese metanol-voda (3:1) kao porogena. Primjenom visokotlačne tekućinske kromatografije, utvrđeno je da imprintni polimer pokazuje značajno viši afinitet prema IAA nego referentni polimer, bez ugrađenih specifičnih mjesta prepoznavanja. Selektivnost imprintnog polimera istražena je na nizu indolskih spojeva, od kojih neki pokazuju auksinsku aktivnost. Da bi dobili uvid u mehanizam molekulskog prepoznavanja indolskih spojeva na imprintnom polimeru, provedena je analiza odnosa između kemijske strukture istraživanih spojeva i selektivnosti polimera. (Koeficijent selektivnosti definiran je omjerom faktora kapaciteta IAA i faktora kapaciteta istraživanog indolskog spoja.) Utvrđeno je da priređeni sintetski receptor ima daleko veći afinitet za indolske spojeve s karboksilnom skupinom u supstitucijskom položaju 3 indolske jezgre, nego za spojeve koji u tom položaju imaju hidroksilnu (triptofol), amidnu (indol-3-acetamid) ili estersku skupinu (metilni ester IAA). Ovo pokazuje da interakcija između karboksilne skupine indolskih spojeva i dušikova atoma 4-vinilpiridina igra ključnu ulogu u molekulskom prepoznavanju istraživanih spojeva. Važnu ulogu ima i duljina ugljikovodičnog lanca koji spaja karboksilnu skupinu s indolskom jezgrom. Jakost vezanja opada s porastom duljine lanca u nizu indol-3-octena kiselina, indol-3-propionska kiselina, indol-3-maslačna kiselina. Specifična mjesta vezanja indolskih spojeva također pokazuju određena sterička ograničenja: imprintni polimer pokazuje manji afinitet za derivate IAA sa supstituentima u položajima 1, 2 i 4, nego za IAA. Derivati IAA s halogenim supstituentima u supstitucijskom položaju 5 snažno se vežu na polimer, dok voluminozniji supstituenti u položaju 5 sterički ometaju efikasno vezanje indol-3-octenih kiselina.

[1] M. Komiyama, T. Takeuchi, T. Mukawa, H. Asanuma, *Molecular imprinting: From fundamentals to application*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.

Sinteza i gelirajuća svojstva kiralnih asimetrično N,N' -disupstituiranih oksalamida
Synthesis and gelating properties of chiral asymmetrically N,N' -disubstituted oxalamides

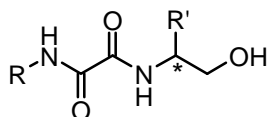
Tomislav PORTADA, Vesna ČAPLAR, Mladen ŽINIĆ

Laboratorij za supramolekularnu kemiju, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, HR-10002, Zagreb

P-A74

U ranijim istraživanjima u našoj istraživačkoj grupi pripremljen je niz kiralnih, simetrično N,N' -disupstituiranih oksalamidnih gelatora. Svojstva geliranja tih spojeva znatno ovise o stereokemijskom odnosu supstituenata, tj. različita su za optički aktivne spojeve, racemate i *meso*-spojeve.[1–3]

U ovom istraživanju pripremljeno je 18 kiralnih, asimetrično N,N' -disupstituiranih oksalamida opće formule:



R = fenil, *m*-nitrofenil, *m*-aminofenil, benzil, (*R*)-2-feniletil, (*R*)-2-(2-naftil)etil

R' = (*R*)-fenil, (*S*)-fenil, (*S*)-benzil, (*R*)-izopropil.

Pripremljenim spojevima izmjerena su gelirajuća svojstva u 14 različitih otapala. Diskutiran je utjecaj strukture i stereokemije pripremljenih spojeva na gelirajuća svojstva. Pripremljeni spojevi trebali bi poslužiti kao međuprodukti u pripremi hibridnih (organsko-anorganskih) materijala.

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

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

[3] Makarević, J., Jokić, M., Raza, Z., Čaplar, V., Katalenić, D., Štefanić, Z., Kojić-Prodić, B., Žinić, M., Croat. Chem. Acta 77 (2004) 403–414.

Transfer analitičkih metoda – Eksperimentalni dizajn i postavljanje granica prihvatljivosti u praksi
Analytical method transfer – Experimental design and defining acceptance criteria in practice

Lidija POZAIĆ FRKETIĆ, Tomislav MADIĆ, Mirna ŠABARIĆ
Kontrola kvalitete, PharmaS d.o.o., Radnička cesta 47, Zagreb

Jedan od ključnih dijelova procesa izrade kvalitetnog farmaceutskog proizvoda je primjena ispravne analitičke metodologije u svim fazama provjere.

Transfer analitičkih metoda je dokumentirani proces koji kvalificira prijamni laboratorij da primjenjuje analitičku metodu razvijenu u izvornom laboratoriju te osigurava da prijamni laboratorij posjeduje znanje i mogućnost za primjenu transferirane metode. Jednostavnim rječnikom, transfer analitičkih metoda je svojevrсна potvrda da je analitička metoda jednako primjenjiva u dva ili više laboratorija i da zadovoljava sve postavljene granice prihvatljivosti.

P-A75

U praksi farmaceutske industrije se najčešće primjenjuje komparativni ili usporedni transfer analitičkih metoda. Kod ove vrste transfera se analizira uzorak istog serijskog broja u oba laboratorija uključena u transfer, a analiza tog uzorka se temelji na odobrenom transfer protokolu u kojem su navedeni svi detalji postupka, uzorci koji će se analizirati i predodređene granice prihvatljivosti. Dobiveni rezultati analiza u oba laboratorija se uspoređuju s granicama prihvatljivosti sa svrhom procjene ekvivalentnosti rezultata obje strane.

Definiranje granica prihvatljivosti najčešće je glavni problem u procesu transfera analitičkih metoda. Zasad se kao glavna referenca za transfer analitičke metodologije koristi ISPE (International Society for Pharmaceutical Engineering) vodič, no zbog nedostataka odgovarajuće regulative, granice prihvatljivosti se mogu različito definirati i tumačiti. Stoga je krajnja odgovornost za eksperimentalni dizajn, postavljanje granica prihvatljivosti i interpretaciju rezultata još uvijek prepuštena analitičarima prijamnog i izvornog laboratorija.

Za postavljanje granica prihvatljivosti ISPE preporučuje usporedbu srednjih vrijednosti i varijanci oba laboratorija kao glavni kriterij. Otvoreno je pitanje da li je ovaj kriterij najbolji? U praksi farmaceutskih industrija postoje različiti pristupi pri postavljanju granica i intepretaciji rezultata. Cilj ovog rada je pregled postojećih rješenja eksperimentalog dizajna na konkretnim primjerima proizvoda te usporedba različitih interpretacija rezultata s obzirom na postavljene kriterije. O istome će ovisiti uspjeh analitičkog transfera.

**Termodinamika kompleksiranja poli(alilamonijeva) kationa s
poli(4-stirensulfonatnim) anionom**
**Thermodynamics of complexation of poly(allylamonium) cation with poly(4-
styrenesulfonate) anion**

Josip POŽAR, Davor KOVAČEVIĆ

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

P-A76

Dosadašnja istraživanja polielektrolitnih kompleksa [1,2] i polielektrolitnih višeslojeva [3] ukazala su na znatan utjecaj koncentracije i vrste elektrolita prisutnog u otopini na strukturu i svojstva nastalih produkata. Opažena "ionska specifičnost" pritom je bila, gotovo redovito, pripisana različitom afinitetu polielektrolitnih lanaca prema protuionima. Međutim, nastajanje interpolielektrolitnih kompleksa još je uvijek nedovoljno istraženo da bi se mogao donijeti valjan zaključak o termodinamičkoj pozadini utjecaja protuiona opaženog u reakcijama kompleksiranja. Uz to, vrlo često nije razrješeno niti pitanje stehiometrije, topljivosti i strukture nastalog kompleksa u otopini. Mnogobrojni su rezultati koji ukazuju na različitu strukturu produkata pri istom sastavu otopine, ovisno o načinu pripreme kompleksa (tj. na metastabilnost nekih od nastalih produkata).

Iz navedenih smo razloga u ovom radu detaljno kalorimetrijski istražili termodinamiku nastajanja polielektrolitnih kompleksa poli(alilamonijeva) kationa i poli(stirensulfonatna) aniona pri različitim koncentracijama polielektrolita i različitim ionskim uvjetima. Za istraživanje utjecaja koncentracije elektrolita i specifičnog utjecaja iona korištene su soli alkalijskih i zemnoalkalijskih metala te alkalijskih halogenida. Stehiometrija nastalih kompleksa i reverzibilnost reakcije kompleksiranja istraživani su i pomoću UV spektrofotometrije.

Ustanovljeno je da struktura nastalih polielektrolitnih kompleksa ovisi o omjeru pozitivno i negativno nabijenih funkcionalnih grupa prisutnih u otopini, kao i o načinu pripreme kompleksa (redoslijedu dodatka titransa). Dobivene reakcijske entalpije kompleksiranja korištenih polielektrolita pri svim ispitanim ionskim uvjetima iznimno su malih vrijednosti ($-3 < \Delta_r H / \text{kJ mol}^{-1} < 3$). Proces kompleksiranja je u slučaju istraživanih polielektrolita gotovo u potpunosti (u otopinama nekih elektrolita i u potpunosti) uzrokovan entropijski povoljnim otpuštanjem protuiona u vodenu otopinu. Entalpijski gledano specifični utjecaj iona na stabilnost nastalih kompleksa vrlo je malen, što se može zadovoljavajuće objasniti entalpijama solvatacije iona. Značajne razlike u entalpijama kompleksiranja nisu zamjećene niti u slučaju kada je istraživana ovisnost o "smjeru titracije" (tj. konačnoj strukturi kompleksa).

[1] Sukhishvili, S.A., Kharlampieva, E., Izumrudov, V., *Macromolecules*, 39 (2006) 8873.

[2] Kovačević, D., Borković, S., Požar J., *Colloid Surf. A*, 302 (2007) 107.

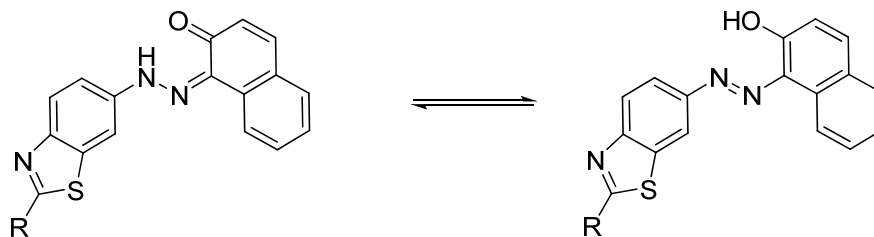
[3] Kovačević, D., van der Burgh, S., de Keizer, A., Cohen Stuart, M.A., *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 7998.

Sinteza i karakterizacija novih azo-benzotiazolnih derivata Synthesis and characterization of new azo-benzothiazole derivatives

Livio RACANÉ¹, Helena CERIC², Jasna DOGAN², Vesna TRALIĆ-KULENOVIĆ¹
¹Zavod za primijenjenu kemiju, Tekstilno-tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Prilaz baruna Filipovića 28a, 10000 Zagreb
²Pliva Hrvatska d.o.o., TAPI Istraživanje & Razvoj, Kemija, Prilaz baruna Filipovića 25, 10000 Zagreb

Najraširenija grupa sintetskih bojila su aromatski i heteroaromatski azo spojevi, koji se primjenjuju kao tekstilna bojila za hranu, kiselo-bazni, redoks i metalokromni indikatori u analitici, DVD tehnologijama, laserima i dr. Monoazo bojila koja se priređuju iz heterocikličkih amina su posebno interesantna i njihovo istraživanje je u porastu ne samo zbog boljih bojadisarskih svojstva već i zbog njihove manje toksičnosti nasuprot azo i diazo spojevima dobivenim iz aromatskih amina [1,2]. Kod azo bojila koji u konjugaciji s azo mostom imaju protodonorsku skupinu važno je poznavanje azo-hidrazo tautomerije zbog različitih svojstava pojedinih tautomera i njihove tehničke primjene. U nastavku naših istraživanja [3] u ovom radu prikazana je višestupnjevita sinteza novih 2-supstituiranih 6-azobenzotiazolnih derivata (shema 1)

P-A77



R=H, CH₃, Ph, *p*-NO₂Ph, *p*-(CH₃)₂NPh

Istražen je utjecaj supstituenata u položaju 2-benzotiazolne jezgre na UV/Vis apsorpciju kao i na azo-hidrazo tautomeriju. Strukture sintetiziranih spojeva određene su spektroskopskom analizom, a 2D NMR tehnikama (HMQC, HMBC, NOESY) određen je dominantan tautomerni oblik.

- [1] Gregory, P., Functional Dyes: In Industrial Dyes, Chemistry, Properties, Applications, Hunger, K. ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2002, 543.
 [2] Towns, A. D., Dyes Pigments, 42 (1999) 3.
 [3] Pavlović, G., Racané, L., Čičak, H., Tralić-Kulenović, V., Dyes Pigments, 83 (2009) 354.

Sinteza i antitumorska ispitivanja C-6 izobutil i izobutenil supstituiranih pirimidina i piropirimidina
Syntheses and antitumor evaluation of C-6 isobutyl and isobutenyl substituted pyrimidines and pyrrolopyrimidines

Svjetlana KRIŠTAFOR¹, Tatjana GAZIVODA KRALJEVIĆ¹, Silvija KORUNDA¹, Simon M. AMETAMEY², Mario CETINA³, Ivana RATKAJ⁴, Sandra KRALJEVIĆ PAVELIĆ⁴, Silvana RAIĆ-MALIĆ¹

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

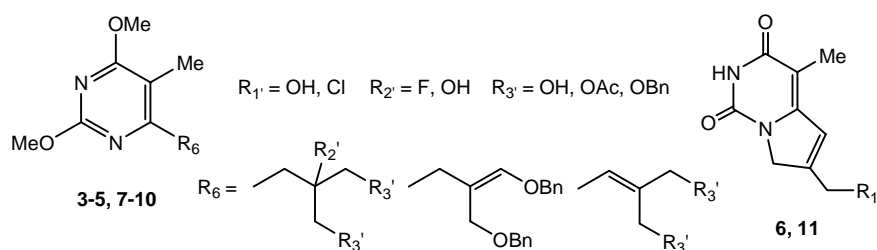
²Center for Radiopharmaceutical Sciences, ETH Zurich, Switzerland

³Department of Applied Chemistry, Faculty of Textile Technology, Zagreb, Croatia

⁴Department of Biotechnology, Rijeka, Croatia

P-A78

Syntheses of pyrimidine derivatives with isobutyl (**3**, **4** and **7-9**) and isobutenyl (**5** and **10**) side chain at position C-6 are described. The dihydropyrrolo[1,2-c]pyrimidin-1,3-diones (**6** and **11**) are also obtained as the products of an intramolecular cyclization, which occurs during the removal of benzyl (in **5**) or methoxy protecting groups (in **10**). The synthetic strategy for 6-(2-hydroxymethyl-3-hydroxypropen-1-yl)-2,4-dimethoxy-5-methylpyrimidine (**10**) involved the debenylation of **3**, followed by acetylation of resulting triol **7** and fluorination of diacetylated **8**. Dehydrohalogenation reaction of derivative **9** with acetyl protecting groups yielded the desired **10**, which side chain double bond is in conjugation with heterocyclic ring, unlike for **5** in which elimination orientation is favored by the influence of benzyl protecting groups. The structures of compounds **3** and **6** are determined by single crystal X-ray structure analysis. Antitumor evaluation of compounds **3-11** showed that 2,4-dimethoxypyrimidine containing 6-[(1,3-dibenzyloxy)-2-hydroxy]methyl side-chain (**3**) exerted a strong antiproliferative effect on the studied tumor cell lines. It was also shown that the mechanism of antiproliferative effect of **3** in HeLa cells include early G2/M arrest and apoptosis as well as a p53-independent S-phase arrest upon prolonged treatment.



**Sinteze i biološka ispitivanja C-5 hidroksietil *N*-acikličkih pirimidinskih
analoga nukleozida**
**Syntheses and biological evaluation of C-5 hydroxyethyl *N*-acyclic pyrimidine
nucleoside analogs**

Andrijana MEŠČIĆ¹, Svjetlana KRIŠTAFOR¹, Simon M. AMETAMEY², Leonardo
SCAPOZZA³, Silvana RAIĆ-MALIĆ¹

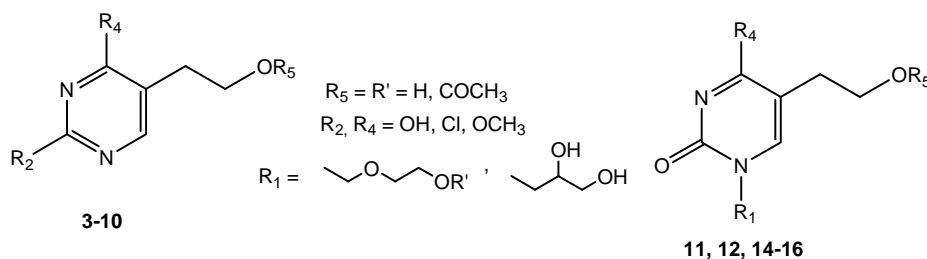
¹Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Zagreb,
Croatia

²Center for Radiopharmaceutical Sciences, ETH Zurich, Switzerland

³Department of Pharmaceutical Sciences, Faculty of Science, Geneva, Switzerland

P-A79

Syntheses of 5-(2-hydroxyethyl)uracil derivatives (**3-10**) and uracil derivatives bearing acyclovir-like (**11, 12** and **14**) and 2,3-dihydroxypropyl chain at *N*-1 (**15** and **16**) are described. Furthermore, a number of pyrimidine and purine nucleoside analogues in which the sugar residues have been replaced by acyclic side-chains have been found to exhibit high antiviral activity. The target pyrimidine acyclic nucleoside analogs **12** and **16** were prepared for potential application as suitable agents for monitoring gene expression using positron emission tomography (PET). The syntheses of compounds **12** and **16** were conducted in four parts: (i) the synthesis of key 5-(2-hydroxyethyl)uracil (**3**); (ii) the synthesis of derivatives **9** and **10** suitable for regiospecific *N*-alkylation; (iii) an introduction of acyclovir-like and 2,3-dihydroxypropyl side chain at position *N*-1 of pyrimidine, and (iv) removal of protecting groups to obtain the target compounds **12** and **16**. Cytostatic evaluations of compounds **3-12** and **14-16** against human malignant tumor cell lines will be also presented.



Priprava i strukturna karakterizacija kompleksa bakra(II) s 2,2'-bipiridinom The synthesis and structural characterization of copper(II) complexes with 2,2'-bipyridine

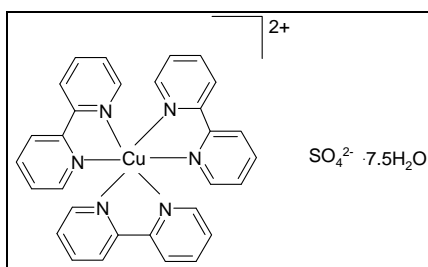
Alma RAMIĆ, Biserka PRUGOVEČKI & Dubravka MATKOVIĆ-ČALOGOVIĆ
Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvátovac 102a,
10000 Zagreb, Hrvatska

P-A80

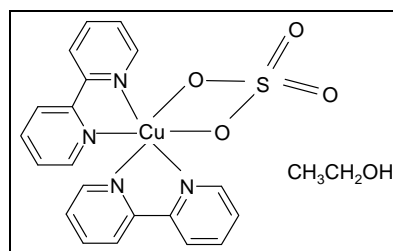
Pripravljena su dva kompleksa bakra(II) s 2,2'-bipiridinom kao ligandom. Kao polazni spoj korišten je bakrov(II) sulfat pentahidrat i 2,2'-bipiridin, dok je otapalo bilo metanol ili etanol. Ovisno o uvjetima kristalizacije (temperaturi i različitim količinama reaktanata) iz etanola su dobivena dva produkta u obliku jediničnih kristala, jedan svijetlo plave, a drugi tamno plave boje. Navedenim kompleksima riješene su i utočnjene strukture metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Oba kompleksa kristaliziraju u monoklinskom sustavu u prostornoj grupi $C 2/c$.

Struktura tamno plavog kompleksa (I) sastoji se od kompleksnog kationa u kojem je atom bakra koordiniran sa tri bipiridina, sulfatnog aniona i molekule vode, te se njegov sastav može iskazati formulom $[Cu(C_{10}H_8N_2)_3]SO_4 \cdot 7.5H_2O$. Struktura navedenog kompleksa uz drukčije kristalizacijske uvjete opisana je u literaturi [1], no u tom radu je navedeno da je boja kristala crvena, a ne tamno plava. Određena je i kristalna i molekulska struktura svijetlo plavog kompleksa, koji se može iskazati formulom $[Cu(C_{10}H_8N_2)_2]SO_4 \cdot CH_3CH_2OH$ (II) i u kojem je bakrov atom koordiniran s dva bipiridina i sulfatnom skupinom.

Reakcija u metanolu je rezultirala istim produktom (I). Za taj spoj je zanimljivo da je prilikom snimanja na difraktometru došlo do manje promjene jedinične ćelije.



(I)



(II)

U navedenim kompleksima Cu(II) ion je oktaedarski koordiniran: sa šest atoma dušika u kompleksu (I), te sa četiri atoma dušika i dva kisikova atoma u kompleksu (II).

[1] F. Xu, W. You, W. Huang, *Acta Crystallographica*, **E65** (2009), m129-m130.

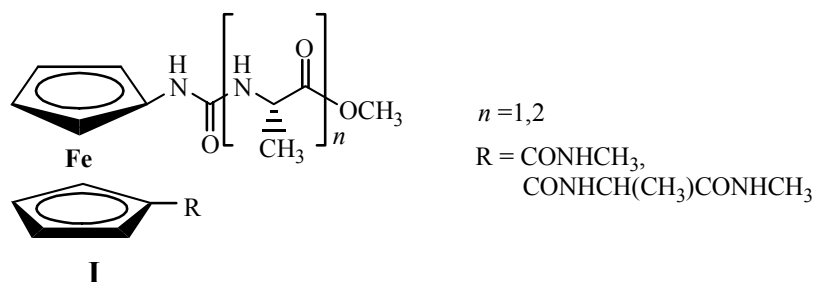
Priprava i karakterizacija asimetrično supstituiranih ferocenskih ureidopeptida
Preparation and characterization of asymmetrically substituted ferrocene ureidopeptides

Senka DJAKOVIĆ, Jasmina LAPIĆ, Alma PEZEROVIĆ, Vladimir RAPIĆ
 Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Hrvatska

Ferocenski peptidi i peptidomimetici zauzimaju vrlo značajno mjesto u bioorganometalnoj kemiji, a posebno pri dizajniranju molekula s potencijalnom biološkom aktivnošću. Peptidomimetici općenito mogu prenijeti vezani bioaktivni organometalni spoj (citostatik) u cilji organ. *N*-Alkiluree i ureidopeptidi važne su skupine peptidomimetika kod kojih je amidna skupina (-NH-CO-) zamijenjena ureilenskom (-NH-CO-NH-). Ureilenska skupina je snažan donator/akceptor vodikove veze i, ukoliko je smještena na odgovarajuće mjesto, može djelovati kao receptor [1].

P-A81

U našem Laboratoriju ispitani su asimetrični ureidopeptidi, kod kojih je na 1'-ciklopenta-dienilni prsten ferocena vezana esterska skupina, te je dokazano da prevladavaju intermolekulske vodikove veze. Ureilenske skupine djeluju kao donori, a alaninska amidna i esterska karbonilna skupina kao akceptori vodika, dok 1'-COOCH₃ skupina nije uključena u vodikove veze [2]. Nadalje su ispitani C₂-simetrični ureidopeptidi kod kojih su utvrđene jake dvostruke IHB, kako u čvrstom stanju tako i u otopini, što rezultira prilično stabilnom sekundarnom strukturom s pozitivnim Cottonovim efektom [3]. Daljnja istraživanja, koja će biti opisana u ovom referatu, usmjerena su na pripremu spojeva tipa **I** te ispitivanje utjecaja uvođenja dodatnih amidnih skupina u položaj 1' na nastajanje, karakter i jakost vodikove veze primjenom IR-, NMR- i CD-spektroskopije.



[1] Coe, S., Kane, J. J., Nguyen, T. L., Toledo, L. M., Winger, E., Fowler, F. W., Lauher, J. W. J. *Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 86.; Boeijen, A., Ameijde, J., Liskamp, R. M. J., *J. Org. Chem.* 66 (2001) 8454.

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

[3] Lapić, J., Djaković, S., Cetina, M., Heinze, K., Rapić, V., *Eur. J. Inorg. Chem.* (2010) 106.

Biokonjugati 1'-acetil-1-aminoferocena s α -aminokiselinama Bioconjugates of 1'-acetyl-1-aminoferrocene with α -amino acids

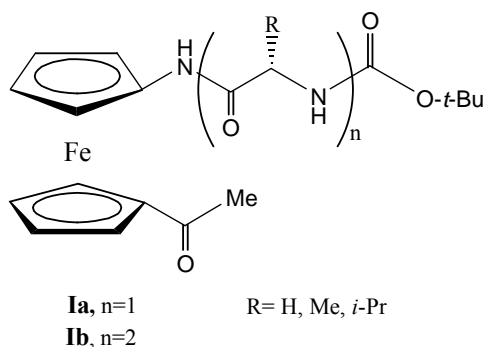
Veronika KOVAČ¹, Sunčica ROCA², Vladimir RAPIĆ¹

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

²Institut Ruđer Bošković, Centar za NMR, Bijenička 54, 10002 Zagreb

U nastavku istraživanja inter- i intramolekulskih vodikovih veza u ferocenskim oligopeptidnim esterima [1-4] pripravili smo nove ferocenske biokonjugate tipa **I**. Pri tome je 1'-acetil-1-aminoferocen, dobiven višestupanjskom sintezom, kondenziran sa Boc-zaštićenim prirodnim aminokiselinama/ peptidima (Gly, Ala, Val) uobičajenim HOBt/EDC postupkom. U usporedbi sa do sada ispitanim simetričnim konjugatima X-(AA)_m-Fca-(AA)_n-OMe [X = Ac, Boc; Fca = 1'-aminoferocen-1-karboksilna kiselina; m,n = 1,2,...; ref. 2,3] u navedenim biokonjugatima smanjen je broj amino-skupina kao potencijalnih donora za stvaranje vodikove veze. S time u vezi očekujemo da će spojevi sadržavati manji broj konformacija, što će olakšati konformacijsku analizu tih važnih peptidomimetika. Preliminarnom IR- i ¹H NMR-analizom molekule **1a** pokazano je da se dominantna međulančana vodikova veza javlja između skupina C=O_{Ac} i NH_{AA1}. Pozitivni Cottonov efekt naden u CD-spektru ukazuje na (*P*)-konfiguraciju ferocenske jezgre.

P-A82



[1] Barišić, L., Dropučić, M., Rapić, V., Pritzkow, H., Kirin, S. I., Metzler-Nolte, N., Chem. Commun. 2004, 2004-2005.

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

[3] Čakić-Semenčić, M., Siebler, D., Heinze, K., Rapić, V., Organometallics 28 (2009) 2028-2037.

[4] Čakić-Semenčić, M., Heinze, K., Förster, C., Rapić, V., Eur. J. Inorg. Chem. 2010, 1089-1097.

Konjugati muraminske i izomuraminske kiseline s ferocenskim aminima: sinteza i strukturna analiza

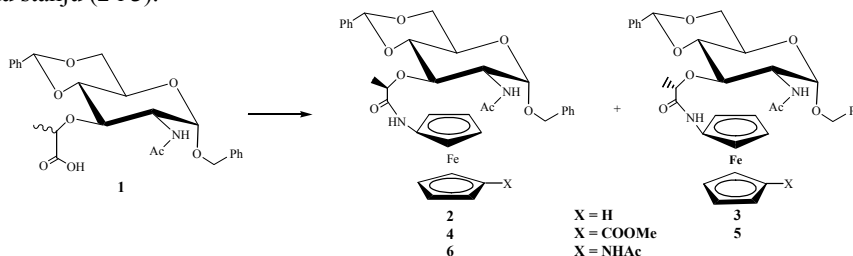
Conjugates of muramic and isomuramic acid with ferrocene amines: A synthesis and structural study

Monika KOVAČEVIĆ¹, Lidija BARIŠIĆ¹, Daniel SIEBLER², Christoph FÖRSTER²,
Katja HEINZE², Vladimir RAPIĆ¹

¹ Laboratorij za organsku kemiju, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, Zagreb

² Institut za anorgansku i analitičku kemiju, Sveučilište Johannes Gutenberg, Duesbergweg 10-14,
55128 Mainz, Njemačka

Uporaba peptida kao bioaktivnih molekula značajno je limitirana time što se sastoje od brojnih energetski ekvivalentnih konformacija (koje mogu uzrokovati neželjene interakcije s različitim receptorima), kao i njihovom nestabilnošću u fiziološkim sustavima. Umetanjem "kalupa", koji sprječavaju neželjene interakcije ograničavanjem konformacijske slobode, moguće je ne samo očuvati biološki aktivnu konformaciju, već i poboljšati metaboličku aktivnost rezultirajućeg peptidomimetika. Muraminska kiselina utječe na konformaciju pripadajućih peptidomimetika poticanjem β -okreta [1], dočim umetanje ferocena u biološki aktivne molekule (ferocifen [2a], ferokin [2b], ferocetil-penicilin [2c]) značajno poboljšava njihovu učinkovitost i farmakodinamička svojstva. Imajući u vidu navedene činjenice pripravili smo, služeći se uobičajenim postupcima, konjugate **2**, **4** i **6**, te njihove diastereomere **3** i **5**. Očekivana zanimljiva strukturna svojstva tih konjugata potvrđena su rezultatima NMR-, IR- i CD- spektroskopije i molekuskog modeliranja (DFT), te su predložene njihove preferentne konformacije u otopini i čvrstom stanju (**2** i **3**).



[1] (a) Femandjian, S., Perly, B., Level, M., Lefrancier, P., Carbohydr. Res. 162 (1987) 23-32.; (b) Boulanger, Y., Tu Y., Ratovelomanana, V., Purisima, E., Hanessian, S., Tetrahedron 48 (1992) 8855-9110.

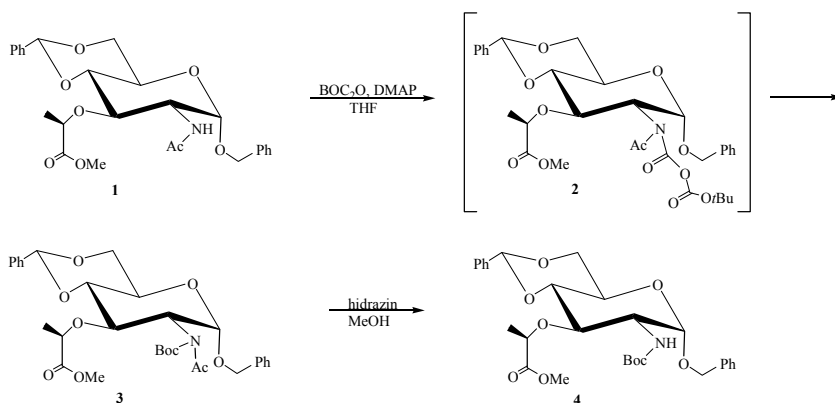
[2] (a) Top, S., Vessieres, A., Leclercq, G., Quivy, J., Tang, J., Vaissermann, J., Huche, M., Jaouen, G., Chem. Eur. J. 9 (2003) 5223-5236.; (b) Dive, D., Biot, C., Chem. Med. Chem. 3 (2007) 383-391.; (c) Edwards, E. I., Epton, R., Marr, J., J. Organomet. Chem. 168 (1979) 259-272.

Priprava *N-tert*-butoksikarbonilmuraminske kiseline
Synthesis of *N-tert*-butoxycarbonylmuramic acid

Monika KOVAČEVIĆ, Lidija BARIŠIĆ, Iva LUKAČ, Vladimir RAPIĆ
 Laboratorij za organsku kemiju, Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, Zagreb

P-A84

U dosadašnjem radu na području bioorganometalnih konjugata s muraminskom kiselinom opisali smo kopolaciju *C*-aktivirane *N*-acetyl-muraminske kiseline **1** s ferocenskim aminima [1]. U nastavku istraživanja planirana je kopolacija tako pripremljenih peptida (v. poster M. Kovačević et al., Konjugati muraminske i izomuraminske kiseline s ferocenskim aminima: sinteza i strukturna analiza) na *N*-terminusu muraminske kiseline reakcijom s različitim ferocenskim kiselinama. Imajući na umu reakcijske uvjete za deprotekciju acetamidne zaštitne skupine (refluksiranje u HCl), u ovom izvještaju opisujemo pretvorbu *N*-Ac- (**1**) u *N*-Boc-muraminsku kiselinu (**4**) iz koje se slobodna amino-skupina jednostavno dobiva pri blagim uvjetima (djelovanjem otopine TFA). Modifikacijom postupaka opisanih u literaturi [2], *N*-acetylmuraminsku kiselinu **1** djelovanjem BOC₂O i DMAP pretvorili smo u imid (**3**) koji smo potom selektivno hidrolizirali u prisutnosti N₂H₄ u *N-tert*-butoksikarbonilmuraminsku kiselinu **4**. Pri tomu smo izolirali intermedijarni anhidrid **2**, te smo na temelju njegove strukture predložili reakcijski mehanizam te pretvorbe [3].



[1] (a) Barišić, L., Roščić, M., Kovačević, M., Čakić Semenčić, M., Horvat, Š., Rapić, V., Carbohydr. Res., poslano u tisak; (b) Kovačević, M., Barišić, L., Siebler, D., Förster, C., Heinze, K., Rapić, V., u pripremi za tisak.

[2] (a) Burk, M. J., Allen, J. G., J. Org. Chem. 62 (1997) 7054-7057.; (b) Henry, C., Joly, J-P., Chapleur, Y., J. Carbohydr. Chem. 18: 6 (1999) 689-695.

[3] Basel, Y., Hassner A., J. Org. Chem 65 (2000) 6368-6380.

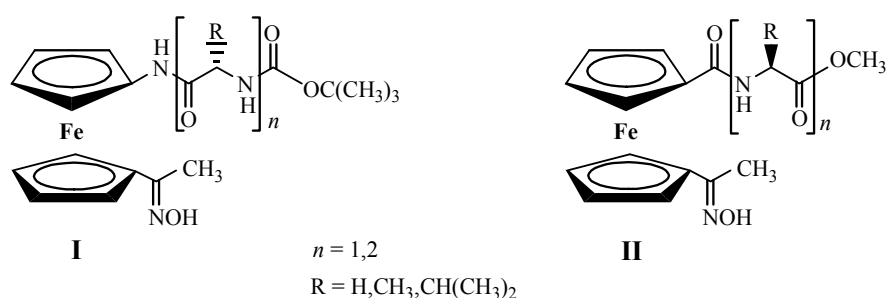
Novi tipovi heteroanularno supstituiranih ferocenskih peptida New types of heteroannularly substituted ferrocene peptides

Jasmina LAPIĆ, Senka DJAKOVIĆ, Alma PEZEROVIĆ, Vladimir RAPIĆ
Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Hrvatska

Peptidi su fleksibilne molekule koje mogu zauzeti mnoštvo oblika, što otežava njihovo vezivanje na odgovarajuće receptore. Vezivanje peptida zahtijeva određenu konformaciju, koja se može izolirati uvođenjem strukturnih elemenata (templata): oni će ograničiti fleksibilnost peptida i dovesti ga u biološki aktivnu konformaciju podržanu intramolekulskim vodikovim vezama [1,2].

U nastavku istraživanja ferocenskih heteroanularno supstituiranih peptida odlučili smo pripremiti spojeve tipa **I** i **II**, koji sadrže oksimsku skupinu kao dodatni donor/akceptor vodikove veze. Cilj ovoga rada jest ispitivanje utjecaja te skupine na nastajnje, karakter i jakost unutar- i međulančane vodikove veze primjenom IR-, NMR- i CD-spektroskopije.

P-A85



[1] Jerić, I., Kem. Ind. 53 (11) (2004) 495.; Lapić, J., Siebler, D., Heinze, K., Rapić, V., Eur. J. Inorg. Chem. (2007) 2014.

[2] Djaković, S., Siebler, D., Čakić Semenčić, M., Heinze, K., Rapić, V. Organometallics 27 (2008) 1447.; Lapić, J., Djaković, S., Kodrin, I., Mihalić, Z., Cetina, M., Rapić, V., Eur. J. Org. Chem. (2010) 2512.

Priprava i struktura 1-ferocetil-2-mesiloksipropana Preparation and structure of 1-ferrocenyl-2-mesyloxypropane

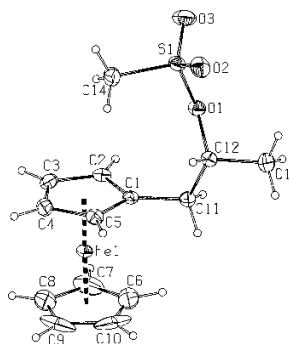
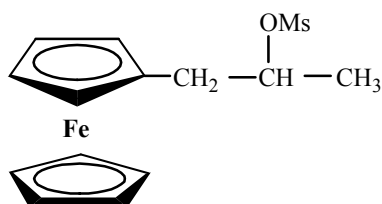
Jasmina LAPIC¹, Senka DJAKOVIĆ¹, Mario CETINA² & Vladimir RAPIĆ¹

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

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

Stabilnost α -ferocetilalkilnih karbokationa dobro je poznata i opisana u literaturi, a temelji se na izravnom sudjelovanju iona željeza u delokalizaciji pozitivnog naboja. Time veza Cp-C⁺ poprima karakter djelomično dvostruke veze pa je rotacija oko nje otežana. Postoje indicije da ferocenska jedinica djeluje i na katione u β -položaju, no o tome je objavljeno samo nekoliko radova [1]. 1-Ferocetil-2-mesiloksipropan pripremljen je kao jedan od standarda tijekom istraživanja mehanizma djelovanja β -ferocetilnih derivata, a cilj toga rada bilo je ispitivanje utjecaja supstituenata na stabilnost β -karkokationa u S_N-transformacijama različitih ferocenskih spojeva [2].

P-A86



Rentgenska strukturalna analiza pokazala je da je konformacija Cp-prstenova u naslovnom spoju između zasjenjene i zvjezdaste. Veličina torzijskog kuta C1-Cg₁-Cg₂-C8, određenog suprotnim atomima ugljika Cp-prstenova i njihovim središtima, iznosi -164.2(2)°. Torzijski kut C1-Cg₁-Cg₂-C8 iznosio bi ±144° za zasjenjenu konformaciju i ±180° za zvjezdastu konformaciju. Molekule toga spoja nisu međusobno povezane vodikovim vezama, a usprkos činjenici da molekula sadrži aromatske prstenove nisu uočena niti C-H... π ni π ... π međudjelovanja.

[1] Brunner, A., Tauden, S., Riant, O., Kagan, H. B., Chirality 9 (1997) 478; Olah, G. A., J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 1097.

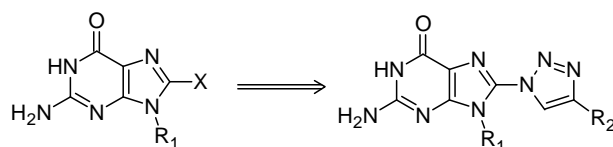
[2] Djaković, S., Horvat, P., Lapić, J., Rapić, V., XIX. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Opatija, 24.-27. travnja 2005., Poster B34.; Djaković, S., Lapić, J., Rapić, V., Biocatalysis and Biotransformation 21 (2003) 291.

**Sinteza novih C-8 supstituiranih purinskih derivata - potencijalnih
antivirusnih spojeva**
**Synthesis of novel C-8 substituted purine derivatives - potential antiviral
agents**

Dijana SAFTIĆ & Biserka ŽINIĆ
Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, 10000 Zagreb

Acyclic analogs of guanosine are a unique class of heterocyclic compounds, and are of interest as potentially biologically active substances [1] and also as models for investigation of molecular interactions in synthetic systems [2]. Since the effect of C-8 substitution on the antiviral activity was studied in the case of acyclovir analogues [3], we were interested in developing the synthesis of several 8-(4-substituted-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)guanine derivatives.

P-A87



Our approach to modified nucleoside derivatives involves the functionalisation of guanosine and acyclovir in the C-8 position with differently 4-substituted triazole rings by using a 1,4-regioselective copper-catalyzed azide/alkyne cycloaddition (CuAAC) [4,5].

In the first step the starting materials were converted into the 8-halogen derivatives and then in a two steps required azides were prepared. Next step was so-called “click” reaction, which resulted in formation of the regioselective 1,4-isomers using various terminal alkynes.

Taken together, our results illustrate the efficiency of the given synthetic methodology for the supply of a variety of 8-(4-substituted-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)guanine derivatives for further biophysical and biological applications. The evaluation of the antiviral activity of these analogues is under investigation.

[1] Simons, C., *Nucleoside Mimetics: Their Chemistry and Biological Properties*, Gordon and Breach Sci. Publ., Amsterdam, 2001, 155.

[2] Kovalenko, L., Bischoff, G., Zhuk, R., Hoffmann, S., *J. Biomol. Struct. & Dyn.* 18 (2000) 385-392.

[3] Robins, M. J., Hatfield, P. W., Balzarini, J., De Clercq, E., *J. Med. Chem.* 27 (1984) 1486-1492.

[4] Wu, P., Fokin, V. V., *Aldrichim. Acta* 40 (2007) 7-17.

[5] Rostovtsev, V. V., Green, L. G., Fokin, V. V., Sharpless, K. B., *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 2596-2599.

Površinski naboj na međupovršini zrak/voda
Surface charge at air/water interfaceAtiđa SELMANI¹, Tajana PREOČANIN¹, Davor KOVAČEVIĆ¹, Johannes
LÜTZENKIRCHEN² & Nikola KALLAY¹¹Zavod za fizikalnu kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u
Zagrebu, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska²Institute for Nuclear Waste Management, Karlsruhe Institute for Technology, Campus North,
76021 Karlsruhe, Germany

P-A88

Pri kontaktu hidrofobne površine (zrak, ulje, teflon, dijamant, led, srebrovi halogenidi...) i vodene otopine elektrolita dolazi do stvaranja razlike potencijala te nastaje električni međupovršinski sloj (EIL). U prostoru međupovršine dolazi do raspodjele potencijal-odredbenih iona (u slučaju vode to su H^+ i OH^- ioni) između međupovršinskog sloja i unutrašnjosti otopine te se površina vode nabija [1]. Promjenom pH mijenja se površinski naboj vode. Izoelektrična točka, pH_{iep} , određena elektrokinetičkim mjerenjima [2] nalazi se u intervalu $2 < pH_{iep} < 4$. Elektrokinetička mjerenja pokazuju da je površina vode negativno nabijena (akumulacija hidroksidnog iona), dok teorijski rezultati [3] ukazuju na pozitivan površinski naboj vode (akumulacija hidronijevog iona) u slabo kiselom i neutralnom pH području.

Promjena sastava međupovršine zrak/voda u prisustvu kiseline, baze ili inertnog elektrolita očituje se u promjeni površinske napetosti sustava [4]. Izvedene su kiselinsko-bazne titracije na način da je u čistu vodu dodavana kiselina (titracija iz neutralnog u kiselo pH područje), te je u kiselinu dodavana baza (titracija iz kiselog do neutralnog pH područja). Pritom su mjereni pH i površinska napetost sustava. U oba mjerenja uočen je minimum u blizini izoelektrične točke. Pojava minimuma u blizini izoelektrične točke dobivena mjerenjem površinske napetosti u skladu je s razvijenim termodinamičkim modelom.

[1] J. Lützenkirchen, T. Preočanin i N. Kallay, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10** (2008) 1-10.

[2] P. Creux, J. Lachaise, A. Graciaa i J. K. Beattie, *J. Phys. Chem. C*, **111** (2007) 3753-3755.

