

SKIKI

23. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA
21. – 24. travnja 2013., Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Osijek

23rd CROATIAN MEETING OF CHEMISTS AND CHEMICAL ENGINEERS
April 21 – 24, 2013, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Croatia

ORGANIZATORI/ORGANIZERS:

Hrvatsko kemijo-lesno državno
Croatian Chemical Society

Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa
Croatian Society of Chemical Engineers

Knjiga sažetaka

Book of Abstracts

Osijek | 2013.



KONTAKT/CONTACT:

e-mail: hdk-skupovi@zg.t-com.hr
tel.: +385 (0) 1 4922 519
fax: +385 (0) 1 4872 490

www.23skiki.hr



1926



Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa

Fotografija Osijeka: Sergio Gobbo (izvor: Hrvatska turistička zajednica)

Hrvatsko kemijsko društvo
Croatian Chemical Society



Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehologa
Croatian Society of Chemical Engineers



XXIII. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA

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

**Simpozij / Symposium
VLADIMIR PRELOG**

**Knjiga sažetaka
*Book of Abstracts***

**Poljoprivredni fakultet Sveučilišta u Osijeku
Faculty of Agriculture in Osijek, Croatia**
**Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku - Odjel za kemiju
Josip Juraj Strossmayer University of Osijek – Department of Chemistry**

**Osijek, Hrvatska, 21. – 24. travnja 2013.
Osijek, Croatia, April 21 – 24, 2013**

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

Znanstveno-organizacijski odbor / Scientific and Organizing Committee

Olga Kronja (Chairwoman)
Srećko Tomas (Vice-chair)
Vesna Tomašić (Vice-chair)
Sulejman Alihodžić
Mladen Brnčić
Ana Budimir
Stjepan Leaković
Berislav Marković
Mirela Matić
Dubravka Marijanović
Snežana Miljanić
Željka Soldin
Drago Šubarić
Vladimir Vinković

Lokalni organizacijski odbor / Local Organizing Committee

Berislav Marković (Chair)
Elvira Kovač-Andrić
Olivera Galović
Sanja Petrušić

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
Vesna Tomašić

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

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

Urednici / Editors

Andrea Hadžiev
Zdenko Blažeković

Dizajn korica / Cover design

Zdenko Blažeković

Tisak / Printing

Petrokemija, d.d. tvornica gnojiva, Kutina

Tekst pripremili / Text prepared by

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

ISBN 978-953-6894-50-5

CIP zapis dostupan u računalnome katalogu Nacionalne i sveučilišne knjižnice u Zagrebu pod brojem 837775.

HRVATSKI skup kemičara i kemijskih inženjera (23; 2013; Osijek)
Knjiga sažetaka = Book of Abstracts /
XXIII. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera,
Osijek, 21. – 24. travnja 2013.;
<urednici: Andrea Hadžiev, Zdenko Blažeković> – Zagreb
Hrvatsko kemijsko društvo / Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i
tehnologa, 2013.

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

**Pod visokim podkroviteljstvom predsjednika Republike Hrvatske
prof. dr. sc. Ivo Josipovića /**
**Under the high patronage of the President of the Republic of Croatia
Prof. Ivo Josipović, Ph.D.**

Pokrovitelji / Under the Auspices of the
Ministarstvo znanosti, obrazovanja i sporta /
Ministry of Science, Education and Sport
Ministarstvo zaštite okoliša i prirode /
Ministry of Environment and Nature Protection
Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku /
Josip Juraj Strossmayer University of Osijek – Department of Chemistry
Sveučilište u Zagrebu / *University of Zagreb*
Akademija tehničkih znanosti Hrvatske / *Croatian Academy of Engineering*
Hrvatski inženjerski savez / *Croatian Association of Engineers*

Zlatni sponzor / Golden sponsor
PLIVA Hrvatska d.o.o., Zagreb

Srebrni sponzori / Silver sponsors
Fidelta d.o.o. – A Galapagos Company, Zagreb
Petrokemija, d.d. tvornica gnojiva, Kutina

Brončani sponzor / Bronze sponsor
INA – industrija nafte d.d., Zagreb
Saponia d.d., Osijek

Sponzori / Sponsors
Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Zagreb
Kemijsko-tehnološki fakultet, Split
Medical Inetrtrade d.o.o., Sveta Nedelja
Merck d.o.o., Zagreb
PharmaS d.o.o., Zagreb
Prirodoslovno-matematički fakultet – Kemijski odsjek, Zagreb

Donatori / Donators
Belupo d.d., Koprivnica
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
Hrvatske vode, Zagreb
Ljekarne Joukhadar, Sveta Nedjelja
Osječko-baranjska županija

Izlagачи / Exhibitors
AnAs d.o.o., Zagreb
CWG d.o.o., Zagreb
Mettler Toledo d.o.o., Zagreb
Ranacon d.o.o., Panalytical, Zagreb

Mjesta održavanja Skupa / Meeting Venues

Poljoprivredni fakultet Sveučilišta u Osijeku
Faculty of Agriculture in Osijek, Croatia

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku – Odjel za kemiju
Josip Juraj Strossmayer University of Osijek – Department of Chemistry, Croatia

HRVATSKO KEMIJSKO DRUŠTVO
HRVATSKO DRUŠTVO KEMIJSKIH INŽENJERA I TEHNOLOGA

XXIII. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA

Knjiga sažetaka

**Poljoprivredni fakultet Sveučilišta u Osijeku
Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku – Odjel za kemiju
Osijek, Hrvatska, 21. – 24. travnja 2013.**

CROATIAN CHEMICAL SOCIETY
CROATIAN SOCIETY OF CHEMICAL ENGINEERS

XXIII CROATIAN MEETING OF CHEMISTS AND CHEMICAL ENGINEERS

Book of Abstracts

*Faculty of Agriculture in Osijek, Croatia
Josip Juraj Strossmayer University of Osijek –
Department of Chemistry, Croatia
Osijek, Croatia, April 21 – 24, 2013*

PROSLOV

Dragi sudionici,

Pozdravljam Vas na XXIII. Hrvatskom skupu kemičara i kemijskih inženjera koji se održava u Osijeku od 21. do 24. travnja 2013. Ovaj Skup datira još od 1952. godine kad se održavao pod nazivom *Sastanak kemičara FNRJ i I. Kongres za čistu i primjenjenu kemiju NR Hrvatske*. Skup se od 1969. neprekinuto održava svake druge godine. Zbog tradicije organske kemije u Hrvatskoj, a na poticaja Hrvatskog kemijskog društva, u okviru Skupa ove će se godine prvi put održati Simpozij Vladimir Prelog, na kojem će se dodijeliti i istoimena nagrada za mlade znanstvenike.

Skup okuplja brojne hrvatske i inozemne znanstvenike, stručnjake, nastavnike i studente, koji će predstaviti rezultate najnovijih istraživanja u kemiji, kemijskom inženjerstvu i srodnim područjima. S veseljem Vas izvještavam da su vrhunski međunarodno priznati znanstvenici prihvatali izložiti svoja predavanja koja će bez sumnje odražavati suvremene trendove u raznim područjima kemije i kemijskog inženjerstva. Imat ćemo prilike čuti prikaze najnovijih istraživanja o kvazi-periodnim materijalima, razmisliti o utemeljenosti mitologije u organskoj kemiji, naučiti o reaktivnosti kratkoživućih karbenskih međuproductata te o konformacijama DNA i RNA pretpostavljenima na temelju vezanja s malim molekulama. Također će biti prikazana razna područja kemijskog inženjerstva i tehnologije, od izbora i dizajna otapala do primjene plazma-tehnologije. Sažeci izlaganja plenarnih i pozvanih predavača, usmenih i posterskih priopćenja prikazana su u ovoj Knjizi sažetaka, a organizirani su prema programu Skupa.

U ime znanstveno-organizacijskog odbora te u svoje ime zahvaljujem Vama, sudionicima Skupa, na vrijednim doprinosima. Vjerujem da će Vam ova knjiga sažetaka biti korisna. Također dugujem zahvalnost svima koji su pomogli u organizaciji Skupa, posebice sponzorima, donatorima i izlagačima.

Vjerujem da će na ovom Skupu biti dostignut najvažniji cilj, poticati izmjenu ideja i suradnju u svim područjima kemije i kemijskog inženjerstva, te da će od stvorenih kontakata proizaći nove znanstvene suradnje. Nadam se da ćete uživati u izlaganjima na Skupu kao i u ljepoti grada Osijeka te da će Vam sudjelovanje na XXIII. Hrvatskom skupu kemičara i kemijskih inženjera biti ugodno iskustvo.



Olga Kronja
Predsjednica Znanstveno-organizacijskog odbora

FOREWORD

Dear participants,

I welcome you on the XXIII Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers that is held in the city of Osijek, from April 21 to April 24, 2013. The very first Meeting was organized back in 1952, and starting from 1969 it regularly occurs biannually. In order to honor the long tradition of organic chemistry in Croatia, Croatian Chemical Society decided to introduce the Symposium Vladimir Prelog into the Meeting, during which the award for the young scientist will be also granted.

During this Meeting, Croatian and foreign scientists, experts, teachers, and students will present their novel results in the field of chemistry, chemical engineering and related topics. I am happy to inform you that eminent, internationally recognized scientist have accepted to deliver their lectures, which, without any doubt, reflect the present trends in various fields of chemistry and chemical engineering. We will have an opportunity to enjoy the lecture about the discovery of quasi-periodic materials, criticize the mythology in organic chemistry, learn about the reactive carbene intermediates as well as about the DNA and RNA conformations based on the interactions with small molecules. Also various fields of chemical engineering will be presented, from selection and design of solvents to advanced plasma technology. The abstracts of plenary and invited lectures, laureate lecture, as well as oral communications and poster presentations, are presented in this Book of Abstract, arranged according to the Conference Program.

On behalf of the Organizing Committee and my own I am grateful to your contribution to the Meeting. I believe that this book will be helpful to all of you. I also owe gratitude to all those who helped organize this event, especially to sponsors, donators and exhibitors.

I trust that the most important mission of the Meeting, to promote exchange of ideas in every area of chemistry and chemical engineering, will be fulfilled and that new collaboration will emerge from the contacts established. I hope that you will enjoy the scientific presentations and also the beauty of the city of Osijek and that the XXIII Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers will be a memorable scientific and personal experience.



Olga Kronja

Chairperson of the Scientific and Organizing Committee

SADRŽAJ / CONTENTS

Plenarna Predavanja	1
<i>Plenary Lectures</i>	
Pozvana Predavanja	9
<i>Invited Lectures</i>	
Usmena Priopćenja	27
<i>Oral Lectures</i>	
Posterska Priopćenja	65
<i>Poster Presentations</i>	
A. Kemija.....	67
<i>Chemistry</i>	
B. Kemijsko I Biokemijsko Inženjerstvo	179
<i>Chemical And Biochemical Engineering</i>	
C. Materijali	209
<i>Materials</i>	
D. Zaštita Okoliša	231
<i>Environmental Protection</i>	
E. Obrazovanje	259
<i>Education</i>	
Kazalo Autora	267
<i>Author Index</i>	
Sponzori.....	277
<i>Sponsors</i>	

PLENARNA PREDAVANJA

PLENARY LECTURES

SADRŽAJ / CONTENTS

Dan Shechtman.....	3
Dobitnik Nobelove nagrade za kemiju 2011 / Nobel Laureate for Chemistry in 2011	
Kvazi-periodični materijali – nova definicija kristala <i>Quasi-Periodic Materials – Crystal Redefined</i>	
Herbert Mayr.....	4
Mitologija u organskoj kemiji – kinetička analiza <i>Mythology in Organic Chemistry: a Kinetic Analysis</i>	
Ivo Piantanida.....	5
Ispitivanje oblika dvolančanih uzvojnica DNA/RNA pomoću nekovalentnih interakcija malih organskih markera <i>Sensing the Shape of the ds-DNA/RNA Structures by Non-Covalent Interactions</i>	
Peter Chen.....	6
SIMPOZIJ VLADIMIR PRELOG / SYMPOSIUM VLADIMIR PRELOG	
Kompleksi karbena – od kemije iona u plinskoj fazi do katalizatora za metatezu i tvorbu ciklopropana <i>Carbene Complexes: from Gas Phase Ion Chemistry to Catalysts for Metathesis and Cyclopropanation</i>	
Rafiqul Gani	7
Izbor i dizajn otapala <i>Selection and Design of Solvents</i>	
Michael Tatoulian	8
Nova napredna plazma tehnologija za obradu materijala <i>New Advanced Plasma Technology for Plasma Processing of Materials</i>	

KVAZI-PERIODIČNI MATERIJALI – NOVA DEFINICIJA KRISTALA

QUASI-PERIODIC MATERIALS – CRYSTAL REDefined

Dan Shechtman

Technion, Haifa and MSE, ISU, Ames

Crystallography has been one of the mature sciences. Over the years, the modern science of crystallography that started by experimenting with X-ray diffraction from crystals in 1912, has developed a major paradigm – that all crystals are ordered and periodic. Indeed, this was the basis for the definition of “crystal” in textbooks of crystallography and X-ray diffraction. Based upon a vast amount of experimental data, constantly improving research tools, and deepening theoretical understanding of the structure of crystalline materials no revolution was anticipated in our understanding the atomic order of solids.

However, such revolution did happen with the discovery of the Icosahedral phase, the first quasi-periodic crystal (QC) in 1982 and its announcement in 1984 [1, 2]. QCs are ordered materials, but their atomic order is quasi-periodic rather than periodic, enabling formation of crystal symmetries, such as icosahedral symmetry, which cannot exist in periodic materials. The discovery created deep cracks in this paradigm, but the acceptance by the crystallographers' community of the new class of ordered crystals did not happen in one day. In fact it took almost a decade for QC order to be accepted by most crystallographers. The official stamp of approval came in a form of a new definition of “Crystal” by the International Union of Crystallographers. The paradigm that all crystals are periodic has thus been changed. It is clear now that although most crystals are ordered and periodic, a good number of them are ordered and quasi-periodic.

While believers and nonbelievers were debating, a large volume of experimental and theoretical studies was published, a result of a relentless effort of many groups around the world. Quasi-periodic materials have developed into an exciting interdisciplinary science.

This talk will outline the discovery of QCs and discuss their structure as well as some of their properties.

[1] D. Shechtman, I. Blech, Met. Trans. 16A (1985) 1005-1012.

[2] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn, Phys. Rev. Letters, 53 (1984) 1951-1953.

MITOLOGIJA U ORGANSKOJ KEMIJI – KINETIČKA ANALIZA

MYTHOLOGY IN ORGANIC CHEMISTRY: A KINETIC ANALYSIS

Herbert Mayr

*Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstr. 5-13, 81377 München, Germany, Herbert.Mayr@cup.uni-muenchen.de*

Several concepts in organic chemistry persist, though their inconsistency has repeatedly been demonstrated in the past. This lecture will report on recent developments in the author's laboratory on three different topics

- 1) Reactivity selectivity principle:[1] In activation-controlled reactions, selectivity may decrease, increase, or remain constant as reactivity increases. Only when the diffusion limit is approached, is an increase of reactivity generally associated with a decrease of selectivity.
- 2) Kornblum's rule and Salem-Klopman concept of charge and orbital controlled reactions: [2] The ambident reactivities of the prototype nucleophiles, thiocyanate, cyanide, nitrite, cyanate, nitronate, phenylsulfinate, amide, and pyridone anions, cannot be described by these rules. Changes from kinetic to thermodynamic control, and from activation to diffusion limited reactivity has to be considered when interpreting ambident reactivities. A novel approach to ambident reactivity based on Marcus theory will be presented.
- 3) α -Effect: According to IUPAC,[3] *the α -effect describes a positive deviation of an α -nucleophile (a nucleophile bearing an unshared pair of electrons on an atom adjacent to the nucleophilic site) from a Brønsted-type plot of $\lg k$ vs. pK_a constructed for a series of related normal nucleophiles. More generally, it is the influence of the atom bearing a lone pair of electrons on the reactivity at the adjacent site.* Systematic kinetic investigations of the nucleophilic reactivities of a series of hydrazines in various solvents do not give evidence for unusual reactivities, i. e., reactivities which differ from those of ordinary alkylamines.[4] The concept of the α -effect should, therefore, be reconsidered.

- [1] H. Mayr, A. R. Oflial, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 45 (2006) 1844-1854.
[2] H. Mayr, M. Breugst, A. R. Oflial, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 6470-6505.
[3] P. Müller, *Glossary of Terms used in Physical Organic Chemistry*, Pure Appl. Chem. 66 (1994) 1077-1184.
[4] T. A. Nigst, J. Ammer, H. Mayr, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 1353-1356; T. A. Nigst, A. Antipova, H. Mayr, *J. Org. Chem.* 2012, 77, 8142-8155.

**ISPITIVANJE OBLIKA DVOLANČANIH UZVOJNICA DNA/RNA
POMOĆU NEKOVALENTNIH INTERAKCIJA MALIH
ORGANSKIH MARKERA**

***SENSING THE SHAPE OF THE DS-DNA/RNA STRUCTURES BY
NON-COVALENT INTERACTIONS***

Ivo Piantanida

*Laboratory for study of interactions of biomacromolecules
Division of Organic Chemistry and Biochemistry; "RuderBošković" Institute; Zagreb,
Croatia*

Small molecules targeting DNA and RNA have attracted significant scientific interest not only because of their biomedical applications, but also due to widespread use of spectrophotometric markers in the related scientific research – for instance, fluorescent techniques significantly developed during the last two decades and now represent about 60% of the detection enabling technologies used in molecular biology and medicine.

Small molecules targeting double stranded (ds)-DNA/RNA often rely on the one dominant noncovalent binding mode for their interaction (e.g., intercalation, minor or major groove binding, external electrostatic binding). However, the combinations of different binding modes as well as additional steric and structural features controlling three-dimensional recognition were intensively explored within the last decades. Our research was particularly focused on the small molecules binding via non-covalent interactions ($\log K_s > 5 \text{ M}^{-1}$) to the most of naturally occurring ds-DNA and ds-RNA secondary structures and yielding different signals for each of the most common secondary structures (e.g. A-DNA/RNA, B-DNA, subtypes of DNA characterized by narrower minor groove, etc) by sensitive and biologically applicable methods (UV/Vis, CD, fluorescence). The development of such single-molecule sensors, able to report simultaneously the presence of several different secondary structures of ds-DNA and ds-RNA species by different spectroscopic signals could replace the necessary application of several dyes, each one specific for one ds-DNA or ds-RNA target. Obtained results point out that the such multipurpose signalling selectivity can be achieved by fine tuning of small molecule structure (steric and DNA/RNA-binding/repulsion contacts) in respect to the slightly different binding sites of various ds-polynucleotides.

SIMPOZIJ VLADIMIR PRELOG / SYMPOSIUM VLADIMIR PRELOG

**KOMPLEKSI KARBENA – OD KEMIJE IONA U PLINSKOJ FAZI
DO KATALIZATORA ZA METATEZU I TVORBU
CIKLOPROPANA**

***CARBENE COMPLEXES: FROM GAS PHASE ION CHEMISTRY TO
CATALYSTS FOR METATHESIS AND CYCLOPROPANATION***

Peter Chen

ETH Zürich

A combination of gas-phase tandem mass spectrometric, solution-phase reactions, and quantum-chemical "in silico" investigation of ruthenium and gold carbenes reveals reaction mechanisms which lead to the synthesis of new complexes with novel selectivities or reactions in their catalytic chemistry. The gas phase techniques rely on a combination of electrospray ionization and tandem mass spectrometry for ion-molecule reactions of the species extracted from catalytic cycles. Quantitative collision-induced threshold measurements yield activation energies and ligand binding energies which can calibrate DFT studies of the reactive intermediates. Evidence supporting the mechanistic conclusions comes in the rational design, synthesis, and testing of solution-phase catalytic systems. In the ruthenium systems, a designed sequence-selective alternating copolymerization is achieved in ROMP. Furthermore we can rationally steer the cis-trans ratio in the ROMP product. Carbene (and nitrene) transfer to gold from phosphorus ylids provides convenient access to gold carbene complexes which engage in cyclopropanation and, surprisingly, metathesis-like chemistry. The structural determinants of the preferred reactions are elucidated with systematic studies and computational methods. The gas-phase work inspired an examination of the potential surface for the adducts of gold carbenes with olefins that reveals features that lead to new reactions. Both the ruthenium and the gold studies show that the combination of mechanistic investigations and computational chemistry can be used to design catalytic cycles with novel reactivity and/or selectivity.

IZBOR I DIZAJN OTAPALA

SELECTION AND DESIGN OF SOLVENTS

Rafiqul Gani

CAPEC, Department of Chemical and Biochemical Engineering, Technical University of Denmark, DK-2800, Lyngby, Denmark

Solvents are liquid solutions consisting of one or more chemicals. They have a very wide use and their use is not necessarily restricted to the process industries. This lecture will discuss the different roles and uses of solvents in chemical products and processes that manufacture them. With increasing interest on issues such as waste, sustainability, environmental impact and green chemistry, the selection and design of solvents have become important problems that need to be addressed during chemical product-process design and development. Systematic methods and tools suitable for selection and design of solvents will be presented together with application examples. The selection problem is defined as finding known chemicals that match the desired functions of a solvent for a specified set of applications. The design problem is defined as finding the molecular structure (or mixture of molecules) that match the desired functions of a solvent for a specified set of applications. Use of organic chemicals and ionic liquids as solvents will be covered.

NOVA NAPREDNA PLAZMA TEHNOLOGIJA ZA OBRADU MATERIJALA

NEW ADVANCED PLASMA TECHNOLOGY FOR PLASMA PROCESSING OF MATERIALS

Michael Tatoulian

Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitement de Surfaces, Université Pierre et Marie Curie, ENSCP, 11 Rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

Plasma processes started to be applied for surface modification of materials in the 70's, in the fields of microelectronics and semiconductors. Since then, enormous advancements in the basic, diagnostic and experimental aspects of plasma sciences have been made, so that many other science areas and industrial fields have been permeated by plasma processes: polymers, textiles, biomaterials, microfluidics, composite materials, paper, packaging, automobile, waste treatment, to mention but a few.

In this presentation, we provide a critical review of the development and trends in this field. The advantages of plasma lie in the ability to generate active species which are chemically and physically actives (excited atomic, molecular, ionic and radical species). We begin with a brief overview of the physics and chemistry of cold plasmas. Next, interaction mechanisms between plasma and a material will be examined: these include the 3 main effects, namely, (i) cleaning/ablation, (ii) modification of surface-chemical structure, and (iii) plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD). Each type of surface modification strongly depends on the choice of the gas phase and on plasma process parameters. In this presentation, we will report recent advances in the successful use of low pressure plasmas for surface modifications and thin film growth. Special attention will be paid on the role of the plasma process parameters to control the film properties and morphology, and their adhesion. We foresee that the use of plasma processes will continue to expand, because they have unique capabilities, are economically attractive, and are friendly towards the environment.

POZVANA PREDAVANJA

INVITED LECTURES

SADRŽAJ / CONTENTS

Tomislav Friščić.....	13
Proširenje supramolekulske kemije uz pomoć mehanokemije i kemije bez otapala <i>Mechanochemistry and Solvent-Free Synthesis Aid and Abet Supramolecular Chemistry</i>	
Nada Horvatinčić.....	14
Izotopi ugljika u istraživanju okoliša i paleoklime <i>Carbon Isotopes in Environmental and Palaeoclimate Investigations</i>	
Igor Jerković.....	15
Bioraznolikost prirodnih organskih spojeva kao kemijskih markera vrsta meda <i>Biodiversity of Natural Organic Compounds as Chemical Markers of Honey Types</i>	
Zdravko Kravanja.....	16
Sinteza održivih kemijskih procesa primjenom matematičkog programiranja <i>Mathematical Programming Synthesis of Sustainable Chemical Processes</i>	
Ernest Meštirović	17
Izazovi i dostignuća u istraživanju farmaceutskih krutina <i>Solid-State Properties of Drugs – Challenges and Achievements</i>	
Zlatko Mihalić	18
SIMPOZIJ VLADIMIR PRELOG / SYMPOSIUM VLADIMIR PRELOG	
Računalno proučavanje mehanizma organskih reakcija u otopini <i>Computational Study of Solution-Phase Organic Reaction Mechanism</i>	
Mira Petrović	19
Nova zagađivala u okolišu: analiza, sudsbita i učinci <i>Emerging Environmental Contaminants: Analysis, Fate and Effects</i>	
Srećko Valić, Mirna Petković Didović, Damir Klepac	20
Dinamika lanaca u nanokompozitima prirodne gume <i>Chain Dynamics in Natural Rubber Nanocomposites</i>	
Valerije Vrček.....	21
Kemijska sudsbita lijekova u okolišu. Kvantno-kemijski pristup <i>Chemical Fate of Pharmaceuticals in the Environment. A Quantum-Chemical Approach</i>	
Ines Batinic-Haberle	22
Mehanistički i terapeutski aspekti djelovanja Mn porfirina <i>Mechanistic and Therapeutic Effects of Mn Porphyrins in Cancer, Radiation and Central Nervous System Injuries</i>	
Milan Sak-Bosnar.....	23
Tenzidski potenciometrijski senzori – design i primjena <i>Surfactant Potentiometric Sensors – Design and Application</i>	

Nikola Basarić.....	24
---------------------	----

SIMPOZIJ VLADIMIR PRELOG / SYMPOSIUM VLADIMIR PRELOG

Kinon-metidi: fotokemijsko nastajanje i antiproliferativno djelovanje
Quinone Methides: Photochemical Generation and Antiproliferative Activity

PREDAVANJE NAGRAĐENIKA / LAUREATE'S LECTURE

Marijana Hranjec.....	25
-----------------------	----

NAGRADA "VLADIMIR PRELOG" / "VLADIMIR PRELOG" AWARD

Sinteza i biološka aktivnost derivata benzimidazola i benzimidazo[1,2-a]kinolina
Synthesis and Biological Activity of Benzimidazole and Benzimidazo[1,2-a]Quinoline Derivatives

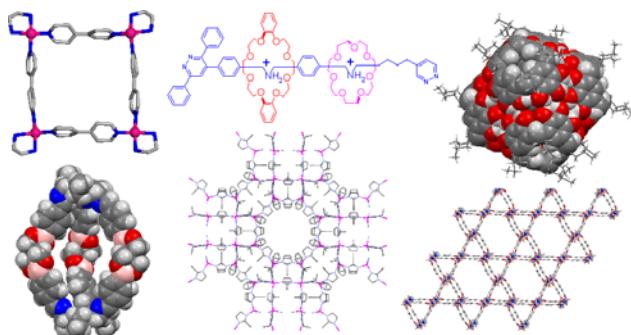
PROŠIRENJE SUPRAMOLEKULSKE KEMIJE UZ POMOĆ MEHANOKEMIJE I KEMIJE BEZ OTAPALA

MECHANOCHEMISTRY AND SOLVENT-FREE SYNTHESIS AID AND ABET SUPRAMOLECULAR CHEMISTRY

Tomislav Friščić

Department of Chemistry and FRQNT Centre for Green Chemistry and Catalysis, McGill University, 801 Sherbrooke St. W., H3A 0B8 Montreal, Canada, tomislav.friscic@mcgill.ca

Chemical and structural transformations by mechanical milling (mechanochemistry) have attracted the attention of organic, inorganic, pharmaceutical and materials researchers.[1] Mechanochemistry has also garnered interest in Green Chemistry as an excellent environment to conduct solvent-free synthesis. The development of mechanosynthesis is largely attributable to the introduction of modified strategies, such as liquid-assisted grinding (LAG) and ion- and liquid-assisted grinding (ILAG). These methodologies use catalytic amounts of additives (organic liquids, inorganic salts) to accelerate or induce mechanochemical processes, as well as guide them towards the selective formation of different supramolecular architectures. This presentation will explore the latter aspect of mechanochemical synthesis and, by first illustrating structure-templating effects in systems based on non-covalent interactions and coordination bonds,[2] demonstrate the mechanochemical environment as particularly useful in the systematic study of molecular self-assembly. Beyond templating of extended open structures, such as hydrogen-bonded networks and porous metal-organic frameworks, the presentation will outline mechanochemistry in the study of molecular recognition of biomolecules,[3] pharmaceuticals, and mechanochemical equilibria of reversible covalent bonds.



[1] S. L. James *et al.*, Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 413-447.

[2] T. Friščić, Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 3493-3510.

[3] T. Friščić, R. W. Lancaster, L. Fàbiàn, P. G. Karamertzanis, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 107 (2010) 13216-13221.

IZOTOPI UGLJIKA U ISTRAŽIVANJU OKOLIŠA I PALEOKLIME
CARBON ISOTOPES IN ENVIRONMENTAL AND PALAEOCLIMATE
INVESTIGATIONS

Nada Horvatinčić

Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, 10002 Zagreb, Hrvatska, nada.horvatincicrb.hr

Natural cosmic-ray produced radiocarbon ^{14}C is a part of the CO_2 cycle and through the atmosphere-biosphere-hydrosphere exchange process has been introduced to the environment. Anthropogenic disturbance of the natural ^{14}C activity caused by nuclear tests, nuclear power plants and fossil fuel combustion has been recorded in the atmospheric CO_2 . In the karst environment, which includes water, carbonate sediments (speleothem, tufa, lake sediment), soil and vegetation (terrestrial and aquatic plants), the exchange processes within the CO_2 – dissolved inorganic carbon (DIC) – CaCO_3 system play an important role. This system is very sensitive to any change in the atmosphere, and response to the contamination is very fast. Ratio of stable isotopes of carbon $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}$ value) of each material in the nature gives additional information of carbon origin and geochemical processes in the system.

Assuming isotopic equilibrium during calcite precipitation then terrestrial carbonates such as tufa, speleothem or lacustrine sediment can provide a record of environmental and climatic information. Results of investigation of the Dinaric Karst in Croatia using carbon isotope analyses of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and ^{14}C will be presented through the following applications: 1) the exchange processes of ^{13}C and ^{14}C between atmospheric CO_2 , DIC in water and recent carbonate precipitated in surface water in form of tufa and lake sediment in the Plitvice Lakes and Korana River; 2) human induced impact of ^{14}C in the karst environment; 3) influence of climate change/sea level change to the formation of calcite deposits in form of speleothem, tufa and biogenic/algal littoral rims in the Dinaric karst.

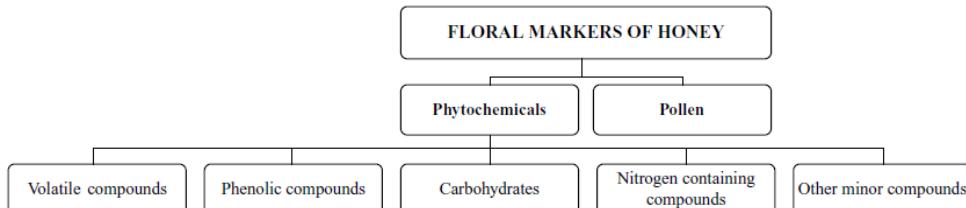
BIORAZNOLIKOST PRIRODNIH ORGANSKIH SPOJEVA KAO KEMIJSKIH MARKERA VRSTA MEDA

BIODIVERSITY OF NATURAL ORGANIC COMPOUNDS AS CHEMICAL MARKERS OF HONEY TYPES

Igor Jerković

Faculty of Chemistry & Technology, N. Tesle 10/V, 21000 Split, Croatia

Determination, control and declaration of the honey botanical origin is still an open challenge since ubiquitous method of pollen analysis (melissopalynology) is not always adequate. Therefore, the search for reliable chemical markers - natural organic compounds indicating the honey floral origin has been the focus of many studies. Five sources of honey natural organic compounds have been proposed: a) plant constituents (phytochemicals), b) phytochemicals transformation by the bees, c) direct compounds generation by the bees or compounds transfer from the combs environment, d) their generation by honey thermal processing and e) microbial or environmental contaminants.



Norisoprenoids, terpenes, benzene derivatives and others have been proposed as the quality markers for authenticity of the honey floral origin. Nowadays, more than 600 volatile compounds have been identified in the honeys belonging to 7 major groups: aldehydes, ketones, acids, alcohols, esters, hydrocarbons, and cyclic compounds [1, 2]. Subsequently, some specific-marker volatile compounds have been suggested, e.g., methyl anthranilate for *Citrus* spp. honeys, 3- and 2-aminoacetophenone for *Castanea sativa* honey, methyl syringate for *Asphodelus microcarpus* Salzm. et Viv. honey, 3,4-dihydro-3-oxoedulan for *Centaurea cyanus* L honey and others. Phytochemicals can be found in variable concentrations in various honey types. For example, riboflavin (vitamin B2) and its metabolite lumichrome were found in 11 unifloral honey types and Dalmatian sage (*S. officinalis* L.) honey is characterised by unusual high levels of lumichrome.

- [1] V. Kaškonienė, P. R. Venskutonis, Compr. Rev. Food Sci. Food Safety 9 (2010) 620-634.
- [2] I. Jerković, Selected Topics of Honey Volatile Organic Compounds Research, p. 1-16 in Honey: Current Research and Clinical Application (Ed. J. Majtan), Nova Sciences Publishers, Inc., New York, USA, 2012.

**SINTEZA ODRŽIVIH KEMIJSKIH PROCESA PRIMJENOM
MATEMATIČKOG PROGRAMIRANJA**

***MATHEMATICAL PROGRAMMING SYNTHESIS OF SUSTAINABLE
CHEMICAL PROCESSES***

Zdravko Kravanja

University of Maribor, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Smetanova 17, SI-2000 Maribor, Slovenia

The role of Process System Engineering for the sustainable synthesis of chemical processes within the entire chemical supply chain is discussed. The synthesis based on the use of the mathematical programming approach has many advantages - feasibility, optimality, integrality and flexibility. Optimality is especially important since the objective of the sustainable synthesis is to identify those solutions that are optimal with respect to many objectives, most of them being opposed to each other. Multi-objective optimization (MOO) thus has to be applied in order to obtain trade-off solutions. However, the choice of criteria and their definitions significantly affect the quality of the outcome solutions. The advantages and weaknesses of different sustainability measurements applied within MOO are discussed(footprints, LCA indexes, and eco-cost), and the need of upgrading these measurements in order to consider also unburdening effects on the environment, besides the usual burdening ones, is also discussed. A general mathematical programming framework for the synthesis of sustainable chemical supply chains is presented. It is a thorough combination of: i) a two-step multi-objective approach and ii) the above mentioned upgraded sustainability measurements considering total effects (burdening and unburdening) on the environment. The two-step superstructure approach relies on the mixed-integer (non)linear programming (MI(N)LP), where the usual economy-based synthesis is performed in the first step in order to obtain an economically efficient solution to be used as a reference point for in the second MOO step. The second step is the sustainable synthesis in which the superstructure is extended for various sustainable alternatives. A general mathematical programming formulation of the sustainable synthesis, implemented in the advanced system synthesizer MIPSYN, with a new concept of eco-profit, is presented. The results obtained indicate that considering total effects within MOO enables obtaining economically efficient and yet environmentally benign solutions, where alternatives that unburden the environment the most have priority over those that burden the least. More efficient and faster sustainable development with fundamentally-new solutions can thus be achieved.