[3] B. Winter, M. Faoubel, R. Vacha i P. Jungwirth, *Chem. Phys. Lett.*, **474** (2009) 241-247.

[4] N. Kallay, T. Preočanin, D. Kovačević, A. Selmani, J. Lützenkirchen, H. Nakahara i O. Shibata, *u pripremi*.

**Priprema uzoraka za mjerenje prirodnog radioaktivnog izotopa ^{14}C
akceleratorskom masenom spektrometrijom**
**Sample preparation for measurement of natural radioactive isotope ^{14}C with
accelerator mass spectrometry**

Andreja SIRONIĆ, Nada HORVATINČIĆ, Jadranka BAREŠIĆ, Ines KRAJCAR
BRONIĆ, Bogomil OBELIĆ, Igor FELJA
Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, Zagreb

U Laboratoriju za mjerenje niskih aktivnosti na Institutu Ruđer Bošković od 1968. godine koristi se metoda mjerenja radioaktivnog izotopa ^{14}C prirodnih koncentracija u različitim uzorcima u svrhu datiranja u arheologiji, paleontologiji i geologiji te praćenja raspodjele ^{14}C u prirodnom okolišu. Mjerenja se odvijaju radiometrijskom metodom pomoću tekućinskog scintilacijskog brojača za koju je potrebna količina uzorka koji sadrži od 1 g do 4 g ugljika.

P-A89

Novija metoda mjerenja ^{14}C se bazira na akceleratorskoj masenoj spektrometriji (AMS) kojom je moguće mjeriti ^{14}C prirodnih koncentracija u uzorcima koji sadrže svega stotinjak mikrograma ugljika. Pomoću AMS-a otvaraju se nove mogućnosti primjene ^{14}C u arheologiji, geologiji, ekologiji, sedimentologiji, paleoklimatologiji, forenzici, farmakologiji, biomedicini i brojnim drugim područjima.

Budući da se radi o izotopu u tragovima ($\sim 10^{-10}\%$ u odnosu na ukupan ugljik), potrebno je ugljik iz uzorka izolirati u oblik grafita pogodnog za analizu AMS-om. Za rutinsku pripremu AMS meta koje sadrže 1,5 mg ugljika iz ispitivanog uzorka, potrebne su posebne vakuumske linije u kojima se provodi proces grafitizacije, što uključuje dobivanje CO_2 iz uzorka spaljivanjem (organski uzorci) ili otapanjem u kiselini (karbonatni uzorci), te redukciju CO_2 u grafit. Kod postupka pripreme posebno treba paziti da se odstrane spojevi koji sadrže organski ili anorganski ugljik, a nisu dio uzorka. Mala količina potrebnog ugljika čini pripremu grafitne mete za AMS izuzetno podložnu onečišćenju stranim ugljikom, te tome treba posvetiti posebnu pozornost.

Paralelno s uzorcima pripremaju se i odgovarajući standardi koji se koriste u svrhu kontrole procesa pripreme. Pripremljene grafitne mete se šalju na mjerenje AMS-om u Scottish Universities Environmental Research Centre, Glasgow (SUERC), Velika Britanija.

U ovom radu bit će prikazan proces pripreme grafita iz različitih uzoraka, rezultati vrednovanja procesa u različitim fazama, problemi na koje nailazimo u tijeku rada i njihova rješenja.

**Parametri oksidacijskog stresa u ispitanika s metaboličkim sindromom
Parameters of oxidative stress in metabolic syndrome**Zorana SLANOVIC-KUZMANOVIĆ¹, Dinko ROGULJ² & Ana-Marija
DOMIJAN¹¹Farmaceutsko-biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, A. Kovačića 1, 10 000 Zagreb;²Poliklinika Sunce

P-A90

Metabolički sindrom (MS) je moderna bolest koja je uzrokovana pogrešnim načinom života, a karakteriziraju je endokrine, metaboličke i kardiovaskularne promjene. Učestalost MS u Hrvatskoj (6,5% Zagreb i 35% dalmatinski otoci) ukazuje na važnost daljnjeg istraživanja MS. Kako je etiologija MS još uvijek nerazjašnjena, a neka istraživanja povezuju oksidacijski stres s MS, cilj ovog istraživanja bio je izmjeriti parametre oksidacijskog stresa, malondialdehid (MDA) i glutation (GSH) u skupini ispitanika kojima je dijagnosticiran MS i kontrolnoj skupini te utvrditi važnost oksidacijskog stresa u nastanku MS.

Ispitivanje je provedeno na muškoj, radno aktivnoj populaciji grada Zagreba (starosti od 35 do 55 godina). Ispitanici su podijeljeni u dvije skupine: kontrolnu skupinu (zdravi; N=36) i ispitanici kojima je po prvi puta dijagnosticiran MS (ispitanici s MS; N=36) te im je sakupljena plazma. Koncentracija MDA je određena pomoću HPLC-a s fluorescentnim detektorom. Princip metode je da MDA iz uzorka reagira s tiobarbituratnom kiselinom pri čemu nastaje crveni kompleks MDA-TBA₂. Mobilna faza se sastojala od 50 mM K₂HPO₄ i vode (60:40), a protok mobilne faze bio je 1,0 ml/min. Valne duljine detektora bile su λ_{ex} 527 nm i λ_{em} 551 nm. Iz standarda MDA priređene su radne standardne otopine MDA različitih koncentracija te je napravljen baždarni pravac, a metoda je validirana. Koncentracija MDA u nepoznatom uzorku određena je pomoću baždarnog pravca. Koncentracija GSH u uzorcima određena je pomoću čitača pločica. Princip metode je reakcija GSH s 5,5'-dithio-bis(2-nitrobenzoic acid) (DTNB) pri čemu nastaje žuto obojani kompleks, a čije nastajanje se može pratiti na 412 nm. Kako metoda nije specifična jer DTNB reagira sa -SH skupinama, plazma je tretirana s 5% trikloroctenom kiselinom te su tako istaloženi protein koji bi ometali reakciju. Koncentracija GSH u nepoznatom uzorku je određena pomoću standarda poznate koncentracije GSH iz kojih je napravljen baždarni pravac, a metoda je validirana. Dobiveni rezultati za MDA i GSH su statistički obrađeni.

Srednja vrijednost koncentracije MDA u kontrolnoj skupini bila je $2,2 \pm 0,2$ μ M, a u skupini ispitanika s MS $3,5 \pm 0,5$ μ M, što je statistički značajno povišeno u odnosu na kontrolnu skupinu ($p < 0,05$; t-test). Srednje vrijednosti koncentracija GSH dviju ispitivanih skupina nisu se međusobno statistički razlikovale, no ipak su ispitanici s MS imali nižu srednju vrijednost ($4,13 \pm 0,04$ μ M) od kontrolne skupine ($4,36 \pm 0,02$ μ M).

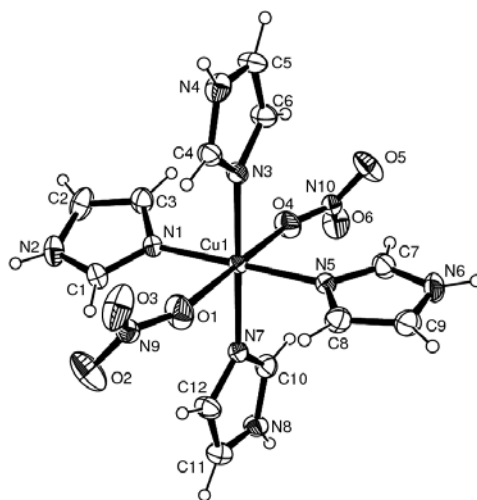
Rezultati ukazuju da je oksidacijski stres uključen u nastanak MS i na važnost daljnjeg istraživanja povezanosti oksidacijskog stresa s nastankom MS.

Bakrovi(II) kompleksi s kisikovim i dušikovim ligandima
Copper(II) complexes with oxygen and nitrogen ligands

Neven SMREČKI-LOLIĆ, Marijana ĐAKOVIĆ & Zora POPOVIĆ
Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science,
University of Zagreb, Horvatovac 102 A, HR-10000 Zagreb, Croatia

Due to great interest in mimicking the active site of metalloproteins such as copper enzymes, a tremendous contribution to the development of new ideas and trends in coordination chemistry was done [1–3]. In pursuit of some of the ideas we synthesized copper(II) nitrate complexes with imidazole and γ -picoline as additional nitrogen ligands. The compounds were characterized by means of chemical analysis and IR-spectrometry, while the thermal stability was monitored by TG/DTA methods. The crystal and molecular structure of the imidazole complex was determined from the data obtained by single-crystal X-ray diffraction experiment. The molecular structure analysis revealed [4+2] coordination of the Cu(II) center, while the 2D supramolecular architecture is realized through the N—H \cdots O hydrogen bonding network that is formed by fused $R^2_2(16)$ and $R^2_3(18)$ rings.

P-A91



- [1] Lundberg, B. K. S., *Acta. Chem. Scand.* 26 (1972) 3902-3912.
[2] Clegg, W. *et al*, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* (1984) 2581-2583.
[3] Atria A. M., *et al*, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 5681-5685.

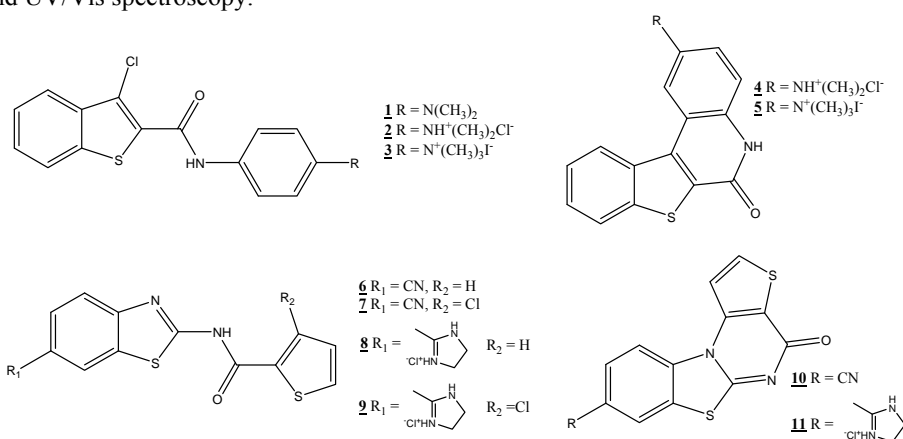
Sinteza novih heterocikličkih amida i njihovih cikličkih analoga Synthesis of novel heterocyclic amides and their cyclic analogues

Irena SOVIĆ, Maja ALEKSIĆ & Grace KARMINSKI-ZAMOLA

University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Department of Organic Chemistry, Marulićev trg 19, HR-10000 Zagreb, Croatia, gzamola@fkit.hr

Over the past few decades, heterocyclic compounds and their biological activity are intensively investigated [1]. The constant and growing interest in the development of new efficient and general synthetic methods for the preparation of heterocyclic systems involving thiophene, benzo[b]thiophene and benzothiazole subunits is justified by their well-established valuable physiological and pharmacological properties [2-4].

In this work novel derivatives of heterocyclic amides and their cyclic analogues are synthesized. Many different methods are known to obtain amides and the method used here is the direct synthesis from acidic chlorides and corresponding amines. Their cyclic analogues were prepared by photochemical dehydrohalogenation. All compounds were characterized using ^1H , ^{13}C NMR, IR and UV/Vis spectroscopy.



[1] Jarak, I.; Kralj, M.; Šuman, L.; Pavlović, G.; Dogan, J.; Piantanida, I.; Žinić, M.; Pavelić, K.; Karminski-Zamola, G. *J. Med. Chem.* **48** (2005) 2346-2360.

[2] Jarak, I.; Kralj, M.; Piantanida, I.; Šuman, L.; Žinić, M.; Pavelić, K.; Karminski-Zamola, G. *Bioorg. Med. Chem.* **14** (2006) 2859-2868.

[3] David-Cordonnier, M.; Lemster, T.; Pindur, U.; Lenglet, G.; Depauw, S.; Dassi, C. *Eur. J. Med. Chem.* **44** (2009) 3235-3252.

[4] Al-Obaid, A. M.; Abdel-Hamide, S. G.; El-Kashef, H. A.; Abdel-Aziz, A. A.-M.; El-Azab, A. S.; Al-Khamees, H. A.; El-Subbagh, H. I. *Eur. Med. Chem.* **44** (2009) 2379-2391

Solvati fenazinijevih heksacijanoferata(II) Phenazine hexacyanoferrate(II) solvates

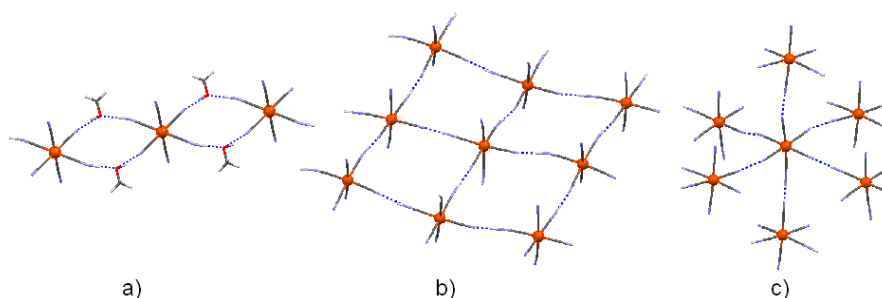
Ivica CVRTILA, Vladimir STILINOVIĆ & Branko KAITNER

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

Vodikove veze, budući najjačima od neveznih interakcija, često igraju važnu ulogu u strukturama kako organskih, tako i anorganskih spojeva. Posebno su snažne tzv. nabojem potpomognute vodikove veze (*charge assisted hydrogen bonds*) kod kojih je donor vodika nabijen pozitivno ili akceptor negativno. Heksacijanoferati su, zbog šest potencijalnih akceptorskih mjesta za vodikovu vezu, osobito dobri akceptori za tu vrstu vodikovih veza.

U sklopu našeg istraživanja, reakcijom fenazina s heksacijanoželjezovom(II) kiselinom pripravljeno je pet spojeva: po dva polimorfa sastava $(\text{Hphen})_2(\text{H}_2\text{Fe}(\text{CN})_6)(\text{phen})(\text{MeOH})_2$ (**I** i **II**) i $(\text{Hphen})_3(\text{H}_2\text{Fe}(\text{CN})_6)(\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6)(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (**III** i **IV**) te spoj sastava $(\text{H}_3\text{O})_2(\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6)_2(\text{phen})_5(\text{H}_2\text{O})_6$ (**V**) koji su zatim proučeni rentgenskom strukturnom analizom jediničnih kristala.

Kod istraživanih spojeva prisutno je više različitih strukturnih motiva, s tim da se u svim strukturama može prepoznati supramolekulske okosnice koje tvore djelomično hidronirani heksacijanoferatni(II) anioni (kod **I** i molekule metanola), dok su ostale molekule za okosnicu vezane uglavnom vodikovim vezama ili jednostavno umetnute u šupljine. Molekule i kationi fenazina slažu se tako da su ravnine aromatskih prstenova susjednih molekula paralelne. Kod **I** su dihidrogenheksacijanoferatni(II) anioni vodikovim vezama tipa $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ i $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ preko premošćujućih molekula metanola povezani u lance, kod **III**, **IV** i **V** su di- odnosno trihidrogenheksacijanoferatni(II) anioni vodikovim vezama tipa $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ povezani u dvodimenzijske mreže, a kod **II** su trihidrogenheksacijanoferatni(II) anioni povezani u trodimenzijsku mrežu, pri čemu su željezovi atomi u vrhovima paralelepipedâ.



Slika 1. Povezivanje heksacijanoferatnih aniona preko vodikovih veza: a) lanci kod **I**, b) 2D mreže kod **III**, **IV** i **V**, c) 3D mreže kod **II**

Tribenzilamin kao osnova supramolekulskog receptora fluorida Tribenzylamine based supramolecular fluoride receptor

Vladimir STILINOVIĆ, Branko KAITNER

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

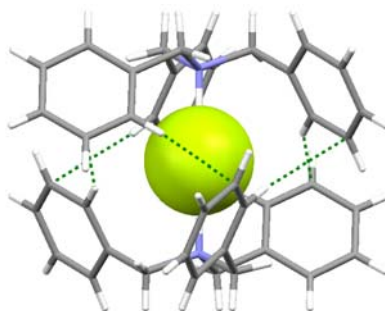
P-A94

Mada proučavanje molekularnog prepoznavanja i vezivanja anionâ započinje još šesdesetih godina prošloga stoljeća, problematiki koordinacije anionâ tek se zadnjih desetak godina poklanja veća pozornost. To uključuje i razvoj liganada koji više ili manje specifično vezuju anione, najčešće stvarajući s njima više vodikovih veza. Ti ligandi mogu biti bilo jedinstvene molekule sa specifičnim razmještajem donora vodikove veze, bilo supramolekulski kompleksi više molekula. U potonjemu slučaju počesto supramolekulski kompleks nastaje samo uz prisutnost odgovarajućeg aniona koji djeluje kao predložak za njegovo nastajanje.

Takav se supramolekulski receptor fluorida zapaža u kristalnoj strukturi tribenzila-monijeva fluorida. Polovina fluoridnih iona u spomenutoj strukturi nalazi se u kapsulama sastavljenim od dvaju tribenzilamonijevih kationa vezanih za isti fluoridni ion vodikovom vezom N—H···F ($d_{\text{NF}} = 2,467 \text{ \AA}$). Benzenski prstenovi dvaju tribenzilamonijevih kationa dodatno su povezani kroz 6 slabih vodikovih veza tipa C—H··· π ($d_{\text{CC}} = 3,668 \text{ \AA}$).

Kokristalizacijom tribenzilamonijeva fluorida s tribenzilamonijevim tetrafenilboratom dobija se dvosol u kojoj su svi fluoridni ioni zarobljeni u kapsulama. Pri tome su kapsule blago izdužene, vjerojatno uslijed interakcije tribenzilaminskih fenilnih skupina s onima tetrafenilboratnoga aniona. Dotično se izduženje vidi po produljenju vodikove veze N—H···F između kationa i aniona ($d_{\text{N1F}} = 2,553 \text{ \AA}$, $d_{\text{N2F}} = 2,576 \text{ \AA}$) te kontakata C—H··· π između dvaju tribenzilamonijevih kationa (d_{CC} od $3,707 \text{ \AA}$ do $4,018 \text{ \AA}$).

U kristalnim strukturama ostalih tribenzilamonijevih halogenida slične kapsule nisu prisutne, što govori u prilog specifičnosti ovoga receptora za fluoridni ion. Ista se može pripisati kako većem ionskom radijusu viših halogenida što onemogućuje zatvaranje kapsule, tako i slabijoj vodikovoj vezi koju stvaraju.



Slika 1. Samoorganizirana kapsula nastala vezivanjem dvaju tribenzilamonijevih kationa na fluoridni anion u kristalnoj strukturi tribenzilamonijeva fluorida.

Određivanje Ni i Co u prirodnim vodama kronopotencijometrijom uz otapanje
Determination of Ni and Co in natural waters by stripping chronopotentiometry (SCP)

Filipa CAKTAŠ ŠAGI^a, Dario OMANOVIĆ^b

^aKemijsko – tehnološki fakultet, Teslina 10, Split

^bInstitut Ruđer Bošković, Zavod za istraživanje mora i okoliša, Bijenička cesta 54, Zagreb

Kronopotencijometrija uz otapanje već duže se vrijeme koristi kao metoda za određivanje tragova metala u prirodnim vodama. Uglavnom se metoda koristila za određivanje metala koji sa živom tvore amalgam (viseća živina kap ili tanki film žive), uz anodno otapanje („stripping“) metala nakupljenih u živi (kemijskim oksidirajućim sredstvom (kisik ili živa) ili primjenom konstantne struje). Pokazano je poboljšanje metode ako se pri anodnom otapanju primjenjuje vrlo mala struja oksidacije (~40 nA/cm²). Pri tim uvjetima smanjen je utjecaj organske tvari adsorbirane na površini elektrode na faradayske redoks procese metala (tzv. „complete depletion mode“). Metali kao što su nikal (Ni) i kobalt (Co) određuju se adsorptivnom metodom katodnog otapanja. Princip metode je da se u uzorak dodaje poznati ligand (dimetilgliksim-DMG ili Nioksim) koji s Ni i Co stvara kompleks. Tijekom procesa akumulacije (radi povećana osjetljivosti) stvoreni kompleks adsorbira se na površini elektrode, a potom se nakupljeni kompleks reducira primjenom struje redukcije. U ovom radu je istraživana primjena kronopotencijometrije s otapanjem za određivanje Ni i Co uz primjenu vrlo male struje redukcije. Sustavna mjerenja su rađena da bi se utvrdili optimalni uvjeti koji će omogućiti pouzdano određivanje Ni i Co u različitim vodenim uzorcima (slatkovodni, morski, uzorci razorenog sedimenta). Mjerenja su obuhvaćala variranje koncentracije dodanog liganda (nioxim), pH (pH 7-9), vrste pufera, potencijala akumulacije, vremena akumulacije, struje redukcije. Pri definiranim optimalnim uvjetima određena je granica detekcije, te područje linearosti. Kontrola kvalitete (QC) rađena je mjerenjem koncentracija Ni i Co u certificiranim standardnim referentnim materijalima (riječni i morski, te sedimentu). Također su rađena i usporedna mjerenja s ICP-MS tehnikom.

Optimizirana metoda potom je korištena za određivanje koncentracija Ni i Co u uzorcima površinske i podzemne vode s područja Kaštela. Izmjerene koncentracije nikla u uzorcima prirodnih voda su uglavnom do 1 µg/L, za kobalt do 0.5 µg/L.

Uklanjanje atrazina iz pitkih voda adsorpcijom na aktivirani ugljik Removal of atrazin from drinking waters by activated carbon

Barbara ŠAJINović, Marinko MARKIĆ, Laszlo SIPOS

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

Atrazin je klorirani s-triazinski spoj opće poznat kao herbicid, koji zbog svoje široke primjene često onečišćuje površinske i podzemne vode. Adsorpcija atrazina na aktivirani ugljik poznata je kao najbolja dostupna tehnologija za uklanjanje atrazina iz voda za piće [1].

P-A96

U ovom radu proučavana je adsorpcija atrazina na praškasti aktivirani ugljik (powdered activated carbon, PAC) kao metoda za uklanjanje atrazina iz voda s različitim sadržajem prirodne organske tvari. Rabljene su vode čiji su permanganatni brojevi redom iznosili: 0,4; 3,2 i 5,0 mg L⁻¹ O₂. Adsorpcija je provedena šaržnim postupcima u uzorcima 100 mL vode uz dodatak 50 mg L⁻¹ atrazina. Pokusi su provedeni pri različitim masenim koncentracijama PAC-a (100, 200, 500, 700, 1000 i 1500 mg L⁻¹) i različitim vremenima kontakta od 1, 2, 5, 24 i 28 h. Također je ispitano kako prethodna ozonizacija različitim koncentracijama ozona utječe na adsorpciju atrazina na PAC. Za određivanje masenih koncentracija atrazina u uzorcima rabljena je tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti za koju je prilagođena već postojeća metoda [2]. Koncentracija ozona određivana je jodometrijskom metodom. Rezultati dobiveni proučavanjem adsorpcije na PAC pokazuju da prisutna organska tvar značajno ometa adsorpciju atrazina. Ukoliko je koncentracija adsorbensa dovoljno velika iz svih se uzoraka uspije ukloniti sav atrazin. Vrijeme trajanja adsorpcije znatno je produljeno u uzorcima pripravljenim u vodama s većom količinom organske tvari na što ukazuju izračunate niske vrijednosti kinetičkih konstanti. Promatran je ukupni učinak ozonizacije na raspad prisutne organske tvari, te na raspad atrazina i istovremeno nastajanje novih triazinskih spojeva. Nakon ozonizacije za gotovo sve uzorke dobiveni su rezultati bili bolji nego rezultati dobiveni primjenom same adsorpcije uz istu količinu adsorbensa. Ukoliko je koncentracija triazinskih produkata raspada atrazina približno jednakog iznosa kao i koncentracija atrazina, njegova se adsorpcija odvija sporo jer je značajno ometana pojedinim produktima oksidacije. Adsorpcija atrazina u tom je slučaju jače ometana triazinskim produktima nego preostalom organskom tvari.

Može se zaključiti kako prethodna ozonizacija uzoraka s većim sadržajem organske tvari pospješuje adsorpciju atrazina ukoliko se tijekom ozonizacije uspije uspostaviti optimalan odnos između nastalih produkata oksidacije atrazina, preostale nerazorene organske tvari i koncentracije samog atrazina.

[1] Pranab K. Gh., Ligy Ph., Environmental Significance of Atrazin in Aqueous Systems and its Removal by Biological Processes: An Overview, Global NEST Journal 8 (2006) 159-178.

[2] Fu R., Analysis of Atrazine in Drinking Water at the ppb Level Using New Agilent Reversed Phase LC Columns. Agilent Technologies, Inc., 2008,
<<http://www.chem.agilent.com/Library/applications/5989-8328EN.pdf>>.

Sinteza i karakterizacija novih 2,6-diaminoadamantanskih soli pomoću NMR i rentgenske strukturne analize
Synthesis, NMR and single crystal X-ray crystallographic characterization of novel 2,6-diaminoadamantane salts

Marina ŠEKUTOR¹, Kata MLINARIĆ-MAJERSKI¹ & Robert GLASER²

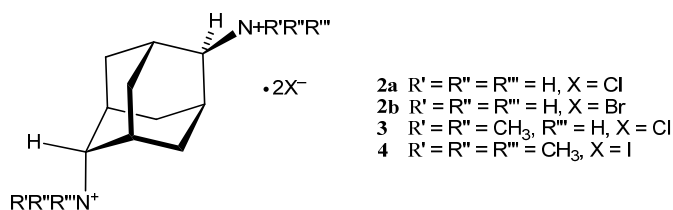
¹Department of Organic Chemistry and Biochemistry, Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10 002 Zagreb, Croatia

²Department of Chemistry, Ben-Gurion University of the Negev, Beer-Sheva 84105, Israel

The synthesis of amines and their derivatives has been of interest for quite some time because of their use as therapeutics. There has also been considerable attention paid to adamantane amines due to their possible biological activity, in particular as potential antiviral agents.[1]

P-A97

Until now a large number of adamantane amines have been synthesized but, to the best of our knowledge, no adamantyldiamino-derivatives substituted at positions 2 and 6 were synthesized or studied.



Adamantane-2,6-diammonium salts **2-4** were prepared from adamantane-2,6-dione [2] by reduction of the corresponding dioxime **1** [3] to the diamine dihydrochloride **2a** which was the starting material for the synthesis of all the other salts that were investigated. An extensive repertoire of 1D/2D NMR experiments enabled complete ¹H and ¹³C assignments in the spectra of salts **2-4** that was consistent with their C₂-symmetry axial-chirality geometries. Salt **3** crystallized as a 2.5 hydrate with inversion pseudosymmetry between two molecules of opposite handedness in the asymmetric unit of a *P*-1 racemic compound crystal. A high fidelity for the crystallographic inversion pseudosymmetry measure *rmS(i)* [4] was found for the approximate inversion relationship between the two almost enantiomeric molecules in the asymmetric unit.

[1] Spasov, A. A., Khamidova, T. V., Bugaeva, L. I., Morozov, I. S., Pharm. Chem. J. 34 (2000) 1.

[2] Geluk, H. W., Schlatmann, J. L. M. A., Recueil Trav. Chim. Pays-Bas 90 (1971) 516.

[3] Archibald, T. G., Baum, K., J. Org. Chem. 53 (1988) 4645.

[4] Ergaz, I., Toscano, R. A., Delgado, G., Steinberg, A., Glaser, R., Cryst. Growth Des. 8 (2008) 1399.

Sinteza, fotokemija i fotofizika novih butadienskih derivata
Synthesis, photochemistry and photophysics of novel butadiene derivatives

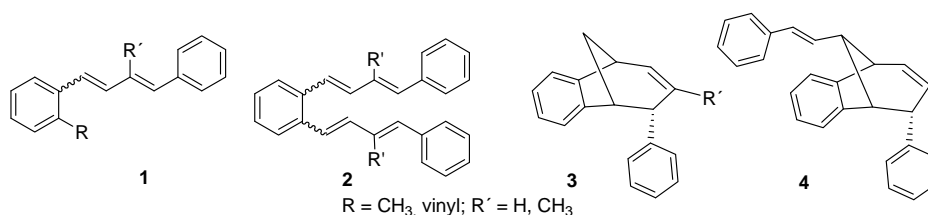
Ilijana KIKAŠ,^a Irena ŠKORIĆ,^a Margit KOVACS,^b Lajos FODOR,^b Otto HORVATH,^b
 Marija ŠINDLER^a

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

^bDepartment of General and Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry, Faculty of Engineering, University of Pannonia, P.O.B. 158, Veszprém H-8201, Hungary

U cilju daljnje priprave novih policikličkih struktura fotokemijskom metodologijom [1], sintetizirani su Wittigovom reakcijom novi sustavi s produljenom konjugacijom, ω,ω' -diaril-1,3-butadienski derivati **1** i **2**. Proučavan je utjecaj metilnog supstituenta na dvostrukoj vezi na mogućnost nastajanja benzobiciklo[3.2.1]oktadienskih fotoprodukata **3** i **4** u reakcijama intramolekularne [2+2] fotocikloadicije. Iskorištenje na bicikličkim strukturama **3** i **4** značajno se mijenja uslijed steričkih smetnji alkilne skupine.

P-A99



Dobivanje struktura **3** i **4** sa slobodnom dvostrukom vezom pogoduje daljnjim transformacijama na bicikličkom sustavu, a značajno je obzirom da je ovakav osnovni skeletan sastavni dio mnogih biološki aktivnih prirodnih spojeva [2]. Provedena je i detaljna fotokemijska i fotofizikalna karakterizacija svih geometrijskih izomera polaznih derivata **1** i **2** u cilju što boljeg razumijevanja kako steričkih tako i konformacijskih utjecaja na ishod fotokemijskih reakcija. Strukture svih novih spojeva **1-4** okarakterizirane su i najmodernijim spektroskopskim metodama.

[1] Škorić, I., Šmehil, M., Marinić, Ž., Molčanov, K., Kojić-Prodić, B., Šindler-Kulyk, M., J. Photochem. Photobiol A - Chemistry 207 (2009) 190-196.

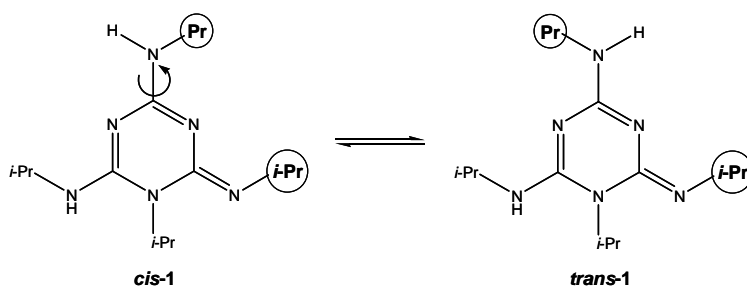
[2] Filippini, M.-H., Rodriguez, J., Chem. Rev. 99 (1999) 27-76.

**Konformacijska izomerija i tautomerija u 1,2-dihidro-1,3,5-triazinima –
Eksperimentalni i Teorijski Studij**
**Conformational isomerism and tautomerism in 1,2-dihydro-1,3,5-triazines –
an experimental and theoretical study**

Vjekoslav ŠTRUKIL & Mirjana ECKERT-MAKSIĆ
Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb

P-A100

Recently, we prepared a series of novel triguanide derivatives which were subsequently established to undergo a cyclisation reaction yielding the appropriate 1,2,4,6-tetrasubstituted 1,3,5-triazines. Since the ubiquitous 1,3,5-triazine unit has found its application in many fields of research ranging from material science to pharmaceuticals, a research on the electronic and structural characteristics of triazines provides a better understanding of the principles governing their reactivity and allows a rational design of new triazine-based compounds with improved properties.



With respect to their structure, 1,2,4,6-tetrasubstituted triazines can exist in several tautomeric forms of which the 1,2-dihydro is the most stable one. We report on the variable temperature solution NMR study of conformational isomerism in 1,2-dihydrotriazine 1 and its perchlorate salt $[1H]ClO_4$ and show how the computationally predicted results correlate with the experimentally observed ones. Both neutral and cationic species display a rotational barrier as a function of the state of protonation. Such behaviour is found to be associated with a resonance stabilisation of the molecular framework which further enhances upon protonation at the exocyclic imino nitrogen atom [1].

[1] Štrukil, V., Eckert-Maksić, M., *in preparation*

Adamantanski derivati aza-krunastih etera i njihova upotreba u terapiji tumora

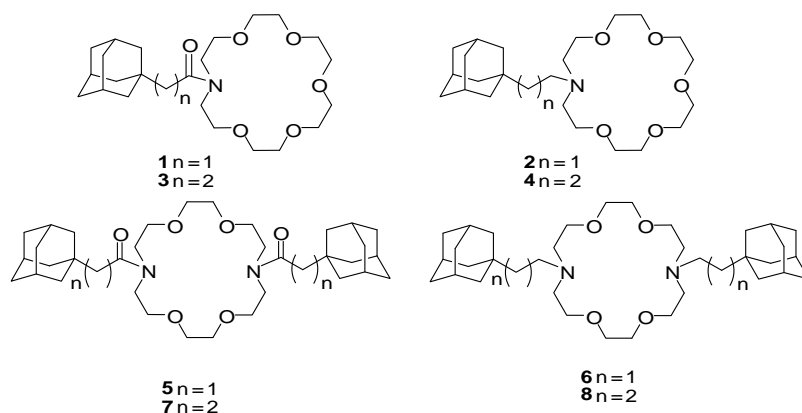
Adamantane derivatives of aza-crown ethers and their use in treatment of tumor

Tatjana ŠUMANOVAC RAMLJAK^A, Kata MLINARIĆ-MAJERSKI^A, Marko MARJANOVIĆ^B, Marijeta KRALJ^B,

^aDivision of Organic Chemistry and Biochemistry, ^bDivision of Molecular Medicine, Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10 002 Zagreb, Croatia.

Since its discovery crown ethers have been used in applications across the spectrum of science. Because of their structural characteristics these compounds exhibit ionophoric properties in membranes, behaving very similarly to the natural ionophores (such as gramicidin, valinomycin, nonactin, etc.) which makes them particularly interesting and useful. Beyond their traditional place in chemistry, their applications in biology include the ability to regulate enzyme activity, interact with and cleave DNA, and act as antimicrobial agents[1]. Although the cytotoxic effects of crown ethers on mammalian cells (including tumor cells) were known for a long time, the potential antitumor ability of these compounds was rarely studied.

We describe the investigation of potential antitumor abilities for eight aza-crown ethers with one adamantane moiety attached to the side arm of monoaza-18-crown-6 as well as two adamantane moieties attached to the side arms of *N,N'*-4,13-diaza-18-crown-6.



The aza-crown ethers were screened for their potential antiproliferative effects on a panel of seven human cell lines which were derived from different cancer types including H 460 (lung carcinoma), SW 620 (colon carcinoma), MCF-7 (breast carcinoma), MiaPaCa-2 (pancreatic carcinoma), HeLa (cervical carcinoma), HCT-116 (colon carcinoma), and MOLT-4 (lymphoblastic leukemia).

[1] Gokel, G. W., Leevy, W. M., Weber, M. E., Chem. Rev. 104 (2004) 2723-2750.; Kralj, M. Tušek-Božić, Lj., Frkanec, L., Chem. Med. Chem. 3 (2008) 1478-1492.

Određivanje termodinamičkih parametara međupovršine srebrov bromid / vodena otopina elektrolita

Evaluation of thermodynamic parameters at the silver bromide aqueous interface

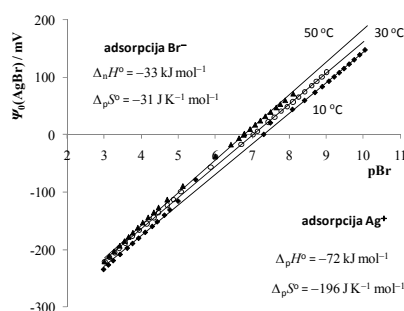
Filip ŠUPLJIKA, Tajana PREOČANIN, Mirela PAVIĆ, Nikola KALLAY
Zavod za fizikalnu kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska

P-A102

Elektrodom napravljenom od monokristala srebrovog bromida određen je površinski potencijal (Ψ_0) na međupovršini srebrov bromid/vodena otopina [1]. Vrijednosti površinskih potencijala dobivene su iz elektrodnih potencijala, koristeći točku nul-naboja (pBr_{pzc}) kao vrijednost točke nul potencijala (pBr_{pzp}). Ispitan je utjecaj ionske jakosti na površinski potencijal pri različitim temperaturama. Rezultati pokazuju da je ovisnost površinskog potencijala o logaritmu aktiviteta potencijal odredbenih iona (Ag^+ , Br^-) linearna, a nagib te funkcije niži je od Nernstovog potencijala ($-RT \ln 10/F$) te slabo ovisi o ionskoj jakosti otopine.

Usporedbom eksperimentalnih podataka i podataka dobivenih numeričkim simulacijama određene su pojedinačne standardne konstante ravnoteže vezivanja potencijal odredbenih iona na odgovarajuća mjesta u kristalnoj rešetki srebrovog bromida te protuiona pri različitim temperaturama. Upotrebom van't Hoffove jednadžbe dobiveni su termodinamički parametri; standardne reakcijske entalpije i entropije međupovršinskih reakcija [2].

Pripremljene su čestice srebrovog bromida te im je određen površinski naboj (potenciometrijskim titracijama), zeta potencijal (elektroforezom) te veličina čestica (raspršenjem svjetlosti). Dobiveni podatci, zajedno s vrijednostima površinskog potencijala, daju potpuniju sliku o električkom međupovršinskom sloju koji nastaje uz površinu srebrovog bromida u vodenoj otopini elektrolita.



Slika 1. Mjerenje površinskog potencijala pomoću monokristalne elektrode srebrovog bromida pri različitim temperaturama. Određivanje standardnih reakcijskih entalpija i entropija vezivanja potencijal odredbenih iona na odgovarajuća mjesta u kristalnoj rešetki.

[1] T. Preočanin, F. Šupljika, N. Kallay, *J. Colloid Interface Sci.* **346** (2010) 222-225.

[2] T. Preočanin, F. Šupljika, N. Kallay, *J. Colloid Interface Sci.* (2010) (prihvaćen za objavljivanje)

Koncentracija olova u hrvatskim vinima Concentration of lead in croatian wines

Blanka TARIBA, Alica PIZENT, Zorana KLJAKOVIĆ-GAŠPIĆ
Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, 10 000 Zagreb

Vino je jedno od najpopularnijih alkoholnih pića i već je stoljećima sastavni dio ljudske prehrane. Zbog utjecaja metala na organoleptička svojstva vina poput arome, mirisa, boje i okusa, ali i zbog toksičnog učinka kojeg može izazvati prekomjerni unos i/ili nakupljanje metala u organizmu, neophodna je stroga analitička kontrola njihovog sadržaja u vinu.

Koncentracija Pb u hrvatskim vinima izmjerena je primjenom elektrotermičke atomske apsorpcijske spektrometrije (GFAAS). Slučajnim odabirom sakupljeno je i analizirano 8 komercijalno dostupnih i 15 domaćih vina za vlastite potrebe. Koncentracije Pb bile su u rasponu od 16 µg/l do 49 µg/l (medijan 32.65 µg/l) u komercijalno dostupnim vinima te od 14 µg/l do 559 µg/l (medijan 46 µg/l) u vinima domaće proizvodnje. Statističkom obradom podataka nije pronađena značajna razlika u koncentraciji Pb između tih vina. Dobiveni rezultati uspoređeni su s maksimalno dozvoljenom količinom propisanom zakonskom regulativom (200 µg/l) [1]. Koncentracija Pb u svim komercijalnim vinima bila je niža od maksimalne dozvoljene koncentracije, dok je u tri uzorka domaćeg vina izmjerena koncentracija Pb prelazila 200 µg/l. Izračunat tjedni unos Pb (u rasponu od 0.28 do 22.36 µg/tjedan u umjerenih konzumenata vina tjelesne težine 70 kg) niži je od privremeno dopuštene količine tjednog unosa hranom (*provisional tolerable weekly intake*, PTWI) prema FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JEFCA) od 25 µg/kg tjelesne težine [2].

Međutim, treba istaknuti da nema sigurne razine Pb ispod koje se ne bi mogli pojaviti štetni učinci na ljudsko zdravlje. Naime, izloženost već i niskim razinama može uzrokovati štetne učinke po zdravlje ljudi, a povezuje se s hipertenzijom, kardiovaskularnim bolestima, disfunkcijom bubrega, osteoporozom i slabljenjem kognitivne i reproduktivne sposobnosti [3]. Kontinuirana konzumacija vina s povišenom koncentracijom Pb može uzrokovati kronično trovanje tim metalom. Stoga je kontrola sadržaja olova u vinima i ostalim prehrambenim proizvodima od posebne važnosti zbog njegove toksičnosti i kumulativnog karaktera.

Ključne riječi: domaće vino, GFAAS, komercijalno vino, olovo

P-A103

[1] Ministarstvo zdravstva i socijalne skrbi, 2005. Pravilnik o toksinima, metalima, metaloidima te drugim štetnim tvarima koje se mogu nalaziti u hrani. Narodne novine 16. Dostupno na <http://narodne-novine.nn.hr/>.

[2] IPCS, Summary of evaluations performed by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives - Lead. IPCS - International Programme on Chemical Safety, 2002. Dostupno na http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecval/jec_1260.htm

[3] WHO. Lead. Environmental health criteria 165, Geneva, 1995. Dostupno na <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc165.htm>

Studij učinaka slobodnih radikala u oksidacijskim uvjetima u lipidima A study of the resulting effect of oxidative free radical conditions in lipids

Ivana TARTARO BUJAK & Branka MIHALJEVIĆ,
Institut „Ruđer Bošković“, Bijenička cesta 54, Zagreb

P-A104

Poznato je da slobodni radikali iniciraju procese peroksidacije i *cis-trans* izomerizacije dvostruke veze polinezasićenih masnih kiselina. Proces lipidne peroksidacije su jedan od glavnih uzroka nastajanja brojnih patoloških stanja i oštećenja u stanicama organizama izloženih oksidacijskom stresu. Izomerizacija dvostruke veze polinezasićene masne kiseline pak dovodi do nastajanja geometrijskih *trans* izomera koji za razliku od prirodnih *cis* izomera, posjeduju specifična strukturalna i kemijska svojstva koja se neposredno odražavaju na nepovoljna svojstva biomembrana. Dok se lipidna peroksidacija odvija lančanim reakcijama slobodnih radikala, *cis-trans* izomerizacija je katalitički proces. Ova dva konkurentna procesa proučavana su u modelnom micelarnom sustavu koji sadrži linolnu kiselinu (LH). Pratili smo modifikacije LH inducirane slobodnim radikalima u jednostavnim modelnim micelarnim sustavima LH pripremljenim dodatkom neionskog surfaktanta (Tween 20) i 2-merkptoetanolu. Istraživani procesi inducirani su γ -zračenjem dozom do 400 Gy u uvjetima kontroliranim tako da su tiilni radikali bile glavne reaktivne inicijalne čestice. Za analizu izomera metilnog estera LH upotrebljena je plinska kromatografija [1], dok je za kvantitativno određivanje hidroperoksida LH korištena spektrofotometrijska feritiocijanatna metoda [2].

Utvrđeno je da se u anaerobnim uvjetima u micelarnoj otopini LH u prisustvu tiola odvijala samo *cis-trans* izomerizacija, mehanizmom adicije/eliminacije tiilnog radikala na dvostrukoj vezi LH, te je katalitički ciklus iznosio 420. U otopinama LH u ravnoteži sa zrakom utvrđeno je da se *cis-trans* izomerizacija još uvijek odvija s katalitičkim ciklusom 370, uz značajnu koncentraciju proizvedenih hidroperoksida LH. U ovom radu prikazat ćemo i utjecaj veličine micela LH na pojavu istraživanih procesa. Rezultati su pokazali da postoji razlika u raspodjeli nastalih mono *trans* izomera čime je potvrđeno postojanje supramolekulske organizacije u ispitivanom modelnom micelarnom sustavu.

[1] Ferreri, C., Kratzsch, S., Brede, O., Marciniak, B., Chatgililoglu, C., *Free Radical Biol. Med.* **38** (2005) 1180.

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

Di- μ -okso- μ -[DL-valin-O:O']-bis-[okso(1-fenilbutan-1,3-dionato)molibden(V)]-voda-metanol (1/2/1)
Di- μ -okso- μ -[DL-valin-O:O']-bis-[okso(1-fenilbutan-1,3-ditionatomolybdate(V)]-water-methanol (1/2/1)

Marina TAŠNER, Biserka PRUGOVEČKI & Dubravka MATKOVIĆ-ČALOGOVIĆ
 Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science,
 University of Zagreb, Horvatovac 102 a, 10000 Zagreb, Croatia

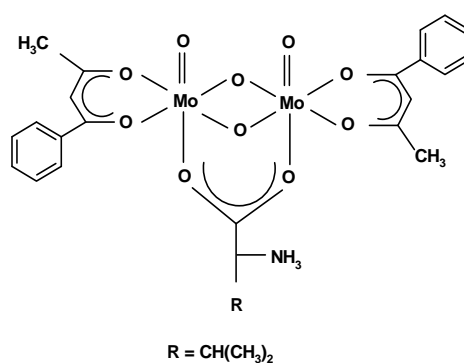
Molybdenum chemistry has received intense attention because of its biochemical role in metalloenzymes. It is well-known that molybdenum as a constituent of enzymes participates in redox reactions, *e.g.* oxidation of sulfide, aldehydes, xanthine and other purines, and reduction of nitrate to molecular nitrogen [1].

P-A105

Many transition metal-amino acid complexes have considerable biological activity, such as antitumor properties [2]. Structural studies of many transition metal complexes have shown that amino acids coordinate in various ways, dependent upon the metal ion, its oxidation state and the primary structure of the amino acid.

In this paper we report the synthesis and crystal structure of dinuclear molybdenum(V) complex with DL-valine. This complex is prepared by the reaction of $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)]$ and DL-valine in dry ethanol under nitrogen atmosphere. The complex molecule $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ contains the Mo_2O_4 core in which each Mo atom is octahedrally coordinated by six oxygen atoms: one terminal oxo-oxygen, two bridging oxo-oxygen atoms, two oxygen atoms from the bidentate acetylacetonato ligand and one oxygen atom from the bridging carboxylato group of DL-valine.

This new molybdenum complex is characterised by chemical analysis, IR spectroscopy and single crystal X-ray diffraction method.



- [1] (a) E. I. Stiefel, *Science* **272** (1996) 1599.
 (b) J. Kim, D. Wood, D. C. Rees, *Biochemistry*, **32** (1993) 7104.
 [2] A. Erxleben & J. Kottmann, *Inorg. Chim. Acta*, **359** (2006) 13.

**Prijenosni brojevi u vodenoj otopini natrijevog klorida iz mjerenja
elektromotivnosti**
**Transference numbers of aqueous sodium chloride by electromotivity
measurements**

Renato TOMAŠ, Perica BOŠKOVIĆ, Kristina MIHALJ & Vesna SOKOL
Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Zavod za fizikalnu kemiju, Teslina 10/V, 21000
Split

P-A106

Prijenosni brojevi natrijevog iona u vodenoj otopini natrijevog klorida određeni su na temperaturama od 20, 25, 30 i 35°C mjerenjem elektromotivnosti koncentracijskog članka s prijenosom koji je sadržavao dvije AgCl|Ag elektrode, u području molaliteta od približno 0,2 do 2 mol kg⁻¹. Vrijednosti na 25°C malo su niže u odnosu na one dobivene metodom pomične granice [1], a značajno više prema onima koje su dobivene potenciometrijski uz Na-ion selektivne elektrode [2]. Ekstrapolacijom prijenosnih brojeva natrijevog iona na nultu koncentraciju određena je njegova granična vrijednost koja opada s porastom temperature.

[1] Currie, D. J., Gordon, A. R., J. Phys. Chem. 64 (1960) 1751.

[2] Braun, B. M., Weingärthner, H., J. Solution Chem. 14 (1985) 675.

**Karakterizacija trimernih kompleksa bakra(II) s
1-aminociklopropankarboksilnom kiselinom u čvrstom stanju
Solid-state characterization of trimeric copper(II) complexes with
1-aminocyclopropanecarboxylic acid**

Filip TOPIC¹, Nenad RAOS² & Nenad JUDAŠ¹

¹ Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science,
University of Zagreb, Horvatovac 102a, HR-10000 Zagreb, Croatia

² Institute for Medical Research and Occupational Health, P.O. Box 291, HR-10001 Zagreb,
Croatia

Recently, we crystallized a trinuclear complex from an aqueous solution containing Cu(II) ions and the ligand 1-aminocyclopropanecarboxylic acid (acc) that unexpectedly exhibited both *cis*- and *trans*- structural isomers. [1]

P-A107

We have subsequently explored the reliability of the trimeric moiety as a supramolecular building block in forming hydrogen bonded layered architectures. Addition of various small molecules (formic acid, acetic acid, formamide, acetamide and dimethyl sulfoxide) to the system affected coordination modes of the central *trans*-coordinated copper atoms as well as hydrogen bonding of trimeric building blocks.

Crystal structures obtained with formamide (**I**), acetamide (**II**) and dimethyl sulfoxide molecules (**III**) preserve the layered architecture of hydrogen bonded trimeric building blocks but exhibit differences in apical coordination of central *trans*-coordinated copper atoms. In formic acid solvate (**IV**), trimeric building blocks form layers through coordinative rather than hydrogen bonding.

Initially, these systems were studied by means of single-crystal X-ray diffraction, resulting in their molecular and crystal structures being determined. We have subsequently investigated their thermal stability and desolvation by means of thermogravimetric, IR and PXRD experiments.

[1] Judaš, N., Raos, N., Inorg. Chem. 45 (2006) 4892–4894.

**Pojavljivost amid...amidnog homosintona u kokristalima koji sadrže
nikotinamid**
**Testing the reliability of amide...amide homosynthon in the cocrystals
containing nicotinamide**

Filip TOPIĆ, Nenad JUDAŠ

Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science,
University of Zagreb, Horvatovac 102a, HR-10000 Zagreb, Croatia

P-A108

Nicotinamide, a water-soluble member of the vitamin B group, is a common and useful building block in crystal engineering. Its pyridine and amide functionality facilitate its use as a cocrystal former, a model API (active pharmaceutical ingredient) and as a ligand in crystal engineering of metal-organic compounds. [1]

Through its pyridine and amide functionality, nicotinamide easily forms cocrystals containing strong and reliable pyridine...carboxylic acid and/or amide...carboxylic acid heterosynthons. In some cases, amide...amide homosynthon is present, connecting nicotinamide molecules into dimers.

Having all this in mind we decided to undertake a research with the following goals:

First, to test the reliability of amide...amide homosynthon in the cocrystals containing nicotinamide with molecules containing phenolic moiety which is only expected to interact strongly with pyridine functionality of nicotinamide.

Second, to explore the possibility of tuning the solid-state properties (vapour pressure, melting point) of the cocrystallized phases of various phenols and nicotinamide.

Third, to test the suitability of neat and liquid-assisted grinding for the preparation of the described cocrystals.

- [1] a) Karki, S, Friščić, T., Jones, W.; *Cryst. Eng. Comm.* 11 (2009) 470–481;
b) Zaworotko, M. J., Shan, N., et al., *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 394–405;
c) Beatty, A. M., *Cryst. Eng. Comm* 3 (2001) 243–255.
d) Nagakaki, M., et al., *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 54 (1998) 1367–1369.

Sinteza, kristalna struktura i spektroskopska analiza 2-hidrazino-6-metil-4-(metoksimetil)-5-nitropiridin-3-karbonirila
Synthesis, X-ray and spectroscopic analysis of 2-hydrazino-6-methyl-4-(methoxymethyl)-5-nitropyridine-3-carbonitrile

Marina TRANFIĆ¹, Jasna HAMLAMBEK¹, Igor SVIBEN¹, Mario CETINA², Marijana JUKIĆ¹

¹ Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, Zagreb

² Tekstilno-tehnološki fakultet, Prilaz Baruna Filipovića 28a, Zagreb

Our previous work was focused on systematic research of synthesis and analysis of heterocyclic molecules [1], [2]. As a part of that research, present work continues the characterization of various bioactive derivatives of pyridines and their metal complexes. Pyridine derivatives have interesting pharmacological properties and are reported to possess many biological activities such as antibacterial [3], antifungal [4], antiviral [5] and antitumor [6], [7], [8]. The type of biological activity is influenced by pyridine ring substituents.

2-hydrazino-6-methyl-4-(methoxymethyl)-5-nitropyridine-3-carbonitrile was synthesized and confirmed by single crystal X-ray diffraction method and corresponding molecular structure was experimentally characterized by means of IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and UV-vis spectroscopy techniques. UV-vis absorption and fluorescence spectra of the compound were recorded in protic and aprotic solvents at 25 °C. Substituent and solvent effects on these spectra were examined. Spectra of aqueous solution were also recorded at different temperatures and pH values. Based on observed acidochromism of the absorption as well as of the emission protonation constant was calculated.

P-A109

- [1] Cetina, M., Tranfić, M., Sviben, I., Jukić, M., *J. Mol. Struct.* 969 (2010) 25.
- [2] Jukić, M., Cetina, M., Halambek, J., Ugarković, I., *J. Mol. Struct.* 979 (2010) 108.
- [3] Li, Q., Mitscher, L. A., Shen, L. L., *Med. Res. Rev.* 20 (2000) 231.
- [4] Cox, R. J., O'Hagan, D. J., *Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1991) 2537.
- [5] Dragovich, P. S., Prins, T. J., Zhou, R., Johnson, T. O., Brown, E. L., Maldonado, F. C., Fuhrman, S. A., Zalman, L. S., Patick, A. K., Matthews, D. A., Hou, X., Meador, J. W., Ferre, R. A., Worland, S. T., *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 12 (2002) 733.
- [6] Anderson, W. K., Dean, D. C., Endo, T. J., *Med. Chem.* 33 (1990) 1667.
- [7] Heo, J. N., Song, Y. S., Kim, B. T., *Tetrahedron Lett.* 46 (2005) 4621.
- [8] Comins, D. L., Nolan, J. M., *Org. Lett.* 3 (2001) 4255.

Kompleksi paladija(II) i platine(II) dietil 8-nitrokinolin-2-ilmetilfosfonata
Palladium(II) and platinum(II) complexes of diethyl 8-nitroquinolin-2-ylmethylphosphonate

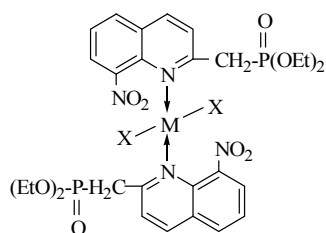
Ljerka TUŠEK-BOŽIĆ¹ & Erik De CLERCQ²

¹Division of Physical Chemistry, Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, 10002 Zagreb, Croatia

²Rega Institute for Medical Research, Katholieke Universiteit Leuven, Minderbroedersstraat 10, B-3000 Leuven, Belgium

P-A110

The study of aminophosphonic acids and their esters is of current interest owing to their diverse biological properties and numerous applications in the medicinal and agrochemical fields [1]. Another interesting aspect regarding this class of compounds arises from their ability of forming different types of metal complexes that might be also of interest as potential biologically active compounds. Thus, some aminophosphonate complexes of platinum group metals have been found cytotoxic against animal and human tumor cell lines [2,3]. Continuing our research in this area, the synthesis, some spectroscopic, thermal and biological properties of diethyl 8-nitroquinolin-2-ylmethylphosphonate and its palladium(II) and platinum(II) dihalide complexes, have been reported.



M=Pd, Pt; X=Cl, Br

The results obtained were compared with those previously reported for diethyl quinolinylmethylphosphonates and their palladium(II) and platinum(II) complexes [3], and discussed with respect to their metal-binding behaviour and structure-activity relationship.

[1] Hudson, H.R., in *Aminophosphonic and Aminophosphinic Acids, Chemistry and Biological Activity*, Kukhar, V.P., Hudson, H.R. (Eds), John Wiley & Sons, Chichester, 2000, 443-482.

[2] Klenner, T., Valenzuela-Paz, P., Amelung, F., Münch, H., Zahn, H., Keppler, B.K., Blum, H., in *Keppler, B.K. (Ed.), Platinum Phosphonate Complexes with Particular Activity against Bone Malignancies. An Evaluation of an Experimental Model Highly Predictive for the Clinical Situation, Metal Complexes in Cancer Chemotherapy*; VCH: Weinheim, 1993, 85-127.

[3] Tušek-Božić, Lj., Juribašić, M., Scarcia, V., Furlani, A., *Polyhedron* 29 (2010) 2527-2536, and references therein.

**Određivanje preostalog korozijskog inhibitora u slojnoj vodi ležišta nafte
primjenom UV/VIS spektrofotometrije**
**Determination of corrosion inhibitor residuals in oilfield brine using UV/VIS
spectrophotometry**

¹Dubravka DOLEŽAL, ²Tomislav BOLANČA, ²Štefica CERJAN STEFANOVIĆ, ²Šime UKIĆ

¹INA-Oil Industry, Lovinčičeva b.b., 10002 Zagreb, Croatia, e-mail: dubravka.dolezal@ina.hr

²University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Croatia, e-mail: Tomislav.Bolanca@fkit.hr

Korozija je prirodno svojstvo, a definirana je kao degradacija tvari i/ili svojstava tvari pod utjecajem okoliša. Proces korozije ugljičnog čelika u kontaktu sa slojnom vodom može se inhibirati dodatkom vodotopivog korozijskog inhibitora najčešće na bazi dušika, fosfora ili sumpora. Uzimajući u obzir da zaštita od korozije ovisi o koncentraciji i kemijskoj formulaciji inhibitora, određivanje sadržaja preostalog korozijskog inhibitora je od ključne važnosti za uspješnu zaštitu velikih sustava na naftnim poljima. Ne postoji standardna metoda za praćenje i precizno određivanje preostalog sadržaja korozijskog inhibitora u slojnoj vodi ležišta nafte.

P-A111

U ovom radu je opisana primjena UV/VIS spektrofotometrije za određivanje sadržaja preostalog korozijskog inhibitora u slojnoj vodi. Razvijena metoda je u potpunosti validirana, te je dokazano da se učinkovito može koristiti za navedenu namjenu. Kvantificirana je mjerna nesigurnost, a razvijena metoda je primijenjena na realne sustave. U konačnici je moguće zaključiti da je UV/VIS spektrofotometrijska metoda dobra alternativa sofisticiranim separacijskim metodama pri određivanju sadržaja korozijskog inhibitora, imajući u vidu njezinu brzinu, jednostavnost i ekonomsku opravdanost.

Ključne riječi: korozijski inhibitor, slojna voda, UV/VIS spektrofotometrija, validacija, mjerna nesigurnost

**Dinamički efekti kod H-tuneliranja u PCET interakciji askorbata s
2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxyl (TEMPO) radikalom**
**Dynamical effects and hydrogen tunnelling in the pcet reaction of 2,2,6,6-
tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) radical with ascorbate**

Ivana SAJENKO, Viktor PILEPIĆ, Stanko URŠIĆ*

Zavod za fizikalnu kemiju, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, A.
Kovačića 1, 10 000 Zagreb

P-A112

Interakcija monoaskorbat aniona s 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxyl (TEMPO) radikalom, [1] je proces koji uključuje protonom spregnuti prijelaz elektrona (proton-coupled electron transfer, PCET) kako u vodi tako i u smjesi dioksan-voda 1:1 v/v. Reakcija također uključuje kvantno mehaničko tuneliranje protona [1-3], koje se očituje prije svega (izmjerenim) kinetičkim izotopnim efektom (KIE) između askorbat monoaniona i askorbat 2 – OD monoaniona, $k_H/k_D = 24.2$ u vodi te $k_H/k_D = 31.1$ u u smjesi dioksan-voda 1:1. Zatim, $k_H/k_D = 25.4$ u smjesi acetonitril-voda 1:1, dok je uz dodatak 0.5M tetraetilamonijeva klorida u tu smjesu, $k_H/k_D = 23.3$. Izotopni omjer Arrheniusovih predeksponencijalnih faktora $A_H/A_D = 0.86$ u smjesi acetonitril-voda 1:1, dok je uz dodani 0.5M tetrametilamonijev iona $A_H/A_D = 0.18$, i pojavljuju se izotopne razlike aktivacijskih entalpija i aktivacijskih entropija, karakteristične za H-tuneliranje u procesu, $\Delta\Delta H^\ddagger(D_2O, H_2O) = 12.1$ kJ/mol, $\Delta\Delta S^\ddagger(H_2O, D_2O) = 14.1$ J/Kmol. Dobiveni rezultati pokazuju a) dinamičku povezanost molekulskih vibracija u neposrednom okolišu reakcijskog aktiviranog kompleksa ("solvent cage", solvatacijska "ljuska" reakcijskog kompleksa) koincidentnih s koordinatom elektronom spregnutog prijelaza protona, s onim vibracijama aktiviranog kompleksa koje uključuju donor protona, proton i akceptor protona (compressive mode, promoting mode). b) prijelazom iz smjese acetonitril-voda 1:1 u otopinu 0.5M tetraetilamonijeva klorida u toj smjesi, aktivacijska energija (ΔG^\ddagger) smanji se za samo 1 kJ, ali budući da se izotopni omjer A_H/A_D znatno promijenio, proces je ušao u režim tuneliranja. Vjerojatnost kvantno mehaničkog H-tuneliranja ovisi i o visini (ΔG^\ddagger) i o širini barijere, te se može zaključiti da je došlo do promjene širine barijere. Druga je mogućnost da došlo do promjene u sprezanju "promotivnih" donor-akceptorskih vibracija zbog promjene dinamike okoliša u koji sada ulazi tetraetilamonijev kation zbog elektrostatičkih interakcija s okolišem aktiviranog kompleksa. KIE ne mora pritom biti osjetno promijenjen iako je dinamička situacija znatno izmijenjena[2-3].

[1] Sajenko, I., Pilepić, V., Jakobušić Brala, C., Uršić, S* J. Phys. Chem. A 114 (2010) 3423.

[2] Pudney, C. R., Johanissen, L. O., Sutcliffe, M. J., Hay, S., Scrutton, N. S. J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 11329.

[3] Klinman, J. P. Chem. Phys. Lett. 471 (2009) 179.

Otapalom izazvano tuneliranje u reakciji protonom spregnutog prijelaza elektrona s askorbata
Solvent-induced hydrogen tunnelling in ascorbate proton-coupled electron transfer reaction

Ana KARKOVIĆ, Cvijeta JAKOBUŠIĆ BRALA, Viktor PILEPIĆ, Stanko URŠIĆ*
Zavod za fizikalnu kemiju, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, A.
Kovačića 1, 10 000 Zagreb

Oksidacija monoaskorbatnog iona heksacijanoferat(III) ionom u vodenoj reakcijskoj sredini uključuje protonom spregnuti prijelaz elektrona (proton-coupled electron transfer, PCET) koji se u vodi odvija mehanizmom “preko reakcijske energetske barijere” (over-the barrier mechanism) potvrđenim eksperimentalno određenim omjerom Arrheniusovih predeksponencijalnih parametara, $A_H/A_D = 0.97$. Dodatkom organskog otapala, proces ulazi u režim H-tuneliranja gdje je $A_H/A_D = 0.046$ u 1:1 dioksan-vodi, zatim 0.065 u 1:1 etanol-vodi te 0.49 u 1:1 acetonitril-vodi., što su vrijednosti sasvim karakteristične za tunelski režim u reakciji [1,2]. Također, izotopna razlika aktivacijskih entalpija $\Delta\Delta H^\ddagger(D_2O, H_2O) = 12.7$ kJ/mol u dioksan-vodi, 11.9 kJ/mol u etanol-vodi te 7.1 kJ/mol u acetonitril-vodi, što su vrijednosti izrazito različite od $\Delta\Delta H^\ddagger(D_2O, H_2O) = 5.1$ kJ/mol za raskidanje O-H veze (izotopna razlika $E_o/D,H$). Štoviše, tuneliranje se pojavljuje već kod 5% v/v udjela organskog otapala u vodi što je krajnje iznenađujući nalaz. Kinetički izotopni efekt koji je $k_H/k_D=4.6$ između askorbat monoaniona i askorbat 2-OD monoaniona u reakciji protonom spregnutog elektronskog prijelaza (proton-coupled electron transfer, PCET) u oksidaciji askorbata heksacijanoferat(III) ionom u vodi, neočekivano poraste na $k_H/k_D = 8.32$ u dioksan-vodi zatim na 7.90 u etanol-vodi te na 8.24 u acetonitril-vodi. Dobiveni rezultati mogu se objasniti u okviru kvantnomehaničkog modela tuneliranja (“Marcus-like tunnelling model”) koji polazi od Marcusova pristupa/teorije prijelaza elektrona, proširenog na fenomene prijelaza vodikovog atoma ili hidridnog iona, uzimajući u obzir također dinamičku ulogu neposrednog okoliša aktiviranog kompleksa u ovom procesu[1-3]. U ovom slučaju to znači da je dinamika vibracija sustava donor-akceptor protona spregnuta s dinamikom/uređenjem molekula otapala u neposrednom okolišu aktiviranog kompleksa u reakciji.

P-A113

- [1]. Kohen, A. In Hydrogen-Transfer Reactions; Hynes, J. T., Klinman, J. P., Limbach, H.-H., Schowen, R. L., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2007; Vol 4, pp 1311-1339.
- [2]. Kohen, A. In Isotope Effects in Chemistry and Biology; Kohen, A., Limbach, H. H., Eds.; Taylor&Francis, CRC Press: New York, 2006; pp 744-764.
- [3] Pudney, C. R., Johanissen, L. O., Sutcliffe, M. J., Hay, S., Scrutton, N. S. J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 11329.

Izrazite promjene kinetičkog izotopnog efekta u protonom spregnutom prijelazu elektrona u prisutnosti kvarternih amonijevih iona
Sizable increase of kinetic isotope effects in coupled electron-proton transfer reaction due to presence of quaternary ammonium ions

Cvijeta JAKOBUŠIĆ BRALA, Ana KARKOVIĆ, Ivana SAJENKO & Stanko URŠIĆ*
 Zavod za fizikalnu kemiju, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, A.
 Kovačića 1, 10 000 Zagreb

P-A114

Kinetički izotopni efekt $k_H/k_D=4.6$ između askorbat monoaniona i askorbat 2-OD monoaniona u reakciji protonom spregnutog elektronskog prijelaza (proton-coupled electron transfer, PCET) u oksidaciji askorbata heksacijanoferat(III) ionom u vodi, neočekivano poraste na $k_H/k_D = 9.48$ u prisutnosti 0.5M tetraetilamonijeva iona, zatim na 6.52 u prisutnosti 0.5M tetrametilamonijevih iona, na 7.63 u prisutnosti 0.5M benziltrimetilamonijevih iona, te 7.20 u prisutnosti 0.5M 1-butil-3-metilimidazolijeva iona, u vodi. Takav porast KIE potpuno neobičan je i potpuno neočekivan i bilo bi ga vrlo teško objasniti unutar semiklasičnog pristupa [1] fenomenu kinetičkih izotopnih efekata, ako se ne bi u obzir uzelo i dinamičke karakteristike sustava. Dodatno, prisutnost navedenih onijevih iona u vodenoj reakcijskoj sredini dovodi do prijelaza iz mehanizma “preko reakcijske energetske barijere” (over-the barrier mechanism) koji prevladava u vodenoj sredini bez prisutnih onijevih iona, gdje je eksperimentalno određeni $A_H/A_D = 0.97$, u režim H-tuneliranja gdje je $A_H/A_D = 0.11$ u prisutnosti tetraetilamonijevih iona, što je vrijednost sasvim karakteristična za tunelski režim u reakciji. Također, izotopna razlika aktivacijskih entalpija $\Delta\Delta H^\ddagger(D_2O, H_2O) = 11.1$ kJ/mol, izmjerena u prisutnosti 0.5M tetraetilamonijevih iona drastično se razlikuje od semiklasično očekivane vrijednosti $\Delta\Delta H^\ddagger(D_2O, H_2O) = 5.1$ kJ/mol za raskidanje O-H veze i standardna je potvrda tuneliranja u procesu. Dobiveni rezultati mogu se objasniti u okviru kvantnomehantičkog modela tuneliranja koji polazi od Marcusova pristupa/teorije prijelaza elektrona, proširenog na fenomene prijelaza vodikovog atoma ili hidridnog iona, uzimajući u obzir također dinamičku ulogu neposrednog okoliša aktiviranog kompleksa u ovom procesu[1-3].

- [1]. Kohen, A. In Isotope Effects in Chemistry and Biology; Kohen, A., Limbach, H. H., Eds.; Taylor&Francis, CRC Press: New York, 2006; pp 744-764.
 [2]. Kohen, A. In Hydrogen-Transfer Reactions; Hynes, J. T., Klinman, J. P., Limbach, H.-H., Schowen, R. L., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2007; Vol 4, pp 1311-1339
 [3] Pudney, C. R., Johanissen, L. O., Sutcliffe, M. J., Hay, S., Scrutton, N. S. J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 11329.

Tuneliranje u spregnutom elektronsko-protonskom prijelazu s askorbatne 2-OH skupine na vodu
Tunnelling in coupled electron-proton transfer from ascorbate 2-OH group to water

Cvijeta JAKOBUŠIĆ BRALA, Ana KARKOVIĆ, Katarina KLEPAC, Ana Marija VUČINOVIĆ & Stanko URŠIĆ*

Zavod za fizikalnu kemiju, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, A. Kovačića 1, 10 000 Zagreb

U reakciji fericinijevog kationa i monoaskorbatnog aniona u vodi, opažen je relativno mali kinetički izotopni efekt $k_H/k_D=1.5$ između askorbat monoaniona i askorbat 2-OD monoaniona. Reakcija uključuje protonom spregnuti elektronski prijelaz (proton-coupled electron transfer, PCET). Eksperimentalno određeni omjer Arrheniusovih predeksponencijalnih faktora $A_H/A_D = 0.32$ pokazuje da proton tunelira u PCET procesu gdje se odvija prijelaz protona s 2-OH skupine askorbata na vodu. Također, izotopna razlika aktivacijskih entalpija $\Delta\Delta H^\ddagger(D_2O, H_2O) = 4.1$ kJ/mol, znatno se razlikuje od semiklasično očekivane vrijednosti $\Delta\Delta H^\ddagger(D_2O, H_2O) = 1.02$ kJ/mol za raskidanje O-H veze, izračunane iz eksperimentalno određenog $k_H/k_D=1.5$ i potvrda je tuneliranja u procesu. Za istu reakciju, $k_H/k_D=1.6$ u prisutnosti 0.5M NaCl, dok je odgovarajući $k_H/k_D=2.12$ u otapalu acetonitril-voda 1:1v/v, te 2.00 u otapalu acetonitril-voda 0.3:0.7 v/v. Dobiveni rezultati mogu se objasniti u okviru kvantnomehaničkog modela tuneliranja koji polazi od Marcusova pristupa/teorije prijelaza elektrona, proširenog na fenomene prijelaza vodikovog atoma ili hidridnog iona, uzimajući u obzir također dinamičku ulogu neposrednog okoliša aktiviranog kompleksa u ovom procesu[1-3].

P-A115

- [1]. Kohen, A. In *Isotope Effects in Chemistry and Biology*; Kohen, A., Limbach, H. H., Eds.; Taylor&Francis, CRC Press: New York, 2006; pp 744-764.
- [2]. Kohen, A. In *Hydrogen-Transfer Reactions*; Hynes, J. T., Klinman, J. P., Limbach, H.-H., Schowen, R. L., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2007; Vol 4, pp 1311-1339
- [3] Pudney, C. R., Johanissen, L. O., Sutcliffe, M. J., Hay, S., Scrutton, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 11329.

IR studija slabih vodikovih veza mono- i disupstituiranih etinilpiridina
IR study of weak hydrogen bonds oh mono-and disubstituted ethynylpyridines

Danijela VOJTA, Goran BARANOVIĆ

Institut „Ruđer Bošković“, Bijenička 54, 10000, Zagreb, Hrvatska; dvojta@irb.hr

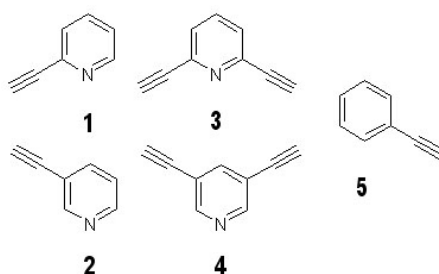
P-A116

Compounds that contain pyridine-like motifs are quite often architectural parts of supramolecular polymers. Moreover, the strength of strong hydrogen bonds like O-H...N can be attenuated or enhanced, depending on their arrangement, by the presence of a weak secondary interactions among interactive groups [1].

An attractive feature of ethynylpyridines lies in the presence of segments capable of forming weak hydrogen bonds of type $\equiv\text{C-H}\cdots\text{A}$, where A is some hydrogen bond acceptor. These moieties can form more than just some secondary electrostatic interaction as it has been seen in already investigated at most popular urea- or uracil-based supramolecular polymers [2].

Since the potential of ethynylpyridines in the construction of supramolecular polymers is absolutely unexplored, the first step is characterization of hydrogen bonds that mentioned compounds can form. A particular interest is dedicated to weak hydrogen bonds that are rarely characterized in the literature at the room temperature and in the solution.

The present investigation concerns the determination of weak hydrogen bonds of mono- and disubstituted ethynylpyridines with trimethylphosphate in tetrachloroethene by the high-dilution method using IR spectroscopy (1-4). Their acidity is going to be concerned with the acidity of the same group of ethynylbenzene (5). In this respect, the influence of the nitrogen atom on the acidity of groups is going to be discussed.



[1] A. Camara-Campos, D. Musumeci, C. A. Hunter. *S. Turega*, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 18518.

[2] L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *Chem. Rev.* 101 (2001) 1071.

**Sinteza novih pirimidinskih derivata L-askorbinske kiseline radi ispitivanja
citostatskih djelovanja**
**Synthesis of novel pyrimidine derivatives of L-ascorbic acid for their
cytostatic activity evaluations**

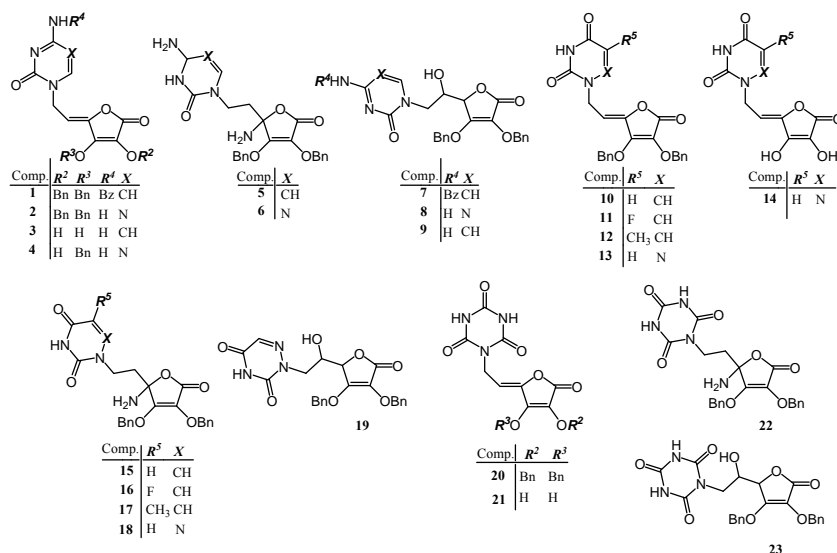
Karlo WITTINE¹, Maja STIPKOVIĆ BABIĆ¹, Marija KOŠUTIĆ¹ & Mladen MINTAS^{1,*}
¹Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology, University
of Zagreb, Marulićev trg 20, HR-10000 Zagreb, Croatia

Nucleoside analogues represent a valuable source that contributes significantly to the arsenal of chemotherapeutic agents against viruses and cancer.

The principal aim of this study was to synthesize the new nucleoside congeners in which the sugar ring was substituted with L-ascorbic acid moiety [1] and to evaluate their cytostatic activity potency.

Based on this finding we have synthesized a series of novel pyrimidine (1-23) derivatives of L-ascorbic acid containing a double bond in the C-4 C-5 position (1-4, 10-14, 20-21) or additional functional groups: free amino group at C-4 position (5-6, 15-18, 22) or hydroxy group (7-9, 19, 23) at C-5 of ethylenic spacer of the lactone ring.

The amino substituted derivatives were obtained as racemic mixtures, whereas the synthesis of 5-hydroxy substituted derivatives proceeds in enantiospecific manner giving just 4*R*, 5*S* enantiomer as confirmed by their CD spectra analysis.



[1] Gazivoda, T., Raić-Malić, S., Marjanović, M., Kralj, M., Pavelić, K., Balzarini, J., De Clercq, E., Mintas, M., *Bioorg. Med. Chem.*, 15 (2007) 749.

Termokromizam *N*-(2-naftil)-*o*-vanilaldimina *N*-(2-naphthyl)-*o*-vanillaldimine thermochromism

Marija ZBAČNIK & Branko KAITNER

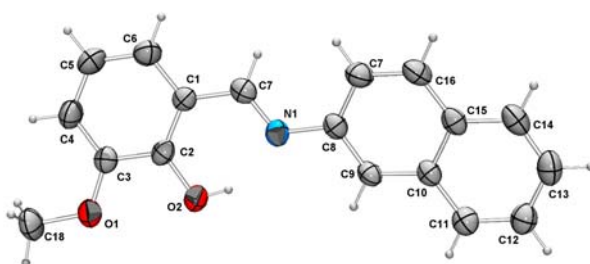
Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10002 Zagreb, Hrvatska

P-A118

Neke Schiffove baze mogu pokazivati fotokromna, solvatokromna ili termokromna svojstva u otopini i/ili u čvrstom stanju.[1] Ta su svojstva posljedica njihove molekularne strukture, te međumolekularnih interakcija. Kod većine opisanih termokromnih Schiffovih baza dolazi do prijenosa vodika u unutarmolekularnoj O–H···N vodikovoj vezi.[2] Tako se promjenom temperature ostvaruje keto-enolna tautomerija.

N-(2-naftil)-*o*-vanilaldimin [2-metoksi-6-(naftalen-2-iliminometil)-fenol, spoj **1** (Slika 1)], sintetiziran je kondenzacijom *o*-vanilina i 2-aminonaftalena. Kako bismo utvrdili idealne uvjete sinteze (doseg reakcije, iskorištenje, čistoća produkta) provedeno je niz mehanokemijskih sinteza mljevenjem bez dodatka (*eng.* grinding) i uz dodatak par kapi otapala (*eng.* kneading). Praškasti su produkti proučeni difrakcijom rentgenskih zraka na polikristalu (PXRD). Jedinični kristali dobiveni su prekrizacijom iz tetrahidrofurana.

Molekularna i kristalna struktura spoja **1** određena je difrakcijom rentgenskih zraka na jediničnom kristalu pri 298 K i pri 100 K. Spoj **1** kristalizira u ortorompskom sustavu u prostornoj grupi $P2_12_1$. Molekula spoja **1** je enol-iminski tautomer pri sobnoj temperaturi, a kristali su narančaste boje. Kristali spoja pri 100 K su svjetložute boje. Rentgenskom difrakcijom pri sobnoj i niskoj temperaturi ustanovljeno je postojanje samo enol-iminskog tautomera. S obzirom da je u oba difrakcijska pokusa tip vodikove veze O–H···N jednoznačno određen, promjena boje, ukoliko je uzrokovana položajem vodikovog atoma u intermolekularnoj vodikovoj vezi, posljedica je samo neznatnog udjela keto-aminskog tautomera. Uz unutarmolekularnu vodikovu vezu O–H···N prisutne su i slabe međumolekularne C_{ar}–H···O interakcije koje dovode do stvaranja beskonačnih lanaca duž kristalografske osi *a*. Nastavak istraživanja je u toku.



Slika 1

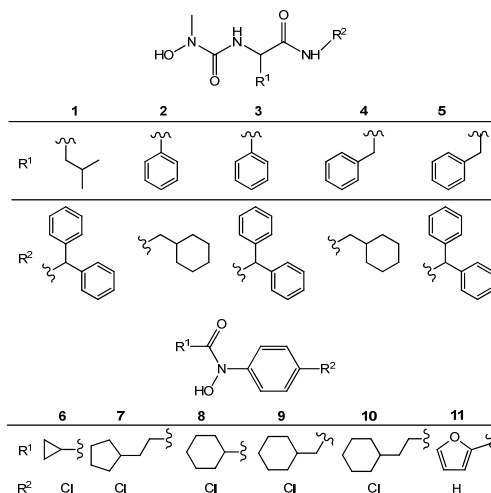
- [1] Ohshima, A., Momotake A., Arai T., J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 162 (2004) 473-479.
[2] Hadjoudis, E., Vitorakis, M., Moustakali-Mavridis I., *Tetrahedron* 43 (1987) 1345-1360.

Antioksidativna aktivnost hidroksamskih kiselina i hidroksiurea Activity of hydroxamic acids and hydroxyureas

Marijana ZOVKO KONČIĆ, Monika BARBARIĆ, Ivana PERKOVIĆ, Tamara JOKA,
Ivana MIKETIĆ, Branka ZORC
Farmaceutsko-biokemijski fakultet, A. Kovačića 1, 10000 Zagreb

A series of hydroxyureas (**1-5**) and hydroxamic acids (**6-11**) was synthesized according to our published procedures [1,2]. Antioxidant activity in β -carotene-linoleic acid assay, DPPH \cdot antiradical activity and Fe $^{2+}$ chelating properties of the synthesized compounds were investigated. The antioxidant and antiradical activity of the compounds was compared (one-way ANOVA followed by Dunnett's post hoc test) to the activity of well known antioxidant and radical scavenger butylated hydroxyanisole (BHA), while the iron chelating properties were compared to chelating properties of EDTA and quercetin. The investigated compounds were proven to be excellent antioxidants. This is especially true for hydroxamic acids **7-10** that were more effective in inhibiting β -carotene-linoleic acid coupled oxidation than BHA. Moreover, all the compounds showed exceptional antiradical activities. For example, the activities of all hydroxyureas (**1-5**) and hydroxamic acid **11** were equal to the activity of BHA. In addition, most of the compounds (**1, 6-10**) were stronger Fe $^{2+}$ ion chelators than quercetin, while the compounds **1, 7** and **9** were as successful Fe $^{2+}$ ions chelators as EDTA. It is reasonable to assume that the antioxidant activity of the investigated compounds could contribute to their previously proven antiproliferative activities [2].

P-A119



[1] Perković, I., Butula, I., Zorc, B., Hock, K., Kraljević Pavelić, S., Pavelić, K., De Clercq, E., Balzarini, J., Mintas, M., Chem. Biol. Drug Des. 71 (2008) 546–553.

[2] Barbaric, M., Uršić, S., Pilepić, V., Zorc, B., Hergold-Brundić, A., Nagl, A., Grdiša, M., Pavelić, K., Snoeck, R., Andrei, G., Balzarini, J., De Clercq, E., Mintas M., J. Med. Chem.48 (2005), 884–887.

Sinteza novih derivata sorafeniba s izraženom citostatskom aktivnošću
Synthesis of novel sorafenib derivatives with pronounced
cytostatic activity

Željka BABIĆ¹, Maja CRKVENČIĆ¹, Zrinka RAJIĆ¹, Ana-Matea MIKECIN², Marijeta KRALJ², Jan BALZARINI³ & Branka ZORC¹

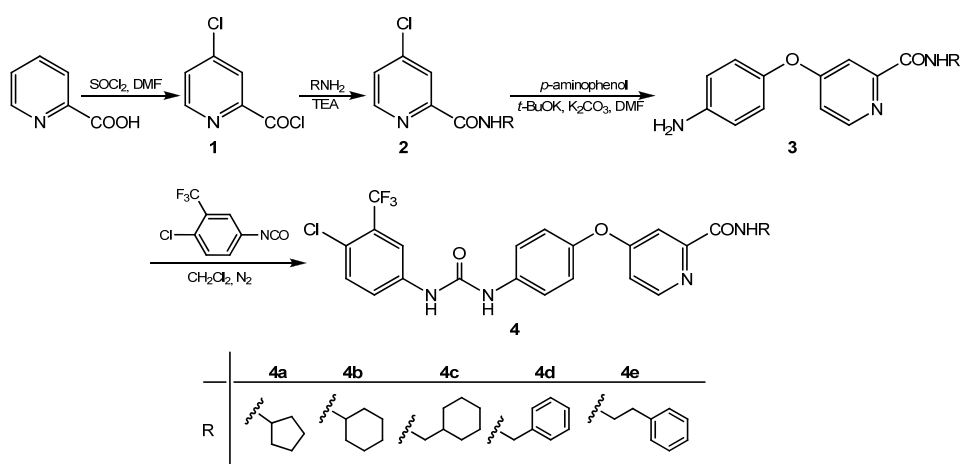
¹ Faculty of Pharmacy and Biochemistry, University of Zagreb, A. Kovačića 1, Zagreb

² Division of Molecular Medicine, Institute Rudjer Bošković, Bijenička 54, Zagreb

³ Rega Institute for Medical Research, Katholieke Universiteit Leuven, Leuven, Belgium

P-A120

Sorafenib is a relatively new cytostatic drug approved for the treatment of renal cell and hepatocellular carcinoma [1]. In this report we describe the synthesis of sorafenib derivatives **4a-e** which differ from sorafenib in their amide part. A four step synthetic pathway includes preparation of 4-chloropyridine-2-carbonyl chloride hydrochloride (**1**), 4-chloro-pyridine-2-carboxamides (**2a-e**), 4-(4-aminophenoxy)-pyridine-2-carboxamides (**3a-e**) and the target compounds 4-[4-[[4-chloro-3-(trifluoromethyl)phenyl]carbamoylamino]-phenoxy]-pyridine-2-carboxamides (**4a-e**).



All compounds are fully chemically characterized and evaluated for their cytostatic activity *in vitro*. In addition, their antiviral and antituberculous potentials were investigated as well. The most prominent antiproliferative activity was obtained for compounds **4a-e** ($\text{IC}_{50} = 1\text{--}4.3 \mu\text{mol L}^{-1}$). Their activity was comparable to the activity of sorafenib, or even better. Instead, only a weak virustatic and a negligible antituberculous effects were observed.

[1] Wilhelm, S., Carter, C., Lynch, M., Lowinger, T., Dumas, J., Smith, R.A., Schwartz, B., Simantov, R., Kelley, S., *Nature Rev. Drug Discov.* 5 (2006) 835.

Sinteza sulfonamido derivata nukleo baza Synthesis of sulfonamido nucleobase derivatives

Hamit ISMAILI,¹ Ramiz HOTI¹ & Biserka ŽINIĆ²

¹Faculty of natural science, University of Prishtina, Kosovo

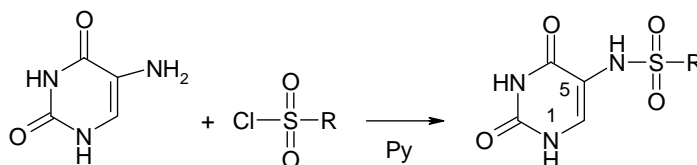
²Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, 10000 Zagreb

Sulfonamides represent an important class of medicinally important molecules and are known to possess wide varieties of biological activities which include antimicrobial drugs, carbonic anhydrase inhibitors, antithyroid agents, antitumour drugs, etc. [1].