IZAZOVI I DOSTIGNUĆA U ISTRAŽIVANJU FARMACEUTSKIH KRUTINA

SOLID-STATE PROPERTIES OF DRUGS – CHALLENGES AND ACHIEVEMENTS

Ernest Meštrović

*PLIVA Croatia, TAPI R&D, Prilaz baruna Filipovića 25,
HR-10 000 Zagreb, Croatia, ernest.mestrovic@pliva.hr*

The development of medicines is an elaborative task that demands a great deal of time and expertise in a broad range of physical and medicinal sciences. In this contribution, numerous aspects of drug development and production will be discussed. A particular focus will be laid on solid oral dosage forms.

The development of generally drugs starts with the conceptual design of the target molecule, which is most commonly performed by medicinal chemists and biologists. Once the target molecule is identified, the research directions will go through a very complex labyrinth of synthetic and analytical evaluations before the molecule's solid-state properties are considered in the crucial final steps of the research and development process.

The understanding and full control over the solid-state properties of small molecule pharmaceutical agents (which excludes proteins and other macromolecules) plays a central role in the development of solid oral dosage forms. Small molecule drug candidates are known to exist in the form of various polymorphs, solvates or hydrates, as well as in amorphous phases. In addition, a broad range of phase transitions (*e.g.* polymorph interconversions, desolvation of solvates, *etc.*) can occur during pharmaceutical processes, thus altering the desired physicochemical properties (*e.g.* dissolution rate, transport characteristics, morphology) of the drug candidate.

Active pharmaceutical ingredients (APIs) are nowadays most conveniently developed and delivered as solid dosage forms. It is, therefore, not surprising that solid-state forms of APIs are regarded as immensely important not only from a clinical point of view, but also from legal and regulatory perspectives. The last 50 years witnessed extensive systematic investigations in the area of pharmaceutical solid-state chemistry that led to the establishment of procedures for the systematic evaluation, understanding and control of solid-state properties of drugs. These investigations also resulted in the discovery of thousands of different crystalline forms of APIs, and thereby contributed to the wealth of knowledge and experience that presently allows the industry to craft efficient, safe and optimised drugs.

This contribution also highlights the significant achievements in research and development of pharmaceutical solids in PLIVA in the last twenty years.

SIMPOZIJ VLADIMIR PRELOG / SYMPOSIUM VLADIMIR PRLOG

**RAČUNALNO PROUČAVANJE MEHANIZMA ORGANSKIH
REAKCIJA U OTOPINI**

**COMPUTATIONAL STUDY OF SOLUTION-PHASE ORGANIC
REACTION MECHANISM**

Zlatko Mihalić

*Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a,
10000 Zagreb, Croatia, mihalic@chem.pmf.hr*

As most of the organic reactions take place in the solution, proper quantum mechanical (QM) description of interactions between solute and solvent is of paramount importance. Continuum solvation methods are designed to reproduce the bulk behavior, but have problems with specific solvation. Cluster approach, where individual solvent molecules are treated explicitly, either suffers from lack of bulk effects description, or has problems with specific interactions because solvent molecules are represented with effective potential.

In this paper, a new cluster-continuum approach to solvation modeling will be presented, capable of description of both specific and bulk solvation effects. At the beginning, large number of clusters consisting of QM solute surrounded by randomly distributed EFP [1] solvent molecules, all embedded in polarizable continuum solvent modeled by SMD [2] method, are generated using Monte Carlo techniques. Number of such EFP/QM clusters is then reduced by various techniques, and the most stable ones used as starting point for the next step. All discrete solvent molecules of EFP/QM clusters are included into the QM domain and such new clusters fully optimized on the selected level of theory, modeling bulk solvent effects with SMD method.

In this way, it is possible to obtain the most important clusters with chosen number of discrete solvent molecules, and examine how many of them are required for realistic description of specific solvation effects. Also, it is possible to obtain realistic estimates of G° values of involved species and transition states in the solution, and thus predict kinetic and thermodynamic data for the examined reaction. Application of the outlined method to several representative problems will be presented, including calculations of absolute pK_a values of organic acids in water, proof of the existence of reactive intermediates in the solution that are not the potential energy surface minima neither in gas phase nor in polarizable continuum solvent, as well as details of several organic reactions mechanisms.

[1] M. S. Gordon, M. A. Freitag, P. Bandyopadhyay, J. Jensen, V. Kairys, W. J. Stevens, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 293-307.

[2] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 6378-6396.

NOVA ZAGAĐIVALA U OKOLIŠU: ANALIZA, SUDBINA I UČINCI

EMERGING ENVIRONMENTAL CONTAMINANTS: ANALYSIS, FATE AND EFFECTS

Mira Petrovic^{1,2}

¹ Catalan Institute for Water Research (ICRA), c/ Emili Grahit 101, 17002 Girona, Spain

² Catalan Institution for Research and Advanced Studies (ICREA), Passeig Lluis Companys 23, 08010 Barcelona, Spain

The development of new and more sensitive methods for both detecting chemicals and determining their biological effects has shifted the attention of the scientific community towards new, unregulated contaminants that were previously undetected or had not been considered as a risk. This is the case of the so-called emerging contaminants. Among the various compounds considered as emerging pollutants, are compounds such as pharmaceuticals and personal care products (UV filters, paraben, antiseptics), both because of the high volumes of these substances used and because of their physico-chemical properties (high water solubility and often poor degradability) that permit their penetration through all natural filtration steps and man-made treatments. The frequent occurrence of these compounds in streams, used as sources of drinking water, gives rise to concern over the potential for these compounds to occur in drinking water and, thus, to affect human health through chronic exposure.

The technique of choice for analysis of the above mentioned groups of emerging pollutants is LC-MS. Before the advent of LC-MS, many of these polar compounds were difficult and sometimes impossible to measure. Driven by the ecotoxicological potency of some compounds (for example estrogenicity of synthetic hormones) and their low environmental concentrations, the detection limits required for the monitoring of these contaminants are being pushed from the microgram to the nanogram or even to below nanogram per liter range.

In this presentation, the main issues related with the occurrence of emerging contaminants in the aquatic environment will be discussed: need for sensitive and selective analytical methodology and fate of selected classes of emerging contaminants in wastewater treatment. Regarding the chemical analysis, a critical overview of the state-of-the-art LC-MS methodology for the analysis of emerging contaminants in solid and aqueous environmental samples will be presented.

DINAMIKA LANACA U NANOKOMPOZITIMA PRIRODNE GUME

CHAIN DYNAMICS IN NATURAL RUBBER NANOCOMPOSITES

Srećko Valić^{1,2}, Mirna Petković Didović¹, Damir Klepac¹

¹*School of Medicine, University of Rijeka, Braće Branchetta 20, HR-51000 Rijeka, Croatia
svalic@medri.uniri.hr, mirnadi@medri.hr, damir.klepac@medri.uniri.hr*

²*Rudjer Bošković Institute, Bijenička 54, HR-10000 Zagreb, Croatia, valic@irb.hr*

Natural rubber (NR) crosslinked with various amount of sulfur was doped by two types of nanofiller: silica (without and with coupling agent) and organically modified clays (Cloisite 10A, Cloisite 15A and Cloisite 20A). Samples were investigated by electron spin resonance (ESR) spectroscopy, known also as electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy. Nitroxyl radicals 4-oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPONE) and 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) were used as spin probes. Spin probe method was applied to characterize the dynamic behavior of polyisoprene chain segments in the presence of nanofiller. ESR spectra were recorded in a wide range of temperatures, from $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $130\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Spectra of TEMPONE and TEMPO measured in the temperature region around $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ consist of broad and narrow components being attributed to the slow and fast rotational motions, respectively. The effect of the type and amount of nanofiller, as well as the influence of coupling agent on the probe motions are accompanied by the changes in the amount of broad and narrow component and correlational times. Spectra were calculated using NLSL program. ESR results are correlated with those obtained by other methods: DSC, X-ray scattering, 2H-NMR and TEM.

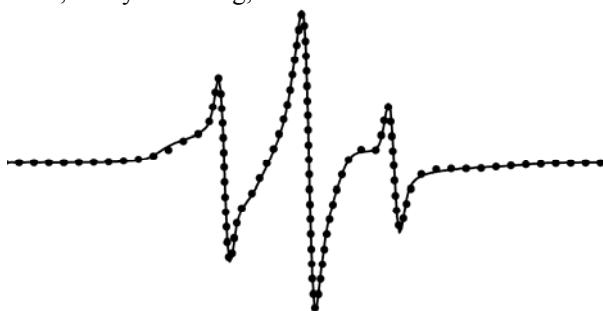


Fig. 1. A model bimodal ESR spectrum composed of the broad and narrow component. Full and dotted line represent the experimental and calculated spectrum, respectively.

- [1] S. Valić, in *Rubber Nanocomposites: Preparation, Properties and Applications*, T. Sabu and R. Stephen Eds., J. Wiley & Sons, Singapore, 2010, 391-405.
- [2] M. Petković Didović, PhD Thesis, University of Zagreb, 2012.

KEMIJSKA SUDBINA LIJEKOVA U OKOLIŠU. KVANTNO-KEMIJSKI PRISTUP

CHEMICAL FATE OF PHARMACEUTICALS IN THE ENVIRONMENT. A QUANTUM-CHEMICAL APPROACH

Valerije Vrček

University of Zagreb, Faculty of Pharmacy and Biochemistry, A. Kovačića 1, 10000 Zagreb, Croatia, valerije@pharma.hr

Pollution from pharmaceuticals in surface and groundwaters is becoming recognized as an environmental concern in many countries. Some pharmaceuticals are beginning to be associated with adverse developmental effects in aquatic organisms and with negative impacts on human health.

In the aqueous environment pharmaceuticals may undergo (photo)chemical or biodegradation processes producing metabolites that can differ in their environmental behavior or ecotoxicological profile. Of special importance are oxidative transformations of pharmaceuticals induced by water treatment procedures, such as ozonation or chlorination. It has been reported that reactions of pharmaceuticals with HOCl/Cl₂, O₃, or H₂O₂ give rise to different sets of byproducts, some of them with enhanced toxicity or prolonged persistence.

Experimental evidence for reaction mechanisms underlying the environmental fate of pharmaceuticals is rather scarce, while the identification of degradation products has been limited to a few cases. In order to properly asses the environmental risk of pharmaceuticals and their byproducts, a better understanding of their transformation and/or rearrangement reactions is imperative.

We present herewith that computational techniques can effectively complement experimental/analytical studies by modeling reaction pathways that are relevant for understanding the chemical fate of pharmaceuticals. A number of quantum chemical models have been used to calculate thermodynamic and kinetic parameters, as well as structural and solvation effects which are important for environmental chemistry of pharmaceuticals.

Several representative studies (see references), demonstrating fruitful interplay between experiment and theory, will be presented in more details.

- [1] D. Šakić, H. Zipse, V. Vrček, Org. Biomol. Chem. 9 (2011) 4336-4346.
- [2] W. J. Barr, T. Yi, D. Aga, O. Acevedo, W. F. Harper Jr., Environ. Sci. Technol. 46 (2012) 760-768.
- [3] F. P. Pineda, J. Ortega-Castro, J. R. Alvarez-Idaboy, J. Frau, B. M. Cabrera, J. C. Ramirez, J. Donoso, F. Munoz, J. Phys. Chem. A 115 (2011) 2359-2366.

MEHANISTICKI I TERAPEUTSKI ASPEKTI DJELOVANJA Mn PORFIRINA

MECHANISTIC AND THERAPEUTIC EFFECTS OF Mn PORPHYRINS IN CANCER, RADIATION AND CENTRAL NERVOUS SYSTEM INJURIES

Ines Batinic-Haberle

*Department of Radiation Oncology, Duke University Medical School, Durham, NC 27710,
USA*

Based on aqueous redox chemistry - which led to structure-activity relationships - and simple *in vivo* models of oxidative stress (aerobic growth of SOD-deficient *Escherichia coli* and *Streptomyces cerevisiae*) the cationic Mn(III) *N*-substituted pyridylporphyrins (MnPs) have been identified as the most potent mimics of superoxide dismutase family of enzymes. In addition to O_2^- , MnPs scavenge other reactive species and modify directly and indirectly cellular transcriptional activity. Coupling with cellular reductants and thiols of redox-active proteins seems to be involved in the action of MnPs. Based on all our studies the superoxide dismutase (SOD)-like activity (estimated by $\log k_{sa}(O_2^-)$) has been identified as an excellent measure of different reactivities and therapeutic efficacy of MnPs. The accumulation of three lead compounds, MnTE-2-PyP⁵⁺, MnTnHex-2-PyP⁵⁺, and MnTnBuOE-2-PyP⁵⁺ in mitochondria and their ability to cross the blood brain barrier contribute to their remarkable therapeutic efficacy. Though excessively hydrophilic, and against all odds, these pentacationic drugs are ~20% orally available. The most striking therapeutic effects are demonstrated in a rat spinal cord injury model, rat stroke model, mouse prostate radiation and lymphoma chemo-sensitization cellular study. One-week of sc injections of 2 x 225 µg/kg/day of MnTnHex-2-PyP⁵⁺, starting at 90 min or 6 hours after 90-min middle cerebral occlusion, resulted in a major reduction of infarct volume and improvement in neurologic score. Mice irradiated for 5 days at 7.5 Gy/day in a lower pelvic region were injected ip with MnTE-2-PyP⁵⁺ at 5 mg/kg 24 hours before radiation, followed firstly by 2.5 mg/kg every other day for 2 weeks and then by 5 mg/kg once a week for 12 weeks, have fully reversed radiation-induced erectile dysfunction, shrinkage of testes and damage of prostate tissue. The cellular lymphoma study clearly shows that the major anticancer mechanism of MnPs action appears to be the pro-oxidative, leading to the oxidative modification – glutathionylation – and subsequent inactivation of the antiapoptotic transcription factor, NF-κB as well as the enzymes of bioenergetic pathways. The lead compounds are now aggressively developed towards clinical trials. Research was supported by CTSA grant 1 UL 1 RR024128-01 from NCRR/NIH, W.H. Coulter Translational Partners Grant, NIH/NCI Duke Comprehensive Cancer Center Core Grant (5-P30-CA14236-29), NIH U19AI067798, The Preston Robert Tisch Brain Tumor Center at Duke, Pediatric Brain Tumor Foundation, IBH General Research Funds and BioMimetix Pharmaceutical, Inc.

TENZIDSKI POTENCIOMETRIJSKI SENZORI – DESIGN I PRIMJENA

SURFACTANT POTENTIOMETRIC SENSORS – DESIGN AND APPLICATION

Milan Sak-Bosnar

*Department of Chemistry, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek,
Cara Hadrijana 8/A, 31000 Osijek, Croatia*

The increasing use of surfactants makes analytical determination and monitoring of surfactants and their metabolites in environmental materials necessary. The most widely used technique in routine procedure for the industrial control of ionic surfactants is based on the two-phase titration method [1] which suffers from many drawbacks (time-consuming procedure, the use of hazardous chloroform, the numerous matrix interferences, limitation of application to strongly coloured and turbid samples etc.). The low levels of ionic surfactants in water can be determined spectrophotometrically by using of a methylene blue active substance (MBAS) method [2].

Surfactant-selective electrodes sensitive to surfactants provide an attractive alternative method for their determination, because the simple procedure can easily be automated and can also be applied to coloured samples [3-4]. The most frequently used sensing materials for these types of sensors are ion-association complexes of quaternary ammonium cation and surfactant anion.

The response mechanisms for both, ionic and nonionic surfactant sensors will be proposed. The ionic surfactant sensors exhibited a Nernstian response below critical micelle concentration (CMC). The main application of surfactant sensors is as the end-point indicator in ion-pair surfactant potentiometric titrations.

Several highly sensitive potentiometric sensors have been investigated also in determination of anionic surfactants in industrial effluents and wastewaters, and as sensors in wastewater analysis via an automated procedure in a flow injection analysis system. Advantages and limitations of use of surfactant sensors vs. classical indicators and the influence of pH value and various interferents on the response of the surfactant sensors, will be discussed. The future trends in surfactant sensors development: synthesis of new types sensing materials, introduction of new carriers and conducting substrates and further sensor miniaturisation.

- [1] V.W. Reid, G.F. Longman, E. Heinerth, Tenside 4 (1967) 292–304.
- [2] D. C. Abbott, Analyst 87 (1962) 286-293.
- [3] J. Segui, J. Lizondo-Sabater, A. Benito, R. Martinez-Manez, T. Pardo, F. Sancenona and J. Soto, Talanta, 71 (2007) 333-338.
- [4] D. Madunić-Čačić, M. Sak-Bosnar, R. Matešić-Puač, Int. J. Electrochem. Sci, 6 (2011) 240-253.

**KINON-METIDI: FOTOKEMIJSKO NASTAJANJE I
ANTIPROLIFERATIVNO DJELOVANJE*****QUINONE METHIDES: PHOTOCHEMICAL GENERATION AND
ANTIPROLIFERATIVE ACTIVITY***

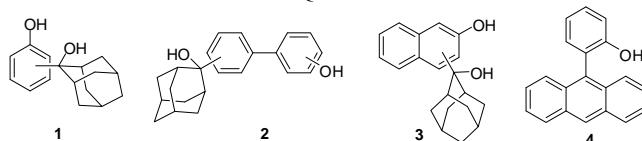
Nikola Basarić

Zavod za organsku kemiju i biokemiju, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, nbasaric@irb.hr

Quinone methides (QMs) are important intermediates in the chemistry of phenols. The interest in QMs was particularly intensified in the past decade due to their biological activity. Several classes of anticancer antibiotics base their antiproliferative action on metabolic formation of these transient species [1].

In the Laboratory for synthetic organic chemistry we have become interested in the photochemical formation of sterically congested QMs [2]. They are formed in the photo-dehydration reactions of 2-hydroxy-2-adamantylphenols (**1**). The sterical hindrance of the bulky adamantyl group makes the corresponding QMs particularly long-lived and selective in the reactions with nucleophiles. In continuation of the research, we have studied photochemical reactivity of a series of hydroxybiphenyls **2** and naphthalenes **3**. The formation of QMs was confirmed in these examples by transient spectroscopy. In addition, we performed an investigation of antiproliferative activity of photogenerated QMs. We have shown that irradiation of cells treated with adamantyl derivative of 4-hydroxybiphenyl or 2-naphthol induce stronger antiproliferative activity than the nonirradiated samples.

The research on photochemical generation of QMs was also extended to the reactions involving excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) from the phenolic OH to the carbon atom of the adjacent phenyl ring. We have found an example of the most efficient protonation of carbon in the excited state ever reported [4]. Antiproliferative investigations indicated that irradiation of cells treated with anthracene **4** lead to enhanced activity, in accordance with the transient formation of QM in the ESIPT reaction.



- [1] S.E. Rokita, Ed., Quinone methides, Wiley, NJ, 2009.
- [2] N. Basarić, I. Žabčić, K. Mlinarić-Majerski, P. Wan, J. Org. Chem. 75 (2010) 102-116.
- [3] N. Basarić, N. Cindro, D. Bobinac, K. Mlinarić-Majerski, L. Uzelac, M. Kralj, P. Wan, Photochem. Photobiol. Sci. 10 (2011), 1910-1925. N. Basarić, N. Cindro, D. Bobinac, K. Mlinarić-Majerski, L. Uzelac, M. Kralj, P. Wan, Photochem. Photobiol. Sci. 11 (2012) 381-396. J. Veljković, L. Uzelac, K. Molčanov, K. Mlinarić-Majerski, M. Kralj, P. Wan, N. Basarić, J. Org. Chem. 77 (2012) 4596-4610.
- [4] N. Basarić, N. Došlić, J. Ivković, Y.-H. Wang, M. Mališ, P. Wan, Chem. Eur. J. 18 (2012) 10617-10623.

SIMPOZIJ VLADIMIR PRELOG / SYMPOSIUM VLADIMIR PRELOG
NAGRADA "VLADIMIR PRELOG" / "VLADIMIR PRELOG" AWARD

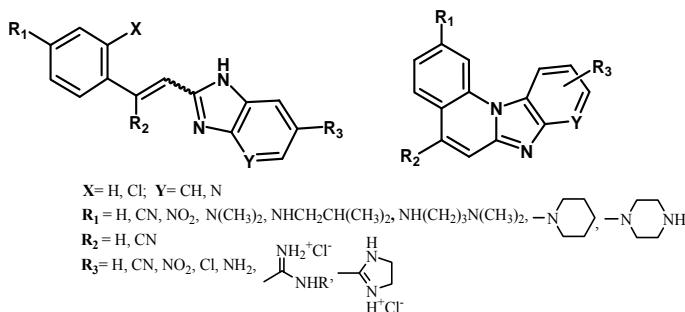
**SINTEZA I BIOLOŠKA AKTIVNOST DERIVATA
BENZIMIDAZOLA I BENZIMIDAZO[1,2-a]KINOLINA**

**SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF BENZIMIDAZOLE
AND BENZIMIDAZO[1,2-a]QUINOLINE DERIVATIVES**

Marijana Hranjec

*Faculty of Chemical Engineering and Technology, Department of Organic Chemistry,
Marulićev trg 20, HR-10000 Zagreb*

Benzimidazoles represent the major backbone of numerous of synthetic medicinal and biochemical agents possessing different chemical and pharmacological features which impart them diverse biological properties. Recently, as a part of our continues scientific research in the field of potential, biologically active benzimidazoles, we have reported on the synthesis and biological activity of several groups of 2-styryl substituted benzimidazoles and benzimidazo[1,2-a]quinolines and their heteroaromatic analogues, including positively charged amidino and amino substituted derivatives [1,2]. Biological studies confirmed the strong anticancer potential of this class of compounds while DNA/RNA binding studies revealed intercalation into ds DNA or RNA, especially of positively charged amidino substituted benzimidazo[1,2-a]quinolines. Due to high fluorescence intensity and excellent spectroscopic characteristics, fused benzimidazoles offer also a potential application as fluorescent probes for detection of biological important molecules in biomedical diagnostics or as chemosensors that are capable of assaying cations in solution.



- [1] a) M. Hranjec, M. Kralj, I. Piantanida, M. Sedić, L. Šuman, K. Pavelić, G. Karminski-Zamola, J. Med. Chem. 50 (2007) 5696-5711; b) M. Hranjec, I. Piantanida, M. Kralj, L. Šuman, K. Pavelić, G. Karminski-Zamola, J. Med. Chem. 51 (2008) 4899-4910; c) M. Hranjec, G. Pavlović, M. Marjanović, M. Kralj, G. Karminski-Zamola, Eur. J. Med. Chem. 45 (2010) 2405-2417; d) M. Hranjec, B. Lučić, I. Ratkaj, S. Kraljević Pavelić, I. Piantanida, K. Pavelić, G. Karminski-Zamola, Eur. J. Med. Chem. 46 (2011) 2748-2758.
- [2] a) N. Perin, L. Uzelac, I. Piantanida, G. Karminski-Zamola, M. Kralj, M. Hranjec, Bioorg. Med. Chem. 19 (2011) 6329-6339; b) N. Perin, M. Hranjec, G. Pavlović, G. Karminski-Zamola, Dyes and Pigments 91 (2011) 79-88; c) M. Hranjec, E. Horak, M. Tireli, G. Pavlović, G. Karminski-Zamola, Dyes and Pigments 95 (2012) 644-656.

USMENA PRIOPĆENJA

ORAL LECTURES

SADRŽAJ / CONTENTS

A. KEMIJA / CHEMISTRY

Marina Tranfić, Dijana Jadreško, Nives Galić, Leo Frkanec, Vladislav Tomišić	33
Kompleksiranje alkalijskih kationa s fenantridinskim derivatima kaliks[4]arena <i>Complexation of Alkali Metal Cations by Calix[4]Arene Phenanthridine Derivatives</i>	
Sanda Rončević, Lovorka Pitarević Svedružić, Ivan Nemet, Aleksandra Bugar	34
Doprinos i razvoj analitičkih metoda atomske spektrometrije u karakterizaciji uzoraka arheološke kulturne baštine <i>Contribution and Development of Analytical Atomic Spectrometry in Characterization of Archaeological Heritage Samples</i>	
Zlatko Meić	35
Aspekti vibracijske spektroskopije <i>Aspects of Vibrational Spectroscopy</i>	
Ivan Halasz, Tomislav Friščić, Simon Kimber, Patrick Beldon, Veijo Honkimäki, Robert Dinnebier.....	36
Opažanje kratkoživućih faza tijekom mehanokemijskih reakcija <i>Catching Short-Lived Phases During Mechanochemical Reactions</i>	
Igor Huskić, Ivan Halasz, Tomislav Friščić, Hrvoj Vančik	37
Utjecaj reakcijske sredine na ravnotežu dimerizacije nitrozobenzena <i>Effects of Reaction Environment to Equilibrium of Nitrosobenzene Dimerisation</i>	
Krešimir Molčanov, Biserka Kojić-Prodić, Nadica Maltar-Strmečki, Lidija Androš.....	38
Magnetska svojstva alkalijskih soli 5,6-diklor-2,3-dicijanosemikinonskog radikala kontroliraju se kristalnim inženjerstvom <i>Crystal Engineering Controls Magnetic Properties of Alkali Salts of 5,6-Dichloro-2,3-Dicyanosemiquinone Radical</i>	
Vladimir Stilinović i Branko Kaitner	39
Dipivaloil-(3-ciklopentilpropanoil)metan – mehanizam faznog prijelaza u čvrstom stanju <i>Dipivaloyl-(3-Cyclopentylpropanoyl)Methane – Solid State Phase Transition Mechanism</i>	
Ana Crnković, Mirela Tkalčić, Vlatka Godinić-Mikulčić, Vesna Hodnik, Gregor Anderluh, Ivana Weygand Đurašević	40
Dinamika sklapanja aminoacil-trna-sintetaznog kompleksa: prijelaz enzima iz izvorne u fakultativnu ulogu <i>Dynamics of an Aminoacyl-Trna Synthetase Complex Assembly: Switching between Canonical and Ancillary Roles</i>	

Ivana Pulić, Laura Cendron, Dubravka Matković-Čalogović, Giuseppe Zanotti.....41

Strukturalna karakterizacija faktora važnih za homeostazu metalnih iona u *Helicobacter Pylori*

Structural Characterization of the Metal Homeostasis Factors from Helicobacter Pylori

Dijana Saftić, Josipa Matić, Željka Ban, Hamit Ismaili, Biserka Žinić.....42

Sinteza serije 9-sulfonilpurina i povećanje stabilnosti pomoću malih strukturnih modifikacija

Synthesis of 9-Sulfonylpurine Derivatives and Stability Enhancement with Small Structural Modification

Ivan Kodrin, Zlatko Mihalić, Senka Djaković, Jasmina Lapić, Vladimir Rapić.....43

Računalno modeliranje disupstituiranih ferocenskih aminokiselina i dipeptida

The Computational Modelling of Disubstituted Ferrocene Amino Acids and Dipeptides

Robert Vianello.....44

Kad je mekano bolje od tvrdog: fleksibilna metilenska jedinica kao korisna poveznica pri dizajnu neutralnih organskih superbaza

When Soft is Better than Hard: Flexible Methylene Group as a Useful Linker in Designing Neutral

B. KEMIJSKO I BIOKEMIJSKO INŽENJERSTVO / CHEMICAL AND BIOCHEMICAL ENGINEERING

Želimir Kurtanjek45

Analiza ionskih tekućina algoritmom stabla odlučivanja

Decision Tree Analysis of Ionic Liquids

Nenad Zečević, Tihomir Hajba, Renato Kamenski, Dejan Mudrić46

Poboljšanje učinkovitosti heterogenih katalizatora pri industrijskoj proizvodnji amonijaka

Improving the Efficiency of Heterogeneous Catalysts in Industrial Production of Ammonia

Karolina Maduna Valkaj, S. Islamović, I. Polak, D. Husanović, S. Zrnčević47

Katalitička oksidacija fenolne otpadne vode uz katalizatore na bazi zeolita

CWPO of Phenolic Wastewater over Zeolite Based Catalysts

Ana Vrsalović Presečki, Davor Valinger, Želimir Kurtanjek, Đurđa Vasić-Rački.....48

Matematičko modeliranje procesa dobivanja (S)-2-hidroksipropiofenona katalizirane benzoilformat dekarboksilazom

Mathematical Modelling of Process of (S)-2-Hydroxypropiophenone Production Catalyzed by Benzoylformate Decarboxylase

Vlasta Piližota49

Inicijativa o globalnoj harmonizaciji

Global Harmonization Initiative

Davorka Moslavac Forjan50

Potpore transferu tehnologije na sveučilištu u Zagrebu

Support to Technology Transfer at the University of Zagreb

C. MATERIJALI / MATERIALS

**Lidija Ćurković, Ivana Bačić, Amalija Vugrinčić, Lidija Levačić,
Helena Otmačić Ćurković.....**.....51

Kvantitativna dubinska profilna analiza sol-gel TiO_2-ZrO_2 filmova na nehrđajućem čeliku

Quantitative Depth Profile Analysis of Sol-Gel TiO_2-ZrO_2 Films on Stainless Steel

Zrinka Buhin, Sanja Lučić Blagojević, Mirela Leskovac52

Sinteza i karakterizacija poliakrilat/silika nanosustava

Synthesis and Characterization of Polyacrylate/Silica Nanosystems

Ivana Šoljić Jerbić, Ana Mijić, Bernard Suknjov, Ante Jukić, K. Kraguljac..........53

Reakcijska kinetika procesa dobivanja funkcionaliziranih polimernih aditiva na temelju *n*-alkil metakrilata (PAMA) u polialfaolefinima (PAO4)

*Reaction Kinetics of the Production Process of Functionalized Polymeric Additives Based on *n*-Alkyl Methacrylate (PAMA) in Polyalphaolefins (PAO4)*

D. ZAŠTITA OKOLIŠA / ENVIRONMENTAL PROTECTION

Elvira Kovač-Andrić, Tatjana Radanović, Iva Topalović, Berislav Marković54

Analiza podataka o atmosferskim polutantima u graničnom sloju atmosfere

Data Analysis of Atmospheric Pollutants in the Boundary Layer of the Atmosphere

Ana Alebić-Juretić..........55

Policiklički aromatski ugljikovodici u lebdećim česticama grada Rijeke

Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Suspended Particulates from Rijeka

E. OBRAZOVANJE / EDUCATION

Jadranka Radovančević..........56

Stijene i minerali – istraživačka nastava

Rocks and Minerals – Research Teaching

Nenad Judaš..........57

Paradoksi školovanja - primjeri iz nastave kemije

Paradoxes of Education - Examples from Chemistry Classes

Ines Bosak, Mateja Zadravec, Marina Tašner i Draginja Mrvoš-Sermek.....	58
Izolacija kofeina iz čaja uporabom 'zelenih' otapala <i>Isolation of Caffeine from Tea Using the 'Green' Solvents</i>	
Damjan Gjukić i Nenad Judaš	59
Kritičnost nastavnika kemije prema različitim tvrdnjama i stručnim sadržajima <i>Critical Awareness of Chemistry Teachers when Reading Professional Phrases and Text</i>	
Kristina Matić, Draginja Mrvoš-Sermek i Ivan Vicković.....	60
Pogrešno razumijevanje temeljnih kemijskih pojmov - čestična razina <i>Misunderstanding of Basic Chemical Concepts – the Particle Level</i>	
Snježana Paušek Baždar.....	61
Materijalna i duhovna komponenta u razvitku kemije: od alkemije i arheusa do vitalne sile <i>Material and Spiritual Aspects in the Development of Chemistry: from Alchemy and Archeus to Vital Force</i>	
Ivana Petrić.....	62
E-učenje u nastavi kemije <i>E-Learning in Teaching Chemistry</i>	
Dražen Crnčec	63
Utjecaj odgojno-obrazovnog programa „ekologija životinja“ na ishode učenja učenika osnovne škole u nastavi kemije <i>The Impact of the Educational Program "Animal Ecology" on the Learning Outcomes of Primary School Pupils in Teaching Chemistry</i>	

PROMOCIJA KNJIGE / PRESENTATION OF THE BOOK

Marija Kaštelan-Macan, Mira Petrović	64
Analitika okoliša <i>Environmental Analytics</i>	

KOMPLEKSIRANJE ALKALIJSKIH KATIONA S FENANTRIDINSKIM DERIVATIMA KALIKS[4]ARENA

COMPLEXATION OF ALKALI METAL CATIONS BY CALIX[4]ARENNE PHENANTHRIDINE DERIVATIVES

Marina Tranfić¹, Dijana Jadreško², Nives Galić³, Leo Frkanec², Vladislav Tomišić³

¹ Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Pierottijeva 6,
10 000 Zagreb, mtranfic@pbf.hr

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

³ Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10 000
Zagreb

Kaliksareni su među najraširenijim molekulama domaćinima u supramolekulskoj kemiji, budući da je funkcionalizacijom donjeg i/ili gornjeg oboda kaliksarenskog prstena moguće prirediti derivate koji selektivno prepoznaju i vežu različite ione ili neutralne molekule [1]. S obzirom da su analitičke metode temeljene na fluorescenciji vrlo osjetljivije, brze, selektivne i raznolike, jako je zanimljiva funkcionalizacija kaliksarena fluoroforima koji će pri kompleksiranju dati fluorescencijski odgovor, bilo pojačanjem, bilo gašenjem fluorescencije [1–3]. U ovom radu istraženo je kompleksiranje alkalijskih kationa i fluorescencijski odgovor dvaju takvih derivata kaliksarena koji na donjem obodu kaliksarenskog prstena imaju dvije, odnosno četiri fenantridinske podjedinice: 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,26,27,28-tetrakis-((fenantridin-6-il)metoksi)kaliks[4]arena (1) i 5,11,17,23-tetra-*tert*-butil-25,27-dimetoksi-26,28-bis-((fenantridin-6-il)metoksi)kaliks[4]-arena (2) u sustavima otapala acetonitril/diklormetan i metanol/diklormetan. Spektrofotometrijskim i spektrofluorimetrijskim titracijama određene su konstante stabilnosti kompleksa stehiometrije 1:1. Pokazano je da ligand 1 znatno bolje veže katione alkalijskih metala u odnosu na spoj 2, što je očekivano s obzirom na strukturne razlike tih dvaju spojeva. U oba slučaja pri kompleksiranju dolazi do povećanja intenziteta fluorescencije. Stabilnost kompleksa u otapalu metanol/diklormetan osjetno je manja od one u sustavu acetonitril/diklormetan.

- [1] J. S. Kim, D. T. Quang, Chem. Rev., 107 (2007) 3780.
- [2] A. P. Demchenko, Introduction to Fluorescence Sensing, Springer, Berlin, 2009.
- [3] B. Valeur, Molecular Fluorescence: Principles and Applications, WILEY-VCH, Weinheim, 2002.

**DOPRINOS I RAZVOJ ANALITIČKIH METODA ATOMSKE
SPEKTROMETRIJE U KARAKTERIZACIJI UZORAKA
ARHEOLOŠKE KULTURNE BAŠTINE**

**CONTRIBUTION AND DEVELOPMENT OF ANALYTICAL ATOMIC
SPECTROMETRY IN CHARACTERIZATION OF
ARCHAEOLOGICAL HERITAGE SAMPLES**

Sanda Rončević¹, Lovorka Pitarević Svedružić¹,
Ivan Nemet¹, Aleksandra Bugar²

¹Zavod za analitičku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska, roncevic@chem.pmf.hr

²Muzej grada Zagreba, Opatička 20, 10000 Zagreb, Hrvatska, abugar@mgz.hr

Primjenom naprednih spektrometrijskih metoda, uz mineraloške i petrografske metode karakterizacije arheoloških materijala, kemijska analiza doprinosi novim spoznajama u arheologiji. Simultana multielementna određivanja u širokom dinamičkom području i analize velikog broja uzoraka u relativno kratkom vremenu, prednosti su analitičkih metoda temeljenih na plazma izvorima. Valjanost mjerenih rezultata je uz postupke prethodne priprave uzoraka, uvjetovana i spektralnim interferencijama. Primjenom detektora u čvrstom stanju te inteligentnim računalnim rješenjima postiže se redukcija interferencija što omogućava osjetljivija kvantitativna određivanja. Iznimno veliki broj podataka koji se dobiva spektrometrijskim metodama najčešće se obrađuje multivarijatnim statističkim alatima te olakšava klasifikaciju uzoraka u arheometrijskim istraživanjima.

Doprinos i razvoj analitičke spektrometrije u karakterizaciji arheoloških uzoraka prikazat će se na primjerima paleontoloških ostataka, keramičkih materijala te pronalazaka vezanih uz arheometalurgiju. Posebno će se raspraviti rezultati analize ostataka uzorkovanih na lokalitetu Okuje-Mraclin naseljenom još od brončanog doba. Na lokalitetu su arheološki potvrđeni i kasnolatenski, antički, srednjovjekovni i novovjekovni horizonti. Predstavit će se rezultati kemijske karakterizacije ostataka peći i šljake vezane za ranu proizvodnju željeza metodama rentgenske fluorescencijske (XRF) i optičke emisijske spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-OES).

ASPEKTI VIBRACIJSKE SPEKTROSKOPIJE

ASPECTS OF VIBRATIONAL SPECTROSCOPY

Zlatko Meić

*Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb,
Hrvatska, zmeic@chem.pmf.hr*

Infracrvena i Ramanova spektroskopija su komplementarne metode koje su se tijekom inače pojedinačnog razvoja zaista izvanredno dopunjavale. Upravo glavna razlika među njima, tj. različitost izbornih pravila za aktivnost molekulskih vibracija, tražila je povezivanje dviju metoda u jedinstveni rezultat istraživanja. Razvoj infracrvene spektroskopije počeo je prije stotinjak godina, dok praktična primjena Ramanove spektroskopije datira znatno kasnije. Intenzivan razvoj tehnologije i računalnih metoda 90-ih je godina 20. stoljeća omogućio i tehnički spoj obiju tehnika u suvremenim interferometrima s Fourierovom transformacijom.

Desetljećima se infracrvena spektroskopija koristila kao identifikacijska metoda, poglavito organskih spojeva, bilo za potvrđivanje strukture bilo za nalaženje funkcionalnih skupina putem tzv. skupinskih vibracija. Proširenjem tehničkih i tehnoloških mogućnosti za snimanje spektara u dalekom infracrvenom području obuhvaćena su i istraživanja strukture anorganskih, organometalnih i kompleksnih spojeva, a kasnije i polimera i biokemijskih sustava. Ekspanzija infracrvene spektroskopije uočljiva je nakon šire primjene interferometrije, koja je učinkovito zamijenila klasičnu disperzijsku spektroskopiju. Primjena Ramanove spektroskopije u kemiji je zaostajala, prije svega zbog niske osjetljivosti i slabih izvora zračenja, ali je i ona naglo napredovala uvođenjem lasera (kao zamjene živinom luku) i učinkovitih detektora. Pomakom pak monokromatske laserske pobude iz vidljivog u blisko infracrveno područje Ramanova spektroskopija stala je uz bok infracrvenoj.

Širenjem tehničkih postignuća obaju vibracijskih spektroskopija otvorena je mogućnost istraživanja praktički svih vrsta i tipova uzoraka u svim agregatnim stanjima. Napredak instrumentacije proširio je krug znanstvenih istraživanja i kontrolne analitike s kemije i fizike na mnogobrojna područja ljudske djelatnosti, kao što su medicina, biologija, arheologija, umjetnost, forenzika i dr. U ovome kratkom izlaganju bit će prikazani primjeri stadija razvoja vibracijske spektroskopije praćeni složenošću mjerjenja.

**OPAŽANJE KRATKOŽIVUĆIH FAZA TIJEKOM
MEHANOKEMIJSKIH REAKCIJA**

**CATCHING SHORT-LIVED PHASES DURING MECHANO CHEMICAL
REACTIONS**

Ivan Halasz¹, Tomislav Friščić², Simon Kimber³, Patrick Beldon⁴, Veijo Honkimäki³, Robert Dinnebier⁵

¹*Ruđer Bošković Institut, Bijenička 54, 10002 Zagreb, Croatia, ihalasz@irb.hr*

²*Department of Chemistry and Centre for Green Chemistry and Catalysis,
McGill University, 801 Sherbrooke Street West, H3A 8B0 Montreal, Canada*

³*Department of Chemistry, University of Cambridge, Lensfield Road, Cambridge, UK*

⁴*European Synchrotron Radiation Facility, BP 220, F-38043 Grenoble Cedex, France*

⁵*Max-Planck-Institute for Solid State Research, Heisenbergstrasse 1, Stuttgart, Germany*

Mechanochemical reactions are emerging as environmentally friendly alternative to conventional solution-based reactions [1]. However, they are usually conducted in steel vessels which are shaken during which the reactants are grinded using steel balls. Such an experimental setup makes following the course of the reaction an extremely challenging task especially if the reactions are such that they are not quenched upon stopping the milling. This is often the case with reactions where small amounts of liquids or salts are added to the reaction mixture. To circumvent these issues we have devised a technique for *in situ* X-ray diffraction monitoring of mechanochemical reactions using high-energy synchrotron radiation [2]. We present here our *in situ* technique applied to mechanochemical formation of porous metal-organic frameworks which enabled following the course of the reaction with time resolution in seconds and also allowed for detection of short-lived intermediate phases. By variation in reaction conditions the persistence of intermediate phases can be extended. We also show how the kinetics and reaction products can be controlled by additives in the form of grinding liquids and salts. These results provide insight into mechanochemical reactivity and open avenues for directing and controlling reaction kinetics and reaction products.

[1] S. L. James et al., Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 413-447.

[2] T. Friščić, I. Halasz, P. J. Beldon, A. M. Belenguer, F. Adams, S. A. J. Kimber, V. Honkimäki, R. E. Dinnebier, Nature Chem. doi: 10.1038/NCHEM.1505

UTJECAJ REAKCIJSKE SREDINE NA RAVNOTEŽU DIMERIZACIJE NITROZOBENZENA

EFFECTS OF REACTION ENVIRONMENT TO EQUILIBRIUM OF NITROSOBENZENE DIMERISATION

Igor Huskić¹, Ivan Halasz², Tomislav Friščić³, Hrvoj Vančik¹

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

² Zavod za kemiju materijala, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54,
10000 Zagreb, Hrvatska

³ Department of Chemistry, McGill University, 801 Sherbrook St. W., Montreal
Quebec, Canada

Mehanokemijski se pristup može iskoristiti za selektivno stvaranje novih kovalentnih veza [1]. Pokazano je da reakcijska smjesa nastala mljevenjem homodimera dvaju ili više aromatskih bisulfida u kugličnom mlinu sadrži smjesu homo- i heterodimera. Sastav smjese je invarijantan na početne uvjete te je različit od sastava smjese dobivene otapanjem reaktanata i izolacijom produkata kristalizacijom. Na sastav ravnotežne smjese u mehanokemijskoj reakciji može se utjecati reakcijskom sredinom—dodatkom veoma male količine otapala tijekom mljevenja.

Mnogi aromatskih nitrozobenzeni u čvrstom stanju pri sobnoj temperaturi tvore dimere, dok u otopini postoje dominantno kao monomeri. Nuklearnom magnetskom rezonancijom opažena je ravnoteža između homodimera i monomera u otopini [2]. Zanimljivo je bilo ispitati ravnotežu nastajanja heterodimera iz dvaju homodimera. Za očekivati je da će položaj ravnoteže, tj. udio produkata u smjesi biti drugačiji kod smjese dobivene mljevenjem reaktanata od one dobivene otopinskim putem, prvenstveno zbog utjecaja slaganja u kristalnoj strukturi. Za ispitivanje sastava reakcijske smjese korišteni su nitrozobenzeni s izotopno obilježenim atomom dušika. Udio produkata u smjesi ispitivan je infracrvenom spektroskopijom; pomak vrpce asimetričnog istezanja ONNO skupine u spektru ukazuje na nastajanje N-¹⁵N heterodimera.

- [1] A. M. Belenguer, T. Friščić, G. M. Day, J. K. M. Sanders Chem. Sci. 2 (2011) 696–700.
[2] I. Biljan, G. Cvjetkojević, V. Smrečki, P. Novak, G. Mali, J. Plavec, D. Babić, Z. Mihalić, H. Vančik J. Mol. Struc. 979 (2010) 22–26.

**MAGNETSKA SVOJSTVA ALKALIJSKIH SOLI
5,6-DIKLOR-2,3-DICIJANOSEMIMIKINONSKOG RADIKALA
KONTROLIRAJU SE KRISTALNIM INŽENJERSTVOM**

***CRYSTAL ENGINEERING CONTROLS MAGNETIC PROPERTIES
OF ALKALI SALTS OF 5,6-DICHLORO-2,3-
DICYANOSEMIQUNONE RADICAL***

Krešimir Molčanov, Biserka Kojić-Prodić, Nadica Maltar-Strmečki, Lidija Androš

Institut "Ruđer Bošković", Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska, kmolcano@irb.hr

Kinoni s četiri elektronegativna supsticenta često tvore stabilne semikinonske radikale. Tetraklor- i tetrabromsemikinonski radikali toliko su stabilni da se njihove alkalijske soli mogu kristalizirati te im se kristalna i molekulska struktura može odrediti rendgenskom difrakcijom [1,2]. Zbog bliskog π -kontakta među radikal-anionima dolazi do sprezanja elektronskih spinova tako da kristali semikinonskih radikala mogu imati različita magnetska svojstva. Udaljenost među radikalima može se podešavati kristalnim inženjerstvom te se tako mogu dizajnirati kristali željenih magnetskih svojstava. Kritična udaljenost za sparivanje spinova je oko 3,30 Å. Do sada smo priredili dijamagnetske [1] i antiferomagnetske [2] spojeve, te jednu sol kod koje dolazi do reverzibilne temperaturno ovisne fazne pretvorbe: pri niskoj temperaturi (100 K) kristali su dijamagnetski, dok su na višoj (200 K) nalik paramagnetskima [2].

Cijano-supstituirani kinoni znatnije utječe na elektronsku gustoću kinoidnog i semikinoidnog prstena, bolji su akceptor vodikove veze od halogenâ i imaju veći sterički utjecaj. Priredili smo tri alkalijske soli 5,6-diklor-2,3-dicijanosemikinonskog radikala ($\text{CN}_2\text{Cl}_2\text{Q}^\bullet$), koje kristaliziraju kao hidrati: $\text{LiCN}_2\text{Cl}_2\text{Q}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbCN}_2\text{Cl}_2\text{Q}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{CsCN}_2\text{Cl}_2\text{Q}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Kod svih triju soli udaljenosti među semikinoidnim prstenovima veće su od 4 Å, tako da su kristali paramagnetski. Njihova smo magnetska svojstva proučavali EPR-spektroskopijom na monokristalnim i polikristalnim uzorcima. Kristali su se pokazali neobično stabilnim, čak i pri povišenim temperaturama pa su proučavani termičkim metodama (TG/DTA) i IR spektroskopijom.

[1] K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, D. Babić, D. Žilić, B. Rakvin, CrystEngComm, 13 (2011) 5170–5178.

[2] K. Molčanov, B. Kojić-Prodić, D. Babić, D. Pajić, N. Novosel, K. Zadro, CrystEngComm, 14 (2012) 7958–7964.

**DIPIVALOIL-(3-CIKLOPENTILPROPANOIL)METAN –
MEHANIZAM FAZNOG PRIJELAZA U ČVRSTOM STANJU**

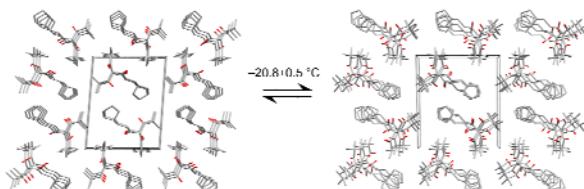
***DIPIVALOYL-(3-CYCLOPENTYLPROPANOYL)METHANE –
SOLID STATE PHASE TRANSITION MECHANISM***

Vladimir Stilinović i Branko Kaitner

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

Klasično se fazni prijelazi u čvrstom stanju dijele na prijelaze prvog reda (kod kojih postoji diskontinuitet prve derivacije Gibbsove energije) te fazne prijelete drugog, ili općenito viših redova (diskontinuiteti su u drugoj ili višim derivacijama Gibbsove energije). Fazni prijelazi prve vrste nazivaju se i rekonstruktivnim budući da se strukture polazne i konačne strukture bitno razlikuju. Takav fazni prijelaz nuždno pokazuje termalnu histerezu. Fazni prijelazi drugog reda zbivaju se uskladenim pomakom molekula kroz cijeli kristal do kojega dolazi pri određenoj kritičnoj temperaturi, zbog čega su faze strukturno slične. Kod njih također postoji jasna geometrijska veza između kristalnih rešetaka dviju faza, a termalna histerezesa ne može pojavit. Dotičnoj se podjeli suprotstavio Y. Mnyukh, koji smatra da se svi fazni prijelazi zbivaju mehanizmom nukleacije nove faze i potonjim rastom kristala nove faze unutar kristala izvorne.

Dipivaloil-(3-ciklopentilpropanoil)metan (**I**) na sobnoj temperaturi kristalizira u triklinskoj prostornoj grupi P-1 s dvije simetrijski neovisne molekule u jediničnoj celiji, od kojih jedna pokazuje struktturni nered u ciklopentilnoj skupini. Hlađenjem dolazi do faznog prijelaza pri čemu nestaje struktturni nered, te dolazi do inverzije zakreta triketonske skupine svake druge molekule. Strukture su obih polimorfa vrlo slične, te su povezane približnom transformacijskom matricom $T = (1/2, 0, 0; 0 1 0; 0, 0, 1)$, što je u skladu s ponašanjem očekivanim za fazni prijelaz drugoga reda. Međutim, mjerjenje temperature faznog prijelaza diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) pokazalo je postojanje termalne histerezesa, koja je dapače prilično široka (preko 1 K), a usporedba ponašanja jediničnog kristala i polikristalnog uzorka u DSC pokusu jasno ukazuje na to da se fazni prijelaz odvija nukleacijom i rastom nove faze, u skladu s Mnyukhovim mehanizmom. U sklopu ovoga će izlaganja biti ukazano na eksperimentalne postupke koji su se pokazali korisnima za određivanje mehanizma faznog prijelaza, kao i na moguće stranputice na koje nepotpun eksperimentalni opis faznog prijelaza u čvrstom stanju može navesti.



**DINAMIKA SKLAPANJA AMINOACIL-TRNA-SINTETAZNOG
KOMPLEKSA: PRIJELAZ ENZIMA IZ IZVORNE U
FAKULTATIVNU ULOGU**

**DYNAMICS OF AN AMINOACYL-TRNA SYNTHETASE COMPLEX
ASSEMBLY: SWITCHING BETWEEN CANONICAL AND
ANCILLARY ROLES**

Ana Crnković¹, Mirela Tkalčić¹, Vlatka Godinić-Mikulčić¹, Vesna Hodnik², Gregor Anderluh², Ivana Weygand Đurašević¹

¹*University of Zagreb, Faculty of Science, Department of Chemistry, Horvatovac 102a, 1000 Zagreb, Croatia, weygand@chem.pmf.hr*

²*University of Ljubljana, Faculty of Biotechnology, Department of Biology, Večna pot 111, 1000 Ljubljana, Slovenia, gregor.anderluh@ki.si*

Every cell depends on meticulous decoding of its genetic material in order to reproduce its finely tuned proteinaceous machinery. This fidelity of protein biosynthesis is preserved by accurate aminoacylation of a specific transfer RNA (tRNA) with a cognate amino acid, and the ribosomal decoding of each tRNA in accord with messenger RNA (mRNA) codons. The first reaction is catalyzed by a set of enzymes known as aminoacyl-tRNA synthetases (aaRS). Proteins participate in discrete functions, but also cooperate and interact, usually with a direct functional consequence. AaRSs assemble into multisynthetase complexes (MSC) with a stoichiometry and composition depending on the organism. MSCs are implicated in wide variety of processes, such as splicing, apoptosis, transcriptional regulation etc. We have previously reported the existence of such complex in a methanogenic archaeon *Methanothermobacter thermoautotrophicus* [1]. This transient complex consists of two aaRSs, atypical seryl- and arginyl-tRNA synthetase (ArgRS and SerRS, respectively). In order to structurally characterize this interaction, distinct regions of the archaeal ArgRS were removed and truncated variants of the enzyme constructed. Removal of the C-terminal portion of the enzyme had a deleterious effect on its stability. In contrast, elimination of the N-terminal region yielded a soluble protein almost incapable for SerRS binding. The mutant ArgRS also showed decreased capacity to aminoacylate cognate tRNA, which was to be expected due to this domain's involvement in cognate tRNA recognition. In order to determine which elements of the aforementioned domain have the greatest impact on the complex stability further topological analysis was introduced. Interestingly, SerRS binding propensity decreased gradually with N-terminus' shortening, implicating that this tRNA binding element serves also as a SerRS docking platform. Only element with insignificant contribution to SerRS binding was found to be helix H1 which folds away from the tRNA binding interface. Implication that SerRS and arginine tRNA (tRNA^{Arg}) recognize not only the same region, but also the same surface residues of ArgRS was further demonstrated by competitive behaviour of tRNA^{Arg} and SerRS toward ArgRS binding. Since cellular homeostasis directly depends on aaRS's activity, this selective switching of ArgRS between its canonical and ancillary roles might delineate a mechanism of a prokaryotic translational control.

STRUKTURNA KARAKTERIZACIJA FAKTORA VAŽNIH ZA HOMEOSTAZAU METALNIH IONA U *HELICOBACTER PYLORI*

STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF THE METAL HOMEOSTASIS FACTORS FROM HELICOBACTER PYLORI

Ivana Pulić¹, Laura Cendron², Dubravka Matković-Čalogović¹,
Giuseppe Zanotti²

¹*Dept. of Chemistry, University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10 009, Zagreb, Croatia,
ipulic@chem.pmf.hr, dubravka@chem.pmf.hr*

²*Dept. of Biomedical Sciences, University of Padua, V. G. Colombo 3, 35131 Padova, Italy
laura.cendron@unipd.it, giuseppe.zanotti@unipd.it*

H. pylori is currently the only known bacteria that can survive under the highly acidic conditions of the human stomach. The colonization and survival of *H. pylori* require proteins that are involved in maintaining cytoplasmic metal ion (Ni or Cu) homeostasis and that has a central role in the adaptation of *H. pylori* to the changing gastric environment [1,2]. We performed structural studies of two metalloproteins – HypB and CrdA. HypB is a maturation factor of [NiFe]hydrogenase and urease, two enzymes responsible for successful colonization of the human gastric mucosa by *H. pylori* [2]. On the other hand, CrdA acts as a copper resistance determinant, keeping the concentration of free copper ions in the cytoplasm below toxic levels [1]. In order to investigate the structural properties of HypB and CrdA, we performed cloning, expression, purification and crystallization trials. Both proteins were overexpressed in BL21 *E. coli* cells with overnight cultures and optimal expression conditions were established. In addition, recombinant proteins were purified firstly by affinity chromatography and then by size-exclusion chromatography. HypB protein was characterized by circular dichroism and dynamic light scattering, which showed good secondary structure profile but high polydispersity. In the case of CrdA we obtained high expression levels but poor solubility, so refolding methods were implemented with success. CrdA protein was characterized by circular dichroism and monodimensional NMR that confirmed the presence of secondary structure elements. For both proteins, crystallization trials were carried out by the hanging drop vapor diffusion technique using an automated crystallization platform (Oryx 8 robot) and commercial screening kits. In the test with CrdA we obtained tiny crystals but unfortunately they diffracted poorly.

- [1] B. Waidner et al., J. Bacteriol. 184 (2002) 6700–6708.
- [2] A. M. Sydor et al., J. Bacteriol. 193 (2011) 1359–1368.

**SINTEZA SERIJE 9-SULFONILPURINA I POVEĆANJE
STABILNOSTI POMOĆU MALIH STRUKTURNIH
MODIFIKACIJA**

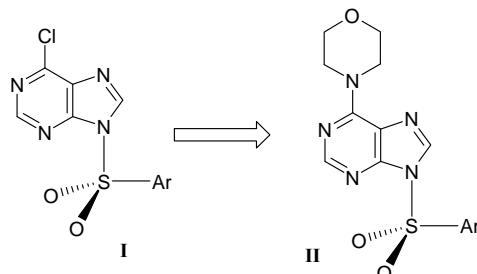
***SYNTHESIS OF 9-SULFONYLPURINE DERIVATIVES AND
STABILITY ENHANCEMENT WITH SMALL STRUCTURAL
MODIFICATION***

Dijana Saftić¹, Josipa Matic¹, Željka Ban¹, Hamit Ismaili², Biserka Žinić^{1*}

¹Ruder Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Croatia, bzinic@irb.hr

²Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Agim Ramadani n.n. 10000, Pristine, Kosovo

In continuation of our previous work on the synthesis and characterization of biologically active nucleobase derivatives [1], here we report on the synthesis of novel *N*-9-sulfonyl purine derivatives **I** were prepared by the condensation reaction of 6-chloropurine with different sulfonyl chlorides in acetone and in the presence of aqueous KOH at 0 °C. The sulfonylation reaction occurred regioselectively at the purine N9 position lacking any concurrent N7 sulfonylation, as proved by the spectral data.



It has been observed that all obtained compounds of type **I** tend to degrade in solution into starting 6-chloropurine and respective sulfonic acid. Degradation was determined by ¹H NMR. It has been concluded that electronic effects of chloro-substituent at purine C-6 position may destabilize the N-S bond. Therefore, chlorine was substituted by electron-donating morpholino group giving **II** with dramatically increased stability in solution as determined by time-dependent ¹H-NMR experiments. The latter reaction opens the way toward a new series of various 6-amino substituted *N*-9-sulfonylpurines **II** with increased stability which enables the assessment of their potential anticancer activity by systematic *in vitro* screening on tumor and normal human cells.

[1] J. Kašnar-Šamprec, I. Ratkaj, K. Mišković, M. Pavlak, M. Baus-Lončar, S. Kraljević Pavelić, Lj. Glavaš-Obrovac, B. Žinić, Invest. New Drugs 30 (2012) 981–990.

RAČUNALNO MODELIRANJE DISUPSTITUIRANIH FEROCENSKIH AMINOKISELINA I DIPEPTIDA

THE COMPUTATIONAL MODELLING OF DISUBSTITUTED FERROCENE AMINO ACIDS AND DIPEPTIDES

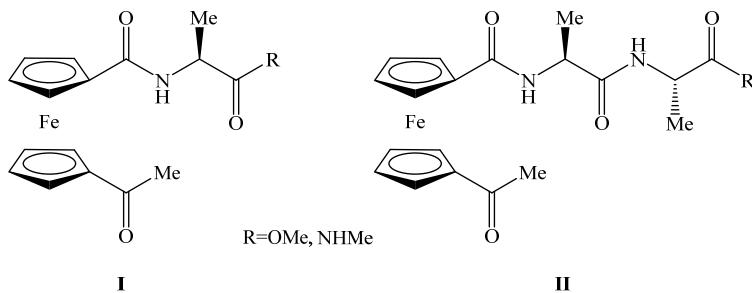
Ivan Kodrin¹, Zlatko Mihalić¹, Senka Djaković², Jasmina Lapić², Vladimir Rapić²

¹*Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a,
10000 Zagreb, Croatia, ikodrin@chem.pmf.hr*

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

The 1,n'-disubstituted ferrocene amino acids and peptides are commonly used as peptidomimetics. Due to the inherent flexibility of ferrocene unit with two cyclopentadienyl rings that are able to rotate around the common axis and the specific distance between them (ca. 3.3 Å), the ferrocene derivatives are ideal to adapt to form intramolecular hydrogen bonds between the substituents mimicking turns observed in natural peptides. The conformational analysis of such ferrocene disubstituted derivatives is quite difficult due to inability of majority of available force fields to adequately model ferrocene unit. Formation of hydrogen bonds in different solvents (more or less polar) usually provides additional experimental information about the conformations of ferrocene derivatives. Consequently, the appropriate computational modelling with accurately described solvent effects could be of great help in understanding of intramolecular hydrogen bond patterns.

We employed our own custom method to explore the conformational space of the simple disubstituted 1'-acetyl ferrocene derivatives **I** and **II**. The combination of molecular mechanics with restricted movements of some molecular parts was used to generate starting geometries optimized with quantum mechanics afterward. The obtained most stable conformers were analysed by the means of quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) and hydrogen bonds were verified according to the formalism suggested by Koch and Popelier. Thus obtained conformational analysis of disubstituted derivatives **I** and **II** corroborate the experimental data.[1]



[1] J. Lapić, S. Djaković, I. Kodrin, Z. Mihalić, M. Cetina, V. Rapić, Eur. J. Org. Chem. 13 (2010) 2512-2524.

**KAD JE MEKANO BOLJE OD TVRDOG: FLEKSIBILNA
METILENSKA JEDINICA KAO KORISNA POVEZNICA PRI
DIZAJNU NEUTRALNIH ORGANSKIH SUPERBAZA**

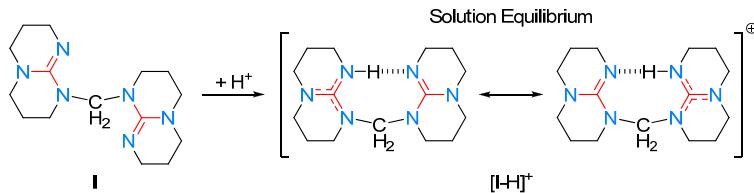
***WHEN SOFT IS BETTER THAN HARD: FLEXIBLE METHYLENE
GROUP AS A USEFUL LINKER IN DESIGNING NEUTRAL
ORGANIC SUPERBASES***

Robert Vianello

*Quantum Organic Chemistry Group, Division of Organic Chemistry and Biochemistry,
Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, 10002 Zagreb, Croatia. E-mail: vianello@irb.hr*

Brønsted neutral organic bases and superbases are irreplaceable catalysts in chemical synthesis since they have a number of distinct advantages over their ionic inorganic counterparts. Consequently, the design of novel highly basic organic compounds has been the focus of interest of many experimentalists and theoreticians over several decades.[1]

Here we report on the synthesis and the computational/spectroscopic characterization of a novel bis-guanidino compound $\text{H}_2\text{C}\{\text{hpp}\}_2$ (**I**) that has been isolated as the monocationic $[\mathbf{I}-\text{H}]^+$ salt.[2] Calculated gas-phase proton affinity, $\text{PA}(\mathbf{I}) = 270.6 \text{ kcal/mol}$, and the $\text{p}K_a$ in acetonitrile, $\text{p}K_a(\mathbf{I})_{\text{MeCN}} = 28.6$, both indicate that compound **I** is a superbase, the latter being in an excellent agreement with experimental $\text{p}K_a$ of 28.98 ± 0.05 . The high basicity of **I** is attributed to (i) a high intrinsic basicity of the hpp moiety, $\text{PA}(\text{hpp}) = 254.6 \text{ kcal/mol}$, and (ii) the formation of a strong $[\text{N}-\text{H} \cdots \cdots \text{N}]^+$ intramolecular hydrogen bond (IHB) created upon protonation. The mentioned basicity parameters are higher than for most bis-guanidino systems previously developed,[1] which were based on rigid frameworks. The flexibility of the methylene group enables the close approach of the two nitrogen atoms, thereby facilitating the formation of a strong, almost linear HB with no barrier to proton transfer. The solid state CPMAS NMR and X-ray data are also presented. Such efficient use of soft linkers in designing organic superbases remains a challenge for future studies.



[1] ZB Maksić, B Kovačević, R Vianello, Chem. Rev. 112 (2012) 5240-5270.

[2] MP Coles, PJ Aragón-Sáez, SH Oakley, PB Hitchcock, MG Davidson, ZB Maksić, R Vianello, I Leito, I Kaljurand, DC Apperley, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 16858-16868.

ANALIZA IONSKIH TEKUĆINA ALGORITMOM STABLA ODLUČIVANJA

DECISION TREE ANALYSIS OF IONIC LIQUIDS

Želimir Kurtanjek

*University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology, Pierottijeva 6,
10000 Zagreb, Croatia, zkurt@pbf.hr*

Interest in ionic liquids ILs stems from their unique solvent properties and potential applications in chemical processes and biotransformations providing possibility for clean manufacturing (“green technology”). Theoretically there is a limitless number of possible ILs with a very broad range of physical and chemical properties. Research on ILs has become one of the most interesting application research areas in novel catalytic synthesis, integration of chemical and enzyme microreactors with separation processes, polymerization, nanotechnology, enzyme-catalysis, composite preparation and renewable resource utilization. However, recent question of ILs eco-toxicity and their degradability have also been raised. Analysis of their versatile structure is formally viewed as a combinatorial problem which can be effectively accounted by computers.

The object of this work is to apply computer modeling by decision tree algorithm for predicting continuous variables such as physical properties (viscosity) and predicting classifier of Boolean variables such as ILs microbial toxicity based on choice of cation and anions structure and their chemical compositions. Predictions are ILs physical properties are based on an internet available NIST database of physical properties^[1] and cytotoxicity. The main objective of this work is in inferring of rules and patterns implicitly contained in a set of chemical structures and molecular descriptors. Applied is a supervised learning algorithm with target sets for continuous and classification properties reveal relationships between molecular descriptors. Especially is considered the set of selected imidazolium-based ionic liquids for prediction of viscosity and their experimentally evaluated cytotoxicity^[3]. Obtained decision tree models are cross validated by Monte Carlo simulation and compared to linear multivariate chemometric partial least squared PLS and nonlinear multilayer perceptron artificial neural networks ANN.

- [1] Ionic Liquids Database Project, NIST Standard Reference Database 147.
- [2] M.H. Fatemi, P. Izadiyan, Chemosphere, 84 (2011) 553-563.
- [3] M. Cvjetko, Synthesis, application in biotransformations and cytotoxicity of selected imidazolium-based ionic liquids, Doctoral Thesis, University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology, Zagreb, Croatia, 2012.
- [4] P.H. Sherrod, DTREG, Predicting modeling software, (2012) <http://www.dtreg.com>.

**POBOLJŠANJE UČINKOVITOSTI HETEROGENIH
KATALIZATORA PRI INDUSTRIJSKOJ PROIZVODNJI
AMONIJAKA**

***IMPROVING THE EFFICIENCY OF HETEROGENEOUS
CATALYSTS IN INDUSTRIAL PRODUCTION OF AMMONIA***

Nenad Zečević, Tihomir Hajba, Renato Kamenski, Dejan Mudrić

*Petrokemija d.d. PC Proizvodnja gnojiva, A.Vukovar 4, 44320, Kutina, Hrvatska,
nenad.zecevic@petrokemija.hr, tihomir.hajba@petrokemija.hr,
renato.kamenski@petrokemija.hr, dejan.mudric@petrokemija.hr*

Tijekom industrijskog procesa proizvodnje tekućeg amonijaka parnim reformingom različitih ugljikovodika od presudne važnosti su katalizatori koji pokazuju zadovoljavajuću aktivnost i selektivnost. Da bi se ostvario taj cilj potrebno je nadzirati rad katalizatora i optimirati proces proizvodnje. Za sve kemijske reakcije koje se odvijaju u procesu proizvodnje tekućeg amonijaka, nužno je ostvariti odgovarajuće uvjete temperature, tlaka i kvalitativno-kvantitativnog sastava reaktanata, koji će osigurati nastajanje željenih produkata. Jedan od najznačajniji procesnih parametara koji je potrebno pratiti tijekom rada heterogenih katalizatora je temperatura kemijske reakcije. Postizanjem odgovarajuće temperature kemijske reakcije ostvaruje se maksimalna učinkovitost heterogenih katalizatora bez obzira da li se radi o endoternmim ili egzoternmim kemijskim reakcijama. Kako bi se postigao zadovoljavajući temperaturni režim rada potrebno je kontinuirano uspoređivati stvarne ulazne procesne temperature s teorijski izračunatim temperaturama pri kojima dolazi do maksimalnog nastajanja željenih produkata. U cilju postizanja maksimalne aktivnosti i selektivnosti heterogenih katalizatora u industrijskoj proizvodnji tekućeg amonijaka, razvijen je model koji omogućava kontinuirano podešavanje temperature reakcijske smjese na ulazu u pojedini dio heterogenog katalizatora, zavisno o teorijski izračunatoj vrijednosti temperature te ulaznom kvalitativno-kvantitativnom sastavu reaktanata. Razvijeni model omogućuje kontinuirano podešavanje ulazne temperature reakcijske smjese u pojedini heterogeni katalizator, ovisno o idealnoj temperaturi postizanja ravnoteže kemijske reakcije te ulaznom kvalitativno-kvantitativnom sastavu reaktanata. Kontinuiranom primjenom navedenog modela osigurava se učinkovit rad heterogenih katalizatora pri proizvodnji tekućeg amonijaka, čime se postižu značajne uštede u proizvodnom procesu te omogućava donošenje pravilnih odluka o potrebi njihove zamjene.