Recently, we have prepared a series of novel *N*-1sulfonyl pyrimidine derivatives which exhibit strong antitumor activity [2]. As a part of our program directed toward the synthesis and characterization of biologically active nucleobase derivatives, we decided to synthesized sulfonamido derivatives of pyrimidine and purine nucleobases.

P-A121

The sulfonylation of amines with sulfonyl chlorides in the presence of a base is still being used as the method of choice because of high efficiency and simplicity of the reaction.



The series of 5-sulfonamido pyrimidines were prepared by heating 5-aminouracil with the selected sulfonylchlorides in pyridine. The reaction was regioselective and only isolated products were the C-5 substituted pyrimidines. On the other hand, the reaction of guanine or adenine bases with the one equivalent of sulfonylchloride in pyridine afforded 9-*N*-sulfonyl derivatives. Synthesis of the sulfonamido purine derivatives will be discussed.

The structure of all compounds was confirmed by UV, IR, NMR spectra and elemental analysis. These products are under investigation for biological activity.

[1]. Supuran, A., Scozzafava, A., Casini, A., Med. Res. Rev. 23 (2003) 146–189.

[2] Žinić B., Žinić M., Krizmanić I., Synthesis of the Sulfonylpyrimidine Derivatives with Anticancer Activity, EP 0 877 022 B1, 2003.

B

**KEMIJSKO I BIOKEMIJSKO
INŽENJERSTVO
*CHEMICAL AND BIOCHEMICAL
ENGINEERING***

Podučavanje vođenja procesa pomoću daljinskog laboratorija Process control teaching using remote laboratory

Nenad BOLF, Marjan GOLOB*, Ivan MOHLER

University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Savska c. 16/5a, HR-10000 Zagreb, Croatia

*University of Maribor, Faculty of Electrical Engineering and Computer Science, Smetanova ul. 17, 2000 Maribor, Slovenia

Conception, design and application of laboratory plant for training of chemical engineering students in process control are presented. Training programme is composed on such a way that basic control methods are considered together with modern process control instrumentation. Originally tutoring schedule is applied and distance learning is introduced.

Laboratory setup is situated at University of Maribor, Faculty of Electrical Engineering and Computer Science in Laboratory for Process Automatization. Experiment is carrying using internet protocol for remote measurement and control from classroom at the University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering during Process Control course. The aim and purpose is to adopt functionality of control loop elements and PID controller tuning and performance.

Process control system is shown on Figure. Level control system consists of measuring vessel, buffer tank, flow sensor, pressure sensor, variable-speed pump and control valve as the actuators. Laboratory exercise comprises tuning control loop and examining control loop behavior during set-point changes. The students acquire knowledge about dynamics and process control important in chemical engineering practice in the process industry.

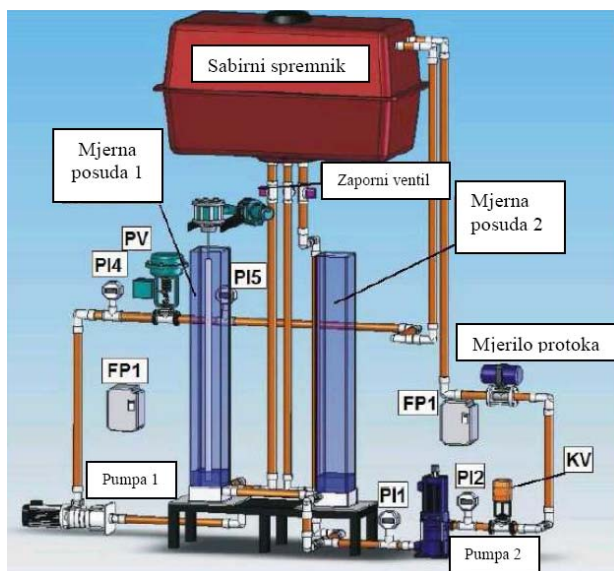


Figure Laboratory level control system for teaching purpose

P-B1

Utjecaj uvjeta kruto-tekuće ekstrakcije na ekstraktibilnost fenolnih spojeva iz liofiliziranih smokava (*Ficus carica* L.)
Effect of conditions of solid-liquid extraction on the extractability of phenolic compounds from lyophilized fig fruits (*Ficus carica* L.)

Ana BUCIĆ-KOJIĆ^{a*}, Mirela PLANINIĆ^a, Srećko TOMAS^a, Stela JOKIĆ^a, Ibrahim MUJIĆ^b, Mate BILIĆ^a & Darko VELIĆ^a

^a Faculty of Food Technology of Osijek, F. Kuhača 20, HR-31 000 Osijek, Croatia

^b Colegium fluminense Polytechnic of Rijeka, Trpimirova 2/V, HR-51000 Rijeka, Croatia

P-B2

In this work the influence of ethanol/water solvent (50-80%, v/v) and the temperature of extraction (25 – 80 °C) on the extractability of total phenols, total flavonoids and total proanthocyanidins from different fig fruits was investigated. The best extraction conditions (80%, v/v ethanol/water, 80 °C) obtained in the experiments with lyophilized *Ficus carica* L. cv. Šaraguja were used while performing the extraction of phenolic compounds from other fig varieties (Bružetka bijela, Crnica, Bjelica and Termenjača). The antioxidant activity was measured in all fig fruit extracts as well.

It has been shown that two examined process parameters (ethanol/water solvent and the temperature) have statistically significant influence on the extraction of phenolic compounds. The highest extraction yield of phenolic compounds was found in fig variety Crnica while the lowest one was found in fig variety Bjelica. According to the results obtained in this study, fig fruit extracts can be considered as a natural source of phenolic compounds with good antioxidant activity.

Modeliranje procesa biološke obrade otpadne vode na komunalnom uređaju grada bjelovara
Modelling of activated sludge wastewater treatment process in municipal plant in bjelovar

Marija SREMIĆ¹, Romana FILIPAN¹, Mirjana ČURLIN^{1*}, Senka ŠUŠNJAR MILAKOVIĆ², Želimir KURTANJEK¹

¹ Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, Zagreb

² Komunalac d.o.o. Bjelovar

* mcurlin@pbf.hr

Obrada otpadne vode s aktivnim muljem izrazito je složen proces, a nestalnost sastava i protoka ulazne otpadne vode te vremenski promjenjive reakcije mikroorganizama uvjetuju nelinearnost i dinamiku procesa. Optimalno vođenje takvih procesa je otežano, ali pravilno izrađen model mogao bi poslužiti kao rješenje problema. Stoga su u ovom radu izrađena dva modela za opis procesa na uređaju za obradu otpadnih voda grada Bjelovara, a s ciljem predviđanja vrijednosti kemijske potrošnje kisika (KPK) i biokemijske potrebe na kisiku (BPK) u izlaznoj vodi. Na temelju baze svakodnevno mjenjenih parametara za razdoblje od pet godina izrađeni su viševarijantni linearni modeli s 34 varijable (MLR) i model lokalne linearne regresije (PLR). U predviđanju vladanja procesa bolji rezultati s koeficijentima korelacije $R^2_{(KPK\ iz)}=0,78$ i $R^2_{(BPK\ iz)}=0,73$ dobiveni su kod modela lokalne linearne regresije.

P-B3

Simulacija i analiza postrojenja za hvatanje CO₂ apsorpcijom nakon izgaranja

Simulation and analysis of post-combustion CO₂ capture by absorption

Igor DEJANOVIĆ, Gabrijela KOVAČIĆ* & Ljubica MATIJAŠEVIĆ

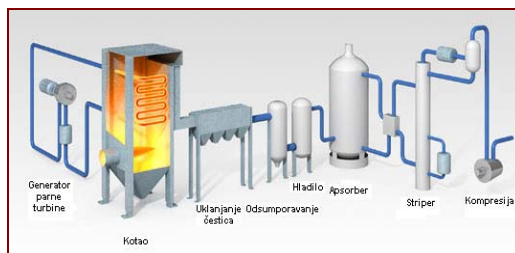
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, Savska c.16, Zagreb

*EKONERG- Institut za energetiku i zaštitu okoliša, Koranska 5, Zagreb

P-B4

Ugljen se desetljećima koristi kao gorivo termoelektrana i danas njegov udio kod proizvodnje električne energije u svijetu iznosi oko 42% u odnosu na ostale energente (prirodni plin, tekuće gorivo, nuklearno gorivo i obnovljivi izvori energije). Unatoč nizu prednosti ugljena kao energenta njegov najveći nedostatak je povećano onečišćenje okoliša, prvenstveno kroz emisije u zrak raznih onečišćujućih tvari, u odnosu na elektrane na prirodni plin, a posebno one na obnovljive izvore energije.

Izgaranjem ugljena u odnosu na konkurentno fosilno gorivo - prirodni plin, nastaje veća emisija ugljičnog dioksida koji predstavlja najrašireniji staklenički plin. Nove tehnologije izgaranja ugljena, tzv. čiste tehnologije ugljena, zajedno s konvencionalnim *end-of-pipe* tehnologijama omogućuju daleko niže emisije onečišćujućih tvari (sumporovih i dušikovih oksida, čestica, teških metala) primjenom raznih uređaja/sustava za njihovo djelotvorno uklanjanje iz dimnih plinova te ujedno omogućuju i smanjenje emisije ugljičnog dioksida.



Shematski prikaz elektrane s integriranim sustavom hvatanja CO₂

Tehnologija izdvajanja/hvatanja CO₂ iz dimnih plinova elektrana spada u napredne tehnologije. U radu je prikazan i analiziran sustav hvatanja CO₂ kemijskom apsorpcijom u vodenoj otopi monoetanolamina (MEA) koja se već komercijalno primjenjuje na sustavima manjeg kapaciteta.

Proces hvatanja CO₂ apsorpcijom je simuliran u programskom sustavu ChemCAD zajedno s postrojenjem za kompresiju izdvojenog CO₂. Na temelju simulacija odabrani su najpovoljniji radni uvjeti postrojenja. Također je provedeno dimenzioniranje opreme te procjena investicijskih i pogonskih troškova ovakvog sustava i na temelju podataka napravljena je analiza isplativosti rada ovakvog sustava.

Modeliranje procesa prijenosa topline i tvari u kompleksnim toplinskim mostovima

Heat and mass transfer modelling in complex thermal bridges

Mladen SESARTIĆ¹, Antun GLASNOVIĆ², Zvonimir GLASNOVIĆ²

¹SENCON Energy Consulting Sesartic, 9050 Appenzell, Switzerland;

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

Zbog nehomogene konstrukcije toplinskih mostova, na mjestima dodira dvaju ili više materijala različitih geometrijskih i fizikalnih karakteristika dolazi do lokalno neravnomjerno raspodijeljenog, a često i nestacionarnog toplinskog toka. Posljedica toga su nekontrolirani mjesni gubici topline i nepoželjni efekti zbog difuzije vodene pare iz okolišnog zraka između konstrukcijskih elemenata i kroz porozne strukture materijala gdje dolazi do kondenzacije vodene pare i korozije konstrukcijskih materijala. Uobičajeni matematički modeli za proračun toplinskih gubitaka davali su zadovoljavajuće rezultate jer su pogreške modela uslijed manje kvalitetnog opisa toplinskih mostova bile zanemarive u usporedbi s izračunatim ukupnim gubicima. Međutim, u uvjetima novih, sve strožih zahtjeva za konstrukcijskim materijalima u smislu smanjenja ukupnih toplinskih gubitaka, značaj toplinskih mostova postaje sve veći, često i presudan. Stoga je potrebno formulirati nove modele koji će sa znatno većom točnošću procjenjivati tokove tvari i energije u toplinskim mostovima. S tom svrhom, u ovim istraživanjima, za razvoj novog matematičkog modela primijenjen je sistemsko inženjerski pristup rješavanju problema čime se cjelovito sagledava utjecaj relevantnih parametara na prijenosne pojave u promatranom sustavu (geometrijska i fizikalna svojstva konstrukcijskih elemenata, realna raspodjela temperaturnog polja, termodinamička svojstva okolišnog vlažnog zraka).

Za rješenje zadatka primijenjena je metoda konačnih elemenata koja je primjerena rješavanju takvih problema. Provedena je verifikacija matematičkog modela usporedbom s mjerenim vrijednostima i analiza osjetljivosti kojom je ukazano koji su parametri najutjecajniji u sustavu te koja su ograničenja primjenjivosti novog modela

Očekuje se da bi novi model mogao postati izvornik novome, moguće i standardiziranom pristupu rješavanja problema toplinskih mostova u različitim područjima inženjerstva. Novi model bi trebao dati i osnovu za daljnja istraživanja s osnovnim ciljem optimiranja konstrukcije toplinskih mostova sa stajališta izbora i uštede materijala, povećanja energetske učinkovitosti i minimalizacije nepoželjnih korozivskih efekata.

P-B5

Utjecaj porijekla cjepiva na kristalizaciju glicina
The influence of the seed origin on glycine crystallization

Jasna PRLIĆ KARDUM, Martina HRKOVAC, Martina DUVANČIĆ
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 20, Zagreb

Pravilno odabrani procesni uvjeti pri provedbi kristalizacije dat će proizvod koji zadovoljava određene zahtjeve bitne za tržište ili za daljnju obradu proizvoda. U dosadašnjim istraživanjima pokazalo se da se u procesu šaržne kristalizacije bez cijepjenja izuzetno teško dobivaju kristali unimodalne raspodjele. Stoga se u ovom radu istražio utjecaj različito pripremljenog cjepiva na granulometrijska svojstva i polimorfizam nastalih kristala.

P-B6

Istraživani materijal je glicin, koji je najjednostavnija aminokiselina i nalazi se u mnogim proteinima i enzimima. Koristi se u prehrambenoj, farmaceutskoj te kozmetičkoj industriji. Poznate su tri polimorfne strukture glicina: α , β i γ – glicin.

Svi eksperimenti šaržne kristalizacije hlađenjem, provedeni su pri istim procesnim uvjetima, ali uz dodatak različito dobivenog cjepiva. Korišteno cjepivo dobiveno je u prethodnim istraživanjima u procesu kristalizacije uz dodatak različitih aditiva, nakon čega je usitnjeno u planetarnom mlinu. U jednom od eksperimenata korištena je originalna sol glicina. Aditivi koji su korišteni u procesu kristalizacije za dobivanje cjepiva su: 1,8 g $C_2H_2O_4$ /100ml vode; 4,78 g C_2H_5OH /100ml vode i 7 g NaCl/100 ml vode.

Iako su svi eksperimenti provedeni na isti način, dobivene su različite promjene prezasićenosti tijekom eksperimenta i različite granulometrijske značajke kristala. Viša prezasićenost te široka i višemodalna raspodjela veličina kristala dobivena je korištenjem cjepiva dobivenog kristalizacijom uz dodatak oksalne kiseline i natrij – klorida. Dok je raspodjela veličina kristala nastalih u procesu kristalizacije u kojoj se koristilo originalno cjepivo i cjepivo dobiveno pri kristalizaciji iz smjese otapala (etanol - voda) rezultiralo unimodalnom uskom raspodjelom veličina čestica. Porijeklo dodavanog cjepiva nije utjecalo na pojavu polimorfije.

Efikasno korištenje vode u procesnoj industriji **Efficient use of water in process industry**

Nidret IBRIĆ & Elvis AHMETOVIĆ*

Univerzitet u Tuzli, Tehnološki fakultet, Univerzitetska 8, Tuzla

Glavni motivi za efikasnije korištenje vode u procesnoj industriji su porast cijene vode, njene nedovoljne količine, porast troškova pročišćavanja otpadne vode i stroga zakonska regulativa u pogledu ispuštanja vode u okolinu. U cilju efikasnijeg korištenja vode primjenjuju se principi njenog ponovnog (višestrukog) korištenja, regeneracije i recirkulacije.

U ovom radu je prikazan razvoj optimizacijskog modela integralne mreže vode. Model je razvijen na osnovu superstrukture procesa i formuliran kao problem nekonveksnog nelinearnog programiranja. Na osnovu modela, za probleme različite složenosti, utvrđena je minimalna potrošnja svježe i generisane otpadne vode u procesu.

Ključne riječi: efikasno korištenje vode, matematičko programiranje, superstruktura, optimizacijski model

P-B7

Optimizacija sistema za pročišćavanje otpadne vode u procesnoj industriji
Optimization of wastewater treatment systems in process industry

Nidret IBRIĆ, Damir DŽANIĆ, Srećko BANOVIĆ & Elvis AHMETOVIĆ*
Univerzitet u Tuzli, Tehnološki fakultet, Univerzitetska 8, Tuzla

Procesna industrija troši velike količine vode. Voda se u procesu koristi u različitim tehnološkim operacijama (priprema/pranje sirovina, separacija, apsorpcija, ekstrakcija i dr.) ili pak služi kao energent. Kao rezultat korištenja vode u procesu nastaje otpadna voda koja se usmjerava u podsistem pročišćavanja prije ispuštanja u okolinu. Sistemi za pročišćavanje otpadnih voda mogu biti centralizirani i distributivni. U centraliziranom sistemu tokovi otpadne vode iz različitih dijelova procesa se miješaju i nakon toga pročišćavaju. Ovaj sistem je često nepovoljan zbog pročišćavanja velike količine vode i velikih ukupnih troškova. Međutim, ekonomski je povoljnije razdvojiti otpadne tokove vode i pročišćavati ih razdvojeno u distributivnom sistemu. Iz tog razloga, dizajniranje i optimizacija distributivnih sistema predstavlja aktualan istraživački zadatak, jer se minimiziranjem količine vode koja se pročišćava minimiziraju ukupni troškovi.

P-B8

U ovom radu je razvijen optimizacijski model nekonveksnog nelinearnog programiranja za superstrukturu distributivnog sistema prečišćavanja otpadne vode. Model je testiran na primjerima različite složenosti i dobivena rješenja su u skladu sa rezultatima predstavljenim u literaturi.

Ključne riječi: otpadna voda, distributivni sistem pročišćavanja, matematičko programiranje, superstruktura, optimizacijski model

Kristalna struktura glicin:[protein-nosač]-ligaze u kompleksu s pripadnim protein-nosačem
Crystal structure of glycine:[carrier protein] ligase complexed with its cognate carrier protein

Nives IVIĆ¹, Marko MOČIBOB², Ivana WEYGAND-ĐURAŠEVIĆ², Marija LUIĆ¹

¹Zavod za fizičku kemiju, Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, 10000 Zagreb

²Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102A, 10000 Zagreb

Aminoacyl-tRNA synthetases are enzymes essential for ribosomal translation, which catalyze attachment of amino acids to cognate tRNA. They ensure the fidelity of translation of the genetic code and are considered to be evolutionary ancient proteins. We have recently discovered and characterized homologs of atypical archaeal seryl-tRNA synthetases (aSerRS) [1,2]. Curiously, these novel aSerRS homologs show different substrate specificity for both amino acid and macromolecular substrate and function as amino acid:[carrier protein] ligases [1]. Instead to tRNA, they covalently attach amino acid to phosphopantetheine prosthetic arm of the cognate carrier protein. In addition, their amino acid specificity is different; they activate Gly (or Ala) instead of Ser.

P-B9

The structure of glycine:[carrier protein] ligase (Gly:CP ligase) Bll0957 from *Bradyrhizobium japonicum* is remarkably similar to the catalytic domain of aSerRS, and the structure of the active site is also preserved. aSerRS possesses additional N-terminal tRNA-binding domain which directs acceptor stem of tRNA to the active site of the second subunit. In order to shed more light on the binding mode of carrier protein to aSerRS homolog, the crystal structure of Gly:CP ligase in a complex with its cognate carrier protein was solved. One carrier protein molecule binds to each subunit of the homodimeric Bll0957. The carrier protein binds to a distinctive helix of Gly:CP ligase, which replaces serine ordering loop found in aSerRS. Carrier protein embraces the helix of Bll0957 and interactions are mostly hydrophobic. The phosphopantetheine group of carrier protein enters deep into the active site of the same subunit, from the opposite side than tRNA to aSerRS active site. The structure of Gly:CP ligase in complex with its cognate carrier protein provides insight how aa:CP ligases recognize fundamentally different macromolecular substrate.

[1] Mocibob, M., Ivic, N., Bilokapic, S., Maier, T., Luic, M., Ban, N., Weygand-Durasevic I., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **107** (2010) 14585-14590.

[2] Bilokapic, S., Maier, T., Ahel, D., Gruic-Sovulj, I., Söll, D., Weygand-Durasevic, I., Ban N., *EMBO J.* **25** (2006) 2498-2509.

Kinetika dinamičke termogravimetrijske razgradnje mješavina PVC/PEO
Kinetics of dynamic thermogravimetric degradation of PVC/PEO blendsMiće JAKIĆ, Nataša STIPANELOV VRANDEČIĆ, Matko ERCEG
& Ivka KLARIĆSveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Zavod za organsku tehnologiju
Teslina 10/V, 21 000 Split, Hrvatska, email: mjakic@ktf-split.hr

P-B10

Poli(etilen-oksidi) (*PEO*) je djelomično kristalan, biokompatibilan, biorazgradljiv i u vodi topljiv polimer. Pokazuje izvrsnu preradljivost i izvanredna mehanička svojstva. Komercijalno je dostupan u širokom području molekulskih masa (20 000 - 8 000 000) i ima vrlo raznoliku primjenu. *PEO* u mješavini s poli(vinil-kloridom) (*PVC*) može se upotrijebiti kao materijal za pohranu toplinske energije, ambalažni materijal, za izradu polimernih membrana za selektivno izdvajanje CO₂ iz smjese plinova itd.[1,2] Mješljivost *PVC*-a i *PEO*-a ovisi o molekulskoj masi *PEO*-a pri čemu se pozitivne interakcije u mješavini smanjuju povećanjem molekulske mase.[3] U ovom radu istraživana je utjecaj molekulske mase *PEO*-a na toplinsku stabilnost mješavina *PVC/PEO* te interakcije polimerâ i njihovih razgradnih produkata budući da su ove mješavine izložene djelovanju topline tijekom proizvodnje i uporabe.

Toplinska razgradnja mješavina *PVC*-a i *PEO*-a molekulske mase 100 000 i 300 000 u inertnoj atmosferi istraživana je dinamičkom termogravimetrijom. Toplinska razgradnja "čistog" *PVC*-a i mješavina svih sastava odvija se kroz dva osnovna razgradna stupnja u temperaturnom području 50-650 °C, dok se *PEO* razgrađuje kroz jedan stupanj. Povećanje molekulske mase *PEO*-a smanjuje mu maksimalnu brzinu razgradnje, ali nema utjecaja na temperaturu početka razgradnje i temperaturu pri kojoj se postiže maksimalna brzina razgradnje. Karakteristike termogravimetrijskih krivulja mješavina ovise o sastavu mješavine, molekulskoj masi *PEO*-a i brzini zagrijavanja. Dodatak jednog ili drugog polimera smanjuje maksimalnu brzinu razgradnje druge komponente u mješavini. Interakcije polimerâ i njihovih razgradnih produkata procijenjene su usporedbom eksperimentalnih termogravimetrijskih krivulja s onima izračunatim na osnovu pravila aditivnosti. Iz termogravimetrijskih krivulja snimljenih pri različitim brzinama zagrijavanja izračunate su aktivacijske energije toplinske razgradnje primjenom Flynn-Wall-Ozawa i Friedmanove metode. Aktivacijska energija "čistog" *PVC*-a i mješavina ovisi o konverziji, dok je aktivacijska energija toplinske razgradnje "čistog" *PEO*-a konstantna u cijelom području istraživanih konverzija i ima veće vrijednosti za polimer veće molekulske mase. Oblik krivulje ovisnosti aktivacijske energije o konverziji daje uvid u složenost procesa razgradnje polimernih materijala.

[1] Lin, H., Freeman, B.D., *Journal of Membrane Science* 239 (2004) 105.[2] Ramesh, S., Yahaya, A.H., Arof, A.K., *Solid State Ionics* 148, (2000) 483.[3] Da Silva Neuro, S.M. et al.: *European Polymer Journal* 36 (2000) 583.

Obrada kiselog kupusa visokim hidrostatskim tlakom **Treatment of pickled cabbage using high hydrostatic pressure**

Damir JEŽEK, Sven KARLOVIĆ, Tomislav BOSILJKOV, Mladen BRNČIĆ, Branko TRIPALO
Prehrambeno – biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, Zagreb

Visoki hidrostatski tlak relativno je nova netopliniska metoda obrade proizvoda koja se sve više koristi u prehrambenoj industriji. Materijal se podvrgava tlakovima između 100 i 1200 MPa, pri čemu dolazi do inaktivacije mikroorganizama, nekih enzima, homogenizacije, te u ovisnosti o tlaku, promjena u funkcionalnim svojstvima. Najveća prednost metode je što se temperatura materijala prilikom obrade diže za najviše 5-10 °C, ovisno o primijenjenom tlaku, pri čemu dolazi do redukcije ili potpune eliminacije većine sojeva bakterija, virusa, kvasaca i dr.

U radu je ispitano djelovanje visokog hidrostatskog tlaka na određene mikroorganizme u kiselom kupusu, kemijski sastav, boju i teksturu. Uzorci kiselog kupusa pakirani su u fleksibilnu plastičnu vakuum ambalažu, te obrađeni pri tlakovima od 300, 450 i 600 MPa u trajanju od 4 minute i temperaturi od 25 °C.

P-B11

Dobiveni rezultati analize teksture, kolorimetrije i kemijskih analiza uspoređeni su sa neobrađenim uzorkom. Mikrobiološka analiza *S. aureus*, sulfireducirajućih klostridija, *enterobacteriaceae* (*E. Coli*, *Salmonella* i dr.), kvasaca i plijesni pokazala je odsustvo svih ispitivanih mikroorganizama pri tlakovima većim od 450 MPa, uz prisustvo značajno reduciranog broja kvasaca nakon tretmana tlakom od 300 MPa. Ponovljene analize provedene nakon 90 dana skladištenja na sobnoj temperaturi pokazale su da nije došlo do daljnjeg razvoja mikroorganizama, za razliku od ispitanog netretiranog uzorka. Kemijski sastav (proteini, masti, ugljikohidrati) uzoraka tretiranih visokim tlakovima nije se mijenjao ni pri najvećem korištenom tlaku. Došlo je do gubitaka u količini vitamina C, s početnih 29,70 mgkg⁻¹ na 28,42 mgkg⁻¹.

Provedena instrumentalna analiza teksture nije pokazala statistički značajne promjene u tvrdoći, elastičnosti i radu potrebnom za žvakanje u usporedbi sa netretiranim uzorkom, neovisno o duljini vremena skladištenja. Boja se također nije mijenjala, uz ΔE manji od 1. Izuzetni rezultati ukazuju na mogućnost obrade kiselog kupusa sa visokim hidrostatskim tlakom, kao alternative ili nadopune klasičnim toplinskim metodama sterilizacije i pasterizacije, kod kojih dolazi do značajnih gubitaka antioksidativnih svojstava namirnice i promjena u njezinim organoleptičkim svojstvima.

**Comparison of various catalysts for photocatalytic oxidation of toluene
Usporedba različitih katalizatora za fotokatalitičku oksidaciju toluena**

Franjo JOVIĆ^a, Vesna TOMAŠIĆ^a, Anne DAVIDSON^b, Jean Philippe NOGIER^b
& Weibin LI^c

^aUniversity of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Zagreb, Croatia

^bUniversité Pierre et Marie Curie-Paris 6, UMR-CNRS 7609 LRS, Paris, France

^cTsinghua University, Graduate School at Shenzhen, Shenzhen, China

P-B12

This work deals with photocatalytic oxidation of toluene in the gas phase. The reaction was performed in the annular photocatalytic reactor. Two designs of the photoreactor were used: a standard one and the annular reactor with recirculation. Catalytic properties (activity and stability) of four catalysts were compared: two commercial ones supplied by different producers (AEROXIDE[®] P25, *Degussa* and MILLENIUM[®] PC500, *Cristal*) and two home-made catalysts (TiO₂ in the anatase form and a mesoporous silicate SBA-15 modified with titanium). Particular emphasis was given to investigation of the influence of hydrodynamics in the reactor and to investigation of the catalytic properties under different reaction conditions. All measurements were performed at atmospheric pressure, room temperature, initial concentration of toluene of 2.68 g/m³ and relative humidity of 49 % and at different recycle flow rates (500 and 2000 cm³ min⁻¹).

In order to describe the photocatalytic oxidation of toluene and behavior of the annular reactor the appropriate mathematical models of the reactor were proposed. One-dimensional (1D) heterogeneous model was proposed to describe the behavior of a standard annular reactor (without recirculation), while the behavior of the annular reactor with recirculation was approximated with a mathematical model for a stirred tank reactor. To describe the reaction rate a simplified model of a pseudo-first order reaction was used. A good agreement between the experimental data and theoretical predictions was obtained, which supported applicability of the proposed models in describing the behavior of the experimental reactors used in this work.

Izučavanje hidrodinamike u anularnom fotokatalitičkom reaktoru Investigation of the hydrodynamics in annular photocatalytic reactor

Franjo Jović, Danica Šabić, Zoran Gomzi, Vesna Tomašić
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 19, Zagreb

U zadnjih nekoliko godina heterogena fotokataliza intenzivno se izučava i sve više primjenjuje u zaštiti okoliša. U literaturi se navode različite izvedbe fotoreaktora s potencijalnom primjenom za fotokatalitičku oksidaciju hlapljivih organskih spojeva, kao što su: pločasti fotokatalitički reaktor, reaktor s uzvitlanim slojem katalizatora, cijevni anularni reaktori, fotoreaktor s optičkim vlaknima i dr. [1].

U radu je izučavana fotokatalitička oksidacija toluena u anularnom reaktoru. Korištene su dvije izvedbe anularnog reaktora: standardna izvedba (bez recirkulacije) i reaktor s povratnim tokom reakcijske smjese (reaktor s recirkulacijom). Eksperimenti su provedeni uz prisutnost i bez prisutnosti fotokatalitičke reakcije. Korišten je komercijalni TiO₂ katalizator (oznake AEROXIDE® P25, *Degussa*). Sva mjerenja provedena su pri sobnoj temperaturi, atmosferskom tlaku, te pri konstantnoj početnoj koncentraciji toluena (2,68 g m⁻³) i konstantnoj relativnoj vlažnosti (49 %). Ispitan je utjecaj hidrodinamike na ukupnu djelotvornost procesa u eksperimentima provedenim pri različitim protocima reakcijske smjese (40-165 cm³ min⁻¹), kao i pri različitim protocima recirkulacije (500 i 2000 cm³ min⁻¹).

U cilju opisivanja hidrodinamike sustava predložen je model aksijalne disperzije i dobivena su odgovarajuća analitička i numerička rješenja. Na temelju vrijednosti procijenjenih parametara modela, tj. Pecletove značajke i srednjeg vremena zadržavanja utvrđeno je da strujanje znatno odstupa od pretpostavke o idealnom strujanju. Rezultati testiranja disperzijskog modela (reaktor bez recirkulacije) pokazali su da je način prolaza reakcijske smjese kroz reaktor vrlo složen i da se predloženim modelom ne može u potpunosti aproksimirati realno strujanje. Usporedbom rezultata odziva u reaktoru sa i bez recirkulacije utvrđeno je da je uz recirkulaciju dobiven odziv koji je bliži sustavu s dobrim miješanjem. Analiza strujanja u reaktoru uz različite omjere recirkulacije pokazala je da miješanje nije idealno i da se strujanje kroz reaktor može predočiti rezultatom konvektivnog i disperzivnog strujanja. U cilju opisivanja eksperimentalnog sustava u uvjetima bez recirkulacije predložen je 1D heterogeni model cijevnog anularnog reaktora u nestacionarnom radu, dok je za opisivanje reaktora u uvjetima recirkulacije predložen model protočnog kotlastog reaktora u nestacionarnom stanju. Nađeno je dobro slaganje eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema modelu.

P-B13

[1] Birnie, M., Riffat, S., Gillott, M., *Int. J. Low-Carbon Tech.* 1 (2006) 47.

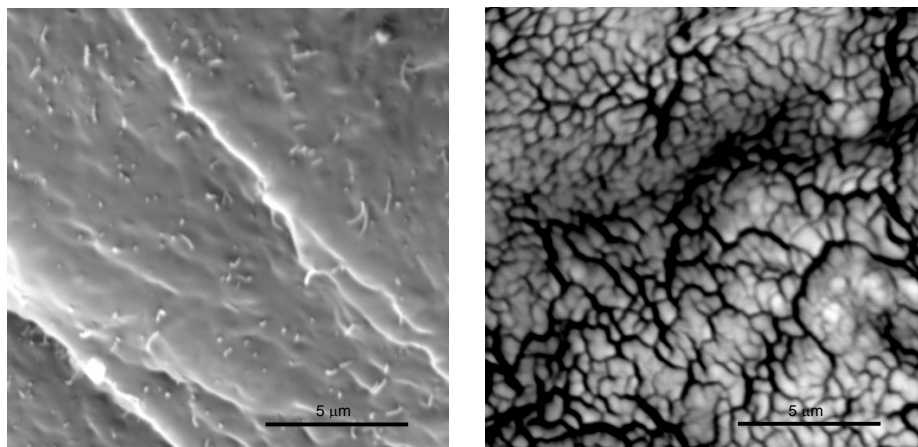
Nanostrukturirani kompoziti stiren-metakrilatnih kopolimera i višestjenih ugljikovih nanocijevi
Nanostructured composites of styrene-methacrylate copolymers and multiwalled carbon nanotubes

Ante JUKIĆ¹, Elvira VIDOVIĆ¹, Tomislav KARAŽIJA¹, Tomislav BURIĆ¹, Damir MESING², Stjepan CAR²

¹Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb
²KONČAR Institut za elektrotehniku, Zagreb

P-B14

Nanostrukturirani polimerni kompoziti omogućuju dobivanje polimernih materijala poboljšanih i novih primjenskih svojstava. U ovom radu istraženi su priprava i svojstva nanostrukturiranih kompozita na temelju stiren-metakrilatnih kopolimera, i višestjenih ugljikovih nanocijevi (MWCNT). Kopolimeri stirena (St) i alkil-metakrilata (AMA) priređeni su radikalskom kopolimerizacijom vođenom izotermno i do visokih konverzija. Utvrđena znatna heterogenost kopolimera po sastavu posljedica je različite reaktivnosti upotrebljivanih monomera. Nanokompoziti su pripremljeni umiješavanjem MWCNT u otopinu St-AMA kopolimera, u udjelu od 1 i 5 mas. %. Ispitani su, kao i kopolimerna matrica, toplinsko-mehaničkim metodama karakterizacije, TGA, DSC i DMA. Dispergiranoš ugljikovih nanocijevi unutar polimerne matrice određena je metodom skenirajuće elektronske mikroskopije. Utvrđeno je da dodatak ugljikovih nanocijevi od 1 i 5 mas. % u p(St-AMA) kopolimernu matricu nije u većoj mjeri utjecao na promjenu toplinskih i mehaničkih svojstava. Izostanak znatnih promjena ispitanih svojstava moguće je pripisati slabim molekulskim međudjelovanjima sastavnica. Mjerenjem kontaktnog kuta kapljica vode na površini kopolimera, odnosno nanokompozita, utvrđeno je da s porastom udjela stirena u kopolimeru, raste i hidrofilitnost površine kopolimera zbog polarnog karaktera mera stirena. Također je ustanovljeno da dodatak ugljikovih nanocijevi ne utječe značajno na hidrofilitna, odnosno hidrofobna svojstva ispitivanih materijala.



Mikrografije SEM nanostrukturiranih pAMA i p(St-AMA) polimernih kompozita.

**Matematičko modeliranje infracrvenog sušenja jabuka obrađenih
ultrazvukom visokog intenziteta**
**Mathematical modeling of infrared drying of apples treated with high
intensity ultrasound**

Sven KARLOVIĆ, Damir JEŽEK, Mladen BRNČIĆ, Tomislav BOSILJKOV, Branko TRIPALO
Prehrambeno – biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, Zagreb

Skraćivanje vremena trajanja sušenja i njegovo modeliranje dovelo bi do bolje kontrole procesa infracrvenog sušenja jabuka, pri čemu dolazi i do značajnih ušteda u energiji. U radu su se ispitale posljedice i potencijalne koristi obrade kriška voća kavitacijom, uzrokovanom djelovanjem ultrazvuka visokog intenziteta u tekućem mediju. Listići jabuke uronjeni u tekući medij tretirali su se sa ultrazvukom korištenjem uređaja sa sondom promjera 22 mm, pri nominalnoj izlaznoj snazi od 400 W, te primjenom amplituda od 25, 50, 75 i 100 % tijekom 5 minuta uz maksimalan ciklus. Primjena ultrazvuka visokog intenziteta kao predtretmana infracrvenom sušenju listića jabuke pokazala se kao metoda kojom se efikasno povećava efektivna difuzivnost sa $2,21 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ kod netretiranih do $7,85 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ kod uzoraka tretiranih sa 100 % amplitude. Istovremeno se smanjuje energija aktivacije sa 30,14 na 18,47 kJmol^{-1} , što zajedno dovodi do skraćivanja vremena sušenja. Povećanje pora i stvaranje novih unutar tretiranih uzoraka omogućuje bržu difuziju vode iz jabuke u okolnu atmosferu, te duže trajanje druge faze sušenja. Pri tome se djelovanjem kavitacije na stanice jabuke omogućuje značajno skraćivanje vremena sušenja, uz uklanjanje većeg dijela vezane vode.

P-B15

Ispitani teksturni parametri obrađenih listića jabuke u usporedbi sa neobrađenim pokazuju smanjenje tvrdoće sa 12,86 na 5,53 N, bez statistički značajnih promjena u elastičnosti. Boja ispitivanih uzoraka se također mijenja, uz $\Delta E = 3,08$ kod najveće promjene. Kako bi se ispitalo proces prijenosa, te izračunali efektivni transportni parametri, eksperimentalni podaci ubačeni su u program Statistica, te se je na temelju dobivenih R^2 i χ^2 vrijednosti odredio matematički model koji najbolje korelira sa unesenim podacima. Među ispitanim matematičkim modelima poput Pageovog, logaritamskog, Henderson – Pabisovog, Lewisovog, Wang i Singhovog i dr., najboljim se pokazao logaritamski model uz $R^2 = 0,9982$ i $\chi^2 = 0,0003$. Svi ostali modeli također su zadovoljili tražene uvjete, te su pokazali su dobru korelaciju sa eksperimentalno dobivenim podacima, uz najmanji koeficijent determinacije kod Lewisovog modela koji je iznosio 0,9047. Uzevši u obzir sve ispitane parametre, može se zaključiti da je ultrazvuk visokog intenziteta skratio vrijeme sušenja sa 180 minuta na minimalnih 95 minuta pri 100 % amplitude, uz minimalne promjene u boji i teksturi osušenih uzoraka. Optimalna amplituda je iznosila 50 % maksimalne, pri čemu je došlo do najmanjih promjena u strukturi materijala, uz još uvijek značajno skraćeno vrijeme sušenja od 105 minuta.

Ispitivanje kore naranče i limuna kao biosorbensa za uklanjanje metilenskog modrila
Evaluation of orange and lemon peels as biosorbens for removal of methylene blue

Dajana KUČIĆ, Mirela ROŽIĆ & Ira SENJI
Grafički fakultet, Getaldićeva 2, Zagreb

Removal of synthetic dyestuffs from aqueous solution is necessary because of the frequent appearance of these dyestuffs in wastewaters generated from textile and other industries. The presence of dyes in water is undesirable since even a very small amount of these coloring agents is highly visible and may be toxic to the aquatic environment. Therefore, removal of dyes is an important aspect of wastewater treatment before discharge [1].

P-B16

The present study explores the ability of orange and lemon peels to remove dye from aqueous solutions. Batch studies were carried out on a laboratory scale to evaluate the adsorption capacity of orange and lemon peels. Sorption isotherm of methylene blue (MB) on the orange and lemon peel was determined at 25⁰C with the initial concentrations of MB in the range 25-125mg/L. Equilibrium data were fitted to the Langmuir and Freundlich isotherm models and equilibrium was reached within 24 hours. The effects of solution pH, preparation of the sorbent (effects of hydrogen peroxide and drying (80 and 110⁰C)) and a role of microorganisms which have capacity to reduce MB in wastewater were also studied.

Microbial decolorization processes offer a complete cleanup of pollutants in a natural way as it reduces the color components to carbon dioxide, ammonia and water by initiating cleavage of the bonds in the dyes rather than creating possible toxic fragments of dyes[2]. At pH 2.0 the sorption of dye was not favorable, while the sorption at other pHs (4-10) was remarkable. Also, it was carried out the determination of carboxylic acid groups in cellulosic fibers. The method which were used is based on hydrogen ion exchange. In principle, the total ion exchange capacity of the fibers, equivalent to the total number of carboxylic acid groups, is measured [3]. The measures were carried out on TOC, colorimeter and FTIR. The result showed that orange and lemon peel was a promising for the removal of MB from aqueous solution.

[1] B. H. Hameed, D. K. Mahmoud, A. L. Ahmad, *Journal of Hazardous Materials* 158 (2008) 499-506.

[2] K.V. Radha, I. Regupathi, A.Arunagiri, T.Murugesan, *Process Biochemistry* 40 (2005) 3337-3345.

[3] Ero Sjöström, Raimo Alén (Eds), *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping and Papermaking*, Springer Series in Wood Science (2010) 179.

Katalitičke značajke Cu/13X katalizatora u CWPO fenola Catalytic properties of Cu/13X in CWPO of phenol

Karolina MADUNA VALKAJ, Ozren Wittine & Stanka ZRNČEVIĆ
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za reakcijsko
inženjerstvo i katalizu, 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 s ciljem iznalaženja novih tehnologija za što djelotvornije čišćenje voda zagađenih organskim spojevima primjerice, fenolom i njegovim derivatima. Katalitička oksidacija zagađivala organskog podrijetla vodikovim peroksidom u vodenom mediju, poznata kao CWPO metoda (eng. Catalytic Wet Peroxide Oxidation), jedan je od postupaka koji ispunjava navedene zahtjeve. Dodatkom katalizatora, proces se uspješno može provoditi pri atmosferskom tlaku i temperaturama nižim od 353 K [1]. Prema dosadašnjim spoznajama, zeoliti modificirani bakrom kao katalitički aktivnom tvari, posjeduju posebice dobre katalitičke značajke u CWPO procesu [2]. Stoga su na osnovi literaturnih podataka te aktualnih trendova u istraživanju i razvoju katalitičkih oksidacijskih procesa za obradu industrijskih otpadnih voda, različiti tipovi zeolita izabrani za nosače u koji je ugrađen bakar kao katalitički aktivna tvar.

P-B17

Cu/13X katalizator je pripremljen ionskom izmjenom natrijskog oblika komercijalnog 13X zeolita kationima bakra iz vodene otopine bakrovog acetata. Nakon sinteze Cu/13X katalizator je kalciniran pri 1273 K (5K/min) kako bi mu se povećala stabilnost. Pripremljenim katalizatorima (Cu/13X i Cu/13X-K1273) su određene fizičke i kemijske značajke koristeći BET, SEM, XRD, ATR-IR, i AAS. Aktivnost pripremljenih katalizatora ispitana je u reakciji oksidacije fenola vodikovim peroksidom u vodenoj otopini. Istražen je utjecaj reakcijskih parametara i postsintetske obrade katalizatora na njegove katalitičke značajke: aktivnost i stabilnost. Dobiveni eksperimentalni podaci testirani su empirijskim kinetičkim modelima, a kinetički parametri su procijenjeni Nelder Meadovom metodom. Dobiveni podaci su pokazali kako je uporabom pripremljenih katalizatora moguće ostvariti potpunu konverziju fenola pri blagim reakcijskim uvjetima. Postsintetska obrada katalizatora rezultirala je poboljšanjem katalitičkih značajki katalizatora što se posebice odnosi na povećanje stabilnosti katalitički aktivne tvari kao i nosača katalizatora uz gotovo identičnu aktivnost obzirom na konverziju ukupnog organskog opterećenja (TOC).

Cljučne riječi: katalitička oksidacija, fenol, vodikov peroksid, bakar, zeolit, kinetika

[1] S. Zrnčević, Z. Gomzi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** (2005) 6110-6114.

[2] K. Maduna Valkaj, A. Katović, V. Tomašić, S. Zrnčević, *Chem. Eng. Technol.* **31** (2008) 398-403.

Nestehiometrijski način taloženja magnezijeva oksida iz morske vode Substoichiometric precipitation of the magnesium oxide from seawater

Vanja MARTINAC, Luka CAREV Miroslav LABOR, Nedjeljka PETRIC
Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10/V, 21000 Split

Ispitivan je tehnološki proces dobivanja magnezijeva oksida iz morske vode nestehiometrijskim načinom taloženja. Dodatak dolomitnog vapna kao taložnog sredstva iznosio je 80 % od stehiometrijski potrebne količine.

Istraživanja su bila usmjerena na proces ispiranja dobivenog taloga magnezijeva hidroksida, kako u postupku dekantacije, tako i na filter papiru, da bi se dobio magnezijev oksid zadovoljavajuće čistoće s obzirom na sadržaj prvenstveno borovog (III) oksida, a također i kalcijevog oksida.

P-B18

U prvim fazama ispiranja u postupku dekantacije kao i pri ispiranju na filter papiru primijenjena je zaluzena destilirana voda pH vrijednosti 11,50, a zatim u daljnjem postupku dekantacije i višekratnom ispiranju na filter papiru (2 i/ili 3 puta) svježa destilirana voda pH vrijednosti 5,18.

Ovaj rad predstavlja nastavak istraživanja postupaka ispiranja taloga magnezijeva hidroksida iz morske vode, kako bi se u što većoj mjeri ionski oblici bora (prvenstveno H_2BO_3^- , a u znatno manjoj mjeri HBO_3^{2-} i BO_3^{3-}) desorbirali s njegove površine. Naime, bor koji se u morskoj vodi nalazi u masenoj koncentraciji $4,4 \text{ mg dm}^{-3}$ tijekom reakcijskog taloženja adsorbira se na talog magnezijeva hidroksida, uzrokujući onečišćenje kalciniranog magnezijeva oksida s B_2O_3 .

Cilj ovog rada bio je utvrditi djelotvornost kombiniranog načina ispiranja taloga magnezijeva hidroksida, uz primjenu zaluzene destilirane vode pH vrijednosti 11,50 u prvim fazama procesa ispiranja kako u postupku dekantacije (3+2), tako i na filter papiru (2+2 i/ili 2+3), a u svrhu smanjenja onečišćenja magnezijeva oksida iz morske vode s B_2O_3 i CaO.

Rezultati ispitivanja ukazuju da se navedenim načinom ispiranja taloga magnezijeva hidroksida dobivenog iz morske vode sadržaj B_2O_3 smanjuje za 35 %. Kombinirani način ispiranja (2+3) na filter papiru učinkovitiji je u odnosu na kombinirani način (2+2) jer doprinosi značajnijem smanjenju udjela CaO u kalciniranom magnezijevom oksidu.

Elektrokemijska i strukturna karakterizacija zaštitnih slojeva na bakrovim slitinama primjenjivim u rashladnim sustavima s morskom vodom
Electrochemical and structural characterisation of protective layers on copper alloys applicable in seawater cooling systems

Sonja KAPLAR, Sanja MARTINEZ & Filip STOJIĆ

Department of Electrochemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Savska cesta 16, 10000 Zagreb, Croatia

Heat exchange surfaces in seawater cooling systems are usually built up from copper-nickel and copper-zinc alloys that own their corrosion stability to the continuous protective surface layer of corrosion products. Damages to this protective caused by excessive flow velocities and/or abrasive particles present in seawater lead to rapid corrosion and perforation of the tubes.

This work investigates the influence of 3.5 % NaCl jet impingement on the corrosion resistance of copper alloys Cu90Ni10 and CuZn20Al2. Applied velocities were between 1 and 5 ms⁻¹. Jet impingement measurements were done in a specially designed electrochemical cell (Figure 1) after controlled formation of protective layer in 3.5 % NaCl, potable water and benzotriazole solution (BTA) and FeSO₄ solutions in potable water. Layer formation under stagnant conditions was observed by measuring polarization resistance, Tafel polarization and electrochemical impedance spectroscopy. The protective layers were analysed with scanning electron microscope (SEM-EDX). Layer degradation under jet impingement was observed by measuring the polarisation resistance.

P-B19

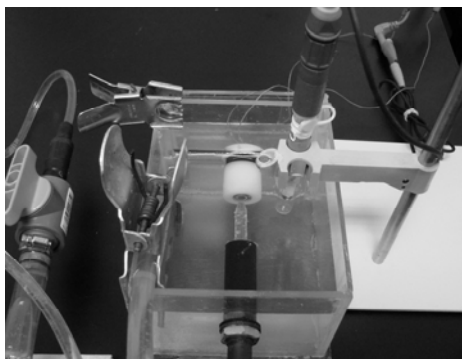


Figure 1 *Electrochemical cell for jet impingement measurements.*

The results show that formed layers vary in their corrosion resistance in the following order: seawater>BTA>FeSO₄>potable water. Jet impingement causes damage to the protective layer and decreases polarization resistance up to 24 %, 35 %, 50 % and 92 % in the case of 3.5 % NaCl, BTA, FeSO₄ and potable water, respectively.

Softverski senzor za procjenu točke filtrabilnosti
Soft sensor for cold filter plugging point estimation

Ivan MOHLER, Željka UJEVIĆ ANDRIJIĆ, Nenad BOLF
Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Department of
Measurements and Process Control, Savska c. 16/5A, 10000 Zagreb

Soft sensors for quality estimation of diesel fuel in the crude distillation unit (CDU) are developed. Due to the growing fuel quality norms and needs for various quality gradations of diesel fuel, continuous laboratory testing and product quality control are necessary.

One of the key diesel fuel properties is cold filter plugging point which is determined only by laboratory assays. On the basis of available continuous measurements of temperatures and flows of appropriate process streams, several soft sensor models for estimating cold filter plugging point have been developed and tested. Experimental data are obtained from the refinery distributed control system (DCS) and include on-line available measured variables and laboratory assays. Data preprocessing included detecting and outlier removal, generating additional data by Multivariate Adaptive Regression Splines (MARSplines) algorithm, offset removal i.e. detrending data and filtering data.

Soft sensors are developed using different linear and nonlinear identification methods. From variety of developed models (autoRegressive Moving Average with eXogenous inputs (ARMAX), Output Error (OE), Nonlinear AutoRegressive model with eXogenous inputs (NARX), Hammerstein–Wiener (HW) and neural network models) the best achieved results are shown. Statistical data analysis has been carried out and the results were critically judged.

The results of this research indicate that soft sensor models for refinery product quality estimation of diesel fuel can be successfully applied as an alternative for laboratory testing.

P-B20

Utjecaj temperature na reološka svojstva bitumena modificiranog radijalnim stiren-butadien-stiren blok kopolimerom
Effect of temperature on the rheological properties of bitumen modified with radial styrene – butadiene –styrene block copolymer

Vesna OCELIĆ BULATOVIĆ¹, Vesna REK¹ & Kristina JURKAŠ MARKOVIĆ²

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

² Institut Građevinarstva hrvatske d.d, J. Rakuše 1, 10 000 Zagreb, Hrvatska
vocelic@fkit.hr, vrek@fkit.hr, kristina.jurkas@igh.hr

Upotreba polimera kao modifikatora cestograđevnog bitumena, BIT, naglo je porasla u zadnjih deset godina. Polimerom modificiran bitumen, PmB, osim veće otpornosti BIT-a na trajnu deformaciju pri opterećenju ceste uz frekvenciju prometa dobije se i prošireno temperaturno područje primjene modificiranog BIT-a. Naša dosadašnja istraživanja na tom području vezana su za PmB sa linearnim stiren-butadien-stiren blok kopolimerom, L-SBS kao modifikatorom [1],[2].

P-B21

U ovom radu je istražena modifikacija BIT-a s radijalnim SBS-om, Z-SBS. Priređeni su uzorci PmB-a s različitim sadržajem radijalnog SBS-a. Osim karakterizacija konvencionalnim testovima istražene su i reološke karakteristike kompleksni smični modul, G^* , kompleksna smična viskoznost, η^* , i fazni kut, δ , u ovisnosti o temperaturi u uvjetima oscilirajućeg naprezanja uporabom dinamičkog smičnog reometra, DSR.

Sva su istraživanja provedena u linearnom viskoelastičnom području, LVN. Određena je i granična temperatura kod koje PmB u primjeni nema trajne deformacije u uvjetima prema Strategic Highway Research Program-u, SHRP-u.

Povećanje temperature vrijednosti G^* i η^* se smanjuju dok se vrijednosti faznog kuta, δ , povećavaju. Rezultati ispitivanja pokazuju da je stupanj modifikacije BIT-a sa Z-SBS-om funkcija kompatibilnosti BIT i Z-SBS-a, sadržaja polimera i stvaranja kontinuirane fizikalne mreže. Veći udio Z-SBS-a u PmB-u rezultira povećanjem G^* i η^* , te smanjenje δ . Granična temperatura se povisuje tj. otpornost na trajnu deformaciju se povećava s povećanjem udjela Z-SBS-a.

Starenjem PmB reološki parametri se mijenjaju, a elastični povrat smanjuje.

Ključne riječi: PmB, Z-SBS, DMA, DSR, reologija

[1] V. Ocelić, V. Rek, K. Jurkaš Marković, Utjecaj stiren- butadien- stiren blok kopolimera na reološka svojstva bitumena, Knjiga sažetaka/Book of abstract / P. Novak (ur.), Trogir, HDKI (2009) 279

[2] V. Rek, V. Ocelić, Reološka svojstva polimerom modificiranog bitumena, XII. Ružičkinci dani, Zbornik radova i sažetaka, S.Tomas (ur.), Osijek , HDKI (2008) 110

Hidrotermička konverzija mikrokristalinične celuloze u subkritičnoj vodi
Hydrothermal conversion of microcrystalline cellulose in subcritical water

Irena PAVLOVIČ^a, Mojca ŠKERGET^b, Željko KNEZ^b

^aKOVA d.o.o, Teharska cesta 4, 3000 Celje,

^bFaculty for Chemistry and Chemical Engineering, Smetanova 17, 2000 Maribor

P-B22

Lignocelulozna biomasa privlači sve veću pozornost kao obnovljiva sirovina za proizvodnju energije, goriva i različitih kemikalija. Raspostranjenost, dostupnost i kemijska struktura svrstava biomasu u sam vrh budućih sirovina u kemijskoj industriji. Kompleksna struktura biomase omogućuje primjenu širokog spektra reakcijskih mehanizama i medija za pridobivanje različitih kemikalija od kojih su posebno zanimljive one koje se koriste za proizvodnju goriva ili intermedijara za daljnje sinteze. Subkritična voda kao voda pod tlakom i pri temperaturama između 200°C i kritične temperature ($T_k=374^\circ\text{C}$, $p_k=22,1\text{ Mpa}$) privlači veliku pažnju zadnjih dva desetljeća kao jeftin, netoksičan i ekološki prihvatljiv medij za procesiranje vlažne biomase i proizvodnju kapljeviti (bioulja) i plinoviti produkata (CO_2 , CH_4 , H_2 i CO). Jedinstvena svojstva subkritične vode, koja se značajno mijenjaju s promjenom temperature i tlaka, omogućuju reakcije biomase i vode kao otapala i reaktanta istovremeno uz nastajanje različitih produkata razgradnje biomase[1],[2].

U našem radu bavimo se istraživanjem hidrotermičkih reakcija mikrokristalinične celuloze kao modelne biomase u subkritičnoj vodi. Za tu svrhu koristimo šaržni visokotlačni reakcijski sustav volumena 100 ml pri temperaturama od 200- 350°C i tlaku do 25 MPa. Reakcije se provode u suspenziji celuloze u vodi do 30 wt %. Prvenstveni cilj je istraživanje kinetike hidrolize celuloze pri različitim eksperimentalnim uvjetima (temperatura, tlak, katalizatori) s obzirom na identificirane hidrolitične produkte u kapljevitoj i plinskoj fazi. Identifikacija širokog spektra produkata izvodi se pomoću HPLC i GC-MS analitičkih tehnika. Uz određivanje konstanti brzina pojedinih reakcija, dana su i objašnjenja o mehanizmima reakcije subkritične vode i celuloze pri različitim reakcijskim uvjetima, a koji značajno utječu na nastanak i koncentracije pojedinih skupina produkata tijekom reakcije.



[1] Kruse A., Dinjus E, J.of Supercritical Fluids 39 (2007) 362.

[2] Yu Y., Lou X., Wu H., Energy and Fuels 22 (2008) 46.

Razgradnja bojila Acid Orange 7 naprednim oksidacijskim procesima Degradation of Acid Orange 7 by advanced oxidation processes

Igor PETERNEL, Sanja PAPIĆ, Željko KREVZELJ & Natalija KOPRIVANAC
Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb

Voda je ključan prirodni resurs za održivi ekosustav, ljudski život i gospodarski razvoj. Očuvanje čistih vodotokova zahtjeva znatno smanjenje utroška vode, smanjenje količine otpadnih voda, te smanjenje opterećenja otpadnih voda. Organska onečišćivala u otpadnim vodama predstavljaju poseban problem zbog njihove toksičnosti, bioakumulacije, te slabe biorazgradljivosti.

U ovom radu istraživana je oksidativna razgradnja organskog bojila C. I. Acid Orange 7(AO7), kao modelnog onečišćivala, te intermedijera za njegovu proizvodnju, i to: 2- naftola i sulfanilne kiseline, a u modelnoj otpadnoj vodi primjenom Fentonovog (H_2O_2/Fe^{2+}) procesa. Da bi se ustanovio utjecaj procesnih parametara na djelotvornost razgradnje provedeni su eksperimenti u šaržnom reaktoru. Djelotvornost je procijenjena na temelju analize sadržaja ukupnog organskog ugljika (TOC) i spektrofotometrijske analize (UV-VIS).

P-B23

Statistička analiza eksperimentalno dobivenih podataka provedena je korištenjem programskog paketa Design-Expert. Pri optimiranju procesa korišten je faktorski plan (dva faktora ,koncentracije Fe^{2+} i H_2O_2 , na tri razine vrijednosti) u kombinaciji sa metodom odzivnih površina (Response Surface Methodologies – RSM). Kod ustanovljenih optimalnih procesnih uvjeta ispitivana je kinetika procesa te su određene vrijednosti konstante brzine reakcije prvog reda.

Ključne riječi: napredni oksidacijski procesi, Fenton proces, oksidativna razgradnja, Acid Orange 7, 2-naftol, sulfanilna kiselina, faktorski dizajn eksperimenata

Primjena ICP-OES u kontroli procesa tekstilne i kožarske industrije
Application of ICP-OES in textile and leather processing control

Iva REZIĆ, Branka VOJNOVIĆ & Ljerka BOKIĆ
Tekstilno tehnološki fakultet, Prilaz baruna Filipovića 28a, Zagreb

Induktivno spregnuta plazma – optička emisijska spektrometrija (ICP-OES) je metoda koja ima mnoge prednosti pred ostalim analitičkim metodama: simultano određivanje velikog broja elemenata u istom uzorku, vrlo brza analiza, niske granice detekcije i široko radno područje. Najvažnija je prednost mogućnost istovremene analize 70 elemenata u raznim krutim i tekućim uzorcima. Zbog svojih je prednosti ova metoda vrlo važna u raznim istraživačkim, razvojnim i kontrolnim laboratorijima te se koristi u tekstilnoj i kožarskoj industriji za praćenje kvalitete procesnih sirovina i reagensa na ulazu, tokom obrade i na kraju industrijskih procesa.

P-B24

U tekstilnoj industriji ICP-OES se koristi za praćenje metala na tekstilnim vlaknima, gotovim materijalima te u ulaznoj, procesnoj i otpadnoj vodi. Od najvećeg su značaja toksični metalni ioni koji su izrazito štetni za okoliš i za ljudsko zdravlje, a koji već u vrlo malim količinama izazivaju štetne posljedice. Stoga je ICP-OES metoda idealna jer omogućuje analizu metalnih iona koji su prisutni u tragovima. ICP-OES je korisna i u procesiranju kože, te ima najveću primjenu za: analizu svih štetnih metala, naročito kroma na koži, elementarnu analizu ulazne, procesne i otpadne vode (određivanje tvrdoće vode, praćenje pojedinih metala) i praćenje kvalitete ulaznih sirovina (elementarna analiza i praćenje pojedinih elemenata). [1]

[1] I. Rezić, I. Steffan, ICP-OES determination of metals present in textile materials, *Microchemical Journal* **85** 1 (2007) 46-51

Komparativna istraživanja procesa usitnjavanja elektropećne troske i dolomita
Comparative studies of the grinding process of steel slag and dolomite

Una SOFILIC, Gordana MATIJAŠIĆ, Krunoslav ŽIŽEK
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb

U okviru istraživanja primjenjivosti elektropećne troske kao zamjene za dolomit u cestogradnji, provedena su i istraživanja njenog vladanja u procesu suhog usitnjavanja u kugličnom mlinu, a dobiveni rezultati uspoređeni su s istim rezultatima dobivenim za dolomit.

Istraživanje je provedeno na uzorcima elektropećne troske i dolomita iz čijih je početnih veličina uzoraka 2 – 4 mm izdvojen jednoveličinski interval čestica 3350 - 2360 μm . Uzorci su usitnjavani u planetarnom kugličnom mlinu, upotrebom četiri različita promjera tijela za usitnjavanje, pri dva broja okretaja mlina.

P-B25

Rezultati dobiveni tijekom praćenja procesa suhog usitnjavanja u kugličnom mlinu ukazali su na linearnu ovisnost promjene masenog udjela neusitnjenog dolomita s vremenom, dok je kod suhog usitnjavanja elektropećne troske uočeno odstupanje od linearnosti. Utvrđena je pojava maksimalne vrijednosti specifične brzine loma kod promjera tijela za usitnjavanje od 30 mm pri svim procesnim uvjetima, a sa povećanjem broja okretaja mlina zabilježeno je povećanje specifične brzine loma i za dolomit i za elektropećnu trosku, pri čemu je intenzitet povećanja za trosku znatno manji, a objašnjava se njenom strukturom i tvrdoćom.

Ključne riječi: kinetika usitnjavanja, populacijska bilanca, funkcija selekcije, specifična brzina loma, elektropećna troska, dolomit, planetarni mlin

Metode stabilizacije oksidaze D-aminokiselina Stabilization of D-amino acid oxidase by immobilization

Marko TUSIĆ, Zvezdana FINDRIK, Đurđa VASIĆ-RAČKI
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Savska c. 16, 10 000 Zagreb, HRVATSKA

Oksidaze aminokiselina (AAO) su enzimi od posebnog interesa zbog svoje jedinstvene mogućnosti kataliziranja selektivne oksidacije organskih molekula pri blagim uvjetima. Zahtijevaju kisik kao jedan od reaktanata, te stoga pripadaju skupini enzima koji se nazivaju oksidaze [1]. Kisik se može dobavljati u reaktor aeracijom, što može prouzročiti vrlo brzu i nepovratnu deaktivaciju enzima [2]. Stabilizacija enzima može se postići imobilizacijom.

P-B26

U prethodnim istraživanjima [3] dvije oksidaze D-aminokiselina, komercijalni enzim iz svinjskog bubrega i nekomercijalni enzim iz mikrobiološkog izvora izoliran iz *Arthrobacter protophormiae*, ispitane su kao biokatalizatori u različitim uvjetima aeracije pri oksidaciji D-metionina. Utvrđeno je da aeracija, kao i koncentracija kisika u slučaju oksidaze D-aminokiselina iz svinjskog bubrega, negativno utječu na enzim te je stoga cilj ovog rada bio ispitati različite metode imobilizacije enzima kao načina njihove stabilizacije. Imobilizacija je provedena koristeći kovalentnu metodu (imobilizacija na Eupergit C) i fizikalnu metodu imobilizacije (uklapanje u gel – Ca-alginat). Rezultati su pokazali da se niti jedna od korištenih oksidaza ne može imobilizirati u gel Ca-alginata zbog niske pI vrijednosti (izoelektrična točka) koja ih čini negativno nabijenima pri uvjetima imobilizacije (neutralne pH vrijednosti). Budući da je alginat također negativno nabijen, enzim se ne može zadržati u gelu zbog međusobnog odbijanja. Kovalentna imobilizacija na sferna zrna Eupergita C je bila uspješna. Oba enzima su imobilizirana na taj način, međutim enzim iz svinjskog bubrega bilo je lakše imobilizirati zbog njegove dostupnosti u liofiliziranom obliku. Utvrđeno je da je enzim iz svinjskog bubrega u imobiliziranom obliku stabilan pri uvjetima aeracije te da se može višestruko koristiti. Oksidaza iz *A. protophormiae* bila je dostupna u obliku suspenzije te je stoga postotak imobilizacije proteina bio mnogo manji. Ovaj enzim je izgubio aktivnost tijekom postupka imobilizacije. Oksidaza iz svinjskog bubrega dalje je karakterizirana. Procijenjeni su kinetički parametri iz eksperimenata provedenih metodom početnih reakcijskih brzina u reakciji oksidacije D-metionina. Aktivnost enzima određena je pri različitim uvjetima aeracije i pri različitim pH vrijednostima. Razvijen je matematički model oksidacije D-metionina u kotlastom reaktoru koji je dobro opisao eksperimentalne podatke. Postignuta je 100 %-tna konverzija supstrata u svim eksperimentima, te se pokazalo da je imobilizirani enzim vrlo stabilan u uvjetima aeracije.

[1] Burton, S.G., Trends in Biotechnology, 21 (2003) 12

[2] Fisher, L., Recent Research Developments in Microbiology, 2 (1998) 295

[3] Valentović, I., Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb (2010)

Oksidacija fenolnih spojeva u mikroreaktoru Phenolic compound oxidation in microreactor

Ana TUŠEK², Anita ŠALIĆ¹, Mia IVANKOVIĆ¹, Valentina BREGOVIĆ, Želimir KURTANJEK², Bruno ZELIĆ¹

¹ Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb

² Prehrambeno – biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Kao onečišćivači, fenoli su u vrlo visokim koncentracijama sve više prisutni u okolišu [1]. Tradicionalne tehnike uklanjanja fenola koriste neke od fizikalno-kemijskih metoda kao što su apsorpcija, ekstrakcija ili kemijska oksidacija [2]. Međutim, visoka cijena ovih postupaka i stvaranje neželjenih nusproizvoda koji mogu biti i štetniji od izvornih onečišćenja, razlog su razvoja i istraživanja novih metoda i tehnika razgradnje fenolnih spojeva. Kao alternativa, nameću se razvoj biodegradacijskih tehnika, upotreba enzima, te u novije vrijeme primjena mikroreaktora koji zbog svojih specifičnih svojstava (veliki omjer površine i volumena, učinkovitiji prijenos tvari i topline, kratko vrijeme zadržavanja i sl.) pokazuju visoku učinkovitost i omogućavaju bolju kontrolu procesnih uvjeta [3].

P-B27

U ovom radu provedena je enzimska oksidacija fenolnih spojeva komercijalnom lakazom porijeklom iz *Trametes versicolor* u cijevnom mikroreaktoru volumena 6 μL . U mikrokanalu je proučavan profil strujanja dviju mješljivih procesnih struja, modelne otopine fenolnih spojeva i vodene otopine enzima lakaze, u širokom području protoka ($5 - 200 \mu\text{L min}^{-1}$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$). Analiziran je utjecaj početne koncentracije kisika na konverziju fenolnih spojeva pri različitim vremenima zadržavanja te su dobiveni rezultate uspoređeni sa rezultatima pokusa provedenim u makroreaktorskim sustavima. Razvijen je dvodimenzijski matematički model procesa oksidacije fenola lakazom u mikroreaktoru koji uključuje konvekciju, difuziju i enzimsku kinetiku. Pokusima u mikroreaktoru, za različita vremena zadržavanja i početne koncentracije komponenata reakcijske smjese, određena je kinetika enzimske oksidacije fenolnih spojeva i procijenjeni parametri kinetičkog modela. Na kraju je provedena ocjena valjanosti matematičkog modela procesa usporedbom rezultata simulacije i eksperimentalnih rezultata neovisnih pokusa provedenih u mikroreaktoru.

[1] Tsai, S.Y., Juang, R.S. *J. Hazard. Mater.* B138 (2006), 125–132.

[2] Yan, J., Jianping, W., Jing, B., Daoquan, W., Zongding, H., *Biochem. Eng. J.* 129 (2006) 227–234.

[3] Ehrfeld, W., Hessel, V., Löwe, H. (2000) *Microreactors: New Technology for Modern Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim.

Izrada diferencijalnog kalorimetra za istraživanje procesa hidratacije cementa
Development of laboratory differential calorimeter to investigate cement hydration process

Neven UKRAINCZYK, Suzana SABO
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb

U ovom radu predložen je relativno jednostavan laboratorijski postupak izrade diferencijalnog kalorimetra za istraživanje (kinetike i topline) hidratacije cementa.

Tijelo diferencijalnog mikrokolorimetra sastoji se iz dvije ćelije (staklene ampule po 10 mL), mjerne i referentne koje su međusobno spojene s 30 termoparova K-tipa debljine žice od 0,2 mm. U mornoj ćeliji se odvija hidratacija, dok je u referentnoj ćeliji inertni uzorak. Ovakvim diferencijalnim radom kompenzira se utjecaj promjene temperature okoliša. Elektromotorna sila termosloga, koja je proporcionalna toku topline, kontinuirano se prikuplja digitalnim mikro-voltmetrom (20 bita, 8 kanala, rezolucije 1 μ V) koji je povezan s računalom.

Za opis nestacionarnih toplinskih procesa u kalorimetru primijenjen je model s usredotočenim parametrima. Određivani su slijedeći parametri kalorimetra: konstanta propusnosti topline, konstanta hlađenja i toplinski kapacitet te konstanta proporcionalnosti temperatura-napon za termoslog diferencijalnog kalorimetra.

Izrađenim diferencijalnim kalorimetrom istražena je hidratacija aluminatnog cementa. Ovaj uređaj nalazi primjenu kod sustavnih istraživanja kinetike hidratacije cementa te utjecaja raznih dodataka kao što su usporivači, ubrzivači, polimeri itd.

P-B28

Primjena IR i NIR spektroskopije za nadzor autentičnosti surimija Comparative spectroscopic study using IR and NIR for the determination of surimi authenticity

Davor VALINGER¹, Jasenka GAJDOŠ KLJUSURIĆ¹, Senka DJAKOVIĆ¹, Dragan
KOVAČEVIĆ² & Želimir KURTANJEK¹

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

²Prehrambeno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Osijeku, Franje Kuhača 20, 31000, Osijek

Neinvazivna spektroskopija u bliskom crvenom području (NIR) te FT-IR spektroskopija primijenjene su u ovom radu na tri komercijalna uzorka surimija. Surimi je definiran kao poluproizvod, pripremljen od isprane, iskoštene, mljevene ribe uz dodatak krioprotektora zbog sprečavanja denaturacije miofibrilarnih proteina i gubitka sposobnosti želiranja tijekom smrzavanja i skladištenja u smrznutom stanju [1, 2].

P-B29

Cilj snimanja reflektancije uzoraka je potencijalno praćenje samog procesa proizvodnje kao i mogućnost razvrstavanja prema kakvoći te snimanja spektara s ciljem prevencije patvorenja, tj. klasificiranje prema izvornoj sirovini. IR i NIR spektroskopije našle su svoje mjesto u utvrđivanju vjerodostojnosti uzoraka hrane [3]. Analiza uzorka surimija primjenom IR spektroskopije (4000-400 cm^{-1}) otkriva podatke o vrstama funkcionalnih skupina prisutnih u uzorku te omogućuje detaljnije utvrđivanje vrste spojeva prisutnih u hrani. NIR spektroskopija koja koristi spektralni raspon od 11062 do 5886 cm^{-1} i pruža znatno složenije strukturalne informacije vezane za vibracijsko ponašanje vrsta veza. Analizom spektara neinvazivnom spektroskopijom u bliskom crvenom području, utvrđene su promjene pri valnim duljinama koje odgovaraju O-H, C-H i N-H vezama što ukazuje na mogućnost određivanja masti, proteina i vode. U utvrđivanju izvornosti i potencijalnog patvorenja hrane nužno je primijeniti kemometrijske tehnike kao što je analiza klastera (CA) te analiza po osnovnim komponentama (PCA). Tako su utvrđene razlike za komercijalne uzorke surimija, te je potvrđeno kako je primjenom NIR-spektroskopije moguće kvalitativno razlikovanje uzoraka, dok je primjena FT-IR spektroskopije omogućila kvantitativno razlikovanje u sastavu surimija. Utvrđeno je kako se jedan od uzoraka bitno razlikuje u sadržaju masti, a također je ustanovljena mogućnost detekcije aditiva, što omogućava praćenje kvalitete proizvoda.

NIR i FT-IR spektroskopija zajedno sa kemometrijom postaju metodama od velikog industrijskog značenja u prehrambenoj tehnologiji, posebno u praćenju kvalitete proizvoda.

[1] Uddin, M., Okazaki, E., Fukushima, H., Turza, S., Yumiko, Y., Fukuda, Y. Food Chem. 96 (2006) 491–495.

[2] Kovačević, D. Kemija i tehnologija mesa i ribe, Sveučilište J.J. Strossmayera, Osijek.

[3] Reid, L.M., O'Donnell, C.P., Downey, G. Trends Food Sci. Tech. 17 (2006) 344–353.

Razdvajanje emulzija naftnih uljnih derivata u vodi metodom elektrokoagulacije

Separation of petroleum derivatives in water emulsions by electrocoagulation

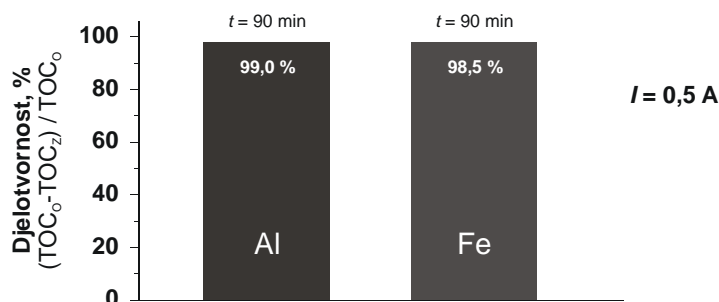
Elvira VIDOVIĆ¹, Ante JUKIĆ¹, Vedranka BOBIĆ²

¹Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb

²INA Rafinerija nafte d.d., Zagreb

Emulzije uljnih derivata nafte u vodi široko se upotrebljavaju u metalo-prerađivačkoj industriji, budući da objedinjuju korisna svojstva hlađenja i čišćenja površina, zaštite od korozije i mazivosti. Također u velikim količinama nastaju neprimjerenim rukovanjem naftnim derivatima. Kako su takve emulzije otrovne zbog visokog sadržaja ugljikovodika, metala i drugih spojeva, kao što su emulgatori i površinski aktivne tvari, biocidi i inhibitori korozije, potrebno ih je na odgovarajući način zbrinuti [1,2]. U ovom radu opisana je obradba emulzija naftnih uljnih derivata u vodi razdvajanjem vodene i uljne faze, metodom elektrokemijske koagulacije, odnosno elektrokoagulacije (EC). Budući da koagulant nastaje in situ elektrokemijskom oksidacijom odgovarajuće anode, nije potrebno dodavanje metalnih soli ili polimera, uobičajeno upotrebljivanih za razbijanje stabilnih emulzija i apsorpciju ulja, uklanjanje metala, koloidnih čestica, te topljivih anorganskih onečišćavala.

P-B30



Nadalje, EC ima cijeli niz prednosti: jednostavna oprema za provedbu procesa elektrokoagulacije; otpadna voda nakon obrade je čista, bezmirisna i bezbojna; nastali talog sličan je onom dobivenom kemijskim putem, ali sadrži manje vode, stabilniji je i lakše se uklanja filtracijom. Nastali efluent sadržava manje otopljenih krutina u usporedbi s kemijskim tretmanom što pruža bolju ponovnu iskoristivost; na ovaj način se uklanjaju i male koloidne čestice, jer ih primijenjeno električno polje ubrzava i pospješuje njihovu koagulaciju; mjehurići plina nastali reakcijama na elektrodama mogu nositi čestice na površinu (flotacija). EC je pokazala vrlo dobar učinak uklanjanja organskih tvari sadržanih u emulzijama na temelju uljnih derivata u vodi, veći od 95 %, izraženo preko vrijednosti ukupnog organskog ugljika (TOC), za ispitane koncentracije ulja u vodi do 10 mas. %.

[1] Vidović, E., Jukić, A., Milinković, M., Bobić, V., Goriva i maziva 47 (2008) 193-208.

[2] Adžamić, T., Sertić Bionda, K., Jukić, A., Bobić, V., Chem. Eng. J., poslano u tisak

Katalitička oksidacija fenola vodikovim peroksidom i zrakom Catalytic oxidation of phenol by hydrogen peroxide and air

Ozren WITTINE, Sylvain KEAV*, Jacques BARBIER jr*, Karolina MADUNA VALKAJ,
Stanka ZRNČEVIĆ

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

*Laboratory of catalysis in organic chemistry (LACCO), University of Poitiers, 40 avenue du
Recteur Pineau, FRANCE

Potreba za uklanjanjem organskih nečistoća, primjerice fenola iz industrijskih otpadnih voda dovela je do razvoja novih, djelotvornih tehnologija s ciljem uštede energije, sirovina, te zaštite okoliša. 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 se govori 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. Uporabom vodikovog peroksida koji spada u skupe oksidanse ne dolazi do potpune mineralizacije fenola. Kako bi se iskoristile prednosti CWAO i CWPO procesa, te maksimizirala djelotvornost čišćenja u ovom je radu za oksidaciju fenola korištena smjesa oba oksidansa, tj. zraka/kisika i vodikovog peroksida, a kao katalizator korišten je Cu/13X

P-B31

Reakcija je provedena u modificiranom kotlastom Parr-ovom reaktoru pri konstantnoj temperaturi (353 K) i konstantnoj masi katalizatora (2,5 g dm⁻³). Početna koncentracija fenola iznosila je 0,01 mol dm⁻³, tlak zraka 20 bara dok je koncentracija vodikovog peroksida varirana i iznosila je 0,05; 0,10 i 0,14 mol dm⁻³. Kao katalizator korišten je Cu13X pripremljen metodom ionske izmjene. Karakterizacija katalizatora obuhvaćala je XRD, SEM, AAS i ICP-MS elementarnu analizu, te određivanje specifične površine, volumena pora i raspodjele volumena pora.

Na osnovi dobivenih rezultata zaključeno je da uporabom oba oksidansa dolazi do potpune konverzije fenola, te da je stupanj njegove mineralizacije znatno veći nego uporabom CWAO ili CWPO procesa. Također je ustanovljeno da je PP-CWAO proces djelotvoran za čišćenje otpadnih voda zagađenih fenolom i pri uporabi najniže koncentracije vodikovog peroksida. Aktivnost Cu/13X katalizatora je nepromjenjena tijekom tri ponovljena mjerenja čime je potvrđena njegova velika stabilnost. Drugim riječima tijekom reakcije ne dolazi do skidanja bakra sa zeolitnog nosača.

Ključne riječi: katalitička oksidacija, PP-CWAO, vodikov peroksid, zrak, fenol

Nova generacija uređaja za industrijska on line pH mjerenja
New generation of transmitters for on line industrial pH measurements

Damir ŽIBRAT

NIVELCO Messtechnik GmbH, Alois-Stummer-Gasse 4, 2326 Maria Lanzendorf, Austria

U ovom radu objašnjeni su osnovni fizikalni principi na kojima se temelje pH mjerenja. On line pH mjerenja imaju niz prednosti u odnosu na laboratorijska mjerenja, međutim uređaji za on line pH mjerenja imaju znatno složenije konstrukcije nego laboratorijski uređaji i pored zahtjevne instalacije zahtijevaju i organizirane procedure održavanja i kalibriranja.

P-B32

C

MATERIJALI
MATERIALS

Prilagodba standardne EDXRF metode na proširene sustave portland cement uz prisustvo teških metala kroma i olova
Adjustment of the standard EDXRF method for extended systems Portland cement in the presence of heavy metals of chromium and lead

Damir BARBIR, Pero DABIĆ & Petar KROLO
Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10/V, 21000 Split

U ovom radu ispitivana je mogućnost prilagodbe standardne EDXRF (energy dispersive X-ray fluorescence) metode za osnovne elemente u cementu i ispitivana je mogućnost određivanja ukupnog sadržaja kroma i olova u uzorcima portland cementa.

Umjeravanje EDXRF aparata provedeno je na cementnim tabletama sa dodatkom šest poznatih koncentracija amonijeva bikromata (preračunate na kromov oksid), olovnog oksida i smjese kroma i olova. Zatim je provedeno određivanje kroma i olova primjenom standardne metode za ispitivanje cementa te su dobiveni baždarni pravci za svih šest koncentracija kroma, olova i smjese kroma i olova. Provedena je regresijska analiza i tako dobiveni rezultati pridruženi su korištenoj metodi. Na ovaj način dobivene su tri modifikacije osnovne EDXRF metode: *Finished cement + Cr*, *Finished cement + Pb* i *Finished cement + Cr + Pb*.

Točnost modificirane metode provjerena je određivanjem kroma i olova u cementnim tabletama s dodatkom različitih poznatih vrijednosti amonijeva bikromata, olovnog oksida i smjese kroma i olova.

Iz rezultata se može zaključiti da dobivene mjerne vrijednosti pokazuju dobro slaganje s zadanim vrijednostima za pojedinačno određivanje kroma po metodi *Finished cement + Cr*, zatim olova po metodi *Finished cement + Pb* te olova u smjesi po metodi *Finished cement + Cr + Pb* izmjereni udjeli kroma u cementnim tabletama uz dodatak smjese kroma i olova, imaju znatna odstupanja od zadanih vrijednosti što ukazuje da je bolji način pojedinačno određivati krom po metodi *Finished cement + Cr*.

P-C1

**Umrežavanje celuloze limunskom kiselinom uz prisutnost FAU
zeolita**
Citric acid crosslinking of cellulose in the presence of zeolite FAU

Sandra FLINČEC GRGAC, Andrea KATOVIĆ, Drago KATOVIĆ
& Sandra BISCHOF-VUKUŠIĆ

Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, Savska 16/9, Zagreb

Polycarboxylic acids are environmentally sustainable ester crosslinking agents of cellulose and as the most promising formaldehyde-free agents have been confirmed to impart different durable press finishing properties to cotton [1]. For obtaining the effective crosslinks in cotton fabrics a catalyst is needed. Usually, as shown in previous research [2], citric acid (CA) is used with sodium hypophosphite (SHP) as a catalyst, while the use of zeolite catalyst should be confirmed as environmentally and economically more acceptable. Esterification of cotton fabrics with CA in the presence of zeolite FAU is presented.

P-C2

Cotton fabric samples were padded to 100 % wet pickup with a suspension containing zeolite powder (1.3 wt %) in aqueous solution of CA crosslinking agent (10 wt %). Padded fabrics were dried at 60 °C for 10 min to remove the mobile water. Curing was performed at predetermined temperatures (90 °C -180 °C) at different curing times. Prior to further analyses, the cotton samples were first washed to remove the loosely bonded zeolite and the unreacted CA, then treated with NaOH solution (0,1 M) to quantitatively convert the carboxyl to a carboxylate anion, and finally dried.

The degree of esterification was evaluated from the FTIR spectra of the samples obtained using the ATR technique. The intensity of the ester carbonyl band at ca. 1730 cm⁻¹ was the basis for semi-quantitative analysis of ester on the cotton fabric. The amount of CA applied to cotton fabric as well as the amount of ester present after the curing process was determined in order to optimize the crosslinking of cotton.

The flammability behavior of the samples is evaluated from the thermogravimetric analyses. Since a considerable amount of zeolite remains strongly bonded to cotton fabric, as seen from the scanning electron microscopy analyses, the improved flame retarding properties of cotton are obtained.

[1] Yang, C., Wu, W., *Fire and Materials* 27 (2003) 223

[2] Katović, D., Bishof-Vukušić, S., Flinčec Grgac, S., Lozo, B., Banić, D., *Fibers & Textiles in Eastern Europe* 17 (2009) 90

Priprema uzorka plina iz transformatorskog ulja za plinsko kromatografsku analizu

Preparation of gas sample from transformer oil for chromatography analysis

Veronika HARAMIJA, Vedran ĐURINA
KONČAR – Institut za elektrotehniku, Fallerovo šetalište 22, Zagreb

Transformatori su električni uređaji koji se koriste za pretvaranje električne energije jedne naponske razine u drugu i imaju značajnu ulogu u elektroenergetskom sustavu. Izolacijski sustav transformatora sastoji se od organskih materijala ulja i papira koji tijekom vremena stare ili se degradiraju pod utjecajem različitih napreznja (kvarova). Proizvodi degradacije otapaju se u ulju, a njihovom analizom utvrđuje se stanje izolacijskog sustava transformatora. Plinskom kromatografskom analizom plinova izdvojenih iz ulja određuju se koncentracije sljedećih plinova: kisik, dušik, CO, CO₂, vodik, metan, etan, etilen i aceten. Praćenje vrste i količine plinova u ulju najučinkovitija je metoda za otkrivanje skrivenih pogrešaka kao i vrsta kvarova transformatora.

Za pripremu uzorka plina iz transformatorskog ulja koriste se različite metode: vakuumska ekstrakcija, istjerivanje plina iz ulja inertnim plinom (*stripping*) te metoda uspostavljanja ravnotežnog stanja između plina i ulja (*head space*).

U širokoj je primjeni vakuumska ekstrakcija plinova pomoću živine *Toepler* pumpe. Kako bi se uklonio rizik rada s živom, laboratoriji sve više koriste uređaje za automatsku vakuumsku ekstrakciju bez žive.

Kod vakuumske ekstrakcije plinovi se ekstrahiraju iz ulja pomoću vakuuma, a na učinkovitost ekstrakcije utječe niz čimbenika (postignut vakuum, topivost pojedinih plinova u ulju, površina ulja izložena vakuumu).

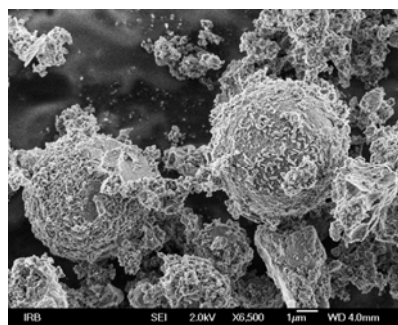
U radu je opisana i uspoređena metodologija pripreme uzorka plina iz ulja vakuumskom ekstrakcijom sa živom i automatskom vakuumskom ekstrakcijom.

P-C3

Primjena SAXS metode u karakterizaciji geopolimera
Application SAXS method in characterisation of geopolymerDražan JOZIĆ¹, Sigrid BERNSTORFF², Pavo DUBČEK³, Darko TIBLJAŠ⁴, Jelena MANDIĆ¹, Siniša ZORICA⁵¹ University of Split, Faculty of Chemical Technology, Teslina 10/V, 21000 Split, Croatia² Sincrotrone Trieste S.C.p.A., I-34012 Basovizza TS, Italy³ Institute Ruđer Bosković, Bijenička cesta bb, 10000 Zagreb, Croatia⁴ University of Zagreb, Faculty of Science, Horvatovac bb, 10000 Zagreb, Croatia⁵ University of Split, Subsidiary: University Centre for Professional Studies, Livanjska 5/III, 21000 Split, Croatia

This study investigated the influence of different concentrations of NaOH (8, 10 and 12 mol/dm³) in the solution of alkali activator (AA) as well as the impact of varying the ratio of AA and fly ash (FA) (AA/FA=0.3, 0.35 and 0.40) on the geopolymerisation processes in the geopolymer paste system. Activation of geopolymerisation was carried out in sealed polyethylene moulds for 24 hours at 85 °C. Geopolymerisation efficiency was monitored by determining compressive strength after 1, 7, 14 and 28 days at room temperature fostering carried out after activation. The results indicate that it is an extremely important factor, which largely determines the mechanical properties of the fraction reactive phase, the ratio of AA/FA, the proportion of water and especially the concentration of NaOH and dissolved silicate. The highest values of developed compressive strength were in systems with $c(\text{NaOH}) = 8$ and 10 mol/dm^3 and the ratio of AA/FA = 0,3 – 0,4. The lowest compressive strength values were observed in samples with $c(\text{NaOH}) = 12 \text{ mol/dm}^3$ for all three AA/FA ratios. The paper also presents the results of research on thermal stability, structural reorganisation, crystallinity, developed microstructure, particle size obtained by using TG/DTG-DTA, XRD, FTIR, SEM and SAXS.