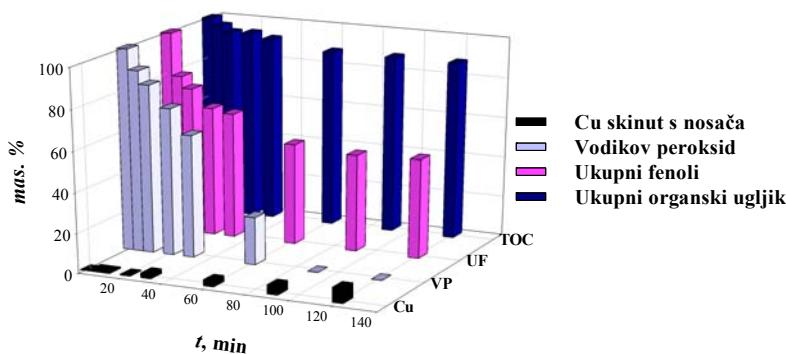
KATALITIČKA OKSIDACIJA FENOLNE OTPADNE VODE UZ KATALIZATORE NA BAZI ZEOLITA

CWPO OF PHENOLIC WASTEWATER OVER ZEOLITE BASED CATALYSTS

Karolina Maduna Valkaj, S. Islamović, I. Polak, D. Husanović, S. Zrnčević

*Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 19,
10000 Zagreb, Hrvatska, kmaduna@fkit.hr*

Prilikom obrade maslina stvaraju se ogromne količine fitotoksičnih otpadnih voda koje sadrže posebno opasne fenolne spojeve. Dokazana toksičnost fenolnih spojeva prema bakterijama i ostalim mikroorganizmima, kao i periodičnost proizvodnog procesa onemogućavaju primjenu uobičajenih bioloških postupaka obrade [1]. Katalitička oksidacija vodikovim peroksidom, poznata kao CWPO metoda (eng. Catalytic Wet Peroxide Oxidation), jedan je od alternativnih postupaka kojim je moguće postići smanjenje toksičnosti, odnosno poboljšanje biorazgradivosti otpadne vode iz industrije obrade maslina. Dodatkom katalizatora, proces se uspješno može provoditi pri atmosferskom tlaku i temperaturama nižim od 353 K [2]. Zeolit FAU skupine (tip X) izabran je za nosač u koji je ugrađen bakar kao katalitički aktivna tvar. Aktivnost pripravljenih katalizatora ispitana je u CWPO otpadne vode dobivene iz industrije obrade maslina i proizvodnje maslinovog ulja. Proučavan je utjecaj temperature (323 – 343 K), početne koncentracije vodikovog peroksida ($0,1 - 0,3 \text{ mol dm}^{-3}$), mase katalizatora ($0 - 50 \text{ g dm}^{-3}$), veličine čestica katalizatora ($0,3 - 0,8 \text{ mm}$) te utjecaj postsintetske obrade katalizatora na njegove katalitičke značajke. Dobiveni eksperimentalni podaci testirani su empirijskim kinetičkim modelima, te su im procijenjeni kinetički parametri.



[1] I. Oller, S. Malato, J. A. Sanchez-Perez, Sci. Total Environ. 409 (2011) 1

[2] K. Maduna Valkaj, A. Katovic, S. Zrnčević, Ind. Eng. Chem. Res. 50 (2011) 4390.

**MATEMATIČKO MODELIRANJE PROCESA DOBIVANJA
(S)-2-HIDROKSIPROPIOFENONA KATALIZIRANE
BENZOILFORMAT DEKARBOKSILAZOM**

***MATHEMATICAL MODELLING OF PROCESS OF
(S)-2-HYDROXYPROPIOPHENONE PRODUCTION CATALYZED
BY BENZOYLFORMATE DECARBOXYLASE***

Ana Vrsalović Presečki¹, Davor Valinger², Želimir Kurtanek², Đurđa Vasić-Rački¹

¹*Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska,
avrsalov@fkit.hr*

²*Prehrambeno biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Hrvatska*

Hidroksi ketoni su vrlo važni spojevi u preparativnoj organskoj kemiji [1]. Upotreba enzima benzoilformat dekarboksilaze omogućava proizvodnju enantiočistih α -hidroksi ketona sa velikim iskorištenjem iz lako dostupnih aldehida [2]. U ovom radu provedena je reakcija dobivanja (S)-2-hidroksipropiofenona (S-(2)-HPP) iz benzaldehida i acetaldehida u prisutnosti enzima benzoilformat dekarboksilaze iz *Pseudomonas putida*. Pokusi su provedeni u kotlastom reaktoru s ponovljivim dodatkom supstrata i kontinuiranom enzimskom membranskom reaktoru. Kinetika reakcije opisana je dvosupstratnom Michaelis-Menteničinom kinetikom s inhibicijom supstratom (acetaldehidom). Deaktivacija enzima je opisana bieksponečijalnim modelom [3]. Postavljen je matematički model procesa koji je validiran u kotlastom i enzimskom membranskom reaktoru pri dva vremena zadržavanja. Pokusi su provedeni sa 350 %-tnim suviškom acetaldehida. U kotlastom reaktoru je postignuta 100 %-tna konverzija benzaldehida. Potpuna konverzija benzaldehida u enzimskom membranskom reaktoru nije ostvarena zbog relativno velike brzine deaktivacije enzima. Uočeno je da pri većem protoku dolazi do brže deaktivacije enzima.

[1] H. Iding, T. Dunwald, L. Greiner, A. Liese, M. Muller, P. Siegert, J. Grotzinger, A.S. Demir, M. Pohl, Chem. Eur. J. 6 (2000) 1483-1495.

[2] S. Pepper, S. Kara, W.S. Long, A. Liese, B. Niemeyer, Bioproc. Biosys. Eng. 34 (2011) 671-680.

[3] C. Aymard, A. Belarbi, Enzyme Microb. Tech. 27 (2000) 612-618.

INICIJATIVA O GLOBALNOJ HARMONIZACIJI

GLOBAL HARMONIZATION INITIATIVE

Vlasta Piližota

Faculty of Food Technology, F. Kuhača 20, 31000 Osijek, Croatia

Global Harmonization Initiative (GHI) is a network of scientific organizations and individual scientists working together to promote harmonization of global food safety regulations and legislation in an attempt to eliminate hurdles. It was founded in 2004 as a joint activity of the US-based Institute of Food Technologists (IFT) International Division and the European Federation of Food Science and Technology (EFFoST).

The objective is to discuss, globally, the scientific issues that buttress the decisions made by individual governments and international regulatory bodies in order to achieve global scientific consensus on such issues. The Global Harmonization Initiative (GHI) Working Group anticipates that elimination of the regulatory differences will make it more attractive for the private sector to invest in food safety R&D, consequently strengthening the competitiveness of each nation's food industry and of the industries supplying the food sector.

Harmonizing global regulations will facilitate the application of new technologies, encouraging the food industry to invest in such technologies to ensure better safety and quality for consumers!

POTPORA TRANSFERU TEHNOLOGIJE NA SVEUČILIŠTU U ZAGREBU

SUPPORT TO TECHNOLOGY TRANSFER AT THE UNIVERSITY OF ZAGREB

Davorka Moslavac Forjan

*Centar za istraživanje, razvoj i transfer tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zvonimirova 8,
10000 Zagreb, Hrvatska, dmforjan@unizg.hr*

Transfer tehnologije može se definirati kao proces u kojem se rezultati istraživanja i tehnološka rješenja pretvaraju ili prenose u proizvode ili usluge koje imaju određenu tržišnu vrijednost. S jedne strane tu su istraživačke i visokoobrazovne institucije koje posjeduju sektorsko znanje i iskustvo te su razvile rješenja za određene probleme; s druge strane su subjekti gospodarstva koji poznaju tržiste i načine plasiranja novih proizvoda te su zainteresirani za rješenje određenih problema na način koji će im pružiti konkurentnu prednost.

Centar za istraživanje, razvoj i transfer tehnologije Sveučilišta u Zagrebu osnovan je 2010. godine s ciljem pronalaženja alata i resursa potrebnih da u današnjoj sve zahtjevnijoj globalnoj zajednici sveučilišnog istraživanja sastavnice Sveučilišta budu što konkurentnije.

Stručni djelatnici Centra pomažu istraživačima Sveučilišta pri procjeni komercijalnog potencijala inovacije, upravljanju i zaštiti intelektualnog vlasništva, marketingu inovacije i pronalasku poslovnih partnera. Oni mogu ponuditi savjet i pravnu pomoć u vođenju pregovora i uspostavljanju suradnje s industrijom.

Jedna od aktivnosti je i pronalazak izvora financiranja za daljnji razvoj inovacije. Centar tako djeluje kao prepoznati centar za provedbu PoC programa državne agencije BICRO, koji finansijski podupire provjeru inovativnog koncepta tehnologija u nastajanju s hrvatskih visokoškolskih i znanstveno-istraživačkih ustanova te time pomaže znanstvenicima i istraživačima plasirati ideje i izume iz laboratorija na tržište.

Centar potiče znanstveno i studentsko poduzetništvo te nudi pomoć u pokretanju tvrtki zasnovanih na znanju. U pripremi je Sveučilišni program poticanja poduzetništva zasnovanog na znanju i tehnologiji **uni zagreb start**, koji će obuhvaćati sveučilišnu mrežu organizacija koje podupiru poduzetništvo, web portal, radionice i predavanja, savjetovanja, usluge inkubacije i financiranja te natjecanje u poslovnim planovima.

Centar redovito organizira edukacijske radionice posvećene upravljanju inovacijama i intelektualnim vlasništvom te pokretanju poduzetničkog poduhvata, a organizira i tematske konferencije sa svrhom povezivanja znanstvene zajednice i poslovнog sektora.

Centar je uspješan i u povlačenju sredstava iz nacionalnih, EU i međunarodnih fondova namijenjenih jačanju kapaciteta i aktivnosti transfera tehnologije na Sveučilištu u Zagrebu.

**KVANTITATIVNA DUBINSKA PROFILNA ANALIZA SOL-GEL
 TiO_2-ZrO_2 FILMOVA NA NEHRĐAJUĆEM ČELIKU**

***QUANTITATIVE DEPTH PROFILE ANALYSIS OF SOL-GEL
 TiO_2-ZrO_2 FILMS ON STAINLESS STEEL***

Lidija Ćurković¹, Ivana Bačić², Amalija Vugrinčić¹, Lidija Levačić¹, Helena Otmačić Ćurković³

¹*Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Department of Materials,
Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb, Croatia, lidija.curkovic@fsb.hr, amalija.vugr@gmail.com,
ll182011@stud.fsb.hr*

²*Forensic Science Centre Ivan Vučetić, Ilica 335, 10000 Zagreb, Croatia,
ivana.bacic@mup.hr*

³*Faculty of Chemical Engineering and Technology, Department of Analytical Chemistry,
Marulićev trg 20, 10000 Zagreb, Croatia, hotmac@fkit.hr*

Surface engineering in solids has become an important field in materials science. For improvement of properties of metallic materials different types of coating as well as different deposition techniques have been used. Most common used deposition techniques, such as physical vapour deposition (PVD), chemical vapour deposition (CVD), electrochemical deposition, plasma spraying, etc., are very expensive. The deposition of films by sol-gel method as low cost offer potential advantages over mentioned techniques such as low temperature processing, the capability to coat materials of various shapes and/or large area, easy adjustment of films thickness, to control the composition and homogeneity. Most commonly used methods for sol-gel film deposition are spin-, dip- and spray-coatings.

In this paper, titania (TiO_2) zirconia (ZrO_2) thin films with one-layer, three-layer and five-layer were deposited on the X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L) austenitic stainless steel by dip coating sol-gel process. For the preparation of sol titanium isopropoxide and zirconium butoxide were used as a precursors, *i*-propanol as a solvent with addition of nitric acid as a catalyst, acetylacetone for peptization and water for hydrolysis. All deposited films were calcined at the temperature of 400 °C and 600 °C. For quantitative depth profile analysis of sol-gel TiO_2-ZrO_2 films deposited on stainless steel glow-discharge optical emission spectrometry (GD-OES) was used. Obtained results indicated that depth of deposited films increasing by increase number of deposited layers. Also, it was found that diffusion of some elements (Cr and Fe) from substrate is increasing by increase temperature of heat treatment.

Glow-discharge optical emission spectrometry (GD-OES) as fast, easy-to-use analytical technique has proven to be a powerful tool for the rapid analysis of elements in the surface of solids as well as for elemental concentrations as a function of depth in nanoscale.

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA POLIAKRILAT/SILIK NANOSUSTAVA

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYACRYLATE/SILICA NANOSYSTEMS

Zrinka Buhin¹, Sanja Lučić Blagojević¹, Mirela Leskovac¹

¹*Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb, Hrvatska,
zbuhin@fkit.hr*

Polimerni nanokompoziti su materijali koji se sastoje od punila nanometarskih dimenzija dispergiranim u polimernoj matrici. Organsko/anorganski nanokompoziti pokazuju bolja mehanička, termička, optička, električna, i magnetska svojstva u odnosu na mikrokompozite. Zbog navedenih svojstava koriste se za razne namjene u medicini, elektronici, industriji boja i premaza, adheziva itd.

U ovom radu *in situ* emulzijskom polimerizacijom sintetizirani su poli(butil-*co*-metilmetakrilat)/silika nanosustavi s udjelom punila 0-15 %. Cilj istraživanja bio je sintetizirati stabilne poliakrilat/silika emulzije, optimizacijom postupka polimerizacije postići dobru raspodijeljenost punila u polimernoj matrici te istražiti utjecaj količine nanopunila na svojstva poliakrilata. Karakterizacija emulzija usmjerena je na određivanje raspodjele veličine čestica te reoloških svojstava emulzija, a karakterizacija filma usmjerena je na toplinska i mehanička svojstva filmova.

Istraživanja su pokazala da na proces emulzijske polimerizacije utječe niz čimbenika te je stoga postupak sinteze stabilnih poliakrilat/silika emulzija vrlo kompleksan. Rezultati DSC analize pokazuju da dodatak silika nanopunila nema utjecaja na temperaturu staklastog prijelaza poliakrilata. Istraživani organsko/anorganski nanokompoziti pokazuju poboljšanu toplinsku stabilnost i mehanička svojstva u odnosu na poliakrilatnu matricu.

**REAKCIJSKA KINETIKA PROCESA DOBIVANJA
FUNKCIONALIZIRANIH POLIMERNIH ADITIVA NA TEMELJU
N-ALKIL METAKRILATA (PAMA) U POLIALFAOLEFINIMA
(PAO4)**

***REACTION KINETICS OF THE PRODUCTION PROCESS OF
FUNCTIONALIZED POLYMERIC ADDITIVES BASED ON
N-ALKYL METHACRYLATE (PAMA) IN POLYALPHAOLEFINS
(PAO 4)***

Ivana Šoljić Jerbić, Ana Mijić, Bernard Suknjov, Ante Jukić, Kornelije Kraguljac

*Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za tehnologiju
nafte i petrokemiju, Savska cesta 16 / II., HR-10000 Zagreb*

Sve oštiri propisi vezani uz emisije štetnih plinova pridonijeli su razvoju novih motornih sustava u automobilima i usmjerili modernu znanost o mazivim uljima prema razvoju polimernih aditiva koji moraju zadovoljiti širok raspon primjenskih zahtjeva. Kao poznati reološki modifikatori, aditivi na temelju *n*-alkil metakrilata (PAMA) moraju imati poboljšanu toplinsku stabilnost te disperzantna i detergentna svojstva. Za što bolje podmazivanje u graničnom sloju važna je interakcija između metalne površine motora i motornih maziva. Jedan od načina da se zadovolje navedena svojstva je ugradnja monomera koji sadrži funkcionalnu skupinu kojoj pripada kisik ili dušik u osnovni PAMA polimerni lanac tijekom procesa sinteze [1]. Isto tako, unatoč visokoj cijeni, proizvodnja i primjena sintetičke bazne osnove maziva u sve većem je usponu s obzirom na njihove superiornije primjenske karakteristike, ali i povoljnije ekološke pokazatelje u odnosu na mineralnu baznu osnovu. Njihova uniformna molekulska struktura i sastav kojeg pretežito čine linearni dugolančani parafini omogućava im bolju mazivost i oksidacijsku stabilnost, ali ograničava njihovu kompatibilnost i topljivost s glavnim skupinama aditiva koji imaju najširu industrijsku primjenu [2]. Stoga, cilj ovoga rada je istražiti kompatibilnost i reakcijsku kinetiku procesa dobivanja funkcionaliziranih polimernih aditiva na temelju *n*-alkil metakrilata u sintetičkom baznom ulju, polialfaolefinima (PAO4). Reakcije kopolimerizacije provedene su šaržno i izotermno uz difunkcionalni peroksidni inicijator s ciljem utvrđivanja konverzije monomera u ovisnosti o vremenu reakcije. Dobivenim polimernim otopinama odredit će se sastav ($^1\text{H-NMR}$), raspodjela i prosjeci molekulskih masa (SEC) te glavna primjensko-reološka svojstva. Na temelju dobivenih rezultata, ustanovit će se međuvisnost između procesnih, strukturnih i glavnih primjenskih svojstava.

[1] L.R. Rudnick, Lubricant Additives: Chemistry and Applications, CRC Press, Wilmington, USA, 2003.

[2] C.S. Hsu, P.R. Robinson, Practical advances in petroleum processing, Springer, New York, 2006.

ANALIZA PODATAKA O ATMOSFERSKIM POLUTANTIMA U GRANIČNOM SLOJU ATMOSFERE

DATA ANALYSIS OF ATMOSPHERIC POLLUTANTS IN THE BOUNDARY LAYER OF THE ATMOSPHERE

Elvira Kovač-Andrić, Tatjana Radanović, Iva Topalović, Berislav Marković

Department of Chemistry, Cara Hadrijana 8/A, J.J. Strossmayer University of Osijek

Pollutants in the boundary layer of the atmosphere have a negative effect on some materials, on plant, animal and human health. Among the major irritants in urban areas is ozone caused by photochemical reactions. Decisive factors in the cycle of ozone formation are volatile hydrocarbons and nitrogen oxides [1].

Results of measurements of the ozone volume in Osijek are reported for the 2012th growth season. Monitoring site on the north side of town along the Drava River at an altitude of about 10 m above the ground was chosen to distinguish two types of air masses: one from the rural and marshy region to the north and the other urban and suburban from the south. The measured hourly averages ozone volume fractions varied between 0 and 85 ppb, the average being 25 ppb. The low value indicated that the air is well mixed. Thus, no significant photochemical pollution problems are expected for the city of Osijek [1], [2]. The original hourly data on meteorological parameters and volume of ozone are classified as matrix, and factor analysis was made in order to define the variables describing their mutual dependence. The principal components analysis showed that ozone positively correlated with temperature as expected due to a number of chemical reactions in the atmosphere [3]. On the other hand, ozone concentrations correlated negatively with all other measured pollutants.

- [1] E. Kovač-Andrić, (2010), Disertacija, Sveučilište u Zagrebu.
- [2] E. Kovač, T. Cvitaš, Geofizika 24 (2007) 117-122.
- [3] Gvozdić V, Kovač-Andrić E, Brana J (2011), Environmental Modeling and Assessment 16 (5):491-501.

POLICKLIČKI AROMATSKI UGLJKOVODICI U LEBDEĆIM ČESTICAMA GRADA RIJEKE

AIRBORNE POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCAR-BONS IN SUSPENDED PARTICULATES FROM RIJEKA

Ana Alebić-Juretić

*Nastavni Zavod za javno zdravstvo, Krešimirova 52a, HR-51000 Rijeka, Hrvatska
Medicinski fakultet Sveučilišta u Rijeci, Braće Branchetta 20, HR-51000 Rijeka, Hrvatska*

Determination of individual PAHs in the urban atmosphere of Rijeka started already in early eighties [1], with occasional measurements performed during the nineties. [2, 3]. The systematic measurements of PAHs in total suspended particulates (TSP) started only in 2001, while since mid-2006 PAHs are determined in PM₁₀ fraction. The results of 10-years survey of airborne PAHs are presented. The results for 2010 are compared with those obtained at traffic monitoring site in the same wider city center, running the PAHs analyses since June 2008. Samples of suspended particulates (TSP and PM₁₀) were collected on filters on the roof of the Institute building (20 m asl) with high-volume sampler, supplied with adequate inlet (Site 1). Traffic monitoring station (as a part of national network) is located approx. 1.6 km east from the Institute building in the busy street (Site 2). The individual PAHs were determined by HPLC with UV/VIS-fluorescence detector. The results of PAHs measurements in TSP/PM₁₀ at Site 1 show a constant decline of total PAHs over the last decade. This is the result of reduced industrial emissions, improved quality of fuel and use of catalitic converters in vehicles. Although sampled at two distant locations, at different hight, the PAHs concentrations in PM₁₀ are very similar, showing good correlations between both sites. Further work is required to clarify this observation. According to the PAHs profiles, diesel vehicules are the principal sources of airborne PAHs at both sites, presumably due to the intense transport to/from the nearby harbour.

- [1] A. Alebic-Juretic and L. Klasinc, l'Igiene Moderna 90 (1988) 761-772
- [2] Alebic-Juretić A., Fresen Environ Bull. 3 (1994) 89-94
- [3] Alebić-Juretić A., Četvrti hrvatski znanstveno-stručni skup «Zaštita zraka '05», Zadar, 12-16.09.2005., Zbornik radova, Ur. K. Šega (2005) 185-189.

STIJENE I MINERALI – ISTRAŽIVAČKA NASTAVA

ROCKS AND MINERALS – RESEARCH TEACHING

Jadranka Radovančević

Dubrovačka 12, 31000 Osijek

Istraživačka nastava ima veliko značenje u postizanju dobre kvalitete učenja u prirodoslovnom području. Učenje promatranjem izvorne stvarnosti predstavlja najbolji način usvajanja znanja. Ovakvim se pristupom učenici potiču na otkrivanje problema, ali i usmjeravaju ka njegovu rješavanju. Potiče se kreativnost, odgovornost u radu i razvija znatiželja. Ova radionica može poslužiti kao primjer integrirane istraživačke nastave jer se usvajaju sadržaji iz više područja (redovne nastave kemije i geografije u osnovnoj i srednjoj školi, sadržaji iz matematike, fizike, izborna nastava poput primjerice geologije u strukovnim školama). Radionica omogućava korištenje aktivnih metoda i oblika učenja: samostalno promatranje, praktičan rad izvođenjem jednostavnih pokusa, korištenje literature) Osim samostalnog rada uključuje i rad u paru ili manjim skupinama, što razvija osobnu odgovornost, ali i suradnju između učenika i učitelja/nastavnika. Predviđeno trajanje radionice je blok sat.

Cilj: Istraživačkim pristupom u proučavanju minerala i iskustvenim učenjem pobuditi interes učenika za upoznavanje bogatstava Zemljine kore, potaknuti učenike na skupljanje minerala.

Ključni pojmovi: stijena, mineral, gustoća, tvrdoća, magnetičnost, kalavost, prozirnost, sjaj, karbonat, kristalni oblici, ioni.

Potreban materijal : uzorci stijena, ruda i minerala, Kolekcija minerala i dragog i poludragog kamenja Blago Zemlje De Agostini (Hellas, Grčka), Mohsova skala tvrdoće, epruvete, kapaljka, grafitne mine, menzura, pinceta, vaga, plamenik, kapaljka, lupe, kompas, džepna svjetiljka, čekić, drvena daščica, bakreni novčić, staklo, nožić , keramička pločica, zaštitne rukavice, drvene bojice, olovke, škare, trokut, ljepilo, razrijedena klorovodična kiselina, radni listići, literatura.

Tijek radionice:

- 1.Postanak i vrste stijena, ruda, mineral (PP prezentacija).
- 2.Promatranje uzorka stijena iz zbirke (individualni rad).
- 3.Svojstva minerala (grupni rad ili rad u paru) : boja, ogreb, prozirnost, relativna gustoća, tvrdoća, sjaj, magnetičnost, kalavost, kristalni oblici, dokaz karbonata , dokaz iona bojanjem plamena.

Očekivani ishodi: razlikovati pojmove stijena, ruda, mineral, primjeniti osnovne tehnike laboratorijskog rada, precizno i točno mjeriti i riješiti računske zadatke, izvesti zaključak na osnovi promatranja, opažanja i uspoređivanja prirodnog materijala, izvesti zaključak na osnovi rezultata pokusa, izraditi plašt geometrijskog tijela.

[1] I.Kozina, G.Marković, M.Matas, Geografija 1, udžbenik, 1. r. za gimnazije, ŠK Zagreb, 2012.

[2] S.Rozgaj, Rude u prirodi i tehnicu, Školska knjiga, Zagreb,1962.

[3] Blago Zemlje, De Agostini Hellas SRI., Atena, 2012.

PARADOKSI ŠKOLOVANJA - PRIMJERI IZ NASTAVE KEMIJE

PARADOXES OF EDUCATION - EXAMPLES FROM CHEMISTRY CLASSES

Nenad Judaš

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska, judas@chem.pmf.hr

Množinska koncentracija standardizirane klorovodične kiseline, koja je uporabljena za titracijsko određivanje mase otopljenog natrijevog hidroksida u uzorku natrijeve lužine, bila je $0,098578 \text{ mol L}^{-1}$. Postupak je bio identičan postupku koji je obavljen tijekom praktikumske nastave. Izračunaj prosječno potrošeni volumen, ako je uzorak sadržavao 566,3 mg natrijevog hidroksida, a eksperimentator je pogriješio za $-1,21\%$.

$$(A_r(\text{H}) = 1,0079 \ A_r(\text{Na}) = 22,999 \ A_r(\text{C}) = 12,0107 \ A_r(\text{O}) = 15,999 \ A_r(\text{Cl}) = 35,453)$$

Ovaj problem tijekom nastave nikad nije postavljen u ovakvom obliku. Ipak, na kolokviju ga je, od dvadeset i četiri ispitanika, devet riješilo u potpunosti, a još pet je ostvarilo osam od deset mogućih bodova.

Ista skupina ispitanika rješavala je i sljedeći zadatak:

Koje su kemijske vrste prisutne u kristalu željeza, u kristalu ugljikovog(IV) oksida, u kristalu manganovog(IV) oksida, a koje u uzorku elementarnog fosfora? Napiši kemijske formule zadanih tvari i prisutnih kemijskih vrsta.

Njihovi odgovori su, bez obzira na uspjeh u prethodnom zadatku, sadržavali sljedeće jedinke: Fe_2 , O_2 , C_3 , MnO_4 , Mn^{2+} , P_3 , Mn^+ , O_2^- , CO , $\text{Mn}(\text{O}_2)_4$, Fe^+ , Fe^- , MnO_2 , P^- , P^+ , O^{2+} , C^{4+} , MgO_2 , Mg^{4+} , O^{2+} , atomi P (iako je napisana kemijska formula P_4).

Studenti su tijekom ispitivanja bili dobro odvojeni i nadgledani, a mogućnost međusobne interakcije bila je gotovo potpuno isključena. Svi ispitivani studenti su prije upisa na studij šest godina slušali nastavu kemije. Njihove ocjene tijekom osnovnog i srednjoškolskog obrazovanja variraju od dovoljan do izvrstan. Nije utvrđena značajna povezanost između prijašnjih ocjena i uspjeha na ovom ispitivanju. Ipak, zamjetljiva je veća uspješnost u rješavanju formalnih problema, za koje su bitnija matematička znanja, u odnosu na one koji izravno ispituju kemijsko znanje i razumijevanje kemijskih fenomena na atomsko-molekulskoj razini.

Kako preusmjeriti školovanje (školski sustav) od zadovoljavanja forme (cilj je ocjena) prema stjecanju operativnog znanja (sposobnosti rješavanja problema)?

IZOLACIJA KOFEINA IZ ČAJA UPORABOM 'ZELENIH' OTAPALA

ISOLATION OF CAFFEINE FROM TEA USING THE 'GREEN' SOLVENTS

Ines Bosak, Mateja Zadravec, Marina Tašner i Draginja Mrvoš-Sermek

*Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102 a, 10 000 Zagreb, Hrvatska, mrvos@chem.pmf.hr*

Izolacija kofeina iz čaja jedna je od nezaobilaznih studentskih vježbi *Praktikuma organske kemije* predviđena srednjoškolskim i sveučilišnim programima. Standardna metoda izolacije kofeina uključuje i ekstrakciju nekim, najčešće kloriranim organskim otapalom. Jedno od načela 'zelene' kemije upućuje na izbjegavanje takvih otapala i korištenje onih manje štetnih po okoliš ili čovjekovo zdravlje. Vođeni tim načelima istraženi su postupci izolacije kofeina iz listića čaja uporabom nekloriranih otapala, **s ciljem da neki od istraženih postupaka postane propisana studentska praktikumska vježba po načelima 'zelene' kemije [1-3].**

Eksperimenti su provedeni (a) usporedno, s kloriranim i 'zelenim' otapalom kao jedinom promjenjivom varijablom u postupku, (b) sa 'zelenim' otapalom uz određene promjene u koracima tijekom postupka izolacije kofeina. Za korištena otapala su u tablici prikazana svojstva razmatrana pri njihovom odabiru i maseni udjeli izoliranog kofeina (*w*). Identifikacija produkta načinjena je IR spektroskopijom i DSC analizom.

OTAPALO	topljivost u vodi / g L ⁻¹	t _v / °C	ρ / g cm ⁻³	p(otapalo) / kPa (pri 20 °C)	Opasnost	w / %
triklormetan	8,0	61	1,49	21	T ^a	0,61
n-heksanol	5,9	140	0,81	10	Xi ^b	0,49
propan-1-ol	u svim omjerima	97	0,80	2	F ^c , Xi	0,33
etil-etanoat	8,3	77	0,89	10	F, Xi	0,34

^aT- otrovno; ^bXi-iritativno; ^cF –zapaljivo

Opisana istraživanja oblikovana su i metodički kroz nastavne materijale (upute, pripreme i radne listice) pogodne za provedbu učeničkog mini-projekta u gimnazijском programu, te kao laboratorijske vježbe za strukovne škole.

- [1] S. D. Murray, P. J. Hansen, J. Chem. Educ. 72 (1995) 851- 852.
- [2] I. Bosak, 'Zelena' otapala i izolacija kofeina iz čaja (učenički mini-projekt), Diplomski rad (Metodički dio), Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet Zagreb, 2012.
- [3] M. Zadravec, Izolacija kofeina iz čaja uporabom 'zelenog' otapala, Diplomski rad (Metodički dio), Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet Zagreb, 2012.

KRITIČNOST NASTAVNIKA KEMIJE PREMA RAZLIČITIM TVRDNJAMA I STRUČNIM SADRŽAJIMA

CRITICAL AWARENESS OF CHEMISTRY TEACHERS WHEN READING PROFESSIONAL PHRASES AND TEXT

Damjan Gjukić i Nenad Judaš

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska,
judas@chem.pmf.hr; damjan.gjukic@gmail.com

Tijekom godina bavljenja kemijom, bilo u smislu znanstveno-istraživačkog rada bilo u smislu poučavanja kemije, spontano se navikavamo na tzv. *govor stroke* (možda bi umjesto riječi *govor* bilo bolje rabiti riječ *sleng*). Takav *govor* razvija se iz različitih razloga (spontano skraćivanje izjava, tradicijom uzrokovano pogrešno shvaćanje pojmovima, loši prijevodi sa stranih jezika, oduzimanje konteksta...).

Što točno podrazumijeva termin *govor stroke* dobro će opisati navedeni primjer. Smatramo da nije potrebno posebno istraživati da će većina znanstvenika i nastavnika koristiti sljedeću frazu: *Elektron je u 1s orbitali*. Iako takva izjava nužno upućuje na prostor (**u** ormaru, **u** kutiji, **u** otopini), svima koji posjeduju elementarno razumijevanje ovih pojmovova jasno je da to nije tako. Posljedice ovakvog izražavanja su ozbiljne i gotovo sigurno uzrokuju pogrešno shvaćanje pojmovima i fenomena. Problem je očito velik, jer da bismo sprječili posljedice moramo bitno promijeniti svoje izražavanje, a to zasigurno nije laka zadaća. Uspješnost rješavanja ovog problema u najvećoj mjeri ovisi o spremnosti svakog pojedinca da se mijenja.

No, da bismo počeli mijenjati svoje izražavanje moramo podići svoju *budnost*, tj. moramo kritički pristupati stručnim sadržajima s kojima se susrećemo.

Da bismo procijenili kritičnost nastavnika kemije pri pregledu stručnih sadržaja proveli smo anketno istraživanje s uzorkom od 128 srednjoškolskih nastavnika kemije. Pred njih je postavljeno 14 problema (različitim tvrdnjama, zadatcima ili pitanjima). Ispitanici su imali potpunu slobodu odlučiti što će napraviti; npr. hoće li rješiti neki zadatak ili će ga komentirati iz stručne ili metodičke prespektive. To im je napomenuto prije početka anketiranja. Cilj je bio što manje utjecati na reakcije ispitanika. Svaki je ispitanik tijekom anketnog postupka sjedio sam u klupi čime je minimizirana međusobna spontana interakcija. Kritičnost varira ovisno o vrsti postavljenog problema, ali i o vrsti završenog studija.

Ovakvo istraživanje može pomoći pri kreiranju studijskih programa nastavničkih smjerova, pri kreiranju seminara stručnog usavršavanja, ali i upozoriti na kvalitetu (korektnost) postojećeg mehanizma odabira udžbenika.

POGRJEŠNO RAZUMIJEVANJE TEMELJNIH KEMIJSKIH POJMOVA – ČESTIČNA RAZINA

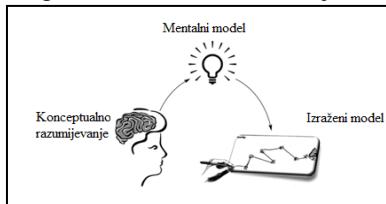
MISUNDERSTANDING OF BASIC CHEMICAL CONCEPTS – THE PARTICLE LEVEL

Kristina Matić¹, Draginja Mrvoš-Sermek¹ i Ivan Vicković²

¹Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102 a, 10 000 Zagreb, Hrvatska, mrvos@chem.pmf.hr

²Odjel za kemiju, Sveučilište J.J. Strossmayer u Osijeku, Ul. cara Hadrijana 8/A, 31 000 Osijek, ivickovic@kemija.unios.hr

Na temelju rezultata edukacijskih istraživanja vidljivo je da učenici pokazuju poteškoće pri razumijevanju submikroskopske razine tvari jer se poučavanje najčešće temelji na makroskopskoj i simboličkoj razini, odnosno na rješavanju algoritamskih problema. Konceptualno razumijevanje moguće je procijeniti pomoću pitanja koja od učenika zahtijevaju da spontano stvore mentalni model na temelju usvojenih koncepata i da objasne svoje razmišljanje modelnim prikazom. Pitanja koja procjenjuju učenički mentalni model mogu se koristiti za evaluaciju, te ujedno mogu pomoći u planiranju nastavnih aktivnosti kako bi se unaprijedilo učeničko razumijevanje [1-3].



Provedeno sondažno istraživanje imalo je za cilj odrediti vrstu i učestalost alternativnih koncepata u nastavničkoj populaciji osnovnih i srednjih škola o submikroskopskom poimanju vodene otopine soli i taložne reakcije.

Ispitivanje je provedeno u razdoblju od svibnja do rujna 2012. godine s ukupno 236 ispitanika, u suradnji s Agencijom za odgoj i obrazovanje na Županijskim stručnim skupovima diljem Hrvatske kao i nastavnicima kemije koji su bili u pratinji učenika osnovnih i srednjih škola na državnom takmičenju iz kemije u Poreču 2012. godine. Zadatak nastavnika bio je na čestičnoj razini prikazati zapise $\text{CaCl}_2(\text{aq})$ i $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$, te pretpostaviti i čestičnim prikazom opisati stanje reakcijskog sustava nakon miješanja navedenih otopina [4]. Na temelju dobivenih rezultata bit će konstruirani ispitni materijali za daljnja istraživanja uključujući i nastavne postupke vezane uz računala i interaktivnu elektroničku ploču s ciljem modelnog prikazivanja kemijskih pojava i promjena na čestičnoj razini.

- [1] K. J. Smith, P. A. Metz, *J. Chem. Educ.* 73 (1996) 233–235.
- [2] R. M. Kelly, J. H. Barrera, S. C. Mohamed, *J. Chem. Educ.* 87 (2010) 113–118.
- [3] M. Stains, M. Escriu-Sune, M. L. M. Alvarez de Santizo, H. Sevian, *J. Chem. Educ.* 88 (2011) 1359–1365.
- [4] K. Matić: Alternativni koncepti o temeljnim kemijskim pojmovima—submikroskopska razina; Diplomski rad (Metodički dio), Kemski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2013. (u izradi)

MATERIJALNA I DUHOVNA KOMPONENTA U RAZVITKU KEMIJE: OD ALKEMIJE I ARHEUSA DO VITALNE SILE

MATERIAL AND SPIRITUAL ASPECTS IN THE DEVELOPMENT OF CHEMISTRY: FROM ALCHEMY AND ARCHEUS TO VITAL FORCE

Snježana Paušek Baždar

*Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti,
Odsjek za povijest prirodnih i matematičkih znanosti, A. Kovačića 5, 10000 Zagreb*

Polazeći od povijesnog pravila da je napredak kretanje u obliku spirale, odnosno da se često u svjetlu suvremenih spoznaja vraćamo drevnim tvrdnjama, pokazat će se da je to pravilo prisutno i u razvitu kemije, a osobito biokemije. Tako se prvotna kemija (1. – 6. stoljeće) razvija u obzoru novoplatinizma. Protokemičari (Pseudo-Demokrit, Kleopatra, Marija Židovka, Olimpiodor) izvode pokuse legiranja metala (uglavnom olova ili bakra) u posudama *krotakis*, u svrhu dobivanja savršenog zlata i srebra, ali ne tragaju za kamenom mudraca i životnim eliksirom. To čine kasnije arapski i europski alkemičari, koji uzdižu kemiju na «nauk o eliksiru», a na temelju povezanosti nebeskog i zemaljskog svijeta.[1] U doba renesanse oživljava se antička znanstvena baština i povezuje s kršćanstvom. Smatra se da Kamen mudraca ozdravljuje makrokozmos, svijet, sveukupnost, dok Isus Krist ozdravljuje mikrokozmos, čovjeka. Tek nakon duhovnog moguće je materijalno savršenstvo, jer «savršen» čovjek postiže «savršen» rezultat u materijalnom svijetu. Paracelsusov *arheus* pak kao sveopći duh regulira harmoniju materijalnog i duhovnog: filozof u svijetu prirode (*lumen naturae*) otkriva suglasje između prirode i čovjeka, a arheusov odvjetak *arhej* je alkemičar koji boravi u želuci i odvaja štetno od korisnoga.[2] U doba prosvjetiteljstva flogistonska teorija, kao prva objedinjujuća teorija u kemiji, ostvaruje otkrića gotovo svih plinova, ali njen utemeljitelj G. E. Stahl također uvodi duhovnu komponentu *anima sive natura*, kao princip koji upravlja organskim spojevima živih bića.[3] Stoga, u prvim desetljećima 19. stoljeća organski kemičari uvode *vis vitalis*, *životnu silu* kao temeljno određenje i agens za tvorbu organskih spojeva. Ta sila je u njima prisutna tijekom života, a nakon smrti na organske tvari djeluju samo kemijske sile. Premda su biokemičari i biolozi uglavnom napustili vitalizam, on je utjecao na razvitak neovitalističkih i holističkih gledišta.[4] Suvremene teorije u tumačenju prirodnih pojava naslućuju postojanje činitelja, kojeg nije moguće reducirati na materiju, energiju ili duh. To je *informacija* (struktura DNK) koja slučajno ili namjerno podsjeća na Platonov «zapis smisla» ili pak na Aristotelovu formu, aktivni princip oblikovanja pasivne materije.

[1] D. Grdenić, Povijest kemije, Novi liber i Školska knjiga, Zagreb 2001., str. 157–195

[2] S. Paušek-Baždar, Paracelsus, Hrestomatija filozofije, Školska knjiga, Zagreb, 1996., str. 239–294.

[3] S. Paušek-Baždar, Flogistonska teorija u Hrvata, Birotisak i Školska knjiga, Zagreb, 1994., str. 11–31.

[4] D. Knight, Ideas in Chemistry, The Athlone press, London 1995., str. 13–27.

E-UČENJE U NASTAVI KEMIJE

E-LEARNING IN TEACHING CHEMISTRY

Ivana Petric

Medicinska škola Osijek, Vukovarska 209, 31000 Osijek

E-učenje (*engl. e-learning*) je učenje pomoću multimedije i interneta koje ima sve veću primjenu u klasičnoj nastavi. Cilj je e-učenja poboljšati kvalitetu obrazovanja i omogućiti učenicima pristup raznovrsnim online izvorima. E-učenje omogućava kvalitetno sudjelovanje u nastavi svim učenicima i ostvaruje posebnu interakciju između nastavnika i učenika. Isto tako, od sudionika nastavnog procesa zahtijeva određena znanja i vještine u smislu računalne pismenosti. E-učenje razvija kod učenika veću odgovornost i veću samostalnost u učenju.

Cilj: prilagoditi nastavnu jedinicu “Voda u ljudskom organizmu, uloga i metabolizam” za učenje na daljinu.

Nastavna jedinica “Voda u ljudskom organizmu, uloga i metabolizam” sadržana je u kurikulumu predmeta Biokemija u programu medicinska sestra opće njegе. Značajke e-učenja bit će prikazane u obradi spomenute nastavne jedinice. S metodičkog gledišta,nastavna će jedinica obuhvatiti ishode učenja (obrazovne, odgojne, motoričke). Nastavni je sadržaj metodički oblikovan i prilagođen e-učenju (slike, animacije, video isječci) te kao takav pogodan za samostalno učenje. Provjera rezultata učenja se ostvaruje kvizom i zadanim pitanjima na forumu.

E-učenje kemije omogućuje učenicima učenje i provjeru znanja “u učionici koja je otvorena 24 sata”.

- [1] P. Jandrić, D. Boras, Kritičko e-obrazovanje, Borba za moć i značenje u umreženom društvu, TVZ, Zagreb 2012.
- [2] M. Ćukušić, M.Jadrić, E-učenje, Koncept i primjena, Školska knjiga, Zagreb, 2012.
- [3] P. Karlson, Biokemija, Školska knjiga, Zagreb, 1989.
- [4] Lj. Išgum Vorgić, Medicinska biokemija, Udžbenik za 4. razred strukovne škole za zdravstveno-laboratorijske tehničare, Medicinska naklada, Zagreb, 2006.

UTJECAJ ODGOJNO-OBRAZOVNOG PROGRAMA „EKOLOGIJA ŽIVOTINJA“ NA ISHODE UČENJA UČENIKA OSNOVNE ŠKOLE U NASTAVI KEMIJE

THE IMPACT OF THE EDUCATIONAL PROGRAM "ANIMAL ECOLOGY" ON THE LEARNING OUTCOMES OF PRIMARY SCHOOL PUPILS IN TEACHING CHEMISTRY

Dražen Crnčec

OŠ Sveti Martin na Muri, Trg Svetog Martina 4, 40 313 Sveti Martin na Muri; Republika Hrvatska, dcrncec1@gmail.com

„Ekologija životinja“ je prirodoslovni odgojno – obrazovni program koji korištenjem suvremenih metodičkih postupaka te nastavnih sredstava pojačano prati rad i dostignuća učenika u području prirodoslovlja. Program se provodi u šestim razredima. Temelji se na gradivu prirode koje je obvezno sadašnjim planom i programom u korelaciji sa nastavnim sadržajima kemije. Ishodi učenja utvrđuju se na temelju usvojenosti, razumijevanju te rješavanju problemskih zadataka u redovitoj nastavi kemije. Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa prepoznalo je program te ga sufinanciralo u dvije osnovne škole u Međimurskoj županiji.

Utjecaj odgojno-obrazovnog programa „Ekologija životinja“ na ishode učenja učenika osnovne škole u nastavi kemije statistički je značajan. Mnogostruki ishodi učenja koji su proizašli iz ovog rada rezultirali su odlukama Školskih odbora o uvrštenju programa u redovitu izvannastavnu aktivnost škola. Ovaj program daje jednake rezultate u provedbi kod učenika obaju spolova.

PROMOCIJA KNJIGE / PRESENTATION OF THE BOOK

ANALITIKA OKOLIŠA

ENVIRONMENTAL ANALYTICS

Marija Kaštelan-Macan¹, Mira Petrović²

¹ Ulica Božidar Magovca 16c, HR-10020 Zagreb; mmacan@fkit.hr

² Catalan Institute for Water Studies (ICRA), University of Girona, Catalonia; mpetrovic@icra.cat

Nakladnici: HINUS d.o.o., Zagreb i Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

Urednice: Marija Kaštelan-Macan i Mira Petrović

Analitika okoliša jedina je knjiga takvoga sadržaja na hrvatskome jeziku, a konceptualski se razlikuje i od sličnih knjiga u svijetu. Pisana primjerenom zahtjevima sveučilišnoga udžbenika, ona ukazuje na stručan i etičan pristup rješavanju okolišnih problema.

Analitika je problemski orijentirana kemijska disciplina tijesno povezana s fizikom, mjernom tehnologijom, mjeriteljstvom i informacijskim znanostima, a njezini rezultati temelj su tehničkih, medicinskih i zakonodavnih odluka, posebice onih vezanih za okoliš i ljudski život. Stoga se u ovome udžbeniku problemu okoliša pristupa multidisciplinarno, pa se, osim općih znanja iz kemije okoliša, detaljno obrađuju izvori zagađenja vode, sedimenta, tla, zraka i biološkoga materijala, navode skupine opasnih anorganskih i organskih tvari u okolišu, opisuju njihova svojstva te mehanizmi prijenosa i promjena u okolišu. Te spoznaje dopunjaju poglavlje o procjeni rizika, što je još jedna novost u odnosu na slične udžbenike u svijetu i u nas. Velika se pozornost pridaje modernim postupcima uzorkovanja i priprave vrlo složenih uzoraka iz okoliša te moćnim analitičkim tehnikama odjeljivanja i određivanja tragova i ultratragova analita. Budući da je za izbor optimalne metode, osim izvrsnoga poznавanja reakcije, nužno poznavati i mogućnosti izabranoga mjernog uređaja, podrobno su opisane sve, pa i najmodernije, analitičke tehnike i metode te rastumačen način njihova djelovanja, ovisno o vrsti uzorka i udjelu analita. Osiguravanje kvalitete, planiranje i optimiranje mjernoga postupka te obradba podataka i optimizacija analitičkoga procesa kemometričkim postupcima dopunjaju cjelovitost svrhovitoga analitičkog sustava. Biološke analize - kojima se određuje interakcija između biološkoga sustava i potencijalno štetnoga kemijskog, fizikalnog ili biološkog djelovanja na organizme - neizostavne su u svim ozbiljnim ispitivanjima utjecaja na okoliš i u skladu s time, obrađene u zasebnome poglavlju. S obzirom na skoro ulazak Hrvatske u Europsku uniju obrađena su načela zakonodavstva o zaštiti okoliša. Budući da je riječ o vrlo svježim podatcima i nedovoljno poznatim tehnikama i metodama analize, vrlo opširna literatura nakon nekih poglavlja poslužit će čitateljima koji žele produbiti spoznaje koje se u udžbeniku nisu mogle obraditi. Glavna misao vodilja u koncipiranju i pisanju knjige bila je upozoriti na nužnost sustavnoga pristupa u razumijevanju i rješavanju problema okoliša te u područje analitike okoliša uvesti hrvatske strukovne nazive. Radi lakšega praćenja teksta prije svakoga je poglavlja naveden popis pokrata s hrvatsko-engleskim rječnikom, a na kraju knjige dodan je tumač manje poznatih pojmovima.

Urednici i autori knjige iskusni su sveučilišni profesori te međunarodno prepoznati znanstvenici i stručnjaci. Njihovo iskustvo u vođenju i suradnji na međunarodnim projektima zaštite okoliša dodatno je jamstvo kvalitete ove knjige.

POSTERSKA PRIOPĆENJA

POSTER PRESENTATIONS

A

KEMIJA
CHEMISTRY

SADRŽAJ / CONTENTS

Martina Rožmarić, Snježana Zagorec, Matea Rogić, Astrid Gojmerac Ivšić.....	79
Određivanje metalnih iona i radionuklida u gaziranim pićima <i>Determination of Metal Ions and Radionuclides in Carbonated Beverages</i>	
Davor Kovačević, Damir Hasenay, Branka Njegić Džakula, Ivan Nemet, Željka Romić, Imre Dékány, Dimitris Petridis.....	80
Adsorpcija arsena na MgAl slojevite dvostrukе hidrokside <i>Adsorption of Arsenic on MgAl Layered Double Hydroxide</i>	
Lovorka Pitarević Svedružić, Sanda Rončević, Biljana Balen	81
Određivanje sadržaja alkalijskih i zemnoalkalijskih elemenata u biljnem materijalu <i>Determination of Alkali and Earth Alkali Elements in Plant Material</i>	
Ivan Nemet, Tomislav Hudina, Sanda Rončević, Božena Mitić, Anica Benutić	82
Spektrometrijska elementna analiza u kontroli kakvoće namirnica <i>Spectrometric Elemental Analysis in Food Quality Control</i>	
Iva Rezić, Branka Vojnović, Ivo Soljačić	83
Karakterizacija metalnih vlakana na povijesnom tekstilu ICP-OES metodom <i>Characterization of Metal Fibers on Historical Textile by ICP-OES</i>	
Denis Bešić, Igor Bratoš, Ernest Meštrović, Sanda Rončević.....	84
Osmij – razotkriveni mit <i>Osmium – Myth Busted</i>	
Iva Rezić, Michaela Zeiner, Tonči Rezić, Stephan Hann, Gerhard Stingereder.....	85
Primjena HR-ICP-MS u praćenju teških metala nakon obrade u bioreaktoru <i>Application of HR-ICP-MS for Monitoring Heavy Metals after Bioreactor Treatment</i>	
Marina Zekić, Ani Radonić	86
Određivanje ukupnih glukozinolata jednostavnom fericijanid metodom <i>Determination of Total Glucosinolates with Simple Ferricyanide Method</i>	
Željan Maleš, Kroata Hazler Pilepić, Mirza Bojić	87
Kvantitativna analiza polifenola u osamnaest svojst roda <i>Hypericum</i> <i>Quantitative Analysis of Polyphenols in Eighteen Hypericum Taxa</i>	
Iva Džeba, Tomasz Pedzinski, Branka Mihaljević	88
Fotofizička i fotokemijska svojstva resveratrola <i>Photophysical and Photochemical Properties of Resveratrol</i>	
Ivana Vinković Vrček, Maja Zebić Avdićević, Walter Gössler, Slaven Dobrović.....	89
Kemijska stabilnost nanočestica srebra: sudbina u okolišu <i>Chemical Stability of Silver Nanoparticles: Environmental Fate</i>	

Adriana Dijanošić, Marilena Nedeljko, Snežana Miljanić	90
Nanočestice srebra stabilizirane poli(etileniminom) kao metalni supstrati u SERS spektroskopiji	
<i>Poly(Ethylenimine)-Stabilized Silver Nanoparticles as Metal Substrates for SERS Spectroscopy</i>	
Marina Ratkaj, Snežana Miljanić.....	91
Površinski pojačano Ramanovo raspršenje entakapona na površinama srebra, zlata i bakra	
<i>Surface-Enhanced Raman Scattering of Entacapone on Silver, Gold and Copper Surfaces</i>	
Tomislav Jednačak, Aden Hodzic, Otto Scheibelhofer, Marijan Marijan, Johannes Khinast, Predrag Novak	92
In-line i Off-line karakterizacija kristalizacije entakapona	
<i>In-Line and Off-Line Characterization of Entacapone Crystallization</i>	
Ozren Jović, Tomislav Smolić, Zorica Jurišić, Tomica Hrenar	93
Praćenje oksidativne stabilnosti biljnih ulja FT-IR spektroskopijom	
<i>Monitoring of Vegetable Oils Oxidative Stability Using FT-IR Spectroscopy</i>	
Ivan Brodanac, Darko Kontrec, Snežana Miljanić, Nives Galić	94
Strukturna analiza aroilhidrazona izvedenih iz nikotinohidrazida u čvrstom stanju i u otopini	
<i>Structural Investigation of Aroylhydrazones Derived from Nicotinic Acid Hydrazide in Solid State and in Solution</i>	
Tomislav Benković, Vladislav Tomišić, Leo Frkanec, Nives Galić	95
Analiza triptofanskog derivata kaliks[4]arena i njegovih metalnih kompleksa tehnikom ESI MS/MS	
<i>ESI MS/MS Study of Calix[4]Arene Tryptophan Derivative and Its Metal Complexes</i>	
Damir Kralj, Branka Njegić-Džakula, Michela Reggi, Giuseppe Falini, Igor Weber, Ljerka Brečević.....	96
Taloženje polimorfa kalcijeva karbonata uz dodatak fluorescirajućih polipeptida izoliranih iz ljuštare morskog puža <i>Haliotis Rufescens</i>	
<i>Precipitation of Calcium Carbonate Polymorphs in the Presence of Fluorescing Polypeptides Extracted from the Shell of the Gastropod Mollusc Haliotis Rufescens</i>	
Vesna Babić-Ivančić, Hrvoje Kuveždić, Jasmina Kontrec	97
Istraživanje sastava kamenaca i naslaga na protezama uklonjenih iz mokraćnog sustava	
<i>Investigation of Composition of Stones and Encrustates on Stents Removed from the Urinary System</i>	
Piotr M. Kuś, Zvonimir Marijanović, Igor Jerković.....	98
Profil vršnih para meda <i>Centaurea cyanus</i> L.	
<i>Headspace Profile of Centaurea cyanus L. HONEY</i>	

Mladenka Šarolić, Marko Šuste, Mirko Gugić, Emilija Friganović, Sandra Čalić, Zvonimir Marijanović, Igor Jerković.....	99
Analiza vršnih para <i>Allium ascalonicum</i> L. <i>Headspace Analysis of Allium ascalonicum L.</i>	
Igor Jerković, Maja Marasović, Zvonimir Marijanović, Kroata Hazler Pilepić, Željan Maleš, Mladen Miloš	100
Analiza eteričnog ulja biljke <i>Hypericum richeri</i> Vill. subsp. <i>grisebachii</i> (Boiss.) Nyman iz Hrvatske <i>Analysis of Hypericum richeri Vill. subsp. grisebachii (Boiss.) Nyman Essential Oil from Croatia</i>	
Igor Jerković, Marin Roje, Carlo I. G. Tuberoso, Zvonimir Marijanović.....	101
Enantiomerna čistoća 3-fenilmlječne kiseline kao kemijskog markera meda <i>Galactites tomentosa</i> Moench <i>Enantiomeric Purity of 3-Phenyllactic Acid as Chemical Biomarker of Galactites tomentosa Moench Honey</i>	
Marija Horvat, Olivera Galović, Milan Sak-Bosnar.....	102
Odjeljivanje kationa alkalnih metala elektroforezom na mikročipu <i>Separation of Alkali Metal Cations by Microchip Electrophoresis</i>	
Nikola Bregović, Kristijan Ćaran, Vladislav Tomišić.....	103
Protonacijska svojstva nekih karboksilnih dikiselina u metanolu <i>Protonation Properties of Some Dicarboxylic Acids in Methanol</i>	
Josip Požar, Klemen Bohinc, Davor Kovačević	104
Protonacijska ravnoteža poli(alilamonijeva) kationa u vodenim otopinama binarnih 1:1 elektrolita <i>Protonation Equilibrium of Poly(Allyl ammonium) Cation in Aqueous Solutions of Binary 1:1 Electrolytes</i>	
Igor Huskić, Gordan Horvat, Leo Frkanec, Vladislav Tomišić	105
Kinetika i mehanizam oksidacije monokatekolnog siderofora krizobaktina sa željezom(III) <i>Kinetics and Mechanism of Oxidation of Monocatecholate Siderophore Chrysobactin by Iron(III)</i>	
Matija Poljak, Ana Budimir, Darko Kontrec, Mladen Biruš.....	106
Oksidacija hidroksamskih kiselina kalijevim heksacijanoferatom(III) <i>Oxidation of Hydroxamic Acids by Potassium Hexacyanoferrate(III)</i>	
Marina Juribašić, Ana Budimir, Snježana Kazazić, Manda Ćurić	107
Nova serija diciklopalladiranih azobenzena <i>Novel Series of Dicyclopalladated Azobenzenes</i>	

Vladimir Damjanović, Danijela Cvijanović, Jasna Lovrić, Dubravka Matković-Čalogović, Blaženka Foretić.....	108
Komparativna studija <i>o</i> -, <i>m</i> - i <i>p</i> - supstituiranih <i>N</i> -metilpiridinij-aldoksima i njihovih reakcija s akvapentacijanoferat(II) ionom <i>Comparative Study of o-, m- and p- Substituted N-Methylpyridinium Aldoximes and Their Reactions with the Aquapentacyanoferate(II) Ion</i>	
Ivica Cvrtila, Vladimir Stilinović i Branko Kaitner.....	109
Utjecaj unutarnjimolekulske vodikove veze na koordinaciju u piridinskim aduktima bis(benzoylacetonato)mangana(II) <i>The Effect of Intermolecular Hydrogen Bonding on Coordination in Pyridine Adducts Bis(Benzoylacetone)Magananese(II)</i>	
Željka Soldin, Marijana Đaković, Tamara Vrbanec, Zora Popović.....	110
Cinkovi(II) spojevi s piridin-4-karboksamidom: priprava, karakterizacija i svojstva <i>Zinc(II) Compounds with Pyridine-4-Carboxamide: Synthesis, Characterization and Properties</i>	
Emina Hajdarpašić, Marina Tašner, Draginja Mrvoš-Sermek i Dubravka Matković-Čalogović	111
Priprava i identifikacija kompleksa bakra(II) s kofeinom <i>Preparation and Identification of a Copper(II) Complex with Caffeine</i>	
Danijela Bajić, Jelena Brdarić, Nikolina Filipović, Jasminka Popović, Igor Djerdj	112
Novi anorgansko-organski jednodimenzionalni lančasti hibridi krojeni monokarboksilnim kiselinama <i>Novel Hybrid Inorganic-Organic One-Dimensional Chain Systems Tailored with Monocarboxylic Acids</i>	
Dominik Cinčić i Branko Kaitner	113
Nastajanje koordinativne i halogenske veze u mehanokemijskoj reakciji <i>The Formation of Coordinative and Halogen Bond in a Mechanochemical Reaction</i>	
Ivana Brekalo, Dominik Cinčić i Branko Kaitner	114
Sinteza iminâ u čvrstom stanju: katalitički utjecaj plinovite faze u pokusima mljevenja i starenja <i>Imines Solid-State Synthesis: the Catalytic Effect of Gas-Phase in Grinding and Ageing Experiments</i>	
Tomislav Balić, Berislav Marković, Dubravka Matković-Čalogović.....	115
Sinteza i strukturalna karakterizacija makrocikličkih N ₂ O ₂ donornih schiffovih baza izvedenih iz dialdehida <i>Synthesis and Structural Characterisation of N₂O₂-Donor Schiff Base Macrocycles Derived from Dialdehydes</i>	
Jasmin Poljak i Nenad Judaš	116
Inkluzijski spojevi β -ciklodekstrina s aminskim derivatima i L-aminokiselinama <i>Inclusion Compounds of β-Cyclodextrin with Amine Derivatives and L-Amino Acids</i>	

Mihaela Tuksar, Miroslav Žegarac, Biljana Brdar, Edislav Lekšić, Ernest Meštrović	117
Farmaceutski prihvatljive soli memantina i njihove kristalne forme <i>Pharmaceutically Acceptable Salts of Memantine and Their Crystal Forms</i>	
Vladimir Stilinović i Branko Kaitner	118
Kad je $Z' > 1$ – studija četiri slučaja nekristalografske simetrije <i>When $Z' > 1$ – Four Case Studies in Non-Crystallographic Symmetry</i>	
Sandra Čičić i Damir Ivezović	119
Utjecaj intersticijskih kationa na stabilnost i elektrokatalitička svojstva berlinskog modrlila <i>Influence of Interstitial Cations on Stability and Electrocatalytic Properties of Prussian Blue</i>	
Jasmina Salopek, Nikola Kallay, Davor Kovačević.....	120
Električki međupovršinski sloj na međupovršini hematit/vodena otopina dikarboksilne kiseline <i>Electrical Interfacial Layer at Hematite/Dicarboxylic Acid Aqueous Interface</i>	
Tajana Preočanin, Atida Selmani, Monika Bjelčić i Nikola Kallay	121
Međupovršina teflon/vodena otopina elektrolita <i>Teflon/Aqueous Electrolyte Solution Interface</i>	
Tajana Preočanin, Marin Sapunar, Danijel Namjesnik i Nikola Kallay	122
Utjecaj međupovršinske vode na električna svojstva površina metalnih oksida <i>Effect of Interfacial Water on Electrical Properties of Metal Oxide Surfaces</i>	
Tajana Preočanin, Matija Lovrak, Filip Šupljika, Josip Barun, Nikola Kallay	123
Određivanje elektrokinetičkog potencijala međupovršine plin/vodena otopina elektrolita <i>Determination of Electrokinetic Potential of Gas/Aqueous Electrolyte Solution Interface</i>	
Martina Medvidović-Kosanović, Marijan Šeruga, Lidija Jakobek, Ivana Novak ...	124
Elektrokemijska i antioksidacijska svojstva (+)-catehina, kvercetina i rutina <i>Electrochemical and Antioxidant Properties of (+)-Catechin, Quercetin and Rutin</i>	
Marina Palčić, Irena Kereković, Stjepan Milardović, Zorana Grabarić, Frankica Kapor	125
Primjena Au/CA/NTA senzora za određivanje olova voltametrijom katodnog otapanja <i>Application of Au/CA/NTA Sensor for Lead Determination by Cathodic Stripping Voltammetry</i>	
Olivera Galović, Marija Horvat, Milan Sak-Bosnar	126
Screen-printed senzor kao detektor pri određivanju tenzida <i>The Screen-Printed Sensor as a Detector in Surfactant Determination</i>	
Ante Prkić, Vesna Sokol, Perica Bošković	127
Vodljivost cezijevog bromida u miješanim otapalima butan-2-ol - voda <i>Conductometric Study of Cesium Bromide in Butan-2-ol - Water Mixtures</i>	

Gordan Horvat, Leo Frkanec, Vladislav Tomišić	128
Kompleksiranje kationa alkalijskih metala s tercijarnim amidnim derivatima kaliks[4]arena <i>Complexation of Alkali Metal Cations by Calix[4]Arene Tertiary Amide Derivatives</i>	
Marina Šekutor, Krešimir Molčanov, Kata Mlinarić-Majerski, Robert Glaser	129
Sinteza i rendgenska strukturalna analiza 1,6-disupstituiranih diamantana <i>Synthesis and X-Ray Structural Analysis of 1,6-Disubstituted Diamantanes</i>	
Anamarija Knežević, Vladimir Vinković	130
Sinteza i testiranje kiralnih nepokretnih faza temeljenih na N-(1-arylpropil)-3,5-dinitrobenzamidnom selektoru <i>Synthesis and Evaluation of Chiral Stationary Phases Containing N-(1-Arylpropyl)-3,5-Dinitrobenzamide Selector</i>	
Nikola Maraković, Anamarija Knežević, Goran Šinko, Vladimir Vinković.....	131
Nova metoda priprave N-supstituiranih 2-(hidroksiimino)acetamida <i>New Method for Preparation of N-Substituted 2-(Hydroxyimino)Acetamides</i>	
Spomenka Kovač, Valentina Bušić, Dajana Gašo-Sokač.....	132
Nova, čistija kvaternizacija piridoksal-oksima fenacil-bromidima <i>New and Cleaner Quaternization of Pyridoxal-Oxime with Phenacyl Bromides</i>	
Trpimir Ivšić, Irena Dokli, Ana Rimac, Zdenko Hameršak.....	133
Asimetrična sinteza zaštićene 3-amino-4-hidroksibutanske kiseline <i>Asymmetric Synthesis of Protected 3-Amino-4-Hydroxy-Butyric Acid</i>	
Rosana Ribić, Vesna Petrović Peroković, Željka Car i Srdanka Tomić.....	134
Sinteza i rezolucija adamantanske β -aminokiseline <i>Synthesis and Resolution of Adamantane β-Amino Acid</i>	
Vesna Petrović Peroković, Ivana Manenica, Astrid Gojmerac Ivšić	135
Priprava 3-hidroksi-2-metil-1-(<i>p</i> -metoksifenil)piridin-4-ona i njegova uloga kao kompleksirajućeg reagensa <i>Synthesis of 3-Hydroxy-2-Methyl-1-(<i>p</i>-Methoxyphenyl)Pyridine-4-one and Its Role as Complexing Agent</i>	
Ivana Manenica, Vesna Petrović Peroković, Biserka Prugovečki, Željka Car	136
Priprava, molekulska i kristalna struktura [2-metil-1-(<i>p</i> -metoksifenil)piridin-4-on-3-il]-adamantan-1-ilethanoata <i>Synthesis, Molecular and Crystal Structure of 2-Methyl-1-(<i>p</i>-Methoxyphenyl)Pyridine-4-one-3-yl Adamantane-1-Ylethanoate</i>	
Sandro Makarić, Sara Morasi Piperčić, Krešimir Baumann, Ines Primožič, Srdanka Tomić	137
Novi heterociklički oksimi i njihova interakcija s butirilkolinesterazama <i>Novel Heterocyclic Oximes and Their Interactions with Butirylcholinesterases</i>	

Alma Ramić, Ines Primožič, Srđanka Tomic	138
Sinteza i karakterizacija imidazol- i benzimidazol-1-trifluoracetamida <i>Synthesis and Characterization of Imidazole- and Benzimidazole-1-Trifluoroacetamides</i>	
Tatjana Nikolić, Andrew N. Boa, Nela Malatesti	139
Sulfimidni i sulfoksimidni derivati benzo[b]tiofena <i>Sulfimide and Sulfoximide Derivatives of Benzo[b]Thiophene</i>	
Jasmina Lapić, Alma Pezerović, Senka Djaković	140
Sinteza i karakterizacija simetrično i asimetrično supstituiranih ferocenskih hidantoina <i>Synthesis and Characterization of Symmetrically and Asymmetrically Substituted Ferrocene Hydantoins</i>	
Veronika Kovač, Mojca Čakić-Semenčić, Krešimir Molčanov, Igor Sabljić, Damir Ivezović, Mladen Žinić, Vladimir Rapić	141
Sinteza i struktura novih bis- i tris-ferocenskih imidnih foldamera <i>Synthesis and Structure of Novel Bis- and Tris-Ferrocenyl Imide Foldamers</i>	
Irena Sović, Gordana Pavlović, Anastasios G. Papadopoulos, Dubravka Šišak, Maja Aleksić and Grace Karminski-Zamola	142
Sinteza, kristalna struktura i DFT računi novih 2-supstituiranih 1H-perimidina <i>Synthesis, Crystal Structure and DFT Calculations of Novel 2-Substituted-1H-Perimidines</i>	
Livio Racané, Zlatko Mihalić, Helena Cerić, Vesna Tralić-Kulenović	143
Sinteza i tautomerija novih 2-supstituiranih benzotiazolnih azo derivata 2-naftola <i>Synthesis and Tautomerism of New 2-Substituted Benzothiazolyl Azo Derivatives of 2-Naphtol</i>	
Livio Racané, Sandra Kraljević Pavelić², Raja Nhili, Sabine Depauw, Charles-Paul Constant, Ivana Ratkaj, Marie-Helene David-Cordonnier, Krešimir Pavelić, Vesna Tralić-Kulenović, Grace Karminski-Zamola	144
Novi antitumorski aktivni fenilen-bisbenzotiazoli: sinteza, antiproliferativno ispitivanje i vezivanje na DNK <i>New Anticancer Active Phenylene- Bisbenzothiazoles: Synthesis, Antiproliferative Evaluation and DNA Binding</i>	
Nataša Perin, Irena Martin Kleiner, Raja Nhili, William Laine, Marie-Hélène David-Cordonnier, Oliver Vugrek, Grace Karminski-Zamola, Marijeta Kralj and Marijana Hranjec	145
Sinteza, antiproliferativna aktivnost i interakcija s DNA novih amino supstituiranih benzimidazo[1,2-a]kinolina <i>Synthesis, Antiprolifraive Activity and Dna Binding Studies of Novel Amino Substituted Benzimidazo[1,2-a]Quinolines</i>	
Adela Štimac, Ruža Frkanec, Srđanka Tomic	146
Sinteza novog ampifilnog dimannosil konjugata (Man) ₂ -Lys-DSPE-PEG <i>Synthesis of New Amphiphilic Dimannosyl- Conjugate (Man)₂-Lys-DSPE-PEG</i>	

Adela Štimac, Suzana Šegota, Maja Dutour Sikirić, Rosana Ribić, Leo Frkanec, Vesna Svetličić, Srđanka Tomić, Branka Vranešić, Ruža Frkanec	147
Specifično prepoznavanje lektina i adamantil-glikokonjugata na površini liposoma kao modelnih membrana	
<i>Specific Recognition of the Lectine and Adamantyl-Glycoconjugates on Liposome Surface as Artificial Membrane</i>	
Kristina Vlahoviček-Kahlina, Andreja Jakas, Predrag Cudic, Nina Bionda, Mare Cudic i Milica Perc.....	148
Umjetni receptori za detekciju antroze	
<i>Artificial Receptors for Anthrose Detection</i>	
Luka Krstulović, Miroslav Bajić, Lj. Glavaš-Obrovac, Biserka Žinić	149
N-sulfonilamidinski derivati citozina	
<i>N-Sulfonylamidine Cytosine Derivatives</i>	
Tihomir Pospšil, Leo Frkanec, Vesna Čaplar and Mladen Žinić.....	150
Tripeptidni hidrogelator Ac-FFA-NH ₂ kao model KLVFF veznog mjesta Aβ-proteina.	
<i>Ac-FFA-NH₂ Tripeptide Hydrogelator as a Model of KLVFF Binding Site of Aβ-Protein</i>	
Tomislav Portada, Vesna Čaplar, Leo Frkanec, Mladen Žinić, André Del Guerzo, Jean-Luc Pozzo.....	151
Fluorescentni gelovi. Dizajn i sinteza potencijalnih gelatora s difenilantracenskom jedinicom	
<i>Fluorescent Gels. Design and Synthesis of Potential Gelators with Diphenylanthracene Unit</i>	
Tomislav Portada, Janja Makarević, Krešimir Molčanov i Mladen Žinić.....	152
Geliranje u uvjetima vezanih ravnoteža. Bifenilni bis(aminoalkoholni) oksalamidi	
<i>Gelation under Coupled Equilibria Conditions. Biphenyl Bis(Amino Alcohol) Oxalamide Gels</i>	
Karolina Šmic, Mladen Litvić, Vladimir Vinković, Dražen Vikić-Topić, Marijana Vinković	153
Utjecaji fluora u ¹³ C NMR spektrima rosuvastatina i njegovih fotorazgradnih produkata	
<i>Effect of Fluorine in the ¹³C NMR Spectra of Rosuvastatin and Its Photodegradation Products</i>	
Ivana Biljan, Ivan Halasz, Igor Huskić, Ana Maganjić, Srđan Milovac, Ivan Šolić, Hrvoj Vančik	154
Mehanizmi reakcija u čvrstom stanju i kinetički izotopni efekti	
<i>Mechanisms of Solid-State Reactions and Kinetic Isotope Effects</i>	
Katarina Varga, Ivana Biljan, Srđan Milovac, Vladislav Tomišić, Zlatko Mihalić, Hrvoj Vančik	155
Istraživanja monomer-dimer ravnoteže 2-nitrozopiridina u otopini i u čvrstom stanju	
<i>Studies Of Monomer-Dimer Equilibrium of 2-Nitrosopyridines in Solution and in Solid State</i>	