P-C4

**Fig.1.** Morphology of developed microstructure prepared geopolymers**Keywords:** fly ash, geopolymer, alkali activation, SAXS, XRD

Samoorganizirajući monoslojevi fosfonskih kiselina na Nitinolu: Utjecaj završnih funkcionalnih skupina
Self-assembled monolayers of phosphonic acids on Nitinol: The effect of terminal functional groups

Jozefina KATIĆ¹, Spomenka KOVAČ², Dajana GAŠO-SOKAČ², Ozren GAMULIN³,
Željka PETROVIĆ¹, Mirjana METIKOŠ-HUKOVIĆ¹

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

²University of Osijek, Faculty of Food Technology, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek

³University of Zagreb, School of Medicine, Šalata 3, 10000 Zagreb

Nitinol, nickel-titanium alloy derives its attractiveness from unique properties like shape memory effect and superelasticity. Owing to these desirable mechanical properties and good chemical stability, Nitinol is a popular material with a widespread use in biochemical engineering with application in medicine for manufacturing cardiovascular and orthodontic implants.

P-C5

In this work, to prevent the unwanted release of toxic/allergenic nickel ions, Nitinol surface was modified by biocompatible phosphonic acid self-assembled monolayers (SAMs) that form an effective interface between the human body and the implant surface.

In order to determine the influence of the terminal functional group of SAM on the corrosion behavior, dodecyl-phosphonic acid SAMs with different terminal functional groups (-OH and -CH₃) were prepared on Nitinol. The corrosion resistivity and biocompatibility of Nitinol modified by phosphonic acid SAMs in simulated body fluid (Hank's solution) were studied using electrochemical AC and DC methods. Surface characterizations of unmodified and modified surfaces of Nitinol were done by goniometry and diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFT). The obtained results have revealed that both phosphonic acid molecules show bidentate bonding on Nitinol surface, but SAM with hydrophilic terminal group provides better corrosion resistance in comparison to SAM with hydrophobic terminal group.

Keywords: Nitinol, Self-assembled monolayers (SAMs), Bonding of phosphonic acids SAMs, Terminal functional group, Electrochemical and surface-analytical methods

Mineralizacija kalcij karbonata u gelu
Mineralization of calcium carbonates in gelling media

Damir KRALJ¹, Cleo KOSANOVIĆ¹ & Giuseppe FALINI²

¹Division of Materials Chemistry, Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, 10002 Zagreb

²Dipartimento di Chimica "G. Ciamician", Alma Mater Studiorum - Università di Bologna, via
Selmi 2, 40126 Bologna

P-C6

Precipitation of calcium carbonate in different carrageenan gelling environments was initiated by fast mixing of calcium chloride and sodium carbonate solutions. Carrageenan concentration and the gelling mechanism, controlled by the addition of different cross-linking cations, calcium or sodium, were varied in order to elucidate the mechanism and dynamic of solid phase formation in highly supersaturated precipitation systems in which initial formation of three calcium carbonate polymorphs and amorphous calcium carbonate is possible. The analysis of the samples isolated 5 days after initiating the precipitation showed that calcite was the only solid phase obtained in the whole range of carrageenan concentrations investigated. At lower carrageenan concentrations, the calcite aggregates were observed, while at higher concentrations rhombohedral crystals of uniform size distribution were found. Spherical imprints on the surfaces of calcite particles precipitated at lower gel concentrations were observed, thus pointing out on the initial and simultaneous precipitation of stable calcite and metastable calcium carbonate phases, vaterite and possibly amorphous calcium carbonate. Time resolving precipitation experiments within gelling media of low concentration, confirmed such assumption and implied the solution mediated mechanism of transformation of metastable vaterite, which was in close contact with calcite crystals. Reference precipitation systems, performed at apparently similar initial supersaturation and hydrodynamic conditions but without the presence of carrageenan, showed comparable pattern of stepwise solution mediated transformation of metastable amorphous calcium carbonate and vaterite into calcite.

Taloženje mezoporoznih nanočestica kalcijeva karbonata
Precipitation of mesoporous calcium carbonate nanoparticles

Jasminka KONTREC, Marko UKRAINCZYK, Damir KRALJ
Institut Ruđer Bošković, Zagreb, Hrvatska

Postupci pripreme kalcijeva karbonata, specifičnih fizikalno-kemijskih svojstava, intenzivno se istražuju zbog njegove široke uporabe u različitim industrijama, poput plastične, papirne, prehrambene, farmaceutske i drugih. Najviše istraživanja odnosi se na mikrometerski kalcijev karbonat te u posljednje vrijeme na kalcijev karbonat nanometarskih dimenzija. Sve veći interes usmjeren je na pripremu poroznog kalcijeva karbonata i njegovu uporabu kao katalizatora i potencijalnog nosača lijekova.

U ovom je radu porozni kalcijev karbonat pripremljen postupkom upuhivanja CO₂ u suspenziju kalcijeva hidroksida. Ovaj postupak isključuje efekte stranih iona u taložnom sustavu budući da su prisutni samo konstituirajući ioni kalcija i karbonata. Osim toga, plinoviti ugljični dioksid i kalcijev hidroksid su lako dostupni i jeftini materijali te je ovaj postupak našao široku primjenu.

P-C7

Napredovanje taloženja je praćeno mjerenjem električne provodnosti (mjera prezasićenosti) tijekom vremena. Istraživanja su provedena u rasponu temperature $25\text{ }^{\circ}\text{C} < \theta < 45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Mijenjane su masene koncentracije suspenzije kalcijeva hidroksida. Morfologija tako pripremljenih kalcijevih karbonata analizirana je pretražnom i transmisijskom elektronskom mikroskopijom te su određene raspodjela veličina čestica i specifična površina.

Nadeno je da je kalcit jedini istaloženi polimorf. Njegova specifična površina se povećava s povećanjem prezasićenosti te sa smanjenjem temperature. Mezoporozni kalcit je istaložio u uvjetima više prezasićenosti pri 25 °C. Čestice su romboedarske strukture, veličine 200 nm te promjerom šupljine 50 nm. Diskutiran je mehanizam nastajanja takvih čestica.

**Ispitivanje zdravstvene ispravnosti recikliranog poli(etilen-tereftalata)
Study of the health safety of recycled poly(ethylene-terephthalate)**

Ljerka KRATOFIL KREHULA, Nino DIMITROV*, Zlata HRNJAK-MURGIĆ, Jasenka JELENČIĆ

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

*Hrvatski zavod za javno zdravstvo, Rockefellerova 7, Zagreb

Intenzivna proizvodnja i potrošnja poli(etilen-tereftalata), PET-a, koji se većinom koristi kao ambalažni materijal za prehrambene proizvode, neminovno vodi do nastanka velike količine otpada. U današnje se vrijeme uspješno provode brojni postupci recikliranja PET-a [1] tijekom kojih je iznimno važno kontrolirati stupanj onečišćenja dobivenog recikliranog materijala tj. dobiti materijal zadovoljavajuće zdravstvene ispravnosti.

U radu je proveden test stupnja onečišćenja (TSO) PET boca tijekom njihovog recikliranja. Otpadni PET namjerno je onečišćen surogat-koktelom koji je sadržavao točno određenu koncentraciju sljedećih kemikalija: toluena, 1,1,1-trikloretana, D-limonena, fenilcikloheksana, benzofenona i klorbenzena. Otpadni PET tretiran je surogat-koktelom u trajanju od 10 dana, pri 40 °C uz povremeno miješanje. Nakon odvajanja PET-a i surogat-koktela, GC/MS analizom praćen je stupanj onečišćenja svakog pojedinog onečišćivala nakon određenih stupnjeva recikliranja. Ispitani su sljedeći uzorci PET-a: uzorci PET-a uzeti nakon ispiranja diklormetanom te sušenja (PET-K), uzorci nakon rekristalizacije (PET-R), nakon recikliranja (PET-M) te uzorci na kraju rekristalizacije PET reciklata (PET-RM). Paralelno je provedeno i recikliranje otpadnog PET-a koji nije bio onečišćen surogat-koktelom. Rezultati ispitivanja stupnja onečišćenja pokazali su da na kraju postupka recikliranja uzorci PET reciklata sadrže vrlo nizak stupanj onečišćenja trikloretanom, klorbenzenom i D-limonenom tj. zadovoljavaju kriterije o zdravstvenoj ispravnosti ambalaže za hranu i piće. Nasuprot tome, vrijednosti stupnja onečišćenja toluenom nešto su iznad dozvoljenih granica. Iz vrijednosti globalnih migracija za uzorke recikliranog PET-a, koji nije bio onečišćen surogat-koktelom, vidljivo je da su koncentracije onečišćenja vrlo niske tj. materijal ima zadovoljavajuću zdravstvenu ispravnost. U radu je pokazano da su ekstrahirani sporedni proizvodi (kemijski spojevi) iz čistog recikliranog PET-a netoksični i zadovoljavaju kriterije propisane Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom, Narodne novine 125/09, 2008.

P-C8

[1] J. Scheirs: *Recycling of PET* in J. Scheirs: *Polymer Recycling: Science, Technology and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1998, p. 121.

[2] Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom, Narodne novine 125/09, 2008.

Morfologija nanostruktura u tankim ZnO filmovima
Morphology of nanostructures in ZnO thin films

Magdi LUČIĆ LAVČEVIĆ¹, Zvonimir MARIJANOVIĆ², Dražan JOZIĆ¹, Igor
JERKOVIC¹ & Sigrid BERNSTORFF³

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

²Polytechnique of Knin, Knin, Croatia

³Sincrotrone Trieste, Strada Statale 14 - km 163,5 in AREA Science Park, 34149 Basovizza,
Trieste, Italy

In the frame of investigation of metal oxide nanostructures, we prepared wurtzite-type of zinc oxide films with nanocrystalline units of various morphologies. Generally, films were grown on substrates by slow, low temperature hydrothermal processes. Nanometric morphology and orientation of nanocrystals were controlled by the choice of precursors and conditions of deposition on seeded non-epitaxial (glass, silicon, ITO) and epitaxial (ZnO thin films derived by e-beam evaporation) substrates.

A specific analysis of the film morphology was performed using scattering intensity curves obtained by simultaneous grazing incidence small angle X-ray scattering and diffraction measurements (GISAXS/GIXRD). The focus of performed measurements was on films with high surface area, which is the consequence of the specific arrangement of nanostructures in film, but can also be caused by the inner porosity of nanostructure. The potential application of such architectures is in optoelectronic and sensing devices, as well as in solar cells. The differences needed for specific use of porous ZnO films have to be obtained by fine tuning of the morphology. The formation process of low-dimensional nanostructures in metal oxide films has not been sufficiently investigated and information about the dependence of their morphology parameters on preparation routes should help the clarification of their growth. GISAXS and GIXRD analysis give an insight in their complex morphology on the basic level.

P-C9

**Photocatalytic degradation kinetics of Congo Red dye by sol-gel TiO₂ film
Brzina fotokatalitičke razgradnje bojila Kongo crvena pomoću sol-gel TiO₂
filma**

Davor LJUBAS¹, Lidija ĆURKOVIĆ¹, Veronika MARINOVIĆ², Hrvoje JURETIĆ¹ &
Slaven DOBROVIĆ¹

¹University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture,
Ivana Lučića 5, Zagreb

²Forensic Science Centre *Ivan Vučetić*, Ilica 335, Zagreb

In this paper photocatalytic degradation of Congo Red dye in water solution was studied using TiO₂ as a photocatalyst in the form of a nanofilm irradiated with UV-A light (365 nm). The TiO₂ nanofilm was deposited on the borosilicate glass substrate by sol-gel dip coating method. For the preparation of TiO₂ sol, the following components were used: titanium (IV) isopropoxide as the titanium precursor, propanol as a solvent, nitric acid as a catalyst and acetylacetone for peptization. Crystal structure of TiO₂ was identified by X-ray diffraction (XRD) method.

P-C10

The photocatalytic degradation process of Congo Red dye was monitored by means of UV-Vis spectrophotometry. Experiments were performed at 25°C. The experimental results indicated that degradation rate of Congo Red dye follows pseudo first-order kinetics according to the Langmuir-Hinshelwood (L-H) model.

Analiza nastajanja plinova za $ZnAl_2O_4$ prekursore pripravljene sol-gel metodom
Evolved gas analysis of sol-gel derived precursors for $ZnAl_2O_4$ synthesis

Vilko MANDIĆ^a, Emilija TKALČEĆ^a, Stanislav KURAJICA^a, Joerg SCHMAUCH^b, Ivan BRNARDIĆ^c

^aUniversity of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulicev trg 19, HR-10000 Zagreb, Croatia

^bUniversity of Saarland, FR 7 3, D-66041 Saarbrücken, Germany

^cUniversity of Zagreb, Faculty of metallurgy, Aleja narodnih heroja 3, HR-44103 Sisak, Croatia

Thermally evolved gases released from precursors used for gahnite ($ZnAl_2O_4$) synthesis were monitored by simultaneous thermogravimetry and differential thermal analysis coupled online with mass spectrometer (TG/DTA-EGA-MS) and FTIR spectroscopic gas cell (TG/DTA-EGA-FTIR), respectively, up to 1000 °C. Al-sec-butoxide [$Al(O^iBu)_3$], as the source of aluminum and $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ as the source of zinc, were used as starting materials. The dry gels and thermally treated samples were characterized by X-ray diffraction analysis (XRD). The course of thermal reaction is dominated by initial formation of layered double hydroxides ($Zn-Al-NO_3/LDH$), followed by intermediate $Zn(NO_3)(OH) \cdot H_2O$ phase and gahnite at as low as 300°C. According to online coupled mass spectrometry, the decomposition of LDH starts with an evolution of water ($m/z=18$) and CO_2 ($m/z=44$) above 90 °C. The evolution rate of CO_2 reveals its maximum at 233 °C and 333 °C. Nitrate anion is revealed by ion fragment of $m/z=30$ at 273 °C and 573 °C. Residuals of butoxide groups were revealed by ion fragment $m/z=56$. In order to gain a deeper understanding in the mechanism of the sample decomposition, TG/DTA-EGA-FTIR analysis was applied. Four small molecular gaseous species were identified by their characteristic absorbance: CO_2 ($\nu_{C=O}$ 2400 cm^{-1}), CO ($\nu_{C=O}$ 2266 cm^{-1}), H_2O (ν_{O-H} 3000-3700 cm^{-1} , δ_{O-H} 1250-1770 cm^{-1}) and NO_2 (1670 cm^{-1} and 1540 cm^{-1}). The change in intensity ratios of gaseous species at about 300 °C was due to the decomposition of LDH and formation of a faint crystalline $Zn(NO_3)(OH) \cdot H_2O$ and $ZnAl_2O_4$.

Keywords: Evolved gas analysis, TG/DTA-MS, TG/DTA-FTIR, Zn/Al layered double hydroxide, XRD, $ZnAl_2O_4$

Karakterizacija bakrom modificirane površine dijatomejske zemlje Characterization of copper modified diatomite surface

Ljiljana MARINIĆ PAJC¹, Alka J. M. HORVAT², Neven TADEJ³, Boris RAKVIN⁴,
Jasenka PETRAN¹, Štefica PODOLSKI¹, Slavica MARINOVIĆ¹, Renata SLAVKOVIĆ¹

¹ INA-Industrija nafte d. d., Lovinčićeva b.b., Zagreb

² Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za analitičku kemiju,
Marulićev trg 20, Zagreb

³ Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Pierottijeva 6, Zagreb

⁴ Institut „Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb

Poznato je da prirodni tekući ugljikovodici, ovisno o nalazištu, sadrže teške metale i/ili njihove spojeve. Prisutnost teških metala može dovesti do niza ozbiljnih ekoloških i vrlo složenih tehničko-tehnoloških problema s posljedicom smanjenja profitabilnosti proizvodnje i kvalitete proizvoda rafinerijske prerade. Količine teških metala u rafinerijskim sirovinama i derivatima rafinerijske prerade potrebno je smanjiti na mjestu moguće emisije u okoliš da bi se ostvario učinkoviti ekološko-tehnološki postupak. Jedan od mogućih načina uklanjanja teških metala iz sirovina/frakcijskih proizvoda rafinerijske prerade su razni sorbensi.

P-C12

U ovom radu odabrana je prirodna dijatomejska zemlja te je modificirana u svrhu učinkovitijeg uklanjanja nekih teških metala. Karakterizacija strukture modificiranog materijala provedena je primjenom različitih tehnika: rendgenskom difrakcijom na prahu (XRD), elektronskom spinskom rezonancijom (ESR), pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM), spektrometrijom apsorpcije infracrvenog zračenja (FT-IR) i nekim drugim metodama.

Strukturalna karakterizacija modificiranog sorbensa je pokazala da dodatak modifikatora, posebno zasićenih otopina soli bakra, prirodnoj dijatomejskoj zemlji (CuDz) dovodi do promjena u kemijskom i mineraloškom sastavu, morfološkim strukturama, hidrofilnim odnosno hidrofobnim svojstvima.

Komercijalne Dz sadrže silicij (89,2 % SiO₂) aluminijski (5,87 % Al₂O₃), željezo (3,35 % Fe₂O₃) i kalij (3,66 % K₂O) te tragove zemnoalkalijskih i ostalih metala. U strukturi Dz identificirane su sljedeće skupine: silanolne (Si-OH), siloksanske (Si-O-Si), hidroksidne (O-H). Mineraloški sastav Dz pokazuje uglavnom amorfni SiO₂ s vrlo malim udjelima kvarca, kristobalita, getita, kaolinita i ostalih minerala glina. Mineraloški sastav modifikacija CuDz također pokazuje prisutnost kvarca, kristobalita i kaolinita kao u izvornoj Dz no dokazana je i prisutnost halkantita, bonatita i eriohalcita.

Morfološka struktura modifikacija CuDz određena je pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) te je uspoređena s morfološkom strukturom Dz. Vidljivo je da se modificirana CuDz bitno razlikuje od početne strukture Dz jer se na perforiranoj strukturi fosilnih ostataka izvornih dijatoma uočavaju istaložene kristalične nakupine soli. Površinski klasteri identificirani su (ESR) u svim modifikacijama CuDz, bilo da su modificirane sa zasićenim ili razrijeđenim otopinama soli.

Karakterizacija sol-gel TiO₂ filmova IR-spektroskopijom
Characterization of sol-gel TiO₂ films by means of the IR-spectroscopy

Veronika MARINOVIĆ¹, Lidija ČURKOVIĆ², Ivana BAČIĆ¹ & Davor LJUBAS²
¹Centar za forenzična ispitivanja, istraživanja i vještačenja *Ivan Vučetić*, MUP-RH, Ilica 335,
Zagreb

²Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, Zagreb

U ovom radu napravljena je karakterizacija sol-gel TiO₂ filmova FTIR analizom u području apsorpcija od 4000 cm⁻¹ do 600 cm⁻¹. U tu svrhu priređena su dva sola. Kao prekursor korišten je titanov izopropoksid, kao otapalo 2-propanol, uz dodatak nitratne kiseline kao katalizatora i acetilacetona za peptizaciju. Oba sola sadrže istu količinu navedenih komponenti, razlika kod jednog sola je u dodatku polietilenglikola (PEG-a). FTIR analizom je praćen proces od sušenja gela do kristalizacije TiO₂ u temperaturnom području od 100°C do 550°C te je utvrđen položaj karakterističnih vrpca. IR-spektri sol-gel TiO₂ filmova s ili bez dodatka PEG međusobno se razlikuju ovisno o temperaturi pri kojoj su tretirani. Kod viših temperatura (iznad 250°C) IR-spektri gube vrpce karakteristične za organske spojeve koji su korišteni za pripremu sola, a nastaju i pojačavaju se vrpce karakteristične za kristalnu fazu TiO₂.

P-C13

Rendgenska fotoelektronska spektroskopija i impedancijska spektroskopija u istraživanju Nitinola modificiranog tankim organskim filmovima
X-ray photoelectron spectroscopy and impedance spectroscopy studies of Nitinol modified by thin organic films

Ingrid MILOŠEV¹, Željka PETROVIĆ², Barbara KAPUN¹, Mojca SERUČNIK¹, Mirjana METIKOŠ-HUKOVIĆ²

¹Jožef Stefan Institute, Jamova c. 39, 1000 Ljubljana, Slovenia

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

P-C14

The self-assembly of organic molecules is a cost effective way of functionalization of metallic and inorganic surfaces for various applications in medicine and biochemical engineering. In the present work the Nitinol (Ni-Ti alloy) surface was modified with octadecylphosphonic acid by two different methods: immersion and aerosol spraying. Electrochemical properties of modified Nitinol samples were investigated in simulated body fluid (Hank's solution) using polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements. It was found that the self-assembled films of phosphonic acid improve the corrosion resistance and biocompatibility of the Nitinol surface.

The composition and the thickness of self-assembled films on the Nitinol surface were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Angle resolved XPS analysis was explored to perform a non-destructive depth profiling of the surface layer. This analysis enables: (i) the determination of molecular orientation within the self-assembled layer, especially the orientation of carbon, phosphorus and oxygen, which are the main components of these surface layers; (ii) the determination of the oxidation state and the chemical environment of individual elements at the surface. The results indicate that the formation of layers occurred through chemical bonding with the alloy surface. Self-assembled films prepared by immersion of Nitinol in phosphonic acid are several nm thick, whereas films prepared by spraying are much thicker, up to 20 nm.

Keywords: Nitinol; Phosphonic acid; Self-assembled films; X-ray photoelectron spectroscopy; Electrochemical impedance spectroscopy.

Primjena brze metode za određivanje reaktivnog SiO₂ u letećem pepelu
Appliance of rapid method for determination reactive silica in fly ash

Mario Nikola MUŽEK & Jelica ZELIĆ

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

Thermal power plants produce large amounts of fly ash (FA), which must be disposed in landfills and is a significant environmental problem. Researches suggest that FA can be converted into geopolymers, which are good binders for construction. Reactive silica (SiO₂) is the main active constituent located in the glass phase of the fly ash and the fraction of the total silica participating in the pozzolanic reactions. It controls the use of FA in cement and building materials.

The aim of this work was to determine reactive silica in the fly ash by acid treatment followed by alkali digestion in a digestion bomb under pressure. The obtained SiO₂ was precipitated as potassium hexafluorosilicate (K₂SiF₆). The precipitate was filtered, washed and hydrolyzed with warm water and finally titrated with NaOH.

The percentage of reactive silica was calculated using equation:

$$\% \text{ Rective silica} = \frac{\text{mL NaOH} \times 0,001 \times 100}{\text{Weight of sample}} \quad [1]$$

P-C15

[1] N.K. Katyal, J.M. Sharma, A.K. Dhawan, M.M. Ali, K. Mohan, Cem. Concr. Res, **38** (2008) 104-106.

Mehanička otpornost uzorka briketa u spektrometriji emisije rentgenskih zraaka i vrijeme ozračivanja
Mechanical resistance of briquettes sample in X-ray emission spectrometry and irradiations time

Vjera NOVOSEL-RADOVIĆ, Nikol RADOVIĆ*, Franjo ŠAFAR

Željezara Sisak, Sisak, Hrvatska

*Geodetski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska

nradovic@geof.hr

P-C16

Uzorci praha oblikovani u briket predstavljaju kompaktne tvorevine glatke površine otporne na rukovanje [1]. Tijekom uporabe standardnih uzoraka visoko pečne troske zapažene su promjene u mehaničkoj otpornosti uzorka briketa na rukovanje i izmjerenim vrijednostima relativnog intenziteta analitičkih linija SiK_α , CaK_α , MgK_α i SK_α . Za iznalaženje uzroka uporabljeni su uzorci visoko pečne troske (SiO_2 35,5 %; CaO 33,4 %; MgO 7,1 % i S 0,94 %). Usitnjeni uzorci (u vibracionom mlinu 5 minuta) su homogenizirani (2,5 minute) uz dodatak veziva: škroba (u omjeru 1:13,6; 1:6; 1:4,5; 1:3; 1:2,5; 1:2; 1:1,5 i 1:1,3), smjese škrob: Li_2CO_3 (1:1; 3:1 i 5:1), grafita (5:1; 1:1 i 1:2) i sitno kristalične celuloze (4:1; 3:1; 2:1 i 1:1).

Homogenizirani uzorci su oblikovani u briket uporabom Al-posudice, tipa Spex pri tlaku 195,06 MPa. Dobivenim uzorcima briketa određena je otpornost na rukovanje uporabom VDM aparature [2, 3]. Samo uzorci briketa zadovoljavajuće otpornosti na rukovanje izlagani su primarnom snopu rentgenskih zraaka od 0 do 300 minuta u nosaču uzorka PW 1427/40 poluautomatskog rentgenskog spektrometra (anoda Rh 25 mA/45 kV), tipa Philips. Relativni intenziteti analitičkih linija: SiK_α , CaK_α , MgK_α i SK_α mjereni su sukcesivno svakih 0, 60, 180 i 300 minuta 10 puta. Za korekciju utjecaja instrumenta uporabljen je referentni uzorak briketa visoko pečne troske BCS 367. Sve izmjerene vrijednosti obrađene su matematički uz uporabu programa Statistica.

Rezultati istraživanja ukazuju na promjenu izmjerenih vrijednosti relativnih intenziteta analitičkih linija SiK_α , CaK_α , MgK_α i SK_α i promjenu mehaničke otpornosti uzorka briketa na rukovanje s vremenom izlaganja primarnom snopu rentgenskih zraaka. Prema rezultatima pretražne elektronske mikroskopije nastala odstupanja posljedica su pojave efekta površine briketa (u obliku trušenja, nastanka pukotina) i heterogenosti kao posljedice radiolitičkih promjena unutar uporabljenog veziva [4, 5].

[1] Van Grieken, R. E., Markowicz, A. A., Handbook of X-Ray Spectrometry, Sample Preparation for X-Ray Fluorescence, Marcel Dekker, Inc., New York, 2002, 936–976.

[2] Jacobs, J., Nat. Inst. Mat. Repub. J. Afr. Rep. 1742 (1975) 4.

[3] Novosel-Radović, Vj., Maljković, Da., CHIMA 7–8 (1998) 215.

[4] Novosel-Radović, Vj., Radović, N., Šafar, F., Book of Abstract Denver X-Ray Conference, 7–11 August 2006, Denver, Colorado, U. S. A. (2006) 80.

[5] Novosel-Radović, Vj., Radović, N., Balen, M., Šafar, F., Acta Chem. Slov. 56 (2009) 301.

**Razvoj EDXRF metode za određivanje sastava magnezijeva oksida
dobivenog iz morske vode taloženjem prirodnim dolomitom**
**Development of the EDXRF method for determining the composition of
magnesium oxide obtained from seawater by precipitation with natural
dolomite**

Branko PERIĆ, Miroslav LABOR, Pero DABIĆ
Sveučilište u Splitu, Kemijsko tehnološki-fakultet u Splitu, Teslina 10/5, 21000 Split

U radu je provedena klasična volumetrijska analiza uzoraka magnezijevog oksida dobivenog žarenjem magnezijevog hidroksida, istaloženog iz morske vode uz prirodni dolomit kao taložno sredstvo. Uzorci istaloženog magnezijevog hidroksida dobiveni su kombiniranim načinom višekratnog ispiranja zaluženom destiliranom i destiliranom vodom, s ciljem dobivanja konačnog proizvoda sa što manjim udjelom kalcijevog i borovog(III) oksida.

Kod provedbe volumetrijske analize potrebno je dosta vremena za pripremu uzoraka u digestoru, rad s koncentriranim kiselinama te više analiza, posebno za svaki element, te se pokazalo praktično uvesti brzu EDXRF metodu za određivanje sastava uzoraka.

Pripremljeni su standardi koji po sastavu obuhvaćaju očekivane koncentracije pojedinih komponenti u magnezijevom oksidu. Provedena je regresija dobivenih kalibracijskih pravaca i mjerni podatci su pohranjeni u memoriju aparata. Provedeno je određivanje najpovoljnijih parametara metode za pojedine elemente: izbor detektora (proporcionalni ili PIN-diodni detektor), jakost struje i trajanje ozračivanja uzoraka. Umjeravanje metode provedeno je na uzorcima s poznatim sastavom uz potporu baze podataka za standardne uzorke i odabrane parametre metode.

Uvedenom metodom, u kratkom vremenu, moguće je odrediti sastav realnim uzorcima magnezijeva oksida, a usporedba s rezultatima dobivenim volumetrijskom metodom je zadovoljavajuća.

P-C17

Utjecaj simulanata hrane na migraciju omekšavala iz omekšanog poli(L-laktida)
Influence of food-simulating solvents on the plasticizer migration from plasticized poly(L-lactide)

Sanja PERINOVIĆ, Branka ANDRIČIĆ & Luciana ŽMIRE
Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Zavod za organsku tehnologiju, Teslina 10/V,
21000 Split, Hrvatska

P-C18

Poli(L-laktid) (PLLA) je biorazgradljivi alifatski poliester koji se upotrebljava za ambalažu prehrambenih proizvoda, u medicini, u farmaciji, u tekstilnoj industriji itd [1]. PLLA je krt polimer i nužno ga je omekšati prikladnim omekšavalima kako bi bio prikladan za preradu i primjenu [2]. S obzirom na spomenute primjene, ali i unaprjeđenje postupaka omekšavanja, nužno je utvrditi značajke migracije omekšavala iz omekšanog PLLA. Gubitak omekšavala skraćuje vijek trajanja polimernog materijala, a istovremeno može negativno utjecati na ljudsko zdravlje i okoliš. Cilj ovog rada bio je pripremiti omekšani PLLA materijal, odrediti utjecaj simulanata hrane na ukupnu migraciju tvari iz omekšanog PLLA te odrediti toplinska svojstva PLLA prije i nakon migracije. Ispitci omekšanog PLLA pripremljeni su na Brabender plastografu pri 170 °C i 70 o/min, uz vrijeme miješanja od 5 min, a zatim su prešani oko 4 min pri 175 °C u ispitke dimenzija 30×10×1 mm. Uporabljeno omekšavalo je ester limunske kiseline tributilacetil citrat (TBAC), a simulanti hrane su destilirana voda, 3 %-tna otopina octene kiseline i 10 %-tna otopina etanola. Toplinska svojstva dobivenih ispitaka, prije i nakon migracije, određena su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC823^o, Mettler-Toledo) u temperaturnom području od -50 do 200 °C. Utjecaj simulanata hrane na migraciju tvari iz polimernih uzoraka ispitan je tako da su ispitci stavljeni u epruvete u kojima se nalaze odgovarajući simulanti hrane pri 40 °C. Praćen je gubitak mase ispitaka tijekom deset dana. Utvrđeno je da količina migriranog omekšavala raste s vremenom migracije, kreće se u granicama od 1,5-1,8 mg cm⁻² i nakon deset dana najveća je u 10 %-tnoj otopini etanola. Koeficijent difuzije također ovisi o vrsti simulanta hrane koji je uporabljen i snižava se povećanjem polarosti simulanata hrane (polarnost raste u nizu: etanol, octena kiselina, voda). Toplinska svojstva omekšanog PLLA mijenjaju se zbog migracije omekšavala u simulante hrane. Gubitak omekšavala uzrokuje prekrystalizaciju PLLA što se očituje pojavom dvaju pikova taljenja umjesto jednoga [3] i povećanjem udjela kristalne faze u PLLA. Istovremeno, uslijed gubitka omekšavala, staklište omekšanog PLLA pomiče se prema višim vrijednostima.

- [1] Tsuji, H., Polylactides, u: Steinbüchel A., Doi Y.(ur.), Biopolymers. Volume 4: Polyesters III – Applications and Commercial Products, Wiley–VCH, Weinheim, 2002, 129–177.
[2] Jacobsen, S. et al, Polym. Eng. Sci. 39 (1999) 1311.
[3] Di Lorenzo, M., L., Macromol. Symp. 176 (2006) 234.

Samoorganizirajući monoslojevi organskih molekula na metalnim supstratima: fundamentalna i primijenjena istraživanja
Self-assembled monolayers of organic molecules on metal substrates: Fundamental and applied studies

Željka PETROVIĆ^a, Saša OMANOVIĆ^b & Mirjana METIKOŠ-HUKOVIĆ^a

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

^bMcGill University, Department of Chemical Engineering, 3610 University Street, Montreal, QC, Canada H3A 2B2

The interaction between (bio)organic molecules and surfaces is one of the most exciting and widely studied aspects of modern surface science. The most remarkable molecule-substrate interaction is spontaneous self-assembly of (bio)organic molecules on surfaces into well-ordered arrays. The self-assembly is a simple process taking place during immersion of an appropriate substrate in a solution of (bio)organic molecules. How well these assemblies are ordered, depends on the nature of the chemical interaction between the substrate and the adsorbate, as well as on the type of intermolecular interactions. Self-assembled monolayers provide the needed design flexibility at the individual molecular level due to the possible further chemical modification of the terminal functional group of the monolayer. This ability makes self-assembled monolayers (SAMs) excellent systems for a more fundamental investigation of phenomena affected by competing intermolecular, molecule-substrate and molecule-solvent interactions like wetting, adhesion, sensing, electron transfer, molecular recognition, and corrosion.

In this study, the self-assembly of n-alkanethiols on gold and copper was carried out to obtain a comprehensive overview of the suitability of the SAMs as functional coatings on inert (gold) and reactive (copper) metals, for possible applications in various advanced technologies. The characterization of the SAMs was performed using a range of state-of-the-art surface and electrochemical AC and DC methods. Fundamental investigations of the relationships among structure, electric and dielectric properties of SAMs, and the heterogeneous charge transfer reaction were performed on a model system gold|SAM|electrolyte. The application of SAMs as barrier (blocking) layers for the corrosion protection of reactive metals in aggressive environments was studied on the system copper|SAM|electrolyte.

Keywords: (Bio)organic molecules; Self-assembled monolayers; Gold; Copper.

Utjecaj zeolita i montmorilonitne gline na toplinsku postojanost polietilena niske gustoće
Effect of zeolite and montmorillonite clay on thermal stability of low density polyethylene

Anita PTIČEK SIROČIĆ, Zvonimir KATANČIĆ, Zlata HRNJAK-MURGIĆ & Jasenka JELENČIĆ

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

P-C20

Toplinska postojanost materijala definira se kao sposobnost materijala da kroz određeno vrijeme i pri određenoj temperaturi zadrži svoja osnovna fizikalna svojstva koja se zahtijevaju za određenu namjenu. Poznato je da su polimeri materijali niske toplinske stabilnosti što ograničava njihovo korištenje pri višim temperaturama na kojima dolazi do degradacije i gubitka svojstava. Toplinska postojanost polimera odraz je kemijskog sastava i strukture. Pripremom polimernog nanokompozita dolazi do značajne promjene u strukturi materijala koja znatno povećava toplinsku postojanost [1]. Zeoliti se dodaju polimerima s ciljem povećanja toplinske postojanosti budući da razlaganjem stvaraju slobodne radikale koji usporavaju proces toplinske razgradnje. Toplinska razgradnja polimera endoterman je proces u kojem je potrebno dovesti veću energiju od energije veze dvaju atoma, odnosno polimer prvo mora apsorbirati toplinu za kidanje primarnih veza, a kada je taj uvjet zadovoljen, dolazi do razlaganja.

U ovom je radu ispitivana toplinska stabilnost polietilena niske gustoće (LDPE) kojemu su dodana aluminosilikatna punila: prirodni zeolit-klinoptilolit (TMAZ 7) i prirodna glina-montmorilonit (Cloisite 20A). Zeolit je mikropunilo, dok je montmorilonit nanopunilo koje je dodatno modificirano dugolančanim organskim molekulama kako bi se poboljšala njegova mješljivost s polimernom matricom. Uzorci su pripremljeni ekstrudiranjem polietilena u dvopužnom ekstruderu uz dodatak zeolita u udjelu od 2 do 6 % te s 3 % montmorilonita. Toplinska stabilnost određena je termogravimetrijskom analizom (TGA) te je provedena kinetička analiza integralnom izokonverzijskom Kissinger-Akahire-Sunose (KAS) metodom. Rezultati pokazuju blago povećanje toplinske stabilnosti uzoraka polietilena pripremljenih s punilima u odnosu na čisti polietilen.

[1] Wilkie, C. A.: *An Introduction to the Use of Fillers and Nanocomposites in Fire Retardancy* u: Le Bras, M., Wilkie, C. A., Bourbigot, S., Duquesne, S., Jama, C.: *Fire Retardancy of Polymers*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005., str.5.

Hidrogelovi i nanokompoziti poli(etilen oksid)a priređeni gama-zračenjem Poly(ethylene oxide) based hydrogels and nanocomposites prepared by gamma-radiation

Irina PUCIĆ

Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, Zagreb

Izlaganjem polimera ionizirajućem zračenju postiže se temperaturno neovisna i homogena inicijacija kemijskih reakcija bez korištenja inicijatora, a konačni proizvod je sterilan, što su samo najvažnije prednosti radijacijske modifikacije. Ovisno o kemijskoj prirodi, ali i o drugim faktorima, ozračeni polimeri se mogu umrežiti ili degradirati. Kod poli(etilen-oksida), PEO, koji je djelomično kristalan polimer s raznovrsnom primjenom (polielektroliti, hidrogelovi, farmaceutici), moguće su obje reakcije [1]. U čvrstom PEO, naročito u prisutnosti kisika, ionizirajuće zračenje uzrokuje degradaciju, a u inertoj atmosferi djelomično umreženje. I degradacija i umreženje smanjuju stupanj kristalnosti, što je i poželjno za neke primjene PEO. U otopinama, ovisno o koncentraciji, otapalo zasjenjuje polimer i smanjuje direktno djelovanje zračenja pa se može reći da ga time više ili manje štiti. Prevladava indirektno djelovanje što znači da polimer reagira s proizvodima radiolize otapala [2]. Slično zaštitno djelovanje pripisuje se i nanočesticama, ali su radijacijski efekti u nanomaterijalima slabo istraženi.

P-C21

Priređene su vodene otopine PEO različitih koncentracija, neke su propuhane dušikom, a u neke je dodana nano-silika. Te otopine ozračene su različitim dozama γ -zračenja. Dobiveni hidrogelovi i nanokompoziti osušeni su i analizirani metodama diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i FTIR spektroskopije. U DSC termogramima uočeno je sniženje temperatura i toplina faznih transformacija proporcionalno dozi, a izraženije je kod nanokompozitnih hidrogelova. U tim uzorcima prevladavala je degradacija pa nano-silika očito nije "zaštitila" PEO. U hidrogelovima priređenim iz otopina propuhanih dušikom, prevladavalo je umrežavanje, a u njihovim FTIR spektrima uočeno je proširenje $-C-O-C-$ "tripleta" s maksimumima pri 1150, 1110 i 1060 cm^{-1} . Degradaciju nanokompozitnih hidrogelova pratilo je suženje i porast relativnog intenziteta tog "tripleta". U obje vrste uzoraka je, naročito kod većih doza, opaženo da se vibracije pri 1342 cm^{-1} i 1360 cm^{-1} , koje su karakteristične za PEO u kojem je prisutna kristalna faza, spajaju u jednu, pri 1350 cm^{-1} , što je znak amorfizacije. Degradacija je uočena i u hidrogelovima priređenim iz otopina iz kojih nije prije zračenja bio uklonjen kisik što ukazuje da je ionizirajuće zračenje direktno djelovalo na otopljeni PEO u cijelom ispitanom koncentracijskom području.

[1] Zainuddin, J. Albinska, P. Ulański i J. M. Rosiak, J. Radioanal. Nucl. Chem. 253 (3) (2002) 339–344.

[2] Rosiak, J.M., Ulański, P., Radiat. Phys. Chem. 55 (1999) 139–151.

Karakterizacija povijesnog tekstilnog materijala Characterization of historical textile materials

Iva REZIĆ¹, Lidija ĆURKOVIĆ² & Magdalena UJEVIĆ³

¹Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno tehnološki fakultet, Prilaz baruna Filipovića 28a, Zagreb

²Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, Zagreb

³Hrvatski zavod za javno zdravstvo, Rockefellerova 7, Zagreb

Metalna vlakna nalaze se na mnogobrojnim povijesnim i suvremenim tekstilnim predmetima. Povijesni uzorci svjedoci su bogate hrvatske povijesti i kao takvi zaslužuju veliku pažnju i napore kako bi ostali sačuvani za slijedeće generacije. Karakterizacija povijesnih metalnih vlakana važna je kako bi se pravilno odabrali postupci čišćenja, čuvanja, konzervacije i restauracije vrlo vrijednih i rijetkih povijesnih materijala, kako bi mogli razlikovati originalne predmete od njihovih krivotvorina, ali i kako bi se proniknulo u tajne proizvodnje povijesnih predmeta od velike važnosti za našu povijesnu i kulturnu baštinu.

P-C22

U ovom je radu karakteriziran povijesni tekstilni materijal koji sadrži tekstilni nosioc, smru (tekstilno vlakno omotano metalnim vlaknom) te dvije vrste metalnih perlica.

Metalnim dijelovima (metalnom vlaknu i metalnim perlicama) određen je kemijski sastav uporabom atomske apsorpcijske spektrometrije i optičke emisijske spektrometrije. Morfologija uzoraka određena je pretražnim elektronskim mikroskopom.

Karakterizacija organsko-anorganskih hibrida pripremljenih sol-gel postupkom
Characterization of organic-inorganic hybrids prepared by sol-gel process

Anamarija ROGINA, Klaudia PALJAR, Zdeslav JELAŠIĆ, Jelena MACAN & Marica IVANKOVIĆ

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

Polimerne matrice mogu se ojačavati anorganskim punilima nastalim *in situ* tzv. *sol-gel* postupkom [1]. Takvi sustavi nazivaju se organsko-anorganskim hibridima. *Sol-gel* postupak se sastoji od hidrolize i kondenzacije alkoksi derivata metala. Hibridni materijali s kovalentnim vezama između dvije faze privlače posebnu pozornost, jer jaka međudjelovanja kao što su kovalentne veze smanjuju termodinamičku težnju za razdvajanjem faza i osiguravaju pripremu prozirnih materijala dobrih svojstava [2].

U ovom su radu pripremljeni organsko-anorganski hibridni materijali na temelju poli(metil-metakrilata), PMMA, i organski modificiranog silicijevog alkoksida, 3-glicidiloksi-propiltrimetoksisilana (GLYMO), uz poli(oksipropilen)diamin kao umreživalo. Sol-gel reakcije su provedene u 15 % otopini poli(metil-metakrilata) u tetrahidrofuranu. Vremenske promjene viskoznosti sustava praćene su u Höpplerovom viskozimetru pri temperaturi od 20 °C.

Karakterizacija hibridnih materijala provedena je infracrvenom spektroskopijom s Fourierovim transformacijama signala, termogravimetrijskom analizom, te otapanjem materijala u tetrahidrofuranu.

Svojstva hibridnih materijala pripremljenih iz otopine su uspoređena sa svojstvima materijala dobivenih simultanom polimerizacijom metil-metakrilata i 3-glicidiloksi-propiltrimetoksisilana uz poli(oksipropilen)diamin kao umreživalo [3].

P-C23

[1] Schubert, U., Hüsing, N., Lorenz, A., Chemistry of Materials, 7 (1995) 2010-2027.