Đani Škalamera, Matija Sambol, Jelena Veljković, Kata Mlinarić-Majerski, Nikola Basarić.....	156
Optimizirana sinteza karbaldehida antrola <i>Optimized Synthetic Pathway to Anthrol Carbaldehydes</i>	
Margareta Sohora, Tatjana Šumanovac Ramljak, Kata Mlinarić-Majerski, Nikola Basarić.....	157
Sinteza i fotokemija novih N-ftalimido dipeptida <i>Synthesis and Photochemistry of Novel N-Phthalimido Dipeptides</i>	
Nikola Cindro, Nikola Basarić, Kata Mlinarić-Majerski, Peter Wan	158
Fotokemijsko nastajanje i reaktivnost homoadamantilnog i protoadamantilnog zwitteriona <i>Photochemical Formation and Reactivity of Homoadamantyl- and Protoadamantyl-Zwitterions</i>	
Ivana Šagud, Željko Marinić, Marija Šindler-Kulyk.....	159
Sinteza i fotokemija 4- i 5-(2-vinilstiril)oksazola <i>Synthesis and Photochemistry of 4- and 5-(2-Vinylstyryl)Oxazoles</i>	
Dragana Vuk, Ilijana Kikaš, Ottó Horváth, Irena Škorić	160
Funkcionalizacija biciklo[3.2.1]oktadiena fotokatalitičkom oksigenacijom (benzo)furanskog derivata <i>Functionalization of the Bicyclo[3.2.1]-Octadiene Skeleton via Photocatalytic Oxygenation of a (Benzo)Furan Derivative</i>	
Marina Tranfić, Martina Andlar, Dijana Crnić, Marijana Jukić	161
Fotokemijska pregradnja 2,6-di(p-tolil)-4H-piran-4-ona <i>Photochemical Rearrangement of 2,6-di(p-tolyl)-4H-pyran-4-one</i>	
Anamarija Briš, Davor Margetić, Pavle Trošelj.....	162
Sintetska istraživanja prema policikličkim bis-porfirin funkcionaliziranim 'host' sustavima <i>Synthetic Explorations Towards Polycyclic Bis-Porphyrin Functionalized 'Host' Systems</i>	
Zoran Glasovac, Marko Racar, Anamarija Briš, Davor Margetić, Mirjana Eckert-Maksić	163
Organokatalitička aktivnost novih derivata gvanidina <i>Organocatalytic Activity of the New Guanidine Derivatives</i>	
Vitomir Vušak, Mihaela Petranović, Simona Božić, Bojana Divković, Borka Lučić, Krešo Mihaljević	164
Kinetika dušikom N-oksida <i>Kinetics of Nitrogen Induced Decomposition of an Aromatic N-Oxide</i>	
Ana Mikleušević, Maja Majerić Elenkov i Zdenko Hameršak	165
Dinamička kinetička rezolucija katalizirana halogenhidrin dehalogenazom <i>Halohydrin Dehalogenase Catalysed Dinamic Kinetic Resolution</i>	

Sandra Jurić, Mirela Matić, Bernard Denegri, Marijan Marijan, Olga Kronja.....166

Nukleofugalnost piridina u različitim otapalima

Nucleofugalites of Pyridine in Different Solvents

Mirela Matić, Bernard Denegri, Sandra Jurić, Olga Kronja167

Solvolska reaktivnost raznih karboksilata

Solvolytic Reactivity of Various Carboxylates

Bernard Denegri, Mirela Matić, Olga Kronja168

Određivanje nukleofugalnosti raznih benzoata

Determination of Nucleofugalities for Various Benzoates

Lidija Barišić, Monika Kovačević, Marija Mamić, Ivan Kodrin, Zlatko Mihalić, Vladimir Rapić169

Konformacijska svojstva ferocenskih peptida s izmijenjenim slijedom konstituirajućih aminokiselina

Conformational Properties of Ferrocene Peptides Containing Exchanged Sequence of Constituent Amino Acids

Igor Rončević, Zlatko Mihalić.....170

Kvantnomehanička klaster-kontinuum metoda za solvataciju nestabilnih vrsta

Quantum Mechanical Cluster-Continuum Method for Solvation of Unstable Species

Ivana Stolić, Danijela Barić, Snježana Kazazić, Igor Bratoš, Miroslav Bajić.....171

Analiza fragmentacije difenilamidinskih derivata EDOT-a ESI-MS/MS metodom i DFT računom

Analysis of Fragmentation of Diphenylamidine Derivatives of EDOT by ESI-MS/MS Methode And DFT Calculations

Ivan Dragičević, Danijela Barić, Borislav Kovačević.....172

Računalno proučavanje redukcije ribonukleotida u prebiotičkim uvjetima

Computational Study of Ribonucleotide Reduction in Prebiotic Conditions

Marijana Marković, Michael Ramek, Jasmina Sabolović.....173

Kvantno-kemijsko istraživanje bis(L-histidinato)bakra(II) kao izoliranog kompleksa i okruženog s molekulama vode

Quantum Chemical Study of Bis(L-Histidinato)Copper(II) as Isolated Complex and Surrounded with Water Molecules

Igor Picek, Robert Vianello, Blaženka Foretić174

Ekperimentalno i računalno istraživanje mehanizma pregradnje N-benzoiletil-piridinijevog-4-aldoksima

Kinetic and Computational Study of the Base Promoted Mechanism of N-Benzoylpyridinium-4-Aldoxime Rearrangement

Željko Debeljak, Mirza Bojić, Marica Medić-Šarić175

Hijerarhijsko formiranje klastera u procjeni mehanizma antiagregacijskog učinka flavonoida

Hierarchical Clustering in the Assessment of Antiaggregatory Activity Mechanism of Flavonoids

Ines Despotović, Zvonimir B. Maksić	176
Kompleksiranje metalnih kationa s makrocikličkim polipiridinskim sustavima	
<i>Metal Cation Complexation by Polypyridine Macroyclic Compounds</i>	
Antonija Tomić, Sanja Tomić	177
Najnovija saznanja o koordinaciji cinka i o vezanju liganda u aktivno mjesto humane DPP	
III – implikacije na mehanizam kemijske reakcije	
<i>The Recent Findings on the Zinc Ion Coordination and Ligand Binding in the Human DPP III Active Site – Implication on the Chemical Reaction Mechanism</i>	

ODREĐIVANJE METALNIH IONA I RADIONUKLIDA U GAZIRANIM PIĆIMA

DETERMINATION OF METAL IONS AND RADIONUCLIDES IN CARBONATED BEVERAGES

Martina Rožmarić¹, Snježana Zagorec², Matea Rogić¹, Astrid Gojmerac Ivšić²

¹*Institut Ruder Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska, rozmar@irb.hr*

²*Zavod za analitičku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska, agi@chem.pmf.hr*

Gazirana pića, iako niske nutritivne vrijednosti, u novije vrijeme se diljem svijeta svakodnevno konzumiraju ne samo zbog raznolikosti okusa već i zbog deklarirane niske kalorijske vrijednosti pojedinih vrsta. Kvaliteta vode za njihovu proizvodnju je vrlo važna i viša je od vode za piće. S obzirom da postoji veliki broj različitih mogućih kontaminanata, pa tako i radionuklida, nužna je kontrola njihova sastava i količine [1].

U ovom radu u gaziranim pićima su određivani neki alkalijski i zemnoalkalijski metali metodama AAS i AES. Razrađeni su i jednostavni i brzi kromatografski postupci izolacije i uklanjanja smetajućih elemenata primjenom ionskih izmjenjivača koji omogućavaju određivanje niskih koncentracija pojedinih prijelaznih metala kao i određivanje niskih koncentracija aktivnosti ^{40}K , ^{137}Cs i ^{90}Sr . Koncentracije aktivnosti ^{40}K i ^{137}Cs određivane su gama spektrometrijom [2], a ^{90}Sr Čerenkovljevim brojanjem [3].

[1] R. E. S. Froes, W. B. Neto, R. L. P. Naveira, N. C. Silva, C. C. Nascentes, J. B. B. da Silva, Microchem. J. 92 (2009) 68–72.

[2] G. Espinosa, I. Hernandez-Ibinarriaga, J. I. Golzarri, J. Radioanal. Nucl. Chem. 282 (2009) 401–404.

[3] Ž. Grahek, I. Eškinja, Š. Cerjan, S. Lulić, K. Kvastek, Anal. Chim. Acta 379 (1999) 107–119.

ADSORPCIJA ARSENA NA MgAl SLOJEVITE DVOSTRUKE HIDROKSIDE

ADSORPTION OF ARSENIC ON MgAl LAYERED DOUBLE HYDROXIDE

Davor Kovačević¹, Damir Hasenay², Branka Njegić Džakula³, Ivan Nemet¹, Željka Romic⁴, Imre Dékány⁵, Dimitris Petridis⁶

¹*Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, HR-1000 Zagreb, Croatia, davor.kovacevic@chem.pmf.hr*

²*Department of Information Sciences, Faculty of Humanities and Social Sciences, University of Osijek, L. Jägera 9, HR-31000 Osijek, Croatia*

³*Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, HR-10000 Zagreb, Croatia*

⁴*Vodovod-Osijek d.o.o., Poljski put 1, HR-31000 Osijek, Croatia*

⁵*University of Szeged, Aradi vt 1, H-6720 Szeged, Hungary*

⁶*NCSR “Demokritos” Institute of Materials Science, GR-15310 Athens, Greece*

Groundwater in the Eastern Croatia, as well in the South-eastern Hungary, contains relatively high concentrations of arsenic that can cause chronic As toxicity to humans [1]. Therefore, the aim to engineer an effective composite sorbent that can be applied for arsenic water remediation by installing it in the groundwater is very important. The presented results are obtained in the frame of the NATO collaborative linkage grant *Advanced Techniques for Arsenic Removal from Water* related to the abovementioned problem.

As sorbing system, layered double hydroxide (LDH) was used [2]. MgAl LDH samples with a Mg:Al molar ratio of 2:1 were synthesized in nitrate form at pH values of 9.1, 9.6, 11.2 and 13.1. As a consequence of synthesis in air, at increasing pH values increasingly higher amounts of carbonate anions are incorporated into the interlamellar space.

Adsorption of arsenic from groundwater samples from Slavonia region, as well as adsorption of commercially obtained arsenic samples, on MgAl layered double hydroxide was investigated. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) was used for determination of arsenic concentration after adsorption. It was shown that in both cases the adsorption process could be interpreted in terms of Kroeker adsorption isotherm regardless to the presence of other ions in the groundwater. Additionally, the influence of phosphate concentration on adsorption of commercially obtained arsenic samples was examined and it was shown that (at least in examined range of arsenic and phosphate concentration) there is no significant influence of phosphate on arsenic adsorption.

- [1] P. L. Smedley, D. G. Kinniburgh, Appl. Geochem. 17 (2002) 517–568.
- [2] T. Bujdosó, A. Patzkó, Z. Galbács, I. Dékány, Appl. Clay Sci. 44 (2009) 75–82.

**ODREĐIVANJE SADRŽAJA ALKALIJSKIH I
ZEMNOALKALIJSKIH ELEMENATA U BILJNOM MATERIJALU**

**DETERMINATION OF ALKALI AND EARTH ALKALI ELEMENTS
IN PLANT MATERIAL**

Lovorka Pitarević Svedružić¹, Sanda Rončević¹, Biljana Balen²

¹*Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb,
Hrvatska, lpitarevic@chem.pmf.hr*

²*Biološki odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb,
Hrvatska, bbalen@zg.biol.pmf.hr*

Sadržaj alkalijskih i zemnoalkalijskih elemenata u biljnim tkivima upućuje na fiziološke značajke vrste i moguće utjecaje iz okoliša. Analitičke metode određivanja često su ograničene na plamenu fotometriju u slučaju alkalijskih elemenata, odnosno klasične volumetrijske metode u slučaju zemnoalkalijskih elemenata. Spektrometrija temeljena na plazma izvorima omogućuje simultano određivanje obje skupine elemenata i odabranih mikroelemenata nužnih za rast i razvoj vrste.

Abiotički stres jedan je od najčešćih uzroka slabog uroda biljaka, a uključuje: ekstremne razlike u temperaturi, zračenje, nedostatak vode i nedostatak glavnih i mikroelemenata potrebnih za rast. Dva najznačajnija uzročnika slabog rasta i uroda su suša i salinitet. Vrlo slana tla uzrokuju osmotski i ionski stres. Kontrola koncentracija alkalijskih i zemnoalkalijskih elemenata kako u hranidbenim podlogama tako i u tkivu biljke može ukazati na mogući ionski i osmotski stres.

Analitički postupak priprave i istodobnog mjerjenja elemenata prikazat će se na primjeru kaktusa i pripadajućih hranidbenih podloga. Točnost analitičkog postupka ispitana je korištenjem certificiranih referentnih materijala i bila je zadovoljavajuća (90–110%), dok je preciznost mjerjenja bila manja od 2%. Utvrđen je utjecaj povećane koncentracije Na u hranidbenim podlogama i vremena izloženosti kaktusa hranidbenim podlogama na udio Na, K i Ca u uzorcima tkiva kaktusa.

SPEKTROMETRIJSKA ELEMENTNA ANALIZA U KONTROLI KAKVOĆE NAMIRNICA

SPECTROMETRIC ELEMENTAL ANALYSIS IN FOOD QUALITY CONTROL

Ivan Nemet¹, Tomislav Hudina², Sanda Rončević¹,
Božena Mitić², Anica Benutić³

¹*Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb,
Hrvatska, inemet@chem.pmf.hr*

²*Biološki odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Marulićev trg 9a/II, 10000 Zagreb,
Hrvatska, bozena.mitic@biol.pmf.hr*

³*Zavod za javno zdravstvo, Rockefellerova 7, 10000 Zagreb, Hrvatska,
anica.benutic@hzjz.hr*

Pravilnici koji se odnose na ispitivanja zdravstvene ispravnosti namirnica preporučuju metode atomske spektrometrije za utvrđivanje sadržaja esencijalnih i toksičnih elemenata. Na primjerima analize uzorka medova Sjeverozapadne Hrvatske prikazat će se mogućnosti kombinacije palinoloških analiza peludnih zrnaca i spektrometrijskih multielementnih određivanja u svrhu razlikovanja uzorka. Statistička usporedba provedena je analizom glavnih komponenti. Određen je sadržaj 14 elemenata (*Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P i S*). Preciznost određivanja svih mjerenja bila je manja od 3%, dok je točnost analitičkog postupka ispitana korištenjem certificiranih referentnih materijala bila u granicama 95–105%.

Mjerenje sadržaja otpuštenog kositra iz ambalaže konzervirane hrane prikazat će se kao primjer analitičke problematike u određivanju tragova elemenata kod složenih uzorka hrane. Raspravit će se prednosti i nedostaci analitičkih postupaka priprave uzorka i utjecaj radnih parametara primjenjenih spektrometrijskih metoda atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS) i emisijske spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-OES) u niskom i srednjem koncentracijskom području sadržaja potencijalno toksičnog elementa u hrani.

KARAKTERIZACIJA METALNIH VLAKANA NA POVIJESNOM TEKSTILU ICP-OES METODOM

CHARACTERIZATION OF METAL FIBERS ON HISTORICAL TEXTILE BY ICP-OES

Iva Rezić, Branka Vojnović, Ivo Soljačić

*Tekstilno-tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Prilaz baruna Filipovića 28a, 10000
Zagreb, Hrvatska*

Metalna vlakna mogu se pronaći na mnogobrojnim povijesnim tekstilnim predmetima poput crkvenog ruha, dekorativnih materijala, vojničkih uniformi ili narodnih nošnji. Povijesni uzorci svjedoci su bogate hrvatske povijesti te kao takvi zaslužuju da budu predmet raznih znanstvenih istraživanja, pri čemu se ulaže velika pažnju i napor kako bi oni ostali sačuvani za slijedeće generacije. Karakterizacija i kemijska analiza metalnih vlakana vrlo je važna jer se temeljem dobivenih rezultata odabiru postupci čišćenja, konzervacije, restauracije i čuvanja povijesnih materijala. Nadalje, karakterizacija metalnih vlakana s povijesnih materijala provodi se i kako bi se proniknulo u tajne proizvodnje povijesnih predmeta od velike važnosti za našu povijesnu i kulturnu baštinu, te kako bi se moglo razlikovati originalne predmete od njihovih krivotvorina.

U ovom je radu karakterizirano nekoliko različitih metalnih vlakana koja su uzorkovana s raznih povijesnih tekstilnih materijala. U svrhu karakterizacije navedenih metalnih vlakana određen im je kemijski sastav pomoću induktivno spregnute plazme - optičke emisijske spektrometrije (ICP-OES metode). Metoda je optimirana za svaki pojedini element pomoću slijedećih parametara validacije: granice detekcije i kvantifikacije, određenog radnog područja, linearnosti i ponovljivosti mjerena. Dobiveni rezultati pokazali su da povijesna metalna vlakna nisu homogenog kemijskog sastava, te se uglavnom sastoje od posrebrenih ili pozlaćenih bakrovih legura.

OSMIJ – RAZOTKRIVENI MIT

OSMIUM – MYTH BUSTED

Denis Bešić¹, Igor Bratoš¹, Ernest Meštrović¹, Sanda Rončević²

¹*PLIVA Hrvatska d.o.o., TAPI Istraživanje i razvoj, Prilaz baruna Filipovića 25, 10000, Zagreb, Hrvatska, denis.besic@pliva.com*

²*Kemijski odsjek, Prirodoslovno matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska, roncevic@chem.pmf.hr*

Analiza osmija uobičajenim spektrometrijskim metodama problematična je najviše zbog toga što se prilikom pripreme uzorka u dušičnoj kiselini stvara vrlo otrovan, lako hlapljiv, kancerogen i mutagen spoj, osmijev(VIII) oksid (OsO_4). Istražen je utjecaj pripreme uzorka na određivanje osmija u farmaceutskim pripravcima spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS). Prikazana je usporedba pripreme uzorka razaranjem u mikrovalnom reaktoru uz sljedeće anorganske kiseline: dušičnu kiselinu, kloridnu kiselinu, perklornu kiselinu te kombinacije kiselina. Ispitana je analiza dodatkom *tert*-butanola prilikom pripreme uzorka prije i poslije razaranja u mikrovalnom reaktoru. Dobiveni rezultati mjerjenja uzorka bez dodatka te uz dodatak *tert*-butanola u koraku prije razaranja pokazuju vrlo mali povrat metode, koji iznosi 50% uz relativnu standardnu devijaciju veću od 20%. Dodatkom *tert*-butanola uzorku nakon razaranja u mikrovalnom reaktoru dobiva se zadovoljavajući povrat metode, u rasponu 80–120% uz relativnu standardnu devijaciju mjerjenja manju od 3%.

PRIMJENA HR-ICP-MS U PRAĆENJU TEŠKIH METALA NAKON OBRADE U BIOREAKTORU

APPLICATION OF HR-ICP-MS FOR MONITORING HEAVY METALS AFTER BIOREACTOR TREATMENT

Iva Rezić¹, Michaela Zeiner², Tonči Rezić³, Stephan Hann², Gerhard Stingereder²

¹*Faculty of Textile Technology, University of Zagreb, Prilaz baruna Filipovića 28a, HR-10000 Zagreb, Croatia, iva.rezic@ttf.hr*

²*Division of Analytical Chemistry, University of Natural Resources and Life Sciences,
Muthgasse 18, A-1190 Vienna, Austria, michaela.zeiner@boku.ac.at,
stephan.hann@boku.ac.at, gerhard.stingereder@boku.ac.at*

³*Faculty of Food Technology and biotechnology, University of Zagreb, Pierottieva 6, HR-10000 Zagreb, Croatia, trezic@pbf.hr*

Environmental pollution caused by heavy metals presents a serious problem due to their toxicity and insusceptibility in the environment. Therefore different bioreactor treatment systems are applied in order to reduce the concentration of metals to an acceptable level before their discharge into the environment. The goal of bioreactor treatment is to avoid threats to public health and/or affecting the quality of potable water.

In our previous research we have used a horizontal rotating tubular bioreactor (HRTB) for removal of a few selected metals in a pilot study [1]. We applied UV-VIS and high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICP-MS) for monitoring of metals in the biomass and in the wastewater. In this work we report the advantages and disadvantages of HR-ICP-MS for monitoring of heavy metals in the samples before and after the bioreactor treatment.

Our results have proved that, although the HR-ICP-MS offers significant advantages over other analytical techniques (like low detection limits, good precision and repeatability), it also suffers from some drawbacks: high costs due to the requirements for the ultra clean laboratory and supra pure chemicals, as well as much lower tolerance to high matrix loading which are usually present in industrial wastewaters. In addition, high dilutions are required in order to reach the working range of certain elements, a step which might cause contaminations or losses of analytes.

[1] M. Zeiner, T. Rezić, B. Šantek, I. Rezić, S. Hann, G. Stingereder, Env. Sci. Tech. 46 (2012) 10690–10696.

ODREĐIVANJE UKUPNIH GLUKOZINOLATA JEDNOSTAVNOM FERICIJANID METODOM

DETERMINATION OF TOTAL GLUCOSINOLATES WITH SIMPLE FERRICYANIDE METHOD

Marina Zekić, Ani Radonić

Kemijsko-tehnološki fakultet, N. Tesle 10/V, 21000 Split, Hrvatska, zekic@ktf-split.hr

U ovom radu je brzom i jednostavnom spektrofotometrijskom metodom, uobičajenog naziva fericijanid metoda, određen sadržaj ukupnih glukozinolata pet samoniklih biljaka porodice *Brassicaceae* [1]. Iako određivanje sadržaja ukupnih glukozinolata gubi na aktualnosti primjenom suvremenih instrumentnih analitičkih metoda, ipak je korisno jer je prvi pokazatelj prisustva ove grupe spojeva u biljnem materijalu, posebno ako se radi o dosad neistraživanim biljkama.

Fericijanid metoda je neenzimska, a temelji se na alkalnoj razgradnji glukozinolata i redukciji heksacijanoferata(III) nastalim razgradnim produktom 1-tioglukozom. Heksacijanoferat(III) je kromogeni spoj pa je moguće njegovom redukcijom spektrofotometrijski odrediti sadržaj glukozinolata u biljnem materijalu. Metoda je izvorno razvijena za određivanje sadržaja glukozinolata u uljanoj repici, a rezultati ovog istraživanja su pokazali da je primjenjiva i na samonikle biljke porodice *Brassicaceae*. Istraživanjem je po prvi put određen sadržaj ukupnih glukozinolata u samoniklim biljkama jadranskoj rumenici, streličastoj grbici, sredozemnoj rusomači, nepravilnoj gorušiki i čunjastom repušcu, sakupljenim na području park-šume Marjan (Split). Korišten je suhi biljni materijal i to čitava biljka, odnosno svi nadzemni dijelovi. Utvrđeno je da sve biljke sadrže glukozinolate, ali u različitim količinama.

[1] J. Jezek, B. G. D. Haggett, A. Atkinson, D. M. Rawson, J. Agric. Food Chem. 47 (1999) 4669–4674.

KVANTITATIVNA ANALIZA POLIFENOLA U OSAMNAEST SVOJTI RODA *HYPERICUM*

QUANTITATIVE ANALYSIS OF POLYPHENOLS IN EIGHTEEN HYPERICUM TAXA

Željan Maleš¹, Kroata Hazler Pilepić¹, Mirza Bojić²

¹Zavod za farmaceutsku botaniku, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Schrottova 39, 10000 Zagreb, Hrvatska, zmales@pharma.hr, tina@pharma.hr

²Zavod za farmaceutsku kemiju, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Ante Kovacića 1, 10000 Zagreb, Hrvatska, mbojic@pharma.hr

U nadzemnim dijelovima osamnaest svojti roda *Hypericum*, koji su sabrani u dvije uzastopne sezone, određena je količina ukupnih polifenola, netaninskih polifenola i trjeslovina. Kvantitativna analiza provedena je UV-VIS spektrofotometrijskom metodom, dok je odjeljivanje trjeslovina od netaninskih polifenola provedeno metodom kožnog praška [1].

Količina navedenih spojeva u svim je uspoređenim svojstama različita, što je potvrđeno statističkom analizom, a udio netaninskih polifenola većinom je manji od udjela trjeslovina. Sadržaj ukupnih polifenola iznosi između 3,96 i 16,88%, netaninskih polifenola između 1,52 i 8,56%, a vrijednosti trjeslovina kreću se od 1,71 do 9,53%. Najveća količina ukupnih i netaninskih polifenola određena je u uzorcima vrsta *H. hookerianum* i *H. kouytchense*, dok je najveća količina trjeslovina određena u uzorku vrste *H. kouytchense*. Najmanju količinu ukupnih i netaninskih polifenola sadrže uzorci svojte *H. richeri* subsp. *grisebachii*, a trjeslovina uzorci vrste *H. linarifolium*. Količina navedenih spojeva u nekim se vrsta značajno razlikuje između dvije uzastopne sezone što odražava prilagodbu populacije sezonskim varijacijama okolišnih uvjeta.

[1] Ž. Maleš, K. Hazler Pilepić, L. Petrović, I. Bagarić, Period. Biol. 112 (2010) 307–310.

FOTOFIZIČKA I FOTOKEMIJSKA SVOJSTVA RESVERATROLA

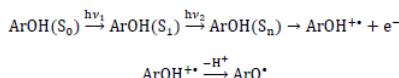
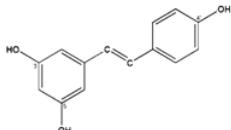
PHOTOPHYSICAL AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF RESVERATROL

Iva Džeba¹, Tomasz Pedzinski², Branka Mihaljević¹

¹Institut Ruđer Bošković, Zavod za kemiju materijala, Laboratorij za radijacijsku kemiju i dozimetriju, Bijenička cesta 54, 10000, Zagreb, Hrvatska, idzeba@irb.hr

²Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, 60-780 Poznań, Poland

Resveratrol (*trans*-3,4',5-trihidroksistilben, ArOH), prirodni antioksidans kojeg najviše ima u crnom grožđu i vinu, zadnjih je godina intenzivno istraživan zbog svojih značajnih bioloških aktivnosti. Nedostatak proučavanja antioksidativnog mehanizma resveratrola ukazuje na potrebu za dodatnim istraživanjima koja bi dovela do boljeg razumijevanja njegovih bioloških svojstava. U tu svrhu korištenjem vremenski razlučenih tehnika laserske pulsne fotolize i pulsne radiolize su ispitana fotofizička i fotokemijska svojstva resveratrola, te identificirani i okarakterizirani njegovi intermedijeri, radikal kation resveratrola ($\text{ArOH}^{\bullet+}$) i fenoksil radikal resveratrola (ArO^{\bullet}).



Apsorpcijski spektar $\text{ArOH}^{\bullet+}$ u acetonitrilu (ACN) s maksimumom apsorpcije pri 500 nm doiven je rezonantnom dvofotonskom ionizacijom pulsom od 355 nm ili 266 nm proizvedenim pomoću Nd:YAG lasera s energijama od 50 mJ, odnosno 15 mJ. Određen je apsorpcijski koeficijent $\text{ArOH}^{\bullet+}$, $\epsilon(500 \text{ nm, ACN}) = 33\,400 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$. Na osnovu kinetičkih rezultata pokazano je da je konstanta brzine nestajanja $\text{ArOH}^{\bullet+}$ pri 500 nm jednaka konstanti brzine nastajanja ArO^{\bullet} pri 390 nm, i iznosi $k = 2,7 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. U vodi $\text{ArOH}^{\bullet+}$ nije detektiran zbog vrlo brze deprotonacije, već je detektiran samo ArO^{\bullet} pri 410 nm. Dodatkom 0,25–1,5% H_2O u ACN određena je konstanta brzine deprotonacije $\text{ArOH}^{\bullet+}$ u ArO^{\bullet} , koja iznosi $1.310^8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$. Korištenjem obiju tehnika određeni su apsorpcijski koeficijenti ArO^{\bullet} , $\epsilon(390 \text{ nm, ACN}) = 15\,200 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ i $\epsilon(410 \text{ nm, H}_2\text{O}) = 14\,600 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$.

KEMIJSKA STABILNOST NANOČESTICA SREBRA: SUDBINA U OKOLIŠU

CHEMICAL STABILITY OF SILVER NANOPARTICLES: ENVIRONMENTAL FATE

Ivana Vinković Vrček¹, Maja Zebić Avdičević², Walter Gössler³, Slaven Dobrović²

¹*Institute for Medical Research and Occupational Health, Ksaverska cesta 2, HR-10001 Zagreb, Croatia, ivinkovic@imi.hr*

²*Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb, Ivana Lučića 5, HR-10002 Zagreb, Croatia*

³*Institute for Chemistry, Karl-Franzens University, Stremayrgasse 16/III, A-8010 Graz, Austria*

The environmental fate of commercial metallic nanoparticles is of significant interest to regulatory authorities. This research investigated the stability of silver nanoparticles (AgNPs) as popular representative of nanomaterials increasingly used in commercial products due to their antimicrobial properties. Pure, ion-free, citrate-stabilized AgNPs were synthesized as model system. The effects of ionic strength, pH (3-9) and the presence of surfactant molecules on the stability of AgNP was investigated using UV-Vis spectroscopy, ICP-MS, dynamic light scattering (DLS), transmission electron microscopy (TEM) and electrochemical methods. Aggregation behavior, ion release and surface charge properties were used as parameters for stability evaluation. Obtained results revealed that high ionic strength, as well as significant increase and/or decrease in pH of medium, destabilizes citrate-coated AgNPs. It was also observed that AgNP aggregation and silver ion release from the AgNP surface were significantly reduced in the presence of negatively charged surfactant molecules. The results showed that the understanding of the influence of pH, ionic strength and different biomolecules is essential for predicting the stability and fate of silver nanomaterial as an unavoidable part of afterwards exposure modeling.

**NANOČESTICE SREBRA STABILIZIRANE
POLI(ETILENIMINOM) KAO METALNI SUPSTRATI U SERS
SPEKTROSKOPIJI**

***POLY(ETHYLENIMINE)-STABILIZED SILVER NANOPARTICLES
AS METAL SUBSTRATES FOR SERS SPECTROSCOPY***

Adriana Dijanošić, Marilena Nedeljko, Snežana Miljanić

Zavod za analitičku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska,
adijanotic@chem.pmf.hr

Redukcijom srebrova nitrata s razgranatim poli(etileniminom) (BPEI) pripravljena je koloidna suspenzija srebra u kojoj nanočestice metala nose pozitivan naboј poliaminskih lanaca na površini [1]. Pripravljeni koloid karakteriziran je UV-VIS-NIR apsorpcijskom spektroskopijom, IR spektroskopijom i Ramanovom spektroskopijom. Nanočestice srebra u koloidnoj suspenziji adsorbiraju zračenje u karakterističnom području valnih duljina, 401–413 nm, te tijekom vremena agregiraju.

Prikladnost pripravljenih nanočestica srebra kao metalnih supstrata za površinsko pojačanje Ramanovog raspršenja (*surface-enhanced Raman scattering, SERS*) anionskih organskih vrsta istražena je pomoću deoksiribonukleinske kiseline (DNA) i fluoresceina. Za usporedbu su snimljeni spektri rodamina 6G, pozitivno nabijene organske molekule struktorno slične fluoresceinu, koja se u SERS spektroskopiji najčešće koristi pri istraživanju svojstava novih metalnih supstrata.

Pojačanje raspršenog zračenja opaženo je samo za fluorescein, čiji se anionski oblik uslijed privlačnih sila s pozitivnim naboјem na nanočesticama srebra približava površini metala. Na to upućuje i vrpca uočena pri približno 600 nm u UV-VIS-NIR apsorpcijskim spektrima, pripisana kompleksnoj vrsti nastaloj vezanjem fluoresceina sa srebrom. Iako negativno nabijena, nukleinska kiselina ne veže se na pripravljene nanočestice srebra te pojačanje Ramanovog raspršenja izostaje. Vrlo je vjerojatno da struktura i veličina polimerne biomolekule ometaju povoljno smještanje DNA na površini metalnih nanočestica. Molekule rodamina 6G nose pozitivan naboј u strukturi te se zbog odbojnih elektrostatskih sila s pozitivno nabijenim lancima polimera na površini metala ne adsorbiraju na nanočestice srebra.

[1] K. Kim, H. B. Lee, J. W. Lee, K. S. Shin, *J. Colloid Interf. Sci.* 345 (2010) 103–108.

**POVRŠINSKI POJAČANO RAMANOV RASPRŠENJE
ENTAKAPONA NA POVRŠINAMA SREBRA, ZLATA I BAKRA**

**SURFACE-ENHANCED RAMAN SCATTERING OF ENTACAPONE
ON SILVER, GOLD AND COPPER SURFACES**

Marina Ratkaj¹, Snežana Miljanic²

¹*PLIVA Croatia, Teva Pharmaceutical Industries Ltd, Research and Development, Prilaz baruna Filipovića 29, HR-10000 Zagreb, Croatia, marina.ratkaj@pliva.hr*

²*Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, HR-10000 Zagreb, Croatia, miljanic@chem.pmf.hr*

Owing to its high sensitivity and selectivity, surface-enhanced Raman scattering (SERS) spectroscopy has become a popular analytical tool in numerous fields, such as chemical and biochemical analysis, medicine, forensic science [1]. In order to enable effective surface adsorption of the analyte, which is essential for achieving the enhancement of the scattered radiation, various SERS active substrates have been developed, ranging from electrodes, metal islands films and metal films, to commonly used colloidal suspensions. Studies implied that physical properties of the enhancing surface, such as surface roughness and size and shape of colloidal particles, affects the magnitude of the scattering enhancement, whereas its origin, in terms of electromagnetic and charge transfer mechanism, depends on the surface chemistry. Therefore, SERS studies of the same molecule on different metal substrates are encouraged, providing information not only on adsorption mechanisms of the studied molecules, but also on properties of the used enhancing surfaces.

The aim of this work was to study adsorption of pharmaceutically active substance entacapone on various SERS active substrates. The effect of metal surface of commercially available gold plates (*Klarite*) and silver single crystal cylinders as well as of prepared gold, silver and copper colloids on the Raman spectrum of entacapone was examined. The SERS spectra of entacapone on the metal plates and metal nanoparticles pointed to different adsorption mechanisms of the molecules dependent on the enhancing metal surface. While positioning of the molecules was rather similar in case of metal plates, significant differences were obtained upon attachment onto the colloidal nanoparticles. Comparison of the SERS spectra obtained from different substrates made of the same metal, Ag cylinder and Ag nanoparticles, implied that apart from the metal type, properties of the metal surface affect placement of the studied molecules on their surface.

[1] S. Schlüker, Surface Enhanced Raman Spectroscopy: Analytical, Biophysical and Life Science Applications, Wiley-VCH, Weinheim, 2011.

IN-LINE I OFF-LINE KARAKTERIZACIJA KRISTALIZACIJE ENTAKAPONA

IN-LINE AND OFF-LINE CHARACTERIZATION OF ENTACAPONE CRYSTALLIZATION

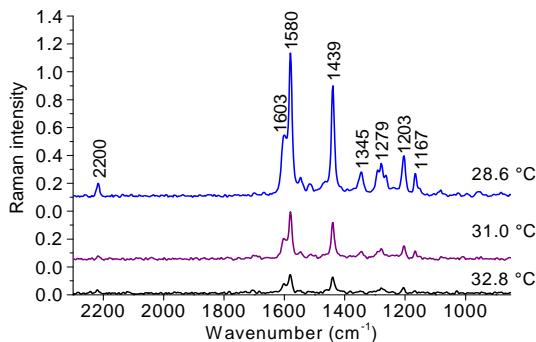
Tomislav Jednačak¹, Aden Hodzic², Otto Scheibelhofer², Marijan Marijan¹,
Johannes Khinast², Predrag Novak¹

¹Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, HR-10000 Zagreb, Croatia,
pnovak@chem.pmf.hr

²Research Center Pharmaceutical Engineering GmbH, Inffeldgasse 21a, A-8010 Graz,
Austria, khinast@tugraz.at

Many drugs are small organic molecules which can exist in different polymorphic forms. Since the polymorphic form of a drug may have a considerable impact on its therapeutic efficacy, it is crucial to isolate the polymorph with desired properties. The standard monitoring procedures do not provide real-time information on the crystallization process. Hence, new methodologies based on timely measurements of process variables are required to improve the product efficacy and quality control.

Here we report on using *in-line* Raman spectroscopy and statistical analysis for monitoring the crystallization of drug entacapone. Entacapone, *E*-2-cyano-*N,N*-diethyl-3-(3,4-dihydroxy-5-nitrophenyl) propanamide is used clinically for the treatment of Parkinson's disease. The analysis of *in-line* Raman spectra coupled with principal component analysis and indirect hard modelling allowed the estimation of crystallization temperatures and preliminary identification of polymorphs. In order to unambiguously identify each polymorph present, the obtained crystals were further evaluated *off-line* via small and wide angle scattering (SWAXS) methods.



In-line Raman spectra during entacapone crystallization from acetone/water 40/60 solution

PRAĆENJE OKSIDATIVNE STABILNOSTI BILJNIH ULJA FT-IR SPEKTROSKOPIJOM

MONITORING OF VEGETABLE OILS OXIDATIVE STABILITY USING FT-IR SPECTROSCOPY

Ozren Jović¹, Tomislav Smolić², Zorica Jurišić³, Tomica Hrenar¹

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

²Agrokor d.d., Odjel za istraživanje i razvoj, Trg Dražena Petrovića 3, 10000 Zagreb,
Hrvatska

³Zvijezda d.d., Odjel za razvoj, Marijana Čavića 1, 10000 Zagreb, Hrvatska

Uobičajeno se za kontrolu kvalitete masti ili ulja tijekom proizvodnje ili uvoza koristi Rancimat metoda, a parametar koji određuje rezistenciju masti ili ulja prema oksidaciji je indukcijsko vrijeme ili indeks stabilnosti ulja (*induction time, oil stability index, OSI*). Rancimat metodom se OSI određuje mjerjenjem porasta provodnosti redestilirane vode pri sobnoj temperaturi, u koju konstantno ulazi struja zraka oksidiranih produkata iz celije za oksidativnu degradaciju koja se najčešće provodi pri 100–120°C uz protok zraka 20 L/h [1]. Porast temperature od otprilike 10°C u prosjeku prepolovljuje indukcijsko vrijeme za većinu jestivih ulja i to u temperaturnom rasponu 100–160°C [2], [3]. Primjena FT-IR metode u određivanju oksidativne stabilnosti jestivih ulja imala bi određene prednosti pred Rancimat metodom jer se radi o nedestruktivnoj, jeftinoj, brzoj i mobilnoj tehnici koja ne zahtijeva prethodnu kemijsku obradu uzorka. Do sada je FT-IR metoda korištena samo pri niskim temperaturama [4].

Dvadeset i četiri uzorka suncokretovog ulja degradirana su pri četiri različite temperature: 130, 140, 150 i 160°C u Rancimat celijama uz protok zraka 20 L/h u ukupnom trajanju od četiri indukcijska vremena. Provedena istraživanja pokazala su da se indukcijska vremena određena Rancimat metodom pri tim temperaturama poklapaju s rezultatima FT-IR metode te da se FT-IR spektroskopija u kombinaciji s numeričkim metodama može uporabiti za praćenje oksidativne degradacije suncokretovog ulja pri višim temperaturama.

- [1] Rancimat 679, Instructions for use 8.679.1013.
- [2] F. Anwar, M. I. Bhanger, T. G. Kazi, J. Am. Oil Chem. Soc. 80 (2003) 151–155.
- [3] R. Mateos, M. Uceda, M. P. Aguilera, M. E. Escuderos, G. B. Maza, Eur. Food Res. Technol. 223 (2006) 246–252.
- [4] M. D. Guillén, N. Cabo, Food Chem. 77 (2002) 503–510.

STRUKTURNA ANALIZA AROILHIDRAZONA IZVEDENIH IZ NIKOTINOHIDRAZIDA U ČVRSTOM STANJU I U OTOPINI

STRUCTURAL INVESTIGATION OF AROYLHYDRAZONES DERIVED FROM NICOTINIC ACID HYDRAZIDE IN SOLID STATE AND IN SOLUTION

Ivan Brođanac¹, Darko Kontrec², Snežana Miljanić¹, Nives Galić¹

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, HR-10000 Zagreb, Croatia, ngalic@chem.pmf.hr

²Department of Organic Chemistry and Biochemistry, Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, HR-10000 Zagreb, Croatia, Darko.Kontrec@irb.hr

Structural forms of arylhydrazones derived from nicotinic acid hydrazide have been studied in the solid state by FT-IR spectroscopy and in solution by NMR, UV-Vis and ATR spectroscopy. The studied compounds were *N'*-benzylidene-3-pyridinecarbohydrazide (**1**), *N'*-(2,4-dihydroxyphenylmethylidene)-3-pyridinecarbohydrazide (**2**), *N'*-(5-chloro-2-hydroxyphenylmethylidene)-3-pyridinecarbohydrazide (**3**), and *N'*-(3,5-dichloro-2-hydroxymethoxyphenylmethylidene)-3-pyridinecarbohydrazide (**4**). The compound **1** adopted the most stable ketoamine form (form I, -CO-NH-N=C-) in the solid state as well as in various organic solvents. In mixtures of organic solvents with water the UV-Vis and ATR spectra implied intermolecular hydrogen bonding of **1** with water molecules. The presence of both tautomeric forms I and II (form II, -COH=N-N=C-) was proposed for the solid substance and highly concentrated solutions of **2**, whereas form I was detected as the predominant one in diluted solutions. For compounds **3** and **4** a coexistence of forms I and III (form III, -CO-NH-NH-C=C-CO-) was noticed in the solid state and in polar protic organic solvents. The conversion to form III was induced by increasing the water content in the solvent mixtures. This process was the most pronounced for compound **4**. When exposed to daylight, an appearance of a new band was observed during time in the UV-Vis spectrum of **4** in organic solvent/water 1/1 mixtures which implied that tautomeric interconversion was most likely followed by *E/Z* isomerisation.

**ANALIZA TRIPTOFANSKOG DERIVATA KALIKS[4]ARENA I
NJEGOVIH METALNIH KOMPLEKSA TEHNIKOM
ESI MS/MS**

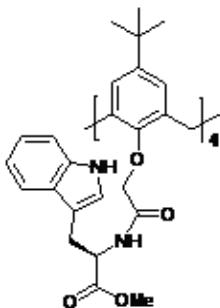
***ESI MS/MS STUDY OF CALIX[4]ARENENE TRYPTOPHAN
DERIVATIVE AND ITS METAL COMPLEXES***

Tomislav Benković¹, Vladislav Tomišić¹, Leo Frkanec², Nives Galić¹

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a,
10000 Zagreb, Croatia, tbenkovic@chem.pmf.hr, vtomišić@chem.pmf.hr,
ngalic@chem.pmf.hr

²Department of Organic Chemistry and Biochemistry, Ruđer Bošković Institute, Bijenička
54, 10000 Zagreb, Croatia. E-mail: frkanec@irb.hr

The peptidocalixarene **1** bearing tryptophan subunits at the lower rim and its complexes with alkali-metal (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) and selected lanthanide cations (La^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+}) were analyzed by ESI MS.



Structure of compound **1**.

The influences of the solvent (acetonitrile, methanol, addition of formic acid or sodium acetate) and the calixarene:cation molar ratio on signal intensities were investigated. Comprehensive MS/MS analyses of all singly and doubly charged ions of **1** and its complexes were performed, and the fragmentation pathways were proposed. An inductive cleavage was observed during dissociation of protonated ions, whereas the presence of alkali-metal or lanthanide cations caused homolytic cleavage and formation of radical cations. The results of MS analyses were in accordance with those obtained by other techniques (spectrophotometric, potentiometric, and conductometric titrations). The MS/MS experiments could be used as fast and sensitive method for prediction of relative stabilities of calixarene complexes with metal ions.

[1] N. Galić, N. Burić, R. Tomaš, L. Frkanec, V. Tomišić, Supramol. Chem. 23 (2011) 389–397.

**TALOŽENJE POLIMORFA KALCIJEVA KARBONATA UZ
DODATAK FLUORESCIRAJUĆIH POLIPEPTIDA IZOLIRANIH IZ
LJUŠTURE MORSKOG PUŽA *HALIOTIS RUFESCENS***

***PRECIPITATION OF CALCIUM CARBONATE POLYMORPHS IN
THE PRESENCE OF FLUORESCING POLYPEPTIDES EXTRACTED
FROM THE SHELL OF THE GASTROPOD MOLLUSC *HALIOTIS
RUFESCENS****

Damir Kralj¹, Branka Njegić-Džakula¹, Michela Reggi², Giuseppe Falini²,
Igor Weber², Ljerka Brečević¹

¹*Institut „Ruđer Bošković“, Bijenička c. 54, 10000 Zagreb, Hrvatska, kralj@irb.hr*

²*Dipartimento di Chimica „G. Ciamician“, Università di Bologna, via Selmi 2, 40126
Bologna, Italy, giuseppe.falini@unibo.it*

Mnogi živi organizmi, napose životinjski, formiraju mineralne strukture biološki kontroliranim procesom poznatim kao biominerizacija. Tako stvorenii materijali su prirodi organosko-anorganski kompoziti, pri čemu je neki od polimorfa kalcijeva karbonata jedna od češćih mineralnih komponenti. Tako se npr. ljuštura morskog puža *Haliothis rufescens* sastoji od kalcitnih i aragonitnih slojeva te u njih ugrađenih karakterističnih biopolimernih molekula za koje se pretpostavlja da su odgovorne za biominerizaciju. U ovom je radu istraženo djelovanje intersticijskog polipeptida izoliranog iz zelenog sloja ljuštura morskog puža (GP) na proces spontanog taloženja polimorfa kalcijeva karbonata iz prezasićenih vodenih otopina. Pri tome su proučavana tri modelna sustava, različitim početnim prezasićenosti, u kojima je, poslijedno, i početni mineraloški sastav taloga bio različit. U sustavu najniže prezasićenosti taložio je kalcit, dok je u sustavu više prezasićenosti inicijalno taložila smjesa kalcita i vaterita. U sustavu koji je po sastavu glavnih anorganskih komponenti podražavao plaštenu tekućinu (morsku vodu), taložio je isključivo aragonit. Analizom kinetičkih podataka procesa taloženja te rentgenskom analizom, FT-IR spektroskopijom, svjetlosnom konfokalnom mikroskopijom i pretražnom elektronskom mikroskopijom je utvrđeno da dodatak GP, u proučavanim sustavima uzrokuje inhibiciju taloženja i promjenu morfologije kristala, što je posljedica, kako adsorpcije GP na plohe kristala, tako i njegove ugradnje u strukturu mineralne matrice.

ISTRAŽIVANJE SASTAVA KAMENACA I NASLAGA NA PROTEZAMA UKLONJENIH IZ MOKRAĆNOG SUSTAVA

INVESTIGATION OF COMPOSITION OF STONES AND ENCRUSTATES ON STENTS REMOVED FROM THE URINARY SYSTEM

Vesna Babić-Ivančić^{1,3}, Hrvoje Kuveždić², Jasminka Kontrec¹

¹*Institut Ruđer Bošković, 10000 Zagreb, Hrvatska, ivancic@irb.hr,
jasminka.kontrec@irb.hr*

²*Klinički bolnički centar Osijek, 31000 Osijek, Hrvatska, hkuvezdic@mefos.hr*

³*Medicinski fakultet Osijek, 31000 Osijek, Hrvatska, vbivancic@mefos.hr*

Mokračni sustav je kompleksan kemijski sustav u kojem mogu taložiti kamenci različitih sastava što je uvjetovano fizikalno-kemijskim, genetskim, endokrinim, anatomskim klimatskim, upalnim i dr. čimbenicima. Pojava kamenaca u bilo kojem dijelu mokračnog sustava naziva se urolitijaza, a ona pripada skupini bolesti koje su od početka pisane ljudske povijesti prisutne u čovjekovu životu.

Mnoge komplikacije povezane s urolitijazom mogu se ublažiti ureteralnim premošćivanjem. Pritom se koristi urološka proteza koja omogućuje protok urina pokraj istaloženih prepreka kroz mokračni sustav. Ta urološka proteza je načinjena od inertnog sintetskog polimernog biomaterijala. Međutim, uočena je učestala pojava nastajanja naslaga na toj protezi u osoba koje su sklone stvaranju kamenaca, zbog čega je u tim slučajevima njihova dugotrajna uporaba u organizmu ograničena.

U ovom je radu istraživan sastav naslaga na protezama uklonjenih iz mokračnog sustava 42 pacijenta. Uzorci naslaga uzimani su s tri različita mjesta na protezi: s početka, iz sredine i s kraja. Korištene su dvije analitičke metode: termogravimetrijska analiza i FT-IR spektroskopska analiza. Rezultati analize sastava naslaga na protezama uspoređeni su s rezultatima analize sastava kamenca.

PROFIL VRŠNIH PARA MEDA *Centaurea cyanus* L.

HEADSPACE PROFILE OF *Centaurea cyanus* L. HONEY

Piotr M. Kuš¹, Zvonimir Marijanović², Igor Jerković³

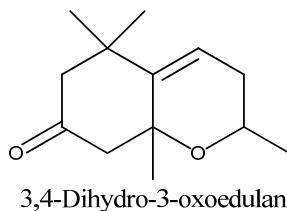
¹Department of Pharmacognosy, Wrocław Medical University, pl. Nankiera 1, PL-50-140
Wrocław, Poland, kus.piotrek@gmail.com

²Polytechnic „Marko Marulić“ in Knin, P. Krešimira IV 30, HR-22300 Knin, Croatia,
zmarijanovic@veleknin.hr

³Faculty of Chemistry and Technology, University of Split, Teslina 10/V, HR-21000, Split,
Croatia, igor@ktf-split.hr

Cornflower (*Centaurea cyanus* L.) honey possesses one of the strongest antibacterial activity among European honeys [1]. Till now there is limited data about this type of honey and its classification. Volatile profile of honey may be useful for its classification [2].

Cornflower (*Centaurea cyanus* L.) honey was collected in Poland. The headspace volatiles were isolated by headspace solid phase microextraction (HS-SPME) using fiber coated with the layer of Divinylbenzene/Carboxen/Polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS). Obtained samples were analyzed by gas chromatography and mass spectrometry (GC-MS) on HP-5MS column. The headspace of cornflower honey contained variety of compounds, among them most relevant were C₉ and C₁₃ norisoprenoids: isophorone (2.6%), 4-ketoisophorone (4.3%), 2-hydroxyisophorone (2.1%), 3,4-dihydro-3-oxoedulan (35.5%). The headspace contained also other volatile organic compounds such as benzene derivatives: benzaldehyde (2.8%), phenylacetaldehyde (3.9%), sulphides: dimethyl sulfide (0.6%), dimethyl disulfide (0.9%) and dimethyl trisulfide (0.6%) and monoterprenes, mainly: *p*-cymenene (6.7%), *p*-cymen-8-ol (4.8%), terpinene-4-ol (6.2%), γ -terpinene (2.6%), α -terpinene (2.0%) 2-(4-methylphenyl)-propanal (4.4%), verbenene (1.5%), β -thujene (0.8%). The most useful headspace volatile marker for characterization of cornflower honey seems to be 3,4-dihydro-3-oxoedulan, which to our knowledge, has not yet been reported in other honey types.



[1] J. H. Dustman, *Apacta* 14 (1979) 7–11.

[2] V. Kaškonienė, P. R. Venskutonis, *Compr. Rev. Food Sci. Food Safety* 9 (2010) 620–634.

ANALIZA VRŠNIH PARA *Allium ascalonicum* L.

HEADSPACE ANALYSIS of *Allium ascalonicum* L.

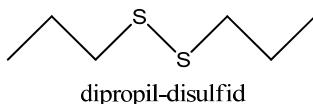
Mladenka Šarolić¹, Marko Šuste¹, Mirko Gugić¹, Emilija Friganović¹,
Sandra Čalić¹, Zvonimir Marijanović¹, Igor Jerković²

¹Veleučilište „Marko Marulić“ u Kninu, Krešimirova 30, 22300 Knin, Hrvatska,
msarolic@veleknin.hr, msuste@veleknin.hr, mgugic@veleknin.hr,
efriganovic@veleknin.hr, scalic@veleknin.hr, zmarijanovic@veleknin.hr

²Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, Teslina 10/V, 21000 Split, Hrvatska,
igor@ktf-split.hr

Allium porodica broji više od 600 članova prisutnih diljem svijeta različitim u okusu, boji i obliku, a vrlo sličnih u biokemijskom i nutritivnom sastavu. Ljutika (*Allium ascalonicum* L.) je biljna vrsta krša i mediteranskog podneblja čija današnja proizvodnja je na simboličnoj razini i prisutna je samo u pojedinim područjima Dalmacije. Razmnožava se vegetativno vlastitim materijalom uzgojenim prethodne godine jer nema organizirane i kontrolirane proizvodnje reproduksijskog materijala. Na sortnoj listi Republike Hrvatske upisana je kao Domaći kozjak. Lukovice su ovalno izduženog oblika svijetlosmeđe do ružičaste boje te izraženog ljutog okusa [1].

U ovom radu analiziran je kemijski profil isparljivih spojeva uzoraka ljutike dobiven mikroekstrakcijom vršnih para na krutoj fazi (HS-SPME) koristeći vjakno s PDMS/DVB prevlakom. Analiza izoliranih isparljivih spojeva ljutike provedena je vezanim sustavom plinska kromatografija-spektrometrija masa (GC-MS), koristeći kolonu HP-5MS. Najzastupljeniji spojevi su: dipropil-disulfid (37.3%), prop-2-enil-propil-disulfid (18.2%) i dipropil-trisulfid (10.9%). Organosumporni spojevi u *Allium* vrstama nastaju iz ishodnih spojeva S-alk(en)il-L-cistein sulfoksida djelovanjem enzima (alinaza) [2].



[1] Z. Matotan, Sjemenarstvo 28 (2011) 78–79.

[2] V. Lanzotti, J. Chromatogr. A, 1112 (2006) 3–22.

ANALIZA ETERIČNOG ULJA BILJKE *Hypericum richeri* Vill. subsp. *grisebachii* (Boiss.) Nyman IZ HRVATSKE

ANALYSIS OF *Hypericum richeri* Vill. subsp. *grisebachii* (Boiss.) Nyman ESSENTIAL OIL FROM CROATIA

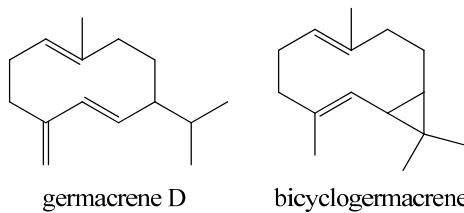
Igor Jerković¹, Maja Marasović¹, Zvonimir Marijanović², Kroata Hazler Pilepić³, Željan Maleš³, Mladen Miloš¹

¹Faculty of Chemistry & Technology, University of Split, N. Tesle 10/V, HR-21000 Split, Croatia, igor@ktf-split.hr

²Polytechnic „Marko Marulić“ in Knin, P. Krešimira IV 30, HR-22300 Knin, Croatia, zmarijanovic@ktf-split.hr

³Department of Pharmaceutical Botany, Faculty of Pharmacy and Biochemistry, University of Zagreb, Schrottova 39, HR-10000 Zagreb, Croatia, tina@pharma.hr

Only few studies exist about *Hypericum richeri* Vill. (with or without determined subspecies level) mainly originated from Italy [1] and Serbia [2]. Present study reports data on Croatian essential oil chemical composition. The aerial parts of *Hypericum richeri* Vill. subsp. *grisebachii* (Boiss.) Nyman were collected from Risnjak, Croatia, and subjected to hydrodistillation. GC-FID and GC-MS analyses of isolated essential oil revealed 58 compounds representing 94.7% of total oil. Predominant oil constituents were: germacrene D (10.9%), bicyclogermacrene (4.7%), α -pinene (6.8%), β -pinene (8.1%), decanoic acid (4.5%), β -caryophyllene (3.3%), δ -cadinene (7.0%), spathulenol (6.0%) and tetracosane (3.1%). The chemical profile of Croatian oil was in general similar with the profiles reported from other geographic areas, e.g. Serbia [2] or Italy [1], regarding major mono- and sesquiterpene constituents, but several distinct features were noticed regarding several sesquiterpenes, decanoic acid and higher alkanes distribution.



[1] F. Maggi, C. Cecchini, A. Cresci, M. M. Coman, B. Tirillini, G. Sagratini, F. Papa, S. Vittori, Chem. Biodiv. 7 (2012) 447–466.

[2] A. Đorđević, B. Zlatković, J. Lazarević, R. Palić, J. Med. Plants Res. 5 (2011) 5486–5492.

ENANTIOMERNA ČISTOĆA 3-FENILMLJEČNE KISELINE KAO KEMIJSKOG MARKERA MEDA *Galactites tomentosa* Moench

ENANTIOMERIC PURITY OF 3-PHENYLLACTIC ACID AS CHEMICAL BIOMARKER OF *Galactites tomentosa* Moench HONEY

Igor Jerković¹, Marin Roje², Carlo I. G. Tuberoso³, Zvonimir Marijanović⁴

¹Faculty of Chemistry & Technology, N. Tesle 10/V, HR-21000 Split, Croatia

²Ruder Bošković Institute, Bijenička c. 54, HR-10000 Zagreb, Croatia

³University of Cagliari, via Ospedale 72, I-09124 Cagliari, Italy

⁴Polytechnic „Marko Marulić“ in Knin, P. Krešimira IV 30, HR-22300 Knin, Croatia

Thistle honey (*Galactites tomentosa* Moench) is a common in Mediterranean regions. As for other honeys with underrepresented pollen, the botanical classification of thistle honey based on melissopalynology is quite difficult [1]. Therefore, chemical fingerprinting methods are of particular interest for characterisation of its botanical origin. Previous HPLC-DAD analyses followed by the extraction and purification of an observed typical compound using solid-phase extraction (SPE) and extensive 1D and 2D NMR experiments as well as HPLC-MS/MS and Q-TOF analyses, revealed two chemical markers of this honey [2]: phenyllactic acid (418.6 ± 168.9 mg/kg) and lumichrome (29.4 ± 14.9 mg/kg). The present research was focused towards determination of a naturally occurring isomer and enantiomeric purity of phenyllactic acid as a chemical marker of *G. tomentosa* honey. In general, the data on enantiomeric composition of the honey chiral chemical markers, which could be important for adulteration detection, is missing in the available literature. The chiral HPLC analysis on amylose type chiral stationary phase revealed a high enantiomeric purity of 3-phenyllactic acid (>95%) and the predominant (-)-enantiomer in the samples having known (*S*) absolute configuration. The detection of resolved enantiomers is performed using UV, CD and polarimetric detectors.

- [1] I. Floris, A. Satta, L. Ruiu, J. Apic. Res. 46 (2007) 198–209.
[2] C. I. G. Tuberoso, E. Bifulco, P. Caboni, G. Sarais, F. Cottiglia, I. Floris, J. Agric. Food Chem. 59 (2011) 364–369.

ODJELJIVANJE KATIONA ALKALNIH METALA ELEKTROFOREZOM NA MIKROČIPU

SEPARATION OF ALKALI METAL CATIONS BY MICROCHIP ELECTROPHORESIS

Marija Horvat, Olivera Galović, Milan Sak-Bosnar

*Department of Chemistry, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek,
Cara Hadrijana 8/A, HR-31000 Osijek, Croatia*

Capillary electrophoresis (CE) is a very efficient separation technique for quantitation of different inorganic and organic compounds. It can be miniaturised on a microchip (*microchip capillary electrophoresis*, MCE). The compounds of interest were separated from the other species of a complex system by migration in a channel incorporated in a microchip by means of a strong electric field using various detection systems for identification and quantification.

Alkali and alkaline earth metals are routinely monitored in a variety of aqueous samples, which are important to several industries such as the drinking and waste water treatment industries, pharmaceutical and metal plating industries [1], [2].

Besides other methods, capillary electrophoresis has also been shown to be a viable option for the analysis of free metals in solution. CE is a simple, high resolution technique, which separates charged species based on their relative mobilities under the influence of an applied electric field.

In this investigations a constructed MCE device was successfully applied for analysis of several alkali metal cations, individually and in mixture. The influence of the following parameters on the separation ability was investigated: injection voltage, injection time, separation voltage, separation time. The background electrolyte and buffer composition were thoroughly studied in order to optimize the separation. The data obtained were calculated by measuring the peak area and peak height for each concentration. The linear response region for each particular cation investigated, both single and in a mixture, was determined using linear regression. A capacitively coupled contactless conductivity detection (C4D) was used for detection of the cations mentioned. The method was applied for determination of alkali cations in tap water and mineral water.

- [1] H. Becker, H. Mühlberger, W. Hoffmann, T. Clemens, R. Klemm, C. Gärtner, Proc. SPIE 6886 (2008) 68860C.
[2] N. Shakulashvili, T. Faller, H. Engelhardt, J. Chromatogr. A 895 (2000) 204–212.

PROTONACIJSKA SVOJSTVA NEKIH KARBOKSILNIH DIKISELINA U METANOLU

PROTONATION PROPERTIES OF SOME DICARBOXYLIC ACIDS IN METHANOL

Nikola Bregović, Kristijan Ćaran, Vladislav Tomišić

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

Budući da su karboksilne kiseline izrazito značajna skupina spojeva sa širokim spektrom primjene u industriji, ali i brojnim značajnim ulogama u biološkim sustavima, detaljno izučavanje njihovih svojstava od velike je važnosti. Premda su konstante ravnoteže disocijacije karboksilnih kiselina u vodenim otopinama određene za brojne kiseline, mnogo je manje dostupnih podataka za druga otapala.

U ovom radu detaljno su istražena protonacijska svojstva nekoliko karboksilnih dikiselina (maleinska, fumarna, ftalna, izoftalna) u metanolu potenciometrijsko-spektrofotometrijskim titracijama pri 25 °C i ionskoj jakosti 0,01 mol dm⁻³. Odredene su vrijednosti pK_a , kao i karakteristični spektri pojedinih protonacijskih oblika navedenih kiselina. Proučavana je i sukciinska kiselina, no zbog izostanka apsorpcije u UV-Vis spektralnom području, u njenom je slučaju korištena klasična potenciometrijska titracija s jakom bazom kao titrantom. Dobivene vrijednosti pK_a međusobno su usporedene te je analiziran utjecaj izomerije i delokaliziranog π -sustava elektrona na protonacijska svojstva proučavanih kiselina. Također je na temelju usporedbe vrijednosti pK_a određenih u vodi i metanolu prema Izmailovoj teoriji procijenjena razlika u elektrostatskoj stabilizaciji nabijenih vrsta u navedenim otapalima te razlika u specifičnim efektima otapala, prvenstveno uzrokovanu kompeticijom molekula otapala za intramolekulske vodikove veze [1,2].

[1] N. O.Mchedlov-Petrossyan, *J. Mol. Liq.* 145 (2009) 110-115.

[2] F. Rived, I. Canals, E. Bosch, M. Roses, *Anal. Chim. Acta* 439 (2001) 315-333.

**PROTONACIJSKA RAVNOTEŽA POLI(ALILAMONIJEVA)
KATIONA U VODENIM OTOPINAMA BINARNIH 1:1
ELEKTROLITA**

***PROTONATION EQUILIBRIUM OF POLY(ALLYLAMMONIUM)
CATION IN AQUEOUS SOLUTIONS OF BINARY 1:1
ELECTROLYTES***

Josip Požar¹, Klemen Bohinc², Davor Kovačević¹

¹ Zavod za fizikalnu kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska,
pozar@chem.pmf.hr

² Faculty of Health Sciences, University of Ljubljana, Zdravstvena pot 5, 1000 Ljubljana,
Slovenia

Protonacijska ravnoteža poli(alilamonijeva) kationa (PAH) istražena je potenciometrijski u vodenim otopinama binarnih 1:1 elektrolita (NaCl, NaBr, NaI, NaNO₃) u koncentracijskom području $0.1 \leq c(\text{NaX}) / \text{mol dm}^{-3} \leq 1.0$ pri 25 °C. Obradom eksperimentalnih podataka određene su prividne miješane (K_{ap}^*) i koncentracijske konstante (K_{ap}) deprotonacije monomera te koncentracijski profili protoniranih i deprotoniranih monomera. Standardna pK monomera procijenjena je ekstrapolacijom pK_{ap} vrijednosti, određenih pri različitim koncentracijama elektrolita, na stupanj disocijacije $\alpha = 1$. Ovisnost pK_{ap} o stupnju disocijacije u svim se slučajevima mogla opisati semiempirijskim modelom prema Mandelovoј. Ravnoteža protonacije PAH zadovoljavajuće je opisana i pomoću Sternova modela temeljenog na Poisson-Boltzmannovoj jednadžbi za cilindričnu geometriju polionia i konstantnom kapacitetu Sternova sloja. Utjecaj aniona na ravnotežu protonacije ovisio je o stupnju disocijacije monomera i nije bio znatan. Suprotno, afinitet monomera prema protonu izrazito je ovisio koncentraciji elektrolita. Utjecaj duljine lanca na protonacijsku ravnotežu PAH, istražen u slučaju polimera koji su sadržavali u prosjeku 150, odnosno 700 monomera nije zamijećen.

KINETIKA I MEHANIZAM OKSIDACIJE MONOKATEKOLNOG SIDEROFORA KRIZOBAKTINA SA ŽELJEZOM(III)

KINETICS AND MECHANISM OF OXIDATION OF MONOCATECHOLATE SIDEROPHORE CHRYSOBACTIN BY IRON(III)

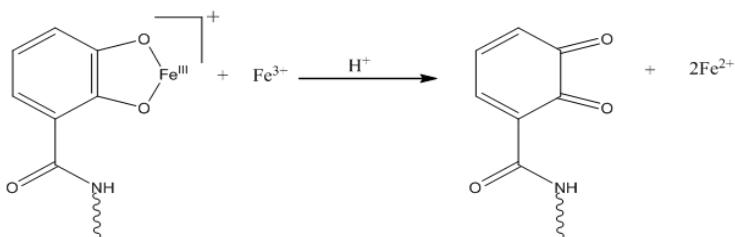
Igor Huskić¹, Gordan Horvat¹, Leo Frkanec², Vladislav Tomišić¹

¹ Zavod za fizikalnu kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska

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

Siderofori su molekule relativno malih molekulskih masa koje posjeduju visoki afinitet za kompleksiranje željeza(III). Krizobaktin je monokatekolni, bidentatni siderofor izoliran iz fitopatogene bakterije vrste *Erwiniae chrysanthemi* [1]. Ranije su provedena detaljna ravnotežna i kinetička istraživanja nastajanja i kiselinom potaknute disocijacije kompleksa Fe(III) s krizobaktinom [2].

U ovom je radu istražena kinetika redoks reakcije željeza(III) i krizobaktina u kiselom vodenom mediju ($I_c = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$) kojom nastaju derivat kinona i željezo(II) (slika 1). Ispitana je ovisnost brzine reakcije o koncentraciji Fe(III), Fe(II) i H^+ . Reakcije su provedene kao reakcije pseudoprвог reda s obzirom na ligand, a njihov je tijek praćen spektrofotometrijski metodom zaustavljenog protoka. Na temelju dobivenih kinetičkih podataka prepostavljen je mehanizam istraživane redoks reakcije.



Slika 1. Shematski prikaz oksidacije krizobaktina sa željezom(III).

[1] M. Persmark, D. Expert, J. B. Neilands J. Biol. Chem. 264 (1989) 3187–3193.

[2] V. Tomišić, S. Blanc, M. Elhabiri, D. Expert, A.-M. Albrecht-Gary, Inorg. Chem. 47 (2008) 9419–9430.

OKSIDACIJA HIDROKSAMSKIH KISELINA KALIJEVIM HEKSACIJANOFERATOM(III)

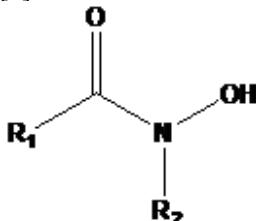
OXIDATION OF HYDROXAMIC ACIDS BY POTASSIUM HEXACYANOFERRATE(III)

Matija Poljak¹, Ana Budimir¹, Darko Kontrec², Mladen Biruš¹

¹ University of Zagreb, Faculty of Pharmacy and Biochemistry, A. Kovačića 1, 10 000 Zagreb, Croatia, anab@pharma.hr

² Rudjer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Croatia

Hydroxamic acids (Scheme 1), a group of naturally occurring and synthetic weak organic acids fulfill a variety of important roles in biology and medicine. A number of them exhibit antitumor, antimarial or antibacterial activity, they are used in treatment of iron overload disorders and in treatment of lung silicosis. Much of their biological activity is related to their capability to form very stable chelates with various metal ions, most specific with ferric ions [1]. Hydroxamic acids are effective and selective inhibitors of enzymes such as peroxidases, ureases and matrix metalloproteins [2].



Scheme 1

The pharmacological effects of hydroxamic acids and their derivatives have been attributed not only to metal chelation or enzyme inhibition but also to their ability to serve as nitroxyl (HNO/NO) and nitric oxide (NO) donors [3]. However, the mechanism underlying the formation of these reactive nitrogen species is not clear and requires further elucidation.

In the present study, the oxidation of acetohydroxamic, *N*-methylacetohydroxamic and benzohydroxamic acids with hexacyanoferrate(III) complex anion were investigated using stopped-flow technique. The obtained pH dependences of the oxidation rates indicate that for all three hydroxamic acids the reactive species are the deprotonated ones. The second order rate constants, the activation enthalpies and the activation entropies for the reactions of hydroxamic acids anions with $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ at 25 °C, $I = 2 \text{ mol dm}^{-3}$ (NaClO_4) were determined.

[1] R. Codd, Coord. Chem. Rev. 252 (2008) 1387-1408.