[2] Wojcik, A.B., Klein, L.C., Journal of Sol-Gel Science and Technology 5 (1995) 77.

[3] Ivanković, M., Brnardić, I., Ivanković, H., Huskić, M., Gajović, A., Polymer 50 (2009) 2544.

Modifikacija tekstilija sol-gel postupkom Modification of textiles by sol-gel process

Maja SOMOGYI ŠKOC¹, Jelena MACAN² & Emira PEZELJ¹

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

² Sveučilišta u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

Od suvremenih tekstilnih materijala zahtijeva se visoka učinkovitost, većinom i višefunkcionalnost, tj. sposobnost zaštite od više vrsta štetnih utjecaja, uz istodobno osiguranje potrebne udobnosti. Riječ je o visokozahajevnim tekstilnim materijalima za čiji razvoj i proizvodnju su nužna znanstvena istraživanja izražene interdisciplinarnosti.

Sol-gel postupak je jedan od novih i potpuno drugačijih pristupa modifikaciji tekstilnih materijala te se smatra jednim od najvažnijih otkrića posljednjih desetljeća [1]. U području tekstilne tehnologije pruža velike mogućnosti u pogledu osmišljavanja i postizanja ciljanih modifikacija koje mogu promijeniti aktivnost tekstilne površine i rezultirati novim višefunkcionalnim svojstvima tekstilnog materijala, od strogo tekstilnih (pad tkanine, udobnost, opip, i dr.), površinskih (vodo/uljeodbojnost, otpornost na habanje, i dr.) do optičkih (boja, UV-apsorpcija, i dr.) i bio-aktivnih sustava (biocidne prevlake). Posljednjih petnaestak godina je iz tog područja objavljen veći broj radova, čemu je sigurno doprinijela mogućnost primjene sola tehnikama koje se i inače koriste u tekstilnoj industriji, npr. postupkom uranjanja ili fulardiranjem nakon čega slijedi toplinsko geliranje.

Funkcionalizacija tekstilija sol-gel postupkom može se provesti kemijski ili fizikalno modificiranim silikatnim solovima uz dodatak nanočestica koje omogućuju dobivanje brojnih svojstava bez preklapanja (multifunkcionalnost), tj. da se ona međusobno ne isključuju, što je najčešći problem kod kombiniranih klasičnih obrada tekstila. Tako se npr. silikatni nanosolovi koriste za postizanje uljeodbojnosti, samočišćenja, UV zaštite, otpornosti na gorenje, antistatičkih i antibakterijskih svojstava tekstilija.

U sol-gel sintezi kao polaznu tvar (prekursor) tekstilni kemičari najčešće koriste tetraetoksisilan (TEOS), tetrametoksisilan (TMOS) i titan(IV)-izopropoksid, pri čemu su alkoksisilani odnosno silicijski alkoksidi najčešće upotrebljavane polazne tvari.

Danas su vodene disperzije koloidnih polisilikata i komercijalno dostupne (Ludox[®], Nyacol[®], Levasil[®], Köstrosol[®] i dr.), a u ovom trenutku znanstvenici vjeruju da novi pravni okvir Europske unije REACH (Registracija, Evaluacija, Autorizacija i Ograničavanje kemikalija) neće zaustaviti inovacijski zamah na području primjene sol-gel postupka u tekstilnoj tehnologiji [2].

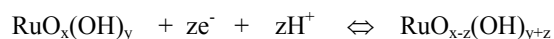
[1] Mahltig, B.; Textor, T.: *Nanosols and Textiles*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., British Library Cataloguing-in-Publication Data, 2008.

[2] Brückmann, R.; Koch, M.; Lutz, H.: *Uspješna primjena nanotehnoloških sol-gel postupaka na tekstu*, Tekstil 56 (3) 174-177, 2007.

Utjecaj temperature predobrade na elektrokemijska svojstva hidratiziranog RuO₂
Effect of the temperature pretreatment on electrochemical properties of hydrous RuO₂

Suzana SOPČIĆ, Marija KISELJAK, Zoran MANDIĆ, Marijana KRALJIĆ ROKOVIĆ
University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb

The electrochemical reaction of ruthenium oxide exhibits a capacitive-like behavior, which means that it achieves high currents over a wide potential range. It also has very reversible and reproducible electrochemical behavior, the capability to store very high charge and to release it fast enough upon demand as well as capability to be oxidized and reduced several thousands times without significant chemical or mechanical change. Because of these properties, ruthenium oxide has potential applications as an electrode material in supercapacitors. The overall charging/discharging reaction of ruthenium oxide can be generally represented by equation [1]:



Pseudocapacitance reaction of hydrous ruthenium oxide was investigated by cyclic voltammetry combined with electrochemical quartz-crystal microbalance (EQCM) in H₂SO₄ and Na₂SO₄ electrolyte solutions. The ruthenium oxide electrode was prepared by attaching the ruthenium oxide particles on gold covered quartz electrode and was heated at various temperatures. From given reaction it can be concluded that both electronic conductivity and proton availability are necessary for good performance of ruthenium oxide in supercapacitor applications. These two conductivities were regulated by temperature pre-treatment of hydrous ruthenium oxide.

The results show that there are at least three different processes taking place simultaneously during the redox reaction of ruthenium oxide electrode, but their contribution vary depending on the electrolyte used, temperature pretreatment and potential range. The influence of the annealing temperatures on the characteristics of the redox reaction of hydrous ruthenium oxide as well as on its capacitance was confirmed.

[1] B. E. Conway, Electrochemical supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications, Kluwer Acad./Pleum Publ., New York 1999

D

OBRAZOVANJE
EDUCATION

Kurikulum i zahvala prof. Ilse Steffan
Curriculum and appreciation to prof. Ilse Steffan

Iva REZIĆ¹, Iva JURANOVIĆ-CINDRIĆ², Nenad TOMAŠIĆ², Sanda RONČEVIĆ² & Michaela ZEINER³

¹ Tekstilno tehnološki fakultet, Prilaz baruna Filipovića 28a, Zagreb, Croatia

² Prirodoslovno matematički fakultet, Horvatovac 95, Zagreb, Croatia

³ Faculty of Chemistry, Waehringerstrasse 38, Vienna, Austria

Many Croatian young chemists and chemical engineers have been working in the Group of Atomic Spectroscopy of the Institute of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Vienna (Austria), under supervision of prof. dr. Ilse Steffan.

The following techniques and instrument combinations were in use: inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry (ICP-AES), graphite furnace - atomic absorption spectrometry (GFAAS), inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) and separation techniques like HPLC, PAGE, CE, IC. Hyphenation of separation methods and specific atomic detection research areas included multi element analysis by ICP-AES or GFAAS, analyses of trace and ultra trace elements in e.g.: water systems or rock samples, nutrition, biological samples, prosthetic materials, archeological materials (ceramics, bones, bronze), textiles, speciation of metals in different matrices, gaseous sample introduction (hydride generation) in ICP-AES or GFAAS, hyphenation of separation methods and atomic specific detection and investigation of the effects of organic solvents in the Ar-plasma.

The results of this fruitful cooperation are numerous publications in scientific journals and presentations at different international conferences which will be presented here. The most important outcome is, nevertheless, the knowledge and support that was given to us during many years of working together, for which we are mostly grateful to prof. Ilse Steffan.

P-D1

**Utjecaj vizualizacije na učenička postignuća u
srednjoškolskoj nastavi kemije**
**The impact of visualization on learner's achievements
in secondary chemistry education**

Marina LUETIĆ

3. gimnazija, Matice hrvatske 11, Split

Većina obrazovnih istraživanja snažno podupire uporabu vizualizacijskih nastavnih sredstava u nastavi kemije, pogotovo u slučaju preporuka za korištenje 3D-vizualizacijskih nastavnih sredstava.[1,2,3,4]

Međutim, postoje i neka oprečna izvješća, pogotovo u pogledu spolno uvjetovanih razlika u percepciji 2D i 3D prostora.[5]

Navedene suprotnosti potaknule su istraživanje koje je pokušalo utvrditi vezu između korištenja različitih vizualizacijskih nastavnih sredstava i učeničkih postignuća u nastavi (bio)kemije u sekundarnom obrazovanju u RH. Analiza prikupljenih podataka pokazala je da izbor vrste vizualizacijskih sredstava nije utjecao na razinu učeničkih postignuća ($F = 0,64 < F_{krit.}$; uz $df = 2,146$), kao ni moguća interakcija spola i načina vizualizacije ($F_{A-B} = 0,675 < F_{krit.}$; uz $df = 2,143$).

U svojoj drugoj komponenti analiza je pokazala da spol utječe na kvalitetu (uspješnost usvajanja) znanja ($F_A > F_{krit.}$; $df = 1$ i 143). Ipak, uzimajući u obzir rezultate prethodne interakcije, razlog tomu nije u izboru između 2D- ili 3D-vizualizacijskih sredstava.

Nekoliko je mogućih uzroka ovakvim rezultatima: način korištenja računalno generiranih 3D-animacija tijekom nastave, prevelika količina prenošenih informacija, način oblikovanja nastave i intrinzička motivacija učenika.

Bez obzira na činjenicu da rezultati istraživanja ne podupiru posebno niti jednu vrstu vizualizacijskih sredstava, učenici koji su poučavani korištenjem računalno generiranih 3D-vizualizacijskih sredstava iskazali su veće zadovoljstvo načinom nastave u odnosu na uporabu (isključivo) 2D-vizualizacijskih sredstava.

[1] Akpan, J. P., *Electr. J. Sci. Educ.* **5** (2001), 3. URL: <http://ejse.southwestern.edu/> (20. 09. 2008.)

[2] Appling, J. R. & Peake L. C., *J. Sci. Educ. Tech.* **13(3)** (2004) 361-365.

[3] Ardac, D. & Akaygun, S., *Inter. J. Sci. Educ.* **27(11)** (2005) 1269-1298.

[4] Balaban, A. T., *J. Sci. Educ. Tech.* **8(4)** (1999) 251-255.

[5] Barnea, N. & Dori, Y. J., *J. Sci. Educ. Tech.* **8(4)** (1999) 257-271.

Znanstvena metoda i početak učenja kemije **The scientific method and introductory chemistry course**

Martina PALOŠIKA & Nenad JUDAŠ

Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science,
University of Zagreb, Horvatovac 102a, HR-10000 Zagreb, Croatia martina.palosika@gmail.com
judas@chem.pmf.hr

Tijekom posljednjih stotinjak godina kvaliteta prezentiranja temeljnih kemijskih pojmova (eng. *content knowledge*) značajno je napredovala, a u posljednjih tridesetak godina postignut je i značajan napredak u poučavanju društvenog utjecaja kemije. Stoga se tijekom učenja kemije učenika usmjerava na kemijske probleme s kojima se pojedinac i društvo susreću u svakodnevnom životu (eng. *context knowledge*).

Ipak, unatoč svim nastojanjima interes za upis studija kemije (ili neki drugi prirodnoznanstveni studij) i dalje je malen. Istraživanja pokazuju da učenici pred kraj srednje škole uglavnom imaju pozitivan stav prema prirodnim znanostima, ali i izraženu sumnju u vlastite sposobnosti; npr. "Kemija (znanost) je zanimljiva, ali nije za mene." [1]

Razloga za to je mnogo, no jedan od važnijih je sljedeći: tijekom učenja kemije saznajemo puno o njenom sadržaju, puno o njevoj ulozi u životu, ali vrlo malo o tome što znači baviti se kemijom - što znači baviti se znanošću. Na taj način kemija (i znanost) ostaju zanimljivo, ali nepoznato i neistraženo područje u koje će se upuštati samo oni hrabri - oni koji su iz nekog razloga skloni (i vješti) u znanstvenom načinu razmišljanja.

Nužno je tijekom nastavnog procesa omogućiti učenicima da problemima pristupaju (i da ih rješavaju) na znanstveni način. Na taj će se način, učeći kemiju, vježbati u znanstvenoj metodi i spoznati da se i oni mogu baviti znanošću.

Takvu nastavu, naravno, nije moguće organizirati bez eksperimentalnog rada, no pokusi s kojima se to može postići izrazito jednostavni i jeftini! Jedan od takvih pokusa je i pokus u kojem svijeća gori ispod čaše. Razloga za to je mnogo, no izdvojit ćemo sljedeća dva:

- a) pokus je toliko jednostavan da je teško reći da ga ne možemo izvesti tijekom nastave,
- b) iako se na prvi pogled čini i prejednostavnim ovaj je pokus u tumačenju izrazito zahtijevan.

Razradili smo uporabu ovog pokusa za treći razred srednje škole s nastavnim satovima u trajanju od 90 minuta.

[1] Benneth, J. (2010) Making a difference: factors that affect young people's interest and participation in science, *Book of Abstracts, 10th European Conference on Research in Chemical Education*, Pedagogical University of Kraków, Institute of Biology, Department of Chemistry and Chemistry Education, str.10.

Koloidi i kiselinsko-bazna ravnoteža Colloids and acid-base equilibrium

Mirela PAVIĆ & Nenad JUDAŠ

Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu
mirepavi@gmail.com judas@chem.pmf.hr

Koloidni sustavi česti su u Prirodi, a s njima se susrećemo i u svakodnevnom životu. Stoga je bitno upoznati njihova svojstva i načine primjene.

Smjese tvari u kojima su čestice jedne tvari dispergirane u drugoj tvari zovemo disperzni sustavi. Disperzni sustavi mogu biti u bilo kojem agregacijskom stanju. Na temelju veličine čestica dispergirane tvari, disperzne sustave dijelimo na suspenzije, koloide i prave otopine. Suspenzije su disperzni sustavi koji imaju najveće čestice i te čestice predstavljaju zasebnu fazu. Koloidni sustavi imaju nešto manje čestice koje su dovoljno velike da se smatraju zasebnom fazom, ali se u kinetičkom smislu ponašaju slično kao i molekule. Upravo su zbog toga koloidi i zanimljivi.

Važno svojstvo koloida je velika površina dispergiranih čestica te je zbog toga velika i njihova površinska energija. Za očekivati je da će takvi sustavi, u energijskom smislu, biti nepostojani. Koloidni sustav se stabilizira koagulacijom - nakupljanjem čestica u veće nakupine. Međutim, koloidni sustavi često mogu biti i stabilni tijekom duljih vremenskih perioda. U takvim koloidnim sustavima čestice su dispergirane u obliku hidrofobnih micela što onemogućuje njihov međusobni dodir i sprječava koagulaciju. Moguće je i nastajanje hidrofilnih čestica koje se međusobno odbijaju jer su na svoju površinu vezale katione ili anione prisutne u otopini (prvenstveno one koje i same sadrže). Zbog toga su one jednako nabijene pa se elektrostatski odbijaju te ne dolazi do koagulacije. Dodamo li u sustav ione koji će neutralizirati taj naboj, potaknut ćemo koagulaciju.

Pokusi koje ćemo prikazati u ovom radu upravo su prikladani za istraživanje i objašnjavanje koagulacije koloidnih sustava. Za uspješno tumačenje opažanja iz ovih pokusa učenici bi morali prethodno imati ostvarene (usvojene) sljedeće obrazovne ishode:

- objasniti Brønsted-Lowryevu teoriju kiselina i baza,
- objasniti pojmove: pH-vrijednost, kemijska ravnoteža, konstanta ravnoteže,
- objasniti Le Chatelierov princip,
- objasniti utjecaj promjene koncentracije produkata ili reaktanata na kemijsku ravnotežu.
- objasniti pojam smjese tvari te razlikovati heterogene i homogene smjese tvari
- definirati pojmove aerosol, magla, dim i emulzija,

Naš nastavni prijedlog temelji se na 90-minutnim satovima u kojima učenici izvodeći pokuse i primjenjujući prethodno stečena znanja i vještine saznaju o svojstvima koloidnih sustava. Pri tome razvijaju nove vještine i sposobnosti, apstraktno, kritičko i kreativno mišljenje, te sposobnost primjene prethodno stečenih znanja.

Priprema i ispitivanje fizikalno kemijskih svojstava margarina
Preparation and determination of physical and chemical properties of
margarine

Zoran WEIHNACHT, Sonja RUPČIĆ PETELINC & Siniša HABAZIN
Prirodoslovna škola Vladimira Preloga, Ulica grada Vukovara 269, Zagreb, Hrvatska

Prehrana je jedna od najosnovnijih potreba ljudskog organizma. Njome se osigurava unošenje tvari neophodnih za održavanje organizma na životu, njegov rast i pravilan razvoj. U prehrambenoj piramidi masti su, uz ugljikohidrate, na samome vrhu. Izvor masti u ljudskoj prehrani je i margarin. Margarin se sastoji od najmanje 82 % biljne masti i 16 % vode. Ostatak čine lecitin, šećeri, sol, boje i vitamini.

Postupak proizvodnje sastoji se od hidrogeniranja biljne masti, sastavljanja margarinske smjese, emulgiranja, očvršćivanja i pakiranja.

Cilj ovog rada je pokazati da se margarin može pripremiti i u školskom laboratoriju. Za to je potrebno:

- a) provesti reakciju hidrogeniranja sojinog i palminog ulja u školskom laboratoriju pri normalnom tlaku i pri povišenoj temperaturi uz nikal kao katalizator tj. bez uporabe autoklava. Tijekom pripreme margarina doseg reakcije hidrogeniranja ulja praćen je metodom određivanja jednog broja,
- b) pripremu margarina iz dobivene biljne masti i
- c) odrediti i usporediti odabrana fizikalno-kemijska svojstva dobivenog produkta sa svojstvima nekoliko vrsta margarina dostupnih na tržištu.

Određivana su sljedeća svojstva:

- temperatura mekšanja, kako bi se dobio uvid u sastav masne faze i prikladnost margarina za prehranu
- kiselinski broj, kao pokazatelj količine slobodnih masnih kiselina koje utječu na okus
- peroksidni broj, u svrhu uvida u oksidacijsku stabilnost masti.

Ovim radom pokazano je da je moguće u školskom laboratoriju provesti proces hidrogeniranja biljnih ulja u svrhu dobivanja biljnih masti koje su osnovne komponente za pripremu margarina. Za razliku od industrijskog procesa hidrogeniranja, koji se provodi pod tlakom od 0,36 do 2 atm i traje oko 2 sata, reakcija je u školskom laboratoriju provedena pri atmosferskom tlaku, ali s većom količinom katalizatora i trajala je 6 sati za sojino, odnosno 4 sata za palmino ulje.

Iz dobivene biljne masti uz dodatak vode, kuhinjske soli, lecitina i čistog sojinog ulja pripremljen je margarin, također bez potpune i detaljne simulacije industrijskog procesa koristeći lako dostupne sirovine i opremu koja se može naći u svakom laboratoriju.

P-D5

E

ZAŠTITA OKOLIŠA
ENVIRONMENT PROTECTION

Bioremedijacija procjedne vode duhanskog otpada Bioremediation of leachate from tobacco waste

Ivana ČOSIĆ, Marija VUKOVIĆ

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb

U duhanskoj industriji nastaju velike količine organskog otpada koji sadrži opasne tvari kao što je nikotin. Zbog visoke topivosti u vodi postoji rizik da nikotin dospije u vodonosne slojeve, što je štetno za okoliš i ljudsko zdravlje. Nastale procjedne vode, uz nikotin, mogu sadržavati velike količine organske tvari, kao što je sadržaj humusnih tvari, zatim amonijak, teške metale, klorirane organske i anorganske soli. Analizom toksičnosti potvrđena je opasnost procjednih voda s odlagališta otpada i potreba za učinkovitom obradom. Zbog ispunjavanja zakonskih propisa za ispuštanje procjednih voda u prirodne prijamnike potrebno je ukloniti organsko onečišćenje i toksične komponente iz procjedne vode. Bioremedijacija je alternativni postupak koji se provodi u kontroliranim uvjetima i omogućuje adekvatnu obradu procjednih voda. Procesom bioremedijacije mikroorganizmi pomoću svojih enzima razgrađuju organsko onečišćenje, te uklanjaju toksične komponente iz procjedne vode.

U ovom radu istražena je mogućnost biološke obrade procjedne vode duhanskog otpada. Pokusi su provedeni šaržno s različitim početnim koncentracijama aktivnog mulja, c_X i procjedne vode dobivene iz duhanskog otpada, PV_D . Na početku i na kraju pokusa određivana je biokemijska potrošnja kisika, BPK_5 , te test toksičnosti. Tijekom pokusa praćeni su pH-vrijednost, koncentracija otopljenog kisika, kemijska potrošnja kisika (KPK), suspendirana tvar te organski i anorganski udio u suspendiranoj tvari. Mikroskopskom analizom praćena je kakvoća aktivnog mulja. Učinkovitost procesa obrade procjedne vode dobivene iz duhanskog otpada iznosila je od 65,2 % do 73,2 % pri c_{X1} od 3 g dm⁻³ i od 73,9 % do 79,8 % pri c_{X2} od 6 g dm⁻³ u odnosu na početne koncentracije procjedne vode dobivene iz duhanskog otpada.

P-E1

Istraživanje unosa PCB ribom u ribare i članove njihovih obitelji
Investigation the intake of PCBs into fishermen and their families by fish
consuming

Vedranka HODAK KOBASIĆ¹, Mladen PICER¹, Nena PICER¹ & Sonja PERKOV²

¹Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, Zagreb

²Klinička bolnica Merkur, Zajčeva 19, Zagreb

U životnu sredinu poliklorirani bifenili ulaze kao otpadne tvari koje se ispiru sa zemljišta u vodotoke atmosferskim padalinama, te bioakumulacijom putem morskih i slatkodvodnih organizama direktno ugrožavaju čovjeka.

Usljed neadekvatnog odlaganja otpada na području Bele Krajine u Sloveniji 1983. godine došlo je do značajnog prodora PCB u izvor rijeke Krupe, te tokove rijeka u koje ona utječe (Lahinja i Kupa). Tijekom Domovinskog rata došlo je do oštećenja trafostanice Zadar i izlivanja kondenzatorskog ulja u okoliš zbog čega postoji opasnost od prodora PCB u more obalnog područja Zadra. Izrazito velika zastupljenost ribe u svakodnevnoj prehrani obitelji ribolovaca sa spomenutih područja čini ih "kritičnom" grupom stanovništva po unosu PCB u organizam.

P-E2

Radi procjene stvarne opasnosti od ovih potencijalnih kancerogena, proračunao se dnevni unos PCB u "kritičnu" grupu stanovništva s područja rijeke Kupe (Petrinja i Sisak), obalnog područja Zadra i sjevernog primorja. Uzorci riba za analizu sakupljeni su u razdoblju 1985. do 2004. godine na više lokaliteta duž rijeke Kupe, obalnog pojasa Zadra te tržnica Zadra, Rijeke, Pule i Poreča. Anketirano je 115 obitelji sportskih ribolovaca o potrošnji ribe s područja Siska, Petrinje i Zadra. Iz podataka o učestalosti konzumiranja ribe iz rijeke Kupe i morske ribe, te količine ribe koja se pojede za jedan obrok za cijelu obitelj izračunala se količina ribe koja se mjesečno pojede za svakog člana obitelji na temelju faktora raspodjele obroka. Na osnovi podataka o potrošnji ribe i razinama polikloriranih bifenila u vrstama riba koje se najčešće konzumiraju u ispitivanim obiteljima, procijenjen je dnevni unos ovih zagađivala u organizam. Procijenjeni dnevni unos PCB ribom u istraživanu populaciju Siska i Petrinje kretao se u rasponu od 0,008 do 3,551 $\mu\text{g kg}^{-1}$ tjelesne težine i u određenoj je mjeri prelazio razinu prihvatljivog dnevnog unosa od 1 $\mu\text{g kg}^{-1}$ tjelesne težine, naročito kod najmlađe populacije.

Samo u slučaju povećane konzumacije (naročito od strane mlađe populacije) riba ulovljenih na području zadarske luke razine PCB prelaze prihvatljivu granicu unosa. Na osnovi razina PCB u ribama kupljenim na tržnicama Zadra (2003.), Rijeke (2004.), Pule (2003.) i Poreča (2003.) procijenjen je dnevni unos PCB u ribare i članove njihovih obitelji s navedenih područja. Razina prihvatljivog dnevnog unosa PCB premašena je samo kod najmlađe populacije konzumacijom ribe s riječke tržnice.

Istraživanje distribucije PCB u tlu pokusnog fitoremedijacijskog polja
Investigation the distribution of PCBs in soil of experimental
phytoremediation field

Vedranka HODAK KOBASIĆ, Mladen PICER & Nena PICER
Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, Zagreb

Tijekom domovinskog rata, raketiran je kondenzator trafostanice Zadar. Ulje iz kondenzatora koje je sadržavalo PCB prolilo se u okolno područje. Zagađeno tlo je sakupljeno oko uništenog kondenzatora trafostanice te je nakon homogeniziranja uz pomoću velikog mješača betona, izgrađeno pokusno polje za istraživanje fitoremedijacije. Nakon pripreme remedijacijskog polja ispitana je homogenost tla s obzirom na razine PCB. Sakupljeno je ukupno 5 uzorka tla iz 4 gredice i njihovoj smjesi. Početne razine PCB u tlu istraživanih gredica prilično su podjednake i izražene u ekvivalentima Aroclor 1248 kreću se u rasponu od 71,0 do 77,9 mg kg⁻¹ i sume 7 PCB u rasponu od 15,87 do 17,36 mg kg⁻¹. Ovi rezultati ukazali su da je intenzivnim mješanjem nejednoliko zagađenog tla u mješalici za beton, postignuto relativno dobro homogeniziranje tla s obzirom na razine PCB. Eksperimentalno polje se sastojalo od 10 gredica koje su oko tri mjeseca nakon pripreme polja posijane odabranim biljkama. U to vrijeme je sakupljeno 10 uzoraka tla s površine i 10 uzoraka tla s dubine od 10-15 cm te je izvršena je analiza PCB. Rezultati analiza su pokazivali značajnu nehomogenost tla s obzirom na razine PCB kako na površini tako i u dubinskom sloju. Nakon izrastanja biljaka, u dva navrata uzorkovano je tlo u području korijena biljaka te je i na tim uzorcima izvršena analiza PCB. Istraživanja raspodjele PCB u tlu vršena su tijekom 38 mjeseci te su u radu prikazane i diskutirane promjene razina PCB u tlu tijekom toga istraživanja.

P-E3

Sezonske varijacije masenih koncentracija PAU u seoskom području
Seasonal variations of mass concentrations of PAHs in rural areasIvana JAKOVLJEVIĆ, Anica ŠIŠOVIĆ, Gordana PEHNEC, Vladimira VADIĆ, Silvije
DAVILA

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska c. 2, Zagreb

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAU) nastaju za vrijeme nepotpunog sagorijevanja ili pirolize organskih tvari, za vrijeme industrijskih procesa, osim toga nastaju i kao posljedica prirodnih procesa kao što je karbonizacija pa stoga čine rasprostranjenu skupinu zagađivača zraka. Zbog njihove štetnosti na čovjekovo zdravlje, neki od policikličkih aromatskih ugljikovodika imaju kancerogena, a neki i mutagena svojstva, pa je stoga potrebno pratiti koncentraciju PAU u zraku. U ovom radu mjerena je koncentracija policikličkih aromatskih ugljikovodika u seoskom području tijekom zimskog i ljetnog perioda. Uzorci su sakupljeni mjesec dana u zimskom i u ljetnom periodu kroz 24 h na dan, na filter papir od kvarcnih vlakana. Do analize uzorci su spremljeni u aluminijske folije u frižideru na temperaturu od $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Analiza je rađena pomoću kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC) sa fluorescentnim detektorom promjenjivih valnih duljina ekscitacije i emisije. Određivani su fluoranten, piren, benzo(a)antracen, krizen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, benzo(ghi)perilen, indeno(1,2,3-cd)piren. Raspon masene koncentracije za benzo(a)piren (BaP) zimi varirao je od $0,057 - 1,526\text{ ngm}^{-3}$, dok je za vrijeme ljetnog perioda raspon koncentracija varirao od $0,009$ do $0,111\text{ ngm}^{-3}$. Uspoređujući tih mjesec dana mjerenja kroz zimski i kroz ljetni period vidljivo je da su koncentracije zimi znatno veće, što je najviše izraženo na fluorantenu i pirenu koji su glavni spojevi koji nastaju za vrijeme izgaranja drveta, to su ugljikovodici s malim brojem prstena što ih čini nestabilnim pri visokim temperaturama pa je i razumljivo da su njihove masene koncentracije prisutne u zraku u ljetnom periodu neznatne i kreću se oko $0,008\text{ ngm}^{-3}$ za fluoranten i $0,011\text{ ngm}^{-3}$ za piren. Koncentracija BghiP za vrijeme ljetnog perioda je visoka s obzirom na druge ugljikovodike zbog velike stabilnosti na visokim temperaturama.

P-E4

Kompostiranje smjese duhanskog otpada i otpadaka jabuka Co-composting of tobacco and apple waste

Nina KOPČIĆ, Felicita BRIŠKI

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb

Za uspješno kompostiranje bitan je čitav niz čimbenika, a među najvažnijima su fizikalno-kemijska svojstva supstrata. Malo je supstrata koji sastavom i svojstvima mogu biti okarakterizirani kao „idealni“ supstrati za kompostiranje te je nerijetko potrebno čvrstom otpadu dodati različite kemijske tvari s ciljem podešavanja optimalnih vrijednosti omjera C:N te pH-vrijednosti. Miješanjem različitih vrsta biorazgradivog čvrstog otpada u odgovarajućem omjeru moguće je dobiti supstrat koji svojim svojstvima i sastavom zadovoljava potrebe mikroorganizama u procesu kompostiranja.

U radu je napravljen laboratorijski pokus aerobne razgradnje smjese otpadaka jabuka i duhanske prašine pomiješanih u omjeru 1:3. Cilj rada bio je utvrditi mogućnost provedbe procesa kompostiranja odabranog supstrata, te okarakterizirati nastali produkt/kompost. Kompostiranje je provedeno u toplinski izoliranom šaržnom reaktoru volumena 24 dm³ pri protoku zraka od 0,31dm³min⁻¹kg⁻¹_{HT}. Tijekom 22 dana kontinuirano su praćene vrijednosti mase unutar reaktora, udjela hlapive tvari, omjera C:N, pH, temperature te potrošnje kisika. Maksimalna postignuta temperatura iznosila je 54,4 °C, ukupno je razgrađeno 52,9 % hlapive tvari, a vrijednost omjera C:N produkta iznosila je 11,6:1. Dobiveni produkt je stabilan, rahli materijal koji je upotrebljiv u različite svrhe.

P-E5

Modeliranje prijena i biološke razgradnje atrazina u poljoprivrednom tlu
Modeling of transport and atrazine biodegradation in agricultural soil

Tamara LEKIĆ¹, Nikolina UDIKOVIĆ KOLIĆ², Dubravka HRŠAK² &
Želimir KURTANJEK¹

¹Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Pierottijeva 6, 10000
Zagreb, Croatia

²Division for Marine and Environmental Research, Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, 10000
Zagreb, Croatia

Atrazine [2-chloro-4-(ethylamino)-6-(isopropylamino)-s-triazine] is the most commonly used herbicide for suppressing broadleaf and grassy weeds in agriculture, especially in corn, sorghum and sugar cane crops. Although successful in controlling weed growth, atrazine is a pollutant of environmental concern due to its toxicity, slow biodegradation and transport through soil layers to groundwater.

Atrazine biodegradation occurs in several reaction steps, i.e. hydroxyatrazine, cyanuric acid, followed by complete mineralization to CO₂ and NH₄⁺. In this work only the primary atrazine biodegradation is considered and the applied model is based on atrazine disappearance. The balance for atrazine biodegradation is evaluated by using Monod and first-order kinetics.

P-E6

Biodegradation is complemented with convective-dispersion transport of atrazine in soil and influx of water due to rainfall. The model is given by coupled second order partial differential convection-dispersion equation with time-variable boundary condition. For simulation purposes the finite difference approximation is applied which accounts for discrete atrazine concentration and microbial culture profiles in a soil column during time. The kinetic parameters are based on atrazine biodegradation kinetics under laboratory conditions [1], [2].

Based on simulation data, prediction of soil contamination by atrazine is given and bioremediation procedure using mixed microbial culture as seed culture is proposed.

[1] Bošnjak, M., Udiković Kolić, N., Petrić, I., Cihlar, D., Hršak, D., Food Technol. Biotechnol. 48 (2010) 392.

[2] Cheyns, K., Mertens, J., Diels, J., Smolders, E., Springael, D., Environmental Pollution 158 (2010) 1405.

Otpadne vode visokog saliniteta i njihova obrada High salinity waste water treatment

Martina LINARIĆ, Marinko MARKIĆ & Laszlo SIPOS

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

Biološko pročišćavanje otpadnih voda s visokim koncentracijama soli, kao što su otpadne vode nekih od kemijske i prehrambene industrije, te komunalne otpadne vode priobalnih naselja opterećene procijednom morskom vodom, predstavljaju složen problem. Posljedice povećanih koncentracije soli u otpadnim vodama vrlo su kompleksne. Prije svega, visoke koncentracije soli nepovoljno utječu na fizikalno-kemijske i kemijske karakteristike vode. Smanjuju topljivost kisika onemogućavajući učinkovit prijenos kisika do mikroorganizama. Nadalje, oni uzrokuju smanjenje aktivnosti bakterijskih stanica, a pri koncentracijama soli $> 1\%$, dolazi do plazmolize stanica, njihovog odumiranja, te do smanjenja ukupnog učinka pročišćavanja [1, 2]. Literaturni podaci o utjecaju voda visokog saliniteta na procese pročišćavanja otpadnih voda prilično su kontradiktorni [3].

U ovom radu istraživana je učinak koncentracije natrijeva klorida na postupak pročišćavanja otpadnih voda aktivnim muljem u laboratorijskom mjerilu. Masene koncentracije natrijeva klorida bile su $\gamma(\text{NaCl}) = 0, 10, 20, 30$ i 50 g/L, a njegov utjecaj na biološke procese pročišćavanja praćen je na temelju promjena mikrobiološkog sastava, koncentracije, indeksa i respiratornih karakteristika mulja, te mjerenjem enzimatskih aktivnosti mulja, uključujući α -amilazu, lipazu i proteazu [3].

Rezultati ispitivanja jednoznačno potvrđuju nepovoljan utjecaj udarnih opterećenja natrijeva klorida na aktivni mulj, što se očituje u promjeni njegovog sastava i privremenom usporavanju ili zaustavljanju bioloških procesa pročišćavanja. Međutim, rezultati potvrđuju i mogućnost, sukladno literaturnim podacima [4], postupne adaptacije mikroorganizama na povećane koncentracije soli kroz dulji vremenski period, te zadržavanje aktivnosti biomase sve do koncentracija natrijeva klorida od 30 g/L.

Ključne riječi: otpadna voda, salinitet, aktivni mulj, enzimaska aktivnost

P-E7

[1] Lay, W.C.L., Liu, Y., Fane, A.G., Impact of salinity on the performance on high retention membrane bioreactor for water reclamation: a review. *Water Research* XXX(2009)1-20, in press.

[2] Moussa, M.S., Sumanasekera, D.U., Ibrahim, S.H., Lubberding, H.J., Hooijmans, C.M., Gijzen, H.J., van Loosdrecht, M.C.M., Long term effects of salt on activity, population structure and floc characteristics in enriched bacterial culture of nitrifiers. *Water Research* 40 (2006)1377-1388.

[3] Molina-Munoz, M., Poyatos, J.M., Rodelas, B., Pozo, C., Manzanera, M., Hontoria, E., Gonzalez-Lopez, J., Microbial enzymatic activities in a pilot scale MBR experimental plant under different working conditions. *Bioresource Tehnology* 101(2010)696-704.

[4] Uygur, A., Kargi, F., Salt inhibition on biological nutrient removal from saline waste water in a SBR. *Enzyme and Microbial Technology* 34(2004)313-318.

Uklanjanje žive iz frakcijskog produkta rafinerijske prerade primjenom bakrom modificirane dijatomejske zemlje
Mercury removal from a refinery product fraction using copper modified diatomaceous earth

Ljiljana MARINIĆ PAJC¹, Marko ROGOŠIĆ², Alka J. M. HORVAT², Anita ŠTRKALJ³,
Jasenka PETRAN¹, Vedrana ČIZMIĆ¹

¹INA-Industrija nafte d. d., Lovinčičeva b.b., 10000 Zagreb

²Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 20, 10000 Zagreb

³Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Aleja narodnih heroja 3, 44 103 Sisak

Po prvi puta istraživana je mogućnost uklanjanja žive iz frakcijskog produkta rafinerijske prerade primjenom bakrom modificirane dijatomejske zemlje (CuDz) kao potencijalnog sorbensa. Poznato je da sirovine prirodnih tekućih ugljikovodika, ovisno o nalazištu, sadrže ekotoksične metale i / ili njihove spojeve. S vremenom se došlo do spoznaje da prisutnost živinih spojeva u sirovinama prirodnih tekućih ugljikovodika i frakcijskim produktima rafinerijske prerade tijekom rafinerijske prerade može dovesti do niza ozbiljnih ekoloških i vrlo složenih tehničko-tehnoloških problema s posljedicom smanjenja profitabilnosti postupaka i kvalitete produkata rafinerijske prerade.

P-E8

Cilj ovog istraživanja bio je evaluirati dobivene eksperimentalne podatke pri ravnotežnoj i kinetičkoj analizi pomoću različitih empirijskih modela. Ravnotežnom i kinetičkom analizom dokazano je da predobrada dijatomejske zemlje (Dz) ima velik utjecaj na masu vezanog bakra pa tako isprana dijatomejska zemlja (Dz-I) veže puno veću masu ($79,10 \text{ mg g}^{-1}$) u odnosu na Dz ($44,8 \text{ mg g}^{-1}$), koja se porastom temperature smanjuje. Ravnotežna izoterma dobro se opisuje Freundlichovim ravnotežnim modelom. Lagergrenov je model prikladan za kinetički opis vezanja bakra na istraženu dijatomejsku zemlju.

Kinetička analiza vezanja žive na bakrom modificiranu dijatomejsku zemlju (CuDz-I-SULFAT) pri svim ispitanim temperaturama i koncentracijama otopina omogućila je postavljanje novog empirijskog modela, koji pretpostavlja da već vezana živa na površini sorbensa ima svojstvo autoakcelaracije, tj. ubrzava njezino daljnje sorpcijsko povezivanje. Ravnotežu između CuDz-I-SULFAT i žive u primarnom benzinu pri svim ispitanim temperaturama moguće je opisati Freundlichovim modelom, što također potvrđuje da sorpcija žive nije ograničena na stvaranje monomolekuskog sloja, nego da se molekule mogu i dalje vezati na već stvoreni sloj na površini sorbensa.

Automatsko upravljanje sustavom za uklanjanje sumporovodika iz zraka Automatic control of hydrogen sulfide scrubbing air treatment systems

Marinko MARKIĆ, Tatjana IGNJATIĆ ZOKIĆ, Dora MATIJAŠEC & Laszlo SIPOS
Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, HR-10000
Zagreb, Hrvatska

U postupcima obrade otpadnih voda često se u zraku javljaju povećane količine sumporovodika (H_2S), koji, osim neugodnog mirisa, štetno djeluje na okoliš i predstavlja opasnost za ljudsko zdravlje. Smanjenje njegove emisije najčešće se izvodi pročišćavanjem zraka skruberima, gdje se sumporovodik u lužnatom mediju oksidira otopinom natrijeva hipoklorita ili, ekološki puno prihvatljivijim, vodikovim peroksidom. Za uspješnu automatsku regulaciju procesa pročišćavanja zraka potrebno je ostvariti pouzdanu regulaciju doziranja lužine i oksidacijskog sredstva u skruber. Dok se regulacija doziranja lužine temelji na mjerenim vrijednostima pH, koja je u praksi uobičajena i relativno jednostavna, regulacija potrebne količina oksidacijskog sredstava, u pravilu temeljenog na mjerenju oksidacijsko reduksijskog potencijala (OPR), predstavlja znatno složeniji problem, posebno kod vodikova peroksida. Mjerenja OPR-a platinskom elektrodom nisu, naime, dovoljno osjetljiva i pouzdana za detekciju viška vodikova peroksida u rutinskoj praksi.

U ovom radu istraživana je mogućnosti primjene sulfidne, ion selektivne elektrode (ISE) za vođenje procesa oksidacije i uklanjanja sulfida iz ispirnih voda skrubera, pri pročišćavanju zraka opterećenih sumporovodikom. Nadalje, provedeni su i pokusi indirektno detekcije suviška vodikova peroksida, dodatkom otopine natrijeva hipoklorita kao indikatorske otopine.

Rezultati laboratorijskih ispitivanja pokazuju da primjena sulfidne ion selektivne elektrode, umjesto platinske OPR elektrode, omogućava preciznu i pouzdanu kontrolu doziranja vodikova peroksida radi oksidacije i uklanjanja sulfida u ispirnim vodama skrubera. Štoviše, pouzdanost kontrole i vođenje tog procesa može se znatno povećati dodatnim mjerenjima također i OPR-a, uz doziranje natrijeva hipoklorita u mjerni sustav, kao indikatorske otopine.

Gljučne riječi: sumporovodik, oksidacija, vodikov peroksid, scruberi

**Ispitivanje zaštite brončanih spomenika od korozije
u simuliranim uvjetima urbane atmosfere**
**Investigations on protection of bronze monuments from corrosion in
simulated conditions of urban atmospheres**

Katarina MARUŠIĆ, Helena OTMAČIĆ ĆURKOVIĆ
& Ema STUPNIŠEK-LISAC

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

Od davnina bronca ima široku primjenu u izradi skulptura i drugih umjetničkih djela, kao i u arhitekturi. Mnogi brončani krovovi su stoljećima opstali na dvorcima i crkvama. Danas zbog povećanog zagađenja urbanih atmosfera takvi brončani objekti mogu biti oštećeni.

U ovome radu predlažemo upotrebu 4-metil-1-*p*-tolilimidazola, netoksičnog imidazolnog spoja, kao inhibitora korozije za broncu. Ispitivanja su provedena na Cu-6Sn bronci, sastava koji se često koristi u našim krajevima za izradu skulptura. Radi simulacije urbane zagađene atmosfere ispitivanja su provedena u otopini koja sadržava $0,2 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,2 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3$, zakiseljenoj na pH5 dodavanjem male količine razblažene sumporne kiseline. Korozijska ispitivanja su provedena pri sobnoj temperaturi metodama Tafelove ekstrapolacije, određivanja polarizacijskog otpora i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom, čime je određena optimalna koncentracija ispitivanog inhibitora.

Adsorpcijsko ponašanje inhibitora u sulfatno-karbonatnoj otopini se može aproksimirati freundlichovom izotermom. Rezultati su pokazali da se inhibitor adsorbira na broncu fizikalnom adsorpcijom, što 4-metil-1-*p*-tolilimidazola čini prikladnim za korištenje na kulturnim spomenicima, s obzirom da ga je moguće lagano ukloniti.

Lipidni monoslojevi ceramida i derivata masnih kiselina za elektrokemijsko detektiranje lipofilnih vodenih zagađivala i toksina
Ceramide-fatty acid derivatives lipid monolayers used to electrochemically detect lipophilic aquatic pollutants and toxins

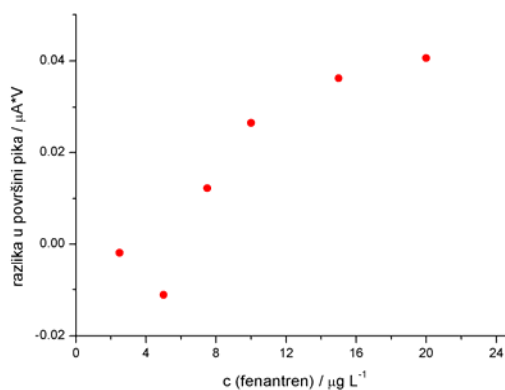
Abra PENEZIC¹, Blaženka GAŠPAROVIĆ¹, Zachary COLDRICK², Andrew NELSON²

¹Ruder Bošković Institute, Bijenička 54, POB 180, HR-10002 Zagreb, Croatia

²Centre for Self-Organising Molecular Systems (SOMS), School of Chemistry, University of Leeds, Leeds, LS2 9JT, UK

U svjetlu rastućeg zagađenja kako mora i oceana, tako i slatkih voda, razvija se povećana potreba za učinkovitim, jeftinim i brzim biosenzorima koji bi bili u stanju služiti kao ekonomični sustavi ranog upozorenja onečišćenja. Među najzastupljenijim zagađivalima i toksinima u moru svako su lipofilni spojevi poput policikličkih aromatskih ugljikohidrata, polikloriranih bifenila, tributil kositra, okadaične kiseline i sl. Navedena zagađivala i toksini pokazuju biomembransku aktivnost, koje svojstvo daje mogućnost elektrokemijskim tehnikama za praćenje interakcije određenog zagađivala/toksina s modelnom biomembranom formiranom u obliku monosloja. Monoslojevi ceramida i tristearina testirani su na fenantren (poliaromatski ugljikovodik). Pokazalo se da je ovako modificiran monosloj osjetljiv u području koncentracija zagađivala od 2 µg/l (Slika 1). U svrhu povećanja osjetljivosti sloj će biti modificiran trioleinom. Kako bi se omogućilo određivanje drugih zagađivala i toksina, sloj će biti modificiran sukladno karakteristikama spojeva od interesa. Također, cijeli će sustav biti prilagođen upotrebi u protočnoj ćeliji [1], zbog razvijanja prijenosnog sustava koji se može koristiti za *in-situ* mjerenja.

P-E11



Slika 1. Promjena u površini pika monosloja ceramid:tristearin 10:1 nakon dodatka fenantrena; podaci dobiveni korištenjem AC voltmetrije

[1] Coldrick, Z., Steenson, P., Millner, P., Davies, M., Nelson, A., *Electrochimica Acta* 54 (2009) 4952.

Granulometrijska i katalitička svojstva bizmut molibdata sintetiziranih u sušioniku s raspršivanjem
Granulometric and catalytic properties of bismuth molybdates synthesized by spray drying

Tomislav PENOVIĆ, Aleksandra SANDER, Franjo JOVIĆ, Vesna TOMAŠIĆ
Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 20, 10000
Zagreb, Hrvatska

Sušenje s raspršivanjem je brza metoda sušenja otopina soli i suspenzija koja rezultira prahom sitnih čestica uske raspodjele veličina. Metoda nalazi primjenu u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji, a u posljednje vrijeme i za pripremu katalizatora na bazi metalnih oksida koji se primjenjuju u reaktorima s fluidiziranim slojem. Pažljivim odabirom uvjeta procesa sušenja utječe se na granulometrijska, morfološka i fizikalna svojstva produkta. Značajna prednost ove metode sušenja pri pripremi katalizatora je u velikoj uštedi vremena jer je sam proces sušenja vrlo brz, a dobiveni prah ne zahtjeva naknadnu mehaničku obradu (mljevenje).

Bizmut molibdati ($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n \text{ MoO}_3$, gdje je $n = 1, 2, 3$) mogu postojati u tri faze ovisno o Bi/Mo omjeru (α , β i γ). Čiste faze bizmut molibdata, te njihove mješavine, poznate su po dobroj katalitičkoj aktivnosti za selektivnu oksidaciju nižih ugljikovodika (olefina) u nezasićene aldehide.

P-E12

Sve tri faze bizmut molibdata pripremljene su u sušioniku s raspršivanjem pri različitim temperaturama. Istražen je i utjecaj protoka zraka za atomizaciju te protoka otopine za α -fazu. Uzorci su kalcinirani na odgovarajućim temperaturama (α -faza pri 500°C , β -faza pri 600°C i γ pri 550°C) pet sati. Struktura i morfologija dobivenih uzoraka okarakterizirana je rendgenskom difrakcijom (XRD) i transmisijskim elektronskim mikroskopom (TEM). Također su određene raspodjele veličina čestica i pora, BET površine i srednje veličine čestica i pora. Različiti radni uvjeti sušionika utječu na granulometrijska i katalitička svojstva bizmut molibdata. Katalitička aktivnost uzoraka ispitana je na reakciji oksidacije propena u akrolein.

**Utjecaj temperature i pH na spektrofotometrijsko određivanje fosfata u
otpadnim vodama**
**Influence of temperature and pH on spectrophotometric determination of
phosphate in wastewater**

Mladen PERIŠIĆ¹, Marija BRALIĆ², Slobodan BRINIĆ², Marijo BUZUK², Mirjana
ČURLIN³, Ljubica ŠIMAC-PERAICA⁴

¹Županija Splitsko-dalmatinska, Odjel za zaštitu okoliša, Domovinskog rata 2, 21 000 Split

²Kemijsko-tehnološki fakultet, Zavod za kemiju okoliša, Sveučilište u Splitu, Teslina 10/IV, 21 000
Split

³Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

⁴Vodovod i kanalizacija, Laboratorij za otpadne vode, Split, Biokovska 3, 21 000 Split

Kontrola opterećenosti otpadnih voda orto-fosfatima od iznimnog je značaja u kontekstu kontinuiranog monitoringa i programa zaštite okoliša. Prevelika koncentracija ovog nutrijenta može ukazati na moguće neželjene biološke pojave. Najčešća metoda određivanja ortofosfata je spektrofotometrijsko određivanje uz različite reducense.

U ovom radu ispitan je utjecaj temperature i pH te homogenosti uzoraka otpadne vode s crpne stanice Katalinića brig i Stupe na spektrofotometrijsko određivanje fosfata uz različite reagense. Ispitivanja su provedena u temperaturnom području od 4 – 30 °C te na homogenim i nehomogenim uzorcima otpadne vode uz amonijev molibdat te askorbinsku kiselinu i kositar (II) klorid kao reducensima. Praćena je kinetika formiranja kompleksa u periodu od 30 minuta. Rezultati istraživanja pokazuju da je za potpuno stvaranje kompleksa, praćenog promjenom boje, veoma važno reakcijsko vrijeme reagensa i uzorka koje kod nižih koncentracija fosfata iznosi 5 minuta dok je za više vrijednosti koncentracija potrebno vrijeme od 10 minuta. Provedba reakcije na višim temperaturama pogoduje stvaranju kompleksa te je uočeno da kod nižih koncentracija i viših temperatura reakcijsko vrijeme iznosi 1 minutu. Da bi pogreška kod određivanja bila što manja, također je potrebno pratiti i promjenu pH vrijednosti u cilju postizanja što točnijih rezultata određivanja fosfata u otpadnim vodama.

Međuvodnost kemijskih, fizikalnih i mikrobioloških parametara u toploj vodovodnoj vodi
Correlation between chemical, physical and microbiological parameters in hot water from the water supply systems

Anita RAKIĆ¹, Nives ŠTAMBUK-GILJANOVIĆ¹, Antonija MIKRUT¹, Ana Spomenka KRISTIĆ¹

¹Nastavni zavod za javno zdravstvo Splitsko-dalmatinske županije, Vukovarska 46, 21 000 Split, Hrvatska,

²Medicinski fakultet, Sveučilište u Splitu, Šoltanska 2, 21 000 Split, Hrvatska,

Svrha ovoga rada bila je procijeniti povezanost koncentracije metala i tvrdoće vode, zatim vrijednosti temperature tople vodovodne vode i slobodnog rezidualnog klora, sa prisutnosti *Legionella* species u toploj vodovodnoj vodi u Splitsko-dalmatinskoj županiji.

Mjerenja koncentracije željeza, mangana, bakra, cinka, kalcija i magnezija ostvarena su AAS na modelu atomskog apsorpcijskog spektrofotometra Z-2000 (HITACHI). *Legionella* species je određivana u istim uzorcima kultivacijom na BCYE agaru za 72 h pri 36°C. Vrijednosti temperature tople vode i slobodnog rezidualnog klora određene su umjerenim aparatima, također u istim uzorcima.

P-E14

Izračunat je Spearmanov koeficijent korelacije (ρ) tj. povezanost između prisutnosti *Legionella* species s koncentracijom željeza, mangana, bakra, cinka, kalcija i magnezija, te temperaturom tople vodovodne vode i slobodnog rezidualnog klora. Iz izračunatog je razvidna povezanost prisustva *Legionella* species sa nižom temperaturom vodovodne vode i višim vrijednostima koncentracije Fe, Cu i Mn. Ostali mjereni parametri nisu pokazali statistički značajnu povezanost.

Najčešći uzroci onečišćenja vode za piće su korozija, stvaranje biofilmova na unutrašnjim stjenkama cijevi i migracija štetnih sastojaka iz materijala u protočni medij. Na temelju određenih pokazatelja može se zaključiti o kakvoći vode u vodoopskrbnom sustavu kao i o mjerama zaštite kakvoće vode.

Nadzor radionuklida u čeliku
Monitoring of Radionuclides in Steel

Tahir SOFILIC^{1*}, Delko BARIŠIĆ², Una SOFILIC³, Jadranka ŽIVKOVIĆ¹

¹CMC Sisak d.o.o., Braće Kavurić 12, 44010 Sisak, Croatia

²Rudjer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Croatia

³Tina Ujevića 25, 44010 Sisak, Croatia

Because natural and artificial isotopes in steel might originate from steel scrap or from the residue of the material that was used in the technological process, thus monitoring especially artificial radionuclides ⁶⁰Co, ¹³⁷Cs and ¹⁹²Ir deserve special attention.

The analysis by γ -spectrometry has been applied to determine the presence of natural isotopes ⁴⁰K, ²²⁶Ra, ²³²Th and ²³⁸U as well as of the artificial isotope ⁶⁰Co, ¹³⁷Cs and ¹⁹²Ir and their activity in the produced steel round blooms in the Steel Mill of CMC Sisak d.o.o. At the same time the content of radionuclides in the electric arc furnace by-products (dust and slag) were determined, as well as in other materials (ferro-alloys, bauxite, fluor-spar, lime, coke, graphite electrodes, refractory blocks) used in the same steel making process.

The measured values regarding the presence of individual isotopes and their activity in steel were as follows: ⁴⁰K all values were less than 1.74 Bqkg⁻¹; ²³²Th all activities values were less than 0.023 Bqkg⁻¹; ²²⁶Ra all activities values were less than 0.013 Bqkg⁻¹; ²³⁸U all activities values were less than 1.10 Bqkg⁻¹; ⁶⁰Co all activities values were less than 0.02 Bqkg⁻¹; ¹⁹²Ir all activities values were less than 0.02 Bqkg⁻¹ and ¹³⁷Cs all activities values were less than 0.30 Bqkg⁻¹.

P-E15

**Interakcije triazinskih spojeva s organskom fazom tla
Interactions of triazine compounds with soil organic phase**

Sanja STIPIČEVIĆ, Vlasta DREVENKAR

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

Zadržavanje organskih zagađivala u prirodnom tlu većinom je rezultat njihovog vezanja na organsku tvar tla. Huminske tvari čine glavninu prirodne organske tvari u tlu, a sastoje se od topljivih fulvinskih i huminskih kiselina te netopljivog humina. Kao najveći izvor organskog ugljika u tlu, huminske tvari prikladne su za proučavanje interakcija s hidrofobnim nepolarnim organskim spojevima. U tu svrhu istraženo je sorpcijsko i desorpcijsko ponašanje različito supstituiranih triazinskih herbicida (atrazina, atratona, ametrina) te hidroksiatrazina i dealkiliranih razgradnih produkata atrazina u površinskom šumskom tlu (udjel organskog ugljika 8,1 %) i komercijalnom kompostu (udjel organskog ugljika 30,5 %). Kiselo-baznim reakcijama i filtriranjem iz tala su uklonjene fulvinske kiseline i humin te istaložene huminske kiseline [1] u kojima je također istraženo sorpcijsko/desorpcijsko ponašanje triazina. Neke strukturne značajke izoliranih huminskih kiselina određene su elementnom analizom, UV/Vis-spektrofotometrijom, IR-spektroskopijom i nuklearnom magnetskom rezonancijom. Huminske kiseline različitog porijekla međusobno su se značajnije razlikovale u alifatskom i aromatskom karakteru te prosječnoj molekularnoj masi. Rezultati sorpcijskih i desorpcijskih pokusa interpretirani su prema modelu Freundlichove sorpcijske izoterme [2]. Iz izračunatih koeficijenata Freundlichove izoterme te izmjena slobodne energije moguće je pretpostaviti prirodu mehanizma sorpcije. Intenziteti sorpcije triazina u tlima i huminskim kiselinama korelirani su sa svojstvima spojeva i sorbensa. Usporedbom sorpcijskih svojstava šumskog i kompostnog tla zapaženi su i do pet puta veći intenziteti sorpcije triazina u kompostnom tlu s triput većim udjelom organske tvari i visokim udjelom metala. U huminskim kiselinama izoliranim iz ovih tala intenzitet sorpcije svih triazina, osobito bazičnijih hidroksiatrazina, atratona i ametrina povećao se ovisno o spoju za 2 do 40 puta. Na intenzitet sorpcije triazina u huminskim kiselinama povoljno utječu veći udjeli organskog ugljika i aromatskih struktura, veća molekulska masa, niža pH vrijednost vodene suspenzije sorbensa i veća bazičnost spojeva. Kapacitet sorpcije triazina u izoliranim huminskim kiselinama manji je nego u izvornim tlima. Rezultati desorpcijskih pokusa pokazali su sorpcijsko-desorpcijsku histerezu za većinu (70 %) istraživanih parova sorbat-sorbens što upućuje na djelomično ireverzibilnu prirodu sorpcije triazina u organskoj fazi tla. Ireverzibilna sorpcija triazina češće se odvijala pri nižim početnim koncentracijama sorbata u vodenoj suspenziji sorbensa.

P-E16

[1] International Humic Substances Society (www.ihss.gatech.edu).

[2] Stipičević, S., Fingler, S., Drevenkar, V., Arh. Hig. Rada Toksikol. 60 (2009) 43-52.

**Obrada obojenih otpadnih voda kombiniranom metodom; AOT-biljni uređaj
Treatment of coloured wastewater by combined method; AOT-constructed
wetland**

Dinko VUJEVIĆ¹, Antonela NIKOLIĆ¹, Aleksandra ANIĆ VUČINIĆ², Ivana GRČIĆ¹ &
Natalija KOPRIVANAC¹

¹Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, HR-10000, Zagreb

²Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, HR-10000, Zagreb

Obojenje je jedan od najvidljivijih pokazatelja onečišćenja vode. Prisutnost bojila čak i u malim koncentracijama vidljiva je i veoma neprihvatljiva. Ispuštanje obojene otpadne vode nije samo uništavanje estetske prirode prijemnika, već su obojene tvari vrlo često toksične za vodeni ekosustav. Iako priličan broj tehnologija obuhvaća poznate postupke obrade otpadne vode, vrlo malo njih se zasniva na postupcima napredne oksidacije i obrade u biljnom uređaju. Glavni cilj ovoga rada bio je istražiti učinkovitost obrade obojene otpadne vode naprednim oksidacijskim tehnologijama i biljnim uređajem. U tu svrhu uspoređeni su literaturni podaci učinkovitosti uklanjanja bojila iz modelne otpadne vode koncentracije 20 mg/L DO39 s onim eksperimentalno dobivenim obradom u biljnim uređajima. Za učinkovitost biljnog uređaja u obradi obojene vode konstruiran je i izveden pilot biljni uređaj na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu, koji se sastojao od rezervoara, dva bazena i prihvatnog spremnika za efluent. Ispitivanja su provedena na modelnoj otopini koja je sadržavala 20 mg/L bojila DO39 te su mjereni pokazatelji: uklonjeno bojilo i sadržaj ukupnog organskog ugljika (TOC) u izlaznom efluentu. Rezultati ovog istraživanja pokazali su da postoji velik potencijal za primjenu ove dvije tehnologije. Obradom modelne otopine DO39 u biljnom uređaju postignut je stupanj uklanjanja bojila u iznosu od 85 %, dok je stupanj obezbojenja postignut naprednim oksidacijskim tehnologijama varirao od 80 % do 100 %, ovisno o primijenjenom postupku. Kao najučinkovitiji proces napredne oksidacije pokazao se UV/H₂O₂ proces sa 100 % obezbojenja. Stupanj učinkovitosti uklanjanja TOC-a prilikom obrade modelne otopine DO39 biljnim uređajem iznosio je 82,5 % dok je primjenom naprednih oksidacijskih tehnologija postignuti stupanj učinkovitosti uklanjanja organske tvari iznosio između 24 % i 82 %.

P-E17

**Analiza principa rada i primjene vodonepropusnih ultrazvučnih transmitera
za mjerenje razina i protoka na otvorenim kanalima**
**Analysis of working principles and applications of watertight ultrasonic
transmitters for measurements of level and open channel flow measurements**

Damir ŽIBRAT

NIVELCO Messtechnik GmbH, Alois-Stummer-Gasse 4, 2326 Maria Lanzendorf, Austria

U ovom radu objašnjeni su osnovni principi rada uređaja za ultrazvučna mjerenja razina. Poznavanje principa rada znatno pridonosi pravilnom odabiru instrumenata. Odgovarajući odabir i pravilna montaža uređaja mogu znatno povećati pouzdanost, raspoloživost i profitabilnost nadzorno-upravljačkih sustava. Analiza fizikalnih pojava na kojima se temelje mjerenja neophodna je za procjenu mogućnosti pojedinih postupaka te mogućnosti elektroničkog sklopovlja.

F

DIZAJN KEMIJSKIH PROIZVODA
CHEMICAL PRODUCTS DESIGN

Primjena polimera u farmaceutskoj industriji: nova saznanja u tehnologiji oblaganja čestica
Polymer application in pharmaceutical industry: Recent developments and approaches in taste masking technology

Anamarija TOMLJENOVIĆ GLUHAK, Ivan SIMČIĆ
PLIVA Hrvatska d.o.o., I&R farmaceutskih proizvoda, Prilaz Baruna Filipovića 29, 10 000
Zagreb, Croatia

Tehnologija maskiranja okusa ljekovite tvari iznimno je interesantna i ima veliku važnost kod postizanja usklađenosti potrebe pacijenta i same učinkovitosti terapije, budući da većina ljekovitih supstancija ima neprihvatljive organoleptičke karakteristike kao što je npr. okus (gorčina, kiselost).

Kada se govori o tehnologiji maskiranja okusa vrlo je važno uskladiti dva pristupa: odabir odgovarajuće pomoćne tvari za maskiranje (polimeri, arome, sladila, amino kiseline itd.) te proces izrade. Maskirani više-čestični sustavi (granule, prašci, suhi sirupi ili suspenzije) također su i osnova u daljnjoj izradi ljekovitih oblika kao npr. disperzibilnih tableta ili sustava s kontroliranim oslobađanjem te proizvoda s međusobno nekompatibilnim sastojcima. U svakom slučaju, može se sa sigurnošću reći da su formulacije prijatnog okusa ogromna prednost pred konkurentnim proizvodom što rezultira i većom zaradom same farmaceutske tvrtke. Isto tako treba naglasiti da odgovarajuća metoda izrade utječe na kvalitetu maskiranja i učinkovitost, odnosno iskoristivost procesa. Danas postoji čitav niz različitih metoda maskiranja okusa koje uključuju primjenu odgovarajućih polimera tehnologijom oblaganja ili granuliranja, do složenijih i sofisticiranijih metoda „enkapsuliranja“ s ciklodekstrinima, lipidima ili višefaznim emulzijama.

P-F1

Cilj ovog istraživanja bio je smanjiti ili potpuno ukloniti gorki okus ljekovite tvari. Uzet je modelni lijek definiranih fizikalno-kemijskih karakteristika. Tehnologija oblaganja čestica zračno-vrtložnim strujanjem zraka odabrana je kao pogodna tehnika za maskiranje okusa. Ovim načinom čestice ljekovite tvari oblažu se odgovarajućom polimernom suspenzijom stvarajući zaštitnu ovojnica oko čestice čime se smanjuje gorčina nastale granule. Istraživanje je provedeno s dva različita polimera, jednim iz skupine aminometakrilat kopolimera (Eudragit® EPO) te drugim iz skupine celuloznih polimera (Aquacoat ECD). Ispitan je utjecaj položaja sprejanja polimerne suspenzije i procesnih parametara na kvalitetu oblaganja čestice i učinkovitost procesa. Određene su karakteristike nastalih granula te je istražen njihov utjecaj na oslobađanje ljekovite tvari.^{1,2}

[1] M. Cerea, W. Zehng, C. R. Young, J. W. McGinty: A novel powder coating process for attaining taste masking and moisture protective films applied to tablets, *Int. Journal of Pharmaceutics*, 279 (2004), 127-139

[2] B. Rambali, L. Baert, D.L. Massart: Scaling up of the fluidized bed granulation process, *Int. Journal of Pharmaceutics*, 252 (2003), 197-206

KAZALO AUTORA / *AUTHOR INDEX*

- AHMETOVIĆ, Elvis 231, 232
ALEKSIĆ, Maja 192
ALEŠKOVIĆ, Marija 222
ALPAS, Hami 14
AMETAMEY, Simon 178, 179
ANDRIČIĆ, Branka 276
ANIĆ-VUČINIĆ, Aleksandra 311
BABIĆ, Željka 220
BAČIĆ, Ivana 271
BAJIĆ, Miroslav 41, 105
BALZARINI, Jan 220
BANHATTI, Radha D. 36
BANOVIĆ, Srećko 232
BARANOVIĆ, Goran 216
BARBARIĆ, Monika, 112, 219
BARBIER jr., Jacques 255
BARBIR, Damir 259
BAREŠIĆ, Jadranka 65, 189
BARIŠIĆ, Delko 309
BARIŠIĆ, Lidija 183, 184
BARRERA, Nelson P. 8
BASARIĆ, Nikola 110, 122, 222
BERNSTORFF, Sigrid 262, 267
BILAČ, Željka 43
BILIĆ, Mate 226
BISCHOF-VUKUŠIĆ, Sandra 260
BOBIĆ, Vedranka 254
BOKIĆ, Ljerka 248
BOLANČA, Tomislav 211
BOLF, Nenad 52, 225, 244
BOSILJKOV, Tomislav 235, 239
BOŠKOVIĆ, Perica 206
BRALIĆ, Marija 118, 307
BREGOVIĆ, Valentina 251
BREGOVIĆ, Nikola 114
BRINIĆ, Slobodan 118, 307
BRIŠKI, Felicita 299
BRNARDIĆ, Ivan 269
BRNČIĆ, Mladen 235, 239
BRÜCKLER, Franka-Miriam 73
BUCIĆ-KOJIĆ, Ana 226
BUKVIĆ-KRAJAČIĆ, Mirjana 28
BURIĆ, Tomislav 238
BURIĆ, Nataša 117
BUTULA, Ivan 44
BUZUK, Marijo 118, 307
CAKTAŠ-ŠAGI, Filipa 195
CAR, Stjepan 238
CAREV, Ivana 171
CAREV, Luka 242
CERIĆ, Helena 177
CERJAN-STEFANOVIĆ, Štefica 159, 211
CETINA, Mario 178, 186, 209
CINČIĆ, Dominik 13, 119, 120, 121, 126
COLDRICK, Zachary 305
CRKVENČIĆ, Maja 220
CVRTILA, Ivica 193
ČAKIĆ-SEMENČIĆ, Mojca 27
ČAPLAR, Vesna 133, 174
ČIZMIĆ, Vedrana 302
ČURLIN, Mirjana 227, 307
ĆOSIĆ, Ivana 295
ČURKOVIĆ, Lidija 63, 268, 271, 280
DABIĆ, Pero 259, 275
DARTON, Richard 4
DAVIDSON, Anne 236
DAVILA, Silvije 298
De CLERCQ, Erik 210
DEJANOVIĆ, Igor 51, 54, 228
DIMITROV, Nino 266
DJAKOVIĆ, Senka 181, 185, 186, 253
DOBROVIĆ, Slaven 268
DOGAN, Jasna 177
DOLEŽAL, Dubravka 211
DOMIJAN, Ana-Marija 190
DREVENKAR, Vlasta 310
DUBČEK, Pavo 262
DUER, Melinda J. 35
DUVANČIĆ, Martina 230
DŽANIĆ, Damir 232

ĐAKOVIĆ, Marijana 130, 191
 ĐILOVIĆ, Ivica 72
 ĐURINA, Vedran 261
 ECKERT-MAKSIĆ, Mirjana 35, 47,149,200
 ERCEG, Matko234
 FÁBIÁN, László 35
 FÁBIÁN, István 116
 FALINI, Giuseppe 38, 264
 FARAGUNA, Fabio 198
 FELJA, Igor 65, 189
 FERK-SAVEC, Vesna 69
 FILIPAN, Romana 227
 FINDRIK, Zvezdana 250
 FLINČEC-GRGAC, Sandra 260
 FODOR, Lajos 199
 FÖRSTER, Christoph 183
 FRIŠČIĆ, Tomislav 35
 FUNKE, Klaus 36
 GAJDOŠ-KLJUSURIĆ, Jasenka 253
 GAMULIN, Ozren 263
 GAŠO-SOKAČ, Dajana 263
 GAŠPAROVIĆ, Blaženka
 GAZIVODA-KRALJEVIĆ, Tatjana 178
 GLASER, Robert 197
 GLASNOVIĆ, Antun 229
 GLASNOVIĆ, Zvonimir 229
 GOLOB, Marjan 225
 GOMZI, Zoran 57, 237
 GRČIĆ, Ivana 56, 311
 GRIESBECK, Axel G. 5, 122
 GROS, Nataša 70
 HABAZIN, Siniša 291
 HAMLAMBEEK, Jasna 209
 HARAMIJA, Veronika 261
 HEINZE, Katja 183
 HODAK-KOBASIĆ, Vedranka 296, 297
 HORVAT, Alka J.M. 102, 270, 302
 HORVATINČIĆ, Nada 65, 189
 HOTI, Ramiz 221
 HRENAR, Tomica 42, 147
 HRKOVAC, Martina 230
 HRNJAK-MURGIĆ, Zlata 266, 278
 HRŠAK, Dubravka 300
 IBRIĆ, Nidret 231, 232
 IGNJATIĆ-ZOKIĆ, Tatjana 143, 303
 ISMAILI, Hamit 221
 IVANKOVIĆ, Marica 62, 281
 IVANKOVIĆ, Mia 251
 IVIĆ, Nives 233
 JACKSON, Graham J. 35
 JAKIĆ, Miće 234
 JAKOBUŠIĆ-BRALA, Cvijeta 213,214,215
 JAKOVLJEVIĆ, Ivana 298
 JEDNAČAK, Tomislav 42, 145
 JELAŠIĆ, Zdeslav 281
 JELENČIĆ, Jasenka 266, 278
 JERKOVIĆ, Igor 139, 267
 JEŽEK, Damir 235, 239
 JOKA, Tamara 219
 JOKIĆ, Stela 226
 JOVIĆ, Franjo 60, 236, 237, 306
 JOZIĆ, Dražan 262, 267
 JUDAŠ, N. 39,77,78,124,125,207,208,290
 JUKIĆ, Ante 59, 238, 254
 JUKIĆ, Marijana 209
 JURANOVIĆ-CINDRIĆ, Iva 287
 JURETIĆ, Hrvoje 268
 JURIBAŠIĆ, Marina 40, 126, 140
 JURKAŠ-MARKOVIĆ, Kristina 245
 KAITNER, B. 119,120,121,193,194,218
 KALLAY, Nikola 90, 183, 202
 KAPLAR, Sonja 243
 KAPUN, Barbara 272
 KARAŽIJA, Tomislav 238
 KARKOVIĆ, Ana 213, 214, 215
 KARLOVIĆ, Sven 235, 239
 KARMINSKI-ZAMOLA, Grace 24,142,192
 KATANČIĆ, Zvonimir 278
 KATIĆ, Jozefina 263
 KATOVIĆ, Andrea 260
 KATOVIĆ, Drago 260
 KEAV, Sylvain 255
 KIKAŠ, Ilijana 199
 KISELJAK, Marija 283
 KIŠIĆ, Andrea 42
 KLARIĆ, Ivka 234
 KLEPAC, Katarina 215
 KLJAKOVIĆ-GAŠPIĆ, Zorana 203
 KNEZ, Željko 246
 KOJIĆ-PRODIĆ, Biserka 40, 43
 KONTREC, Jasminka 265
 KOPČIĆ, Nina 299
 KOPRIVANAC, Natalija 56,66,247,311
 KORUNDA, Silvija 178
 KOSANOVIĆ, Cleo 264
 KOŠUTIĆ, Marija 217
 KOVACS, Margit 199
 KOVAČ, Spomenka 263
 KOVAČ, Veronika 182
 KOVAČEVIĆ, Davor 176, 188
 KOVAČEVIĆ, Dragan 253
 KOVAČEVIĆ, Monika 183, 184
 KOVAČIĆ, Gabrijela 228
 KRAJCAR BRONIĆ, Ines 65, 189
 KRALJ, Damir 264, 265
 KRALJ, Marijeta 142, 201, 220

KRALJEVIĆ-PAVELIĆ, Sandra 178
 KRALJIĆ-ROKOVIĆ, Marijana 283
 KRATOFIL-KREHULA, Ljerka 266
 KREVZELJ, Željko 247
 KRISTIĆ, Ana-Spomenka 308
 KRIŠTAFOR, Svjetlana 178, 179
 KROLO, Petar 259
 KRSTULOVIĆ, Luka 41
 KUČIĆ, Dajana 153, 240
 KURAJICA, Stanislav 16, 269
 KURTANJEK, Želimir 92,227,251,253,300
 LABOR, Miroslav 242, 275
 LAPIĆ, Jasmina 181, 185, 186
 LEKIĆ, Tamara 300
 LI, Weibin 236
 LINARIĆ, Martina 301
 LUČIĆ-LAVČEVIĆ, Magdi 267
 LUETIĆ, Marina 74, 288
 LUIĆ, Marija 233
 LUKAČ, Iva 184
 LÜTZENKIRCHEN, Johannes 188
 LJUBAS, Davor 268, 271
 MACAN, Jelena 62, 281, 282
 MADIĆ, Tomislav 175
 MADUNA VALKAJ, Karolina 241, 255
 MAKSIĆ, Zvonimir 23
 MANDIĆ, Jelena 262
 MANDIĆ, Vilko 269
 MANDIĆ, Zoran 283
 MARIČIĆ, Nikolina 72
 MARIJANOVIĆ, Zvonimir 139, 267
 MARINIĆ, Željko 198
 MARINIĆ-PAJC, Ljiljana 270, 302
 MARINOVIĆ, Slavica 270
 MARINOVIĆ, Veronika 268, 271
 MARJANOVIĆ, Marko 201
 MARKIĆ, Marinko 143,196,301,303
 MARTINAC, Vanja 242
 MARTINEZ, Sanja 243
 MARUŠIĆ, Katarina 304
 MATEČKO, Irena 11
 MATIJAŠEC, Dora 143, 303
 MATIJAŠEVIĆ, Ljubica 51, 54, 228
 MATIJAŠIĆ, Gordana 249
 MATKOVIĆ-ČALOGOVIĆ, D. 168, 180, 205
 MESING, Damir 238
 MEŠČIĆ, Andrijana 179
 MEŠTROVIĆ, Sanja
 METIKOŠ-HUKOVIĆ, M. 263, 272, 277
 MIHALJ, Kristina 206
 MIHALJEVIĆ, Branka 129, 204
 MIHELJ, Tea 162
 MIKECIN, Ana-Matea 220
 MIKETIĆ, Ivana 219
 MIKRUT, Antonija 308
 MILOŠEV, Ingrid 272
 MILJANIĆ, Snežana 42, 127
 MINTAS, Mladen 217
 MLINARIĆ-M., K. 110,122,127,201,222
 MOČIBOB, Marko 233
 MOGUŠ-MILANKOVIĆ, Andrea 37, 48
 MOHLER, Ivan 225, 244
 MOLČANOV, Krešimir 40, 43, 126
 MRVOŠ-SERMEK, Draginja 75
 MUJIĆ, Ibrahim 226
 MUSIĆ, Svetozar 37
 MURZIN, Dmitry, Yu. 6
 MUTKE, Monika 36
 MUŽEK, Mario-Nikola 273
 NELSON, Andrew 305
 NIKOLIĆ, Antonela 311
 NOGIER, Jean-Philippe 236
 NOVAK, Predrag 112, 145, 147
 NOVAK Igor 152
 NOVOSEL-RADOVIĆ, Vjera 274
 NJEGIĆ-DŽAKULA, Branka 38
 OBELIĆ, Bogomil 65, 189
 OCELIĆ-BULATOVIĆ, Vesna 245
 OLUJIĆ, Žarko 12, 51
 OMANOVIĆ, Dario 195
 OMANOVIĆ, Saša 15, 277
 OTMAČIĆ-ČURKOVIĆ, Helena 304
 PALOŠIKA, Martina 289
 PALJAR, Klaudia 281
 PAPIĆ, Sanja 247
 PARLOV-VUKOVIĆ, Jelena 167
 PAVIĆ, Luka 37, 48,
 PAVIĆ, Mirela 202, 290
 PAVLOVIĆ, Igor 107
 PAVLOVIĆ, Irena 246
 PEHNEC, Gordana 298
 PENEZIĆ, Abra 305
 PENOVIĆ, Tomislav 306
 PERIĆ, Berislav 45
 PERIĆ, Branko 275
 PERINOVIĆ, Sanja 276
 PERIŠIĆ, Mladen 307
 PERKOV, Sonja 296
 PERKOVIĆ, Ivana 44, 219
 PETERNEL, Igor 247
 PETRAN, Jasenka 270, 302
 PETRIC, Nedjeljka 242
 PETROVIĆ, Željka 263, 272, 277
 PEZELJ, Emira 289
 PEZEROVIĆ, Alma 181, 185
 PICEK, Igor 123, 169
 PICER, Mladen 296, 297
 PICER, Nena 296, 297

PILEPIĆ, Viktor 212, 213
 PIZENT, Alica 203
 PLANINIĆ, Mirela 226
 PLANINIC, Pavica 101, 148
 PODOLSKI, Štefica 270
 POPOVIĆ, Zora 130, 172, 191
 POROBIĆ, Ivana 173
 PORTADA, Tomislav 140, 174
 POZAIĆ-FRKETIĆ, Lidija 175
 POŽAR, Josip 176
 PRAVICA, Mirta 72
 PREOČANIN, Tajana 188, 202
 PRLIĆ-KARDUM, Jasna 230
 PRUGOVEČKI, Biserka 180, 205
 PTIČEK-SIROČIĆ, Anita 278
 PUCIĆ, Irina 279
 RACANÉ, Livio 177
 RADOVIĆ, Nikol 274
 RAIĆ-MALIĆ, Silvana 178, 179
 RAJIĆ, Zrinka 220
 RAKIĆ, Anita 308
 RAKVIN, Boris 270
 RAMIĆ, Alma 180
 RAOS, Nenad 163, 207
 RAPIĆ, Vladimir 25, 181-186
 RATKAJ, Ivana 178
 REID, David G. 35
 REK, Vesna 245
 REZIĆ, Iva 248, 280, 287
 ROCA, Sunčica 182
 ROGINA, Anamarija 281
 ROGOŠIĆ, Marko 302
 ROGULJ, Dinko 190
 RONČEVIĆ, Sanda 135, 165, 287
 ROŽIĆ, Mirela 240
 RUPČIĆ-PETELINC, Sonja 68, 291
 SABO, Suzana 252
 SAFTIĆ, Dijana 187
 SAJENKO, Ivana 212
 SANDER, Aleksandra 306
 SCAPOZZA, Leonardo 179
 SCHMAUCH, Joerg 269
 SELMANI, Atida 188
 SENJI, Ira 240
 SERUČNIK, Mojca 272
 SESARTIĆ, Mladen 229
 SIEBLER, Daniel 183
 SIMČIĆ, Ivan 315
 SIPOS, Laszlo 143, 153, 196, 303, 303
 SIRONIĆ, Andreja 65, 189
 SKLEPIĆ, Kristina 37
 SKOKO, Željko 37, 48
 SLANOVIC-KUZMANOVIĆ, Zorana 190
 SLAVKOVIĆ, Renata 270
 SMREČKI-LOLIĆ, Neven 191
 SOFILIĆ, Tahir 309
 SOFILIĆ, Una 249, 309
 SOKOL, Vesna 206
 SOMOGYI-ŠKOC, Maja 282
 SOPČIĆ, Suzana 283
 SOVIĆ, Irena 192
 SREMIĆ, Marija 227
 STANKIEWICZ, Andrzej 7
 STILINOVIĆ, V. 72, 73, 78, 121, 193, 194
 STIPANELOV-VRANDEČIĆ, Nataša 234
 STIPIČEVIĆ, Sanja 310
 STIPKOVIĆ-BABIĆ, Maja 217
 STOJIC, Filip 243
 STUPNIŠEK-LISAC, Ema 304
 SVIBEN, Igor 209
 ŠABARIĆ, Mirna 175
 ŠABIĆ, Danica 237
 ŠAFAR, Franjo 274
 ŠAGUD, Ivana 198
 ŠAJINOVIĆ, Barbara 196
 ŠALIĆ, Anita 55, 251
 ŠANTIĆ, Ana 36
 ŠEKUTOR, Marina 197
 ŠIMAC-PERAICA, Ljubica 307
 ŠINDLER, Marija 198, 199
 ŠINDLER-KULYK, Marija 198, 199
 ŠIŠOVIĆ, Anica 298
 ŠKERGET, Mojca 246
 ŠKORIĆ, Irena 199
 ŠOŠKIĆ, Milan 173
 ŠTAMBUK-GILJANOVIĆ, Nives 308
 ŠTETIĆ, Monika 77
 ŠTRKALJ, Anita 302
 ŠTRUKIL, Vjekoslav 35, 200
 ŠUMANOVAC-RAMLJAK, Tatjana 201
 ŠUPLJIKA, Filip 202
 ŠUŠNJAR-MILAKOVIĆ, Senka 227
 TADEJ, Neven 270
 TARIBA, Blanka 203
 TARTARO-BUJAK, Ivana 204
 TAŠNER, Marina 205
 TIBLJAŠ, Darko 262
 TKALČEC, Emilija 269
 TOMAS, Srećko 226
 TOMAŠ, Renato 206
 TOMAŠIĆ, Nenad 287
 TOMAŠIĆ, Vesna 236, 237, 306
 TOMLJENOVIĆ-GLUHAK, Anamarija 315
 TOPIĆ, Filip 39, 124, 125, 207, 208
 TRALIĆ-KULENOVIĆ, Vesna 177
 TRANFIĆ, Marina 209
 TRIPALO, Branko 235, 239
 TUSIĆ, Marko 250

TUŠEK, Ana 55, 251
TUŠEK-BOŽIĆ, Ljerka 40,210
UDIKOVIĆ-KOLIĆ, Nikolina 300
UJEVIĆ, Magdalena 280
UJEVIĆ-ANDRIJIĆ, Željka 52, 244
UKIĆ, Šime 211
UKRAINCZYK, Marko 265
UKRAINCZYK, Neven 252
URŠIĆ, Stanko 212, 213, 214, 215
VAĐIĆ, Vladimira 298
VALINGER, Davor 253
VASIĆ-RAČKI, Đurda 250
VELIĆ, Darko 226
VIDOVIĆ, Elvira 59, 238, 254
VIŠNJEVAC, Aleksandar 41
VOJNOVIĆ, Branka 248
VOJTA, Danijela 216
VRBANEC, Gordana 42
VRKLJAN, Petar 76
VUČINOVIĆ, Ana-Marija 215
VUJEVIĆ, Dinko 56, 311
VUKOVIĆ, Marija 295
WEIHNACHT, Zoran 68, 291
WEYGAND-ĐURASEVIĆ, Ivana 144, 233
WITTINE, Karlo 217
WITTINE, Ozren 241, 255
WISSIAK-GRM, Katarina S. 69
WROBEL, Wojciech 36
YONATH, Ada E. 3
ZBAČNIK, Marija 218
ZEINER, Michaela 287
ZELIĆ, Bruno 55, 251
ZELIĆ, Jelica 273
ZORC, Branka 44, 219
ZORICA, S. 262
ZOVKO-KONČIĆ, Marijana 219
ZRNČEVIĆ, Stanka 241, 255
ŽINIĆ, Biserka 41, 187, 221
ŽINIĆ, Mladen 133, 174
ŽIVKOVIĆ, Jadranka 309
ŽIŽEK, Krunoslav 249
ŽMIRE, Luciana 276

SPONZORI
SPONSORS

Pokrovitelji / Under the Auspices of the



VLADA
REPUBLIKE HRVATSKE



Ministarstvo zaštite okoliša
prostornog uređena
i graditeljstva



MINISTARSTVO ZNANOSTI, OBRAZOVANJA I ŠPORTA
REPUBLIKE HRVATSKE

Donatori / Donors



Fond za zaštitu okoliša
i energetska učinkovitost

Zlatni sponzori / Golden sponsors



REZULTATI ISKUSTVA, NAJBOLJE PRAKSE, ZNANJA I INOVATIVNOSTI
www.pliva.hr

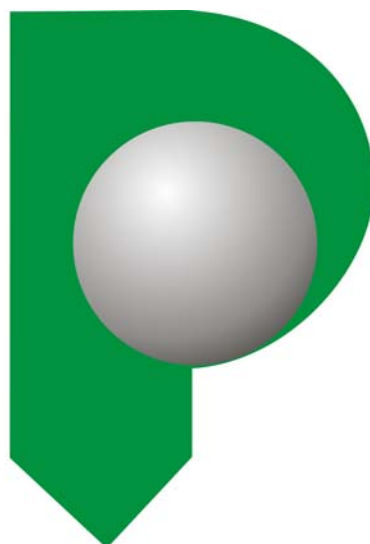
Zajedno prema zdravlju



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

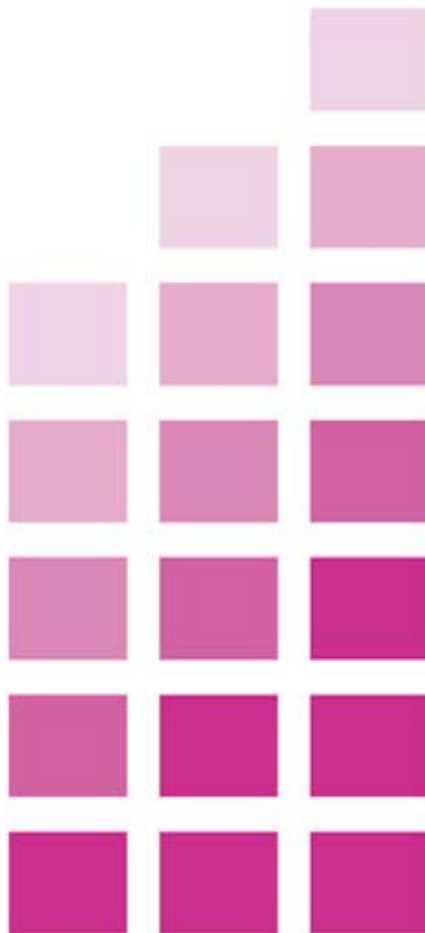
Web : www.petrokemija.hr

E-mail : prod@petrokemija.hr

Besplatni telefon: **0800 647 647**

Srebrni sponzori / Silver sponsors

PharmaS[®]



Srebrni sponzori / Silver sponsors



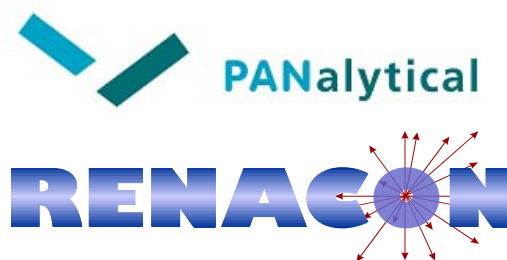
Brončani sponzori / Bronze sponsors



Sponzori / Sponsors



Izlagачi / Exhibitors



BILJEŠKE / NOTES

BILJEŠKE / NOTES

BILJEŠKE / NOTES

BILJEŠKE / NOTES