[2] C. J. Marmion, D. Griffith, K. B. Nolan, Eur. J. Inorg. Chem., 2004, 3003–3016.

[3] Y. Samuni, U. Samuni, and S. Goldstein, Biochim Biophys Acta, 1820 (2012) 15601566.

NOVA SERIJA DICIKLOPALADIRANIH AZOBENZENA

NOVEL SERIES OF DICYCLOPALLADATED AZOBENZENES

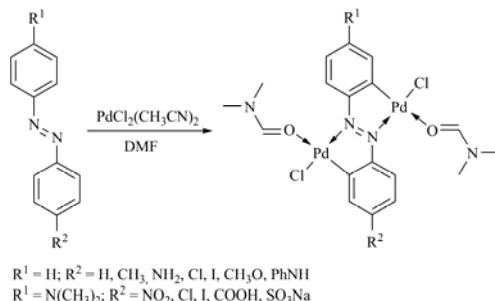
Marina Juribašić¹, Ana Budimir², Snježana Kazazić¹, Manda Ćurić^{1,*}

¹Ruder Bošković Institute, Division of Physical Chemistry, Bijenička 54, 10000 Zagreb, Croatia, mjuribas@irb.hr; curic@irb.hr;

²Faculty of Pharmacy and Biochemistry, University of Zagreb, A. Kovačića 1, 10000 Zagreb, Croatia

Cyclopalladated complexes of azobenzenes have been widely studied primarily because of their application in organic synthesis and in the design of new catalysts, liquid crystalline materials and bioactive compounds [1, 2]. Since dicyclopalladated azobenzenes absorb strongly in the visible region and some of them also show fluorescence in the solution and in the solid state at room temperature they are good candidates for photosensitizers [1-3]. Furthermore, these compounds contain two easily exchangeable solvent ligands and thus have been used as precursors for preparing a variety of new complexes relevant for sensors and optical devices [3, 4].

Herein, we describe the synthesis, spectroscopic and structural characterization of novel series of dicyclopalladated 4,4'-disubstituted azobenzenes (Scheme 1). Electrospray mass spectrometry provided a detailed insight into their fragmentation pathways. UV-vis kinetic measurements were used to study the cyclopalladation reactions of the investigated azobenzene ligands in *N,N*-dimethylformamide (DMF).



Scheme 1

- [1] J. Dupont, C. S. Consorti, J. Spencer, Chem. Rev. 105 (2005) 2527-2571.
- [2] M. Ghedini, I. Aiello, A. Crispini, A. Golemme, M. La Deda, D. Pucci, Coord. Chem. Rev. 250 (2006) 1373-1390.
- [3] M. Juribašić, M. Ćurić, K. Molčanov, D. Matković-Čalogović, D. Babić, Dalton Trans. 39 (2010) 8769-8778.
- [4] D. Cinčić, M. Juribašić, D. Babić, K. Molčanov, P. Šket, J. Plavec, M. Ćurić, Chem. Commun. (2011) 11543-11545.

**KOMPARATIVNA STUDIJA *o*-, *m*- I *p*- SUPSTITUIRANIH
N-METILPYRIDINIJ-ALDOKSIMA I NJIHOVIH REAKCIJA S
AKVAPENTACIJANOFERAT(II) IONOM**

***COMPARATIVE STUDY OF *o*-, *m*- AND *p*- SUBSTITUTED
N-METHYL PYRIDINIUM ALDOXIMES AND THEIR REACTIONS
WITH THE AQUAPENTACYANOFERRATE(II) ION***

Vladimir Damjanović¹, Danijela Cvijanović¹, Jasna Lovrić¹,
Dubravka Matković-Čalogović², Blaženka Foretić¹

¹Medicinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za kemiju i biokemiju, Šalata 3, 10 000,
Zagreb, Hrvatska, vladimir.damjanovic@mef.hr

²Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Kemijski odsjek, Zavod za opću
i anorgansku kemiju, Horvatovac 102a, 10 000, Zagreb, Hrvatska

Biological importance of pyridinium aldoximes is closely related to their structure, acidic properties, nucleophilicity and coordination ability. Compounds of pyridinium aldoxime type have been shown to exhibit a great variety of pharmacological effects. An important pharmacological application is derived from their capability to reactivate organophosphate-inactivated acetylcholinesterase. *N*-methylpyridinium-2-aldoxime chloride (PAM2-Cl), *N*-methylpyridinium-3-aldoxime iodide (PAM3-I) and *N*-methylpyridinium-4-aldoxime iodide (PAM4-I) were used to explore the influence of the position of the aldoxime group in *N*-methylpyridinium ring on the structure, chemical properties and reactivity toward the pentacyanoferate(II) moiety. Aquapentacyanoferrate(II) ion, an useful model for biological macromolecules with a labile sixth coordination site, was used as a metal reagent. Crystal structure characterization was done for PAM3-I and compared with the known structures of PAM4-I and PAM2-Cl. Ionization ability for all three ligands was determined and was found to be in good agreement with their structural differences and consequent resonance stabilization of their aldoximato forms. Reactions of the examined ligands with the aquapentacyanoferrate(II) ion were studied in buffered aqueous media by UV/Vis spectroscopy. Comparative kinetic and equilibrium studies on the formation and dissociation of the produced pentacyano(ligand)ferrate(II) complexes were carried out at 25°C and $I=0.1$ M. Equilibrium constants and stoichiometry of the complexes at pH 6 were determined by mole ratio method. The kinetic properties of the produced complexes were determined in a pH range 5.0-11.5 and correlated with σ -donor and π -acceptor capability of the ligands. Furthermore, the pH-dependency of the complex dissociation rate was analyzed in terms of ionization ability of the coordinated ligand. The obtained values for the equilibrium constants, identified as apparent formation constants, along with the kinetic parameters suggested that all three complexes can be classified as unstable and labile.

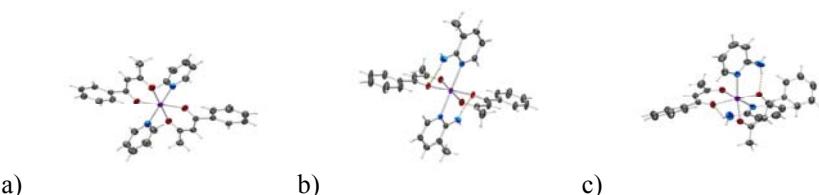
**UTJECAJ UNUTARMOLEKULSKE VODIKOVE VEZE NA
KOORDINACIJU U PIRIDINSKIM ADUKTIMA
BIS(BENZOILACETONATO)MANGANA(II)**

**THE EFFECT OF INTREMOLECULAR HYDROGEN BONDING ON
COORDINATION IN PYRIDINE ADDUCTS
BIS(BENZOYLACETONATO)MAGANANESE(II)**

Ivica Cvrtila, Vladimir Stilinović i Branko Kaitner

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

Vodikove veze te koordiniranje Lewisovih baza na metalne katione vjerojatno su najčešće rabiljene interakcije u dizajnu kristalnih struktura. Mada se često javljaju pokušaji sinteze novih metrijala strategijom koja se temelji na ligandima koji mogu stvarati vodikove veze sa susjednim molekulama i time povezivati molekule u kristalu, slučajevi gdje se pojedini ligand veže na metalni ion dok se taj ligand povezuje s drugim ligandima vezanima na isti metalni ion bitno su rjeđi. Naše se istraživanje usredotočilo na heteroleptičke koordinacijske spojeve mangana(II) pripravljene adicijom derivatâ piridina na bis(benzoilacetonato)mangan(II). Porabljeno je 7 derivata piridina. Od toga su tri bili 2-aminopiridini, koji mogu tvoriti dodatne unutarmolekulske vodikove veze s diketonatnim ligandima, dok ostali piridinski derivati nisu imali tu mogućnost. Pokazalo se da u slučaju potonjih spojeva piridinski ligandi uvijek vežu u *trans*-konfiguraciji na metalni ion, tako da nastaju centrosimetrične koordinacijske jedinice. U slučaju svih četiriju spojeva pripravljenih s 2-aminopiridinima (2-amino-3-metilpiridin je polučio dva spoja), postoji unutarmolekulska vodikova veza između 2-amino-skupine piridina i benzoilnog kisikovog atoma diketonatnog liganda. U dva su slučaja molekule centrosimetrične (piridinski ligandi u *trans*-konfiguraciji), mada postoje zamjetne deformacije koordinacijskog poliedra u usporedbi s piridinskim derivatima kod kojih uspostava unutarmolekulske vodikove veze nije moguća. Molekule preostalih dvaju spojeva pak nisu centrocimetrične, budući da su se piridinski ligandi vezali u *cis*-položaju. Kako se spojevi *cis*-konfiguracije u opće ne javljaju u slučajevima kada nema unutarmolekulske vodikove veze, čini se da je ona nužna za stabilizaciju dotične konfiguracije *cis*-bi(piridin)bis(benzoilacetonato)manganâ(ii).



Slika 1. Molekulske strukture adukata bis(benzoilacetonato)mangana(II) s a) piridinom, b) 2-amino-3-metilpiridinom i c) 2-aminopiridinom. Unutarmolekulska vodikova veza prisutna u strukturama b) i c) naznačena je crtkanom linijom.

CINKOVI(II) SPOJEVI S PIRIDIN-4-KARBOKSAMIDOM: PRIPRAVA, KARAKTERIZACIJA I SVOJSTVA

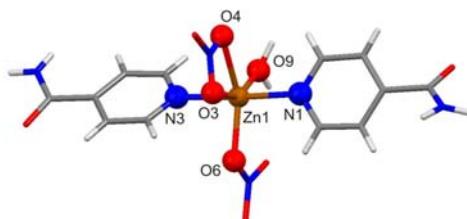
ZINC(II) COMPOUNDS WITH PYRIDINE-4-CARBOXAMIDE: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PROPERTIES

Željka Soldin, Marijana Đaković, Tamara Vrbanec, Zora Popović

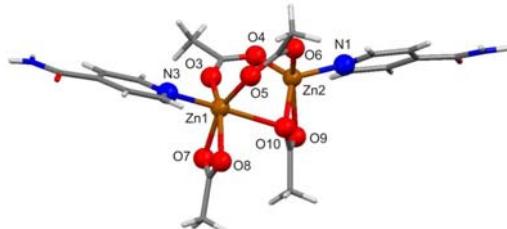
Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Horvatovac 102a, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

Piridin-4-karboksamid (izonikotinamid) biološki je aktivna molekula sa značajnom farmakološkom primjenom [1]. Poznato je da veću aktivnost od samih biološki aktivnih molekula ponekad pokazuju njihovi metalni kompleksi. Posebno važno područje znanstvenih istraživanja u kemiji bioloških spojeva, ali i u kemiji materijala proučavanje je nekovalentnih interakcija [2, 3]. U ovakvima istraživanjima vrlo se često koriste molekule s amidnom skupinom zbog karakterističnih amidnih motiva kojima se molekule povezuju u kristalnoj strukturi, ali i zbog velike zastupljenosti amidne skupine u biološkim sustavima.

U ovom radu ispitani su optimalni uvjeti sinteze i izolacije serije cinkovih(II) kompleksa s izonikotinamidom (izonia). Spojevi su spektroskopski okarakterizirani vibracijskom spektroskopijom u čvrstom stanju te ^1H i ^{13}C NMR spektroskopijom u DMSO otopinama. Termička stabilnost spojeva je ispitana metodama termičke analize (TGA, DSC).



$[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{izonia})_2(\text{H}_2\text{O})]$



$[\text{Zn}_2(\text{ac})_4(\text{izonia})_2]$

Kristalna i molekulska struktura spojeva određena je rentgenskom strukturnom analizom. Ovisno o vrsti aniona (halogenidi, acetat, nitrat, perklorat) izoliran je različit tip kompleksa.

[1] S. Ahuja and I. Parsad, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 12 (1976) 777–784.

[2] C. B. Aakeröy, B. M. T. Scot and J. Desper, New J. Chem. 31 (2007) 2044–2051.

[3] J. K. Bera, T.-T. Vo, R. A. Walton, K. R. Dunbar, Polyhedron 22 (2003) 3009–3014.

PRIPRAVA I IDENTIFIKACIJA KOMPLEKSA BAKRA(II) S KOFEINOM

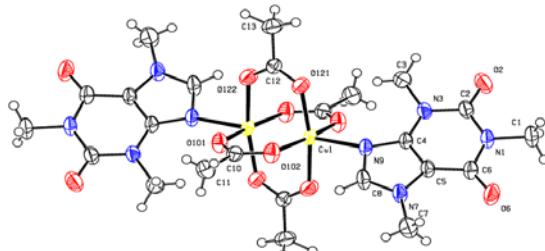
PREPARATION AND IDENTIFICATION OF A COPPER(II) COMPLEX WITH CAFFEINE

Emina Hajdarpašić, Marina Tašner, Draginja Mrvoš-Sermek i Dubravka Matković-Čalogović

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

Kofein (1,3,7-trimetilpurin-2,6-dion; C₈H₁₀N₄O₂) je alkaloid, derivat purina s višestrukim biološkim djelovanjem. Istraživanja su pokazala da pojedini kompleksni spojevi prijelaznih metala s kofeinom pokazuju značajna antitumorska svojstva kod različitih tipova malignosti u životinja [1]. U prezentiranom radu istraženi su optimalni uvjeti priprave kompleksnih spojeva metala s kofeinom, posebice bakrovih(II) kompleksa [2].

Priredjen je i identificiran kompleksni spoj tetrakis(μ -acetato-*O*:*O'*)-bis[1,3,7-trimetilpurin-2,6-dion)bakar(II)], [Cu(CH₃COO)₂(C₈H₁₀N₄O₂)]₂. U dinuklearnom kompleksu dva su atoma bakra premoštena sa četiri karboksilne skupine (dinuklearna jedinica poznata kao *paddle-wheel* molekula). Duljina veze Cu–Cu iznosi 2,6347(3) Å. Koordinacijski broj atoma bakra je pet, a geometrijski poliedar je nepravilna kvadratna piramida. Bazu te piramide čine četiri karboksilatna atoma kisika, a atom dušika iz kofeina se nalazi na vrhu piramide (apikalni dušik). Koordinacija preko tog atoma dušika učestala je u kvadratno-piramidalnim kompleksnim spojevima bakra s kofeinom [3]. U kristalnoj strukturi molekule kompleksnog spoja povezane su $\pi \cdots \pi$ interakcijama i slabim intermolekulskim vodikovim vezama tipa C–H \cdots O.



[1] I. H. Hall, R. W. Durham, M. Jr. Tram, S. Mueller, B. M. Ramachanadran, L.G. Sneddon, J. Inorg. Biochem. 93 (2003) 125–131.

[2] E. Hajdarpašić, Diplomski rad, Kemijski odsjek, Prirodoslovno matematički fakultet Zagreb, 2012. (u izradi)

[3] F. Valach, M. Melnik, G. Bernardinelli, K. M. Fromm, J. Chem. Crystallogr. 36 (2006) 571–580.

**NOVI ANORGANSKO-ORGANSKI JEDNODIMENZIONALNI
LANČASTI HIBRIDI KROJENI MONOKARBOKSILNIM
KISELINAMA**

***NOVEL HYBRID INORGANIC-ORGANIC ONE-DIMENSIONAL
CHAIN SYSTEMS TAILORED WITH MONOCARBOXYLIC ACIDS***

Danijela Bajić¹, Jelena Brdarić¹, Nikolina Filipović¹, Jasmina Popović²,
Igor Djerdj²

¹*Odjel za kemiju, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Cara Hadrijana 8/A, 31000
Osijek, Hrvatska*

²*Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, 10000 Zagreb, Hrvatska, igor.djerdj@irb.hr*

Two novel nanosized hybrid inorganic–organic frameworks, $\text{VO}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{COO})_2$, and $\text{VO}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COO})_2$ have been solvothermally synthesized and their structures elucidated using a combination of powder XRD and DFT geometry optimization. They contain one-dimensional chain of corner-sharing tetrahedra in the case of $\text{VO}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COO})_2$, and corner-sharing octahedra for $\text{VO}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{COO})_2$ oriented along orthorhombic/monoclinic *c*-axis, respectively. While $\text{VO}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{COO})_2$ exhibits bidentate bridging binding of organic moiety to the metal center, $\text{VO}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COO})_2$ shows monodentate mode as evidenced from DFT and infrared spectroscopy. Both hybrids exhibit fiber-like morphology, consisting of smaller individual single crystals aligned in parallel to the growth direction along the *c*-axis. They are thermally stable up to 350 °C having even more stable impurities containing vanadium in its highest oxidation state. The magnetic properties have been also investigated and indicate antiferromagnetic ordering along the chains characterized by rather low spin exchange parameters.

NASTAJANJE KOORDINATIVNE I HALOGENSKE VEZE U MEHANOKEMIJSKOJ REAKCIJI

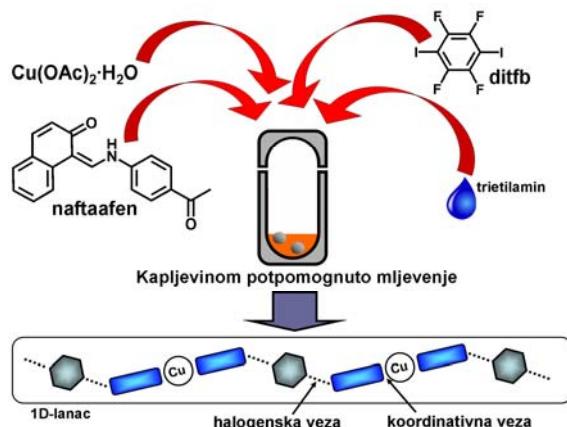
THE FORMATION OF COORDINATIVE AND HALOGEN BOND IN A MECHANOCHEMICAL REACTION

Dominik Cinčić i Branko Kaitner

Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu,
Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb

Pri stvaranju supramolekulskih metalo-organskih materijala, halogenske veze pokazale su se jednako učinkovitim kao i tradicionalne vodikove veze. Osnova strategije kristalnog inženjerstva takovih materijala jest sinteza koordinacijskih spojeva koji posjeduju funkcionalne skupine na rubnim djelovima molekule koje su u mogućnosti sudjelovati u halogenskim vezama s donorom halogenske veze i time se povezati u 1-D, 2-D ili 3-D supramolekulsku metaloorgansku mrežu [1,2].

U ovome radu kapljevinom potpomognutom mehanokemijskom reakcijom bakrova(II) acetata monohidrata, 1-[*(4-acetylfenilamino)*metilen]naftalen-2(1*H*)-ona (**naftaafen**) i 1,4-dijodtetraflorbenzena (**diftb**) u jednom koraku dobiven je dvokomponentni supramolekulski sustav $\text{Cu}(\text{naftaafen})_2 \cdot \text{diftb}$. Molekule mononuklearnog koordinacijskog spoja bakra(II) u kristalu povezane su halogenskim vezama s molekulama 1,4-dijodtetraflorbenzena pri čemu tvore supramolekulsku lančastu strukturu u kojoj se naizmjence nižu kovalentne i halogenske veze.



[1] A. M. Beatty, CrystEngComm, 51 (2001) 1–13.

[2] G. Lapadula, N. Judaš, T. Friščić, W. Jones, Chem. Eur. J. 16 (2010) 7400–7403.

SINTEZA IMINÂ U ČVRSTOM STANJU: KATALITIČKI UTJECAJ PLINOVITE FAZE U POKUSIMA MLJEVENJA I STARENJA

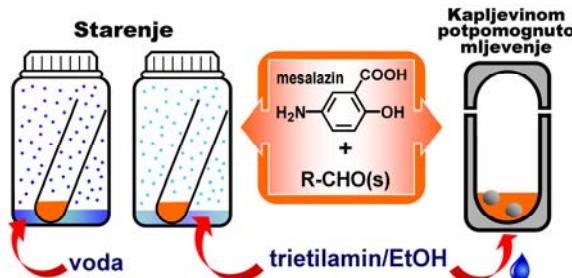
IMINES SOLID-STATE SYNTHESIS: THE CATALYTIC EFFECT OF GAS-PHASE IN GRINDING AND AGEING EXPERIMENTS

Ivana Brekalo, Dominik Cinčić i Branko Kaitner

Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu,
Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb

Mehanokemijske metode priprave imina poznate su već dvadesetak godina [1]. Ipak, malo je literaturnih podataka o utjecaju vlage ili para otapala na reakcije kondenzacije aromatskih amina i aldehida u čvrstom stanju [2].

U ovome radu istraživana je kinetika reakcija u čvrstom stanju mesalazina s četiri aromatska aldehida: *o*-vanilinom, vanilinom, 2-hidroksi-1-naftaldehydom i 2-naftaldehydom. Sinteza iminâ u čvrstom stanju provedena je na dva načina: mljevenjem reaktanata s katalitičkom količinom kapljevine te starenjem reakcijske smjese u različitim uvjetima [3]. Pokazano je da se reakcije kondenzacije pri mljevenju mogu ubrzati dodatkom etanola koji sadrži katalitičku količinu trietilamina. Isto tako u pokusima starenja, pokazano je da se kondenzacija može ubrzati atmosferom visoke vlažnosti ili parama smjese trietilamin-ethanol. Pripravljeni spojevi opisani su FTIR spektroskopijom, diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom te difracijom rentgenskih zraka na praškastom uzorku i jediničnom kristalu.



[1] J. Schmeyers, F. Toda, J. Boyb, G. Kaupp, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (2004) 989–993.

[2] D. Cinčić, I. Brekalo, B. Kaitner, Chem. Commun. 48 (2012) 11683–11685.

[3] M. J. Cliffe, C. Mottillo, R. S. Stein, D.-K. Bučar, T. Friščić, Chem. Sci. 3 (2012) 2495–2500.

**SINTEZA I STRUKTURNΑ KARAKTERIZACIJA
MAKROCIKLICKIH N₂O₂ DONORNIH SCHIFFOVIH BAZA
IZVEDENIH IZ DIALDEHIDA**

***SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERISATION OF N₂O₂-
DONOR SCHIFF BASE MACROCYCLES DERIVED FROM
DIALDEHYDES***

Tomislav Balić¹, Berislav Marković¹, Dubravka Matković-Čalogović²

¹*Department of Chemistry, University of J. J. Strossmayer of Osijek, , Cara Hadrijana 8/A,
HR-31000 Osijek, Croatia, tombalic@kemija.unios.hr, bmarkovi@kemija.unios.hr*

²*Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102 a,
HR-10000 Zagreb, Croatia, dubravka@chem.pmf.hr*

Makrocikličke Schiffove baze mogu stvarati veliki broj različitih kompleksnih spojeva s gotovo svim prijelaznim metalima, pri čemu mogu nastati mononuklearni ili polinuklearni, odnosno monometalni ili polimetralni kompleksni spojevi [1]. Istraživanje ovih spojeva značajno je zbog razumijevanja određenih bioloških procesa, ali i u područjima farmakologije, medicine i kemije materijala [2]. Iz tog razloga sintetizirali smo dvije nove N₂O₂ donorne makrocikličke Schiffove baze te ispitali njihove strukturne karakteristike.

U ovom radu opisana je sinteza i strukturna karakterizacija makrocikličkih Schiffovih baza dobivenih reakcijom *m*-fenilendiamina i 2-[5-(2-formilfenoksi)pentoksi]benzaldehyda (MAK1) odnosno 2-[4-(2-formilfenoksi)butoksi]benzaldehyda (MAK2). Kao rezultat reakcija nastaju dvije makrocikličke Schiffove baze s 18 (MAK1) i 17 (MAK2) atoma u prstenu. Dobiveni spojevi karakterizirani su metodom rentgenske difrakcije, TGA/DSC analizom te IR spektroskopijom. Iz dobivenih IR spektara može se uočiti pojava vibracijskog maksimuma pri 1614 cm⁻¹ (MAK1) odnosno 1618 cm⁻¹ (MAK2) što upućuje na nastanak C=N veze. Rentgenskom strukturnom analizom utvrđeno je da MAK1 kristalizira u prostornoj grupi *P* 2₁/*n*, gdje je kut među ravninama benzenskih prstena aldehyda 56,3(1)[°], a kut između ravnine diaminskog benzenskog prstena i ravnine makrocikličkog prstena 49,7(1)[°]. S obzirom na određene kuteve, molekuli se može pripisati konformacija polu-stožca. MAK2 kristalizira u prostornoj grupi *P* 2₁/*c* s dva simetrijski neovisna konformeru u asimetričnoj jedinku. Oba makrociklička spoja dodatno su stabilizirana slabim C-H···C međumolekulskim interakcijama. Također, uočeno je da su spareni elektronski parovi kisikovih atoma orijentirani prema unutrašnjosti makrocikličkog prstena (endo konformacija) dok su elektronski parovi dušikovih atoma orijentirani prema vanjskom dijelu molekule (egzo konformacija), što može imati značajan utjecaj na kompleksacijska svojstva ovih spojeva.

- [1] P. A. Vigato, S. Tamburini, Coordination Chemistry Reviews, 248 (2004) 1717–2128
[2] L.F. Lindoy, The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes, Cambridge University Press, 1989, 1–269.

**INKLUZIJSKI SPOJEVI β -CIKLODEKSTRINA
S AMINSKIM DERIVATIMA I L-AMINOKISELINAMA**

**INCLUSION COMPOUNDS OF β -CYCLODEXTRIN WITH
AMINE DERIVATIVES AND L-AMINO ACIDS**

Jasmin Poljak i Nenad Judaš

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska, judas@chem.pmf.hr;
jzrnic@chem.pmf.hr

Ispitivana je uspješnost priprave monokristalnih uzoraka pogodnih za difrakcijske pokuse s rentgenskim zračenjem inkluzijskih spojeva β -ciklodekstrina s fenazinom, ftalazinom, benzidinom, 2,2'-bipiridinom, 4,4'-bipiridinom te trinaest L-aminokiselina i glicinom. Uzorci su pripravljeni metodom isparavanja otopine pri stalnoj temperaturi i uz kontroliranu promjenu temperature. Proizvodi krupnijeg kristalnog zrna dobiveni su u sedam slučajeva: s L-histidinom, L-izoleucinom, L-metioninom, L-prolinom, L-tirozinom, glicinom i ftalazinom. Dobru difrakcijsku kvalitetu pokazali su kristali dobiveni s ftalazinom, a ostali uzorci uglavnom su bili kristalni sraslaci. U konačnici su difrakcijski pokusi napravljeni s kristalima produkta koji je dobiven s ftalazinom te s nekoliko kristala koji su dobiveni u pokusima slijepih proba. Tim kristalnim uzorcima odredene su kristalne i molekulske strukture. U slučaju ftalazina dobiven je inkluzijski spoj stehiometrijskog omjera N_{bed} : $N_{\text{ftalazin}} = 1 : 1$, a kristal sadrži i petnaest molekula vode po jednoj jedinici molekulskog kompleksa. Kristali dobiveni u pokusima slijepih proba primjeri su novih pseudopolimorfa β -ciklodekstrinskog nonahidrata.

Kristali ftalazinskog inkluzijskog spoja su monoklinske simetrije i pripadaju prostornoj grupi C2.

$$[a = 18,896(7) \text{ \AA}, b = 24,639(8) \text{ \AA}, c = 15,282(4) \text{ \AA}, \beta = 109,0(1)^\circ].$$

Kristali pseudopolimrofnih formi β -ciklodekstrinskog nonahidrata su također monoklinske simetrije i pripadaju prostornoj grupi C2.

$$[a = 18,820(1) \text{ \AA}, b = 24,373(1) \text{ \AA}, c = 15,666(1) \text{ \AA}, \beta = 110,3(1)^\circ].$$

$$[a = 18,811(7) \text{ \AA}, b = 24,366(8) \text{ \AA}, c = 15,662(4) \text{ \AA}, \beta = 110,3(1)^\circ].$$

FARMACEUTSKI PRIHVATLJIVE SOLI MEMANTINA I NJIHOVE KRISTALNE FORME

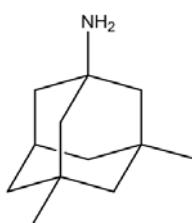
PHARMACEUTICALLY ACCEPTABLE SALTS OF MEMANTINE AND THEIR CRYSTAL FORMS

Mihaela Tuksar¹, Miroslav Žegarac¹, Biljana Brdar², Edislav Lekšić¹, Ernest Meštrović¹

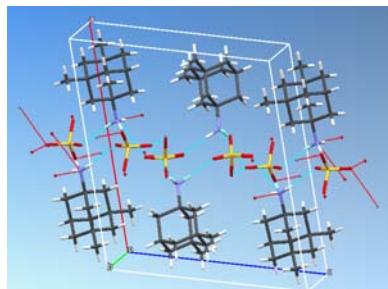
¹Pliva Hrvatska d.o.o., TAPI Istraživanje i razvoj, Prilaz baruna Filipovića 29, 10000 Zagreb, Hrvatska, mihaela.tuksar@pliva.com

²Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemski odsjek, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska

Memantin hidroklorid, kemijski 1-amino-3,5-dimetiladamantan hidroklorid je aktivna farmaceutska supstanca koja je dostupna u obliku ljekovitog pripravka pod imenom Namenda®, a koristi se u liječenju demencije povezane s Alzheimerovom bolesti. S obzirom da se većina aktivnih farmaceutskih supstanci primjenjuje u obliku soli, napravljeno je pretraživanje soli memantin baze.



Slika 1. Memantin baza.



Slika 2. Kristalna struktura memantin hidrogensulfata.

Pripremljeno je više različitih farmaceutski prihvatljivih soli memantina i provedeno pretraživanje polimorfije odabranih soli. Dobivene kristalne forme soli memantina okarakterizirane su difrakcijskim, termometrijskim, spektroskopskim i mikroskopskim metodama. Napravljene su i krivulje topljivosti u različitim otapalima koristeći paralelni kristalizator Crystal 16®.

Prikazani će biti rezultati za nekoliko soli memantina, npr. memantin hidrogensulfat, memantin dihidrogenfosfat i memantin mesilat, a u tijeku je i rad na drugim solima memantina.

KAD JE $Z' > 1$ – STUDIJA ČETIRI SLUČAJA NEKRISTALOGRAFSKE SIMETRIJE

WHEN $Z' > 1$ – FOUR CASE STUDIES IN NON-CRYSTALLOGRAPHIC SYMMETRY

Vladimir Stilinović i Branko Kaitner

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

U strukturama molekulskih kristala, molekule koje same nemaju visoku simetriju najčešće se nalaze na općem položaju u jediničnoj čeliji. Poznate su međutim ipak mnoge strukture u kojima asimetrična jedinka sadrži više molekula (t.j. $Z' > 1$). One se katkad razlikuju u konformaciji ili međumolekulskom povezivanju, dok su katkad molekule povezane lokalnom simetrijom kratkog dosega koja nije uskladena sa ukupnom simetrijom kristala. Takova se simetrija obično naziva nekristalografskom. Ekstremni slučaj nekristalografske simetrije jest pseudosimetrija – strukture pokazuju takvu približnu simetriju da je čak moguće i utočnjavanje modela više simetrije, mada se pri tome javljaju artefakti koji jasno pokazuju da je predpostavljena simetrija viša od stvarne. Ovdje će biti predstavljena četiri slučaja gdje nekristalografska simetrija dovodi do struktura sa $Z' > 1$.

Struktura (*m*-nitrobenzoil)benzoilmetana koji kristalizira u slojevitoj strukturi prostorne grupe $P\bar{1}$ je hipercentrična s 4 neovisne molekule u jediničnoj čeliji. Pojedini slojevi međutim imaju približnu simetriju $p2gg$. Dotična je simetrija prisutna samo unutar sloja, ali ne povezuje molekule iz susjednih slojeva. Drugi slučaj ilustrira problem povezanosti strukturnog nereda i simetrije. Naime, prema objavljenoj strukturi pikolinske kiseline ona kristalizira u centrosimetričnoj prostornoj grupi $C2/c$, s jednom molekulom u asimetričnoj jedinci, pri čemu je položaj karboksilnog vodikovog atoma neodređen. Naše je istraživanje međutim pokazalo da je neuređenost samo artefakt nastao uslijed usrednjavanja zbog predpostavke centrosimetričnosti strukture – struktura je zapravo necentrosimetrična s dvije neovisne molekule u asimetričnoj jedinci.

Kokristal benzojeve kiseline s *o*-hidroksipiridinom kristalizira u prostornoj grupi $P2_1/c$ s četiri simetrijski neovisne formulske jedinke. Dvije su povezane pseudo-inverzijskim centrom čije su parcijalne koordinate bliske očekivanima za inverzijski centar koji bi se javio u slučaju *C*-centrirane rešetke, što dovodi do pojave približne dodatne translacijske simetrije i struktura postaje *pseudo-C2/c*. Struktura 4-metilpiridinijeva pikrata, iako uistinu niske simetrije ($P2_1$) s četiri neovisne formulske jedinke, u tolikoj mjeri obiluje približnim simetrijskim odnosima da je moguće utočnjavanje modela centrosimetrične rombske simetrije (*pseudo*)-*Pbca* sa samo jednom formulskom jedinkom u asimetričnoj jedinci. Međutim, kako dotični model obiluje posve nesuvislim iznosima međuatomskih udaljenosti i kuteva, jasno je da dotična visoka simetrija ne odgovara stvarnoj simetriji kristalne strukture.

UTJECAJ INTERSTICIJSKIH KATIONA NA STABILNOST I ELEKTROKATALITIČKA SVOJSTVA BERLINSKOG MODRILA

INFLUENCE OF INTERSTITIAL CATIONS ON STABILITY AND ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF PRUSSIAN BLUE

Sandra Čičić i Damir Ivezković

*Laboratorij za opću i anorgansku kemiju i elektroanalizu, Zavod za kemiju i biokemiju,
Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb,
Hrvatska, scicic@pbf.hr*

Zahvaljujući svojim specifičnim svojstvima, berlinsko modrilo ($M'[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]$, gdje je M' intersticijski kation, obično K^+) potencijalno je primjenjivo kao elektrokromni materijal, elektrokemijski katalizator i prekursor za sintezu molekulskih magneta temeljenih na miješanim metalnim heksacijanoferatima. Berlinsko modrilo jedan je od najboljih poznatih katalizatora za elektrokemijsku redukciju vodikova peroksida, pa su njegova elektrokatalitička svojstva posebice zanimljiva u području elektrokemijskih senzora. S obzirom da vodikov peroksid nastaje kao primarni produkt biokemijskog prepoznavanja analita u biosenzorima temeljenim na oksidazama, uporabom efikasnog katalizatora koji smanjuje prenapon za redukciju nastalog vodikova peroksida moguće je značajno povećati selektivnost i osjetljivost elektrokemijskog biosenzora. Činjenica je, međutim, da do danas komercijalno nije realiziran niti jedan praktično uporabljiv elektrokemijski senzor koji kao katalizator koristi berlinsko modrilo, čemu je osnovni razlog nestabilnost berlinskog modrila u neutralnom i lužnatom mediju te degradacija njegovih elektrokatalitičkih svojstava pri višim koncentracijama vodikova peroksida.

U ovom radu istražen je utjecaj intersticijskih kationa M' na elektrokatalitička svojstva tankih filmova berlinskog modrila elektrokemijski deponiranih na inertnu elektrodu i njihovu stabilnost u neutralnom i lužnatom mediju. Istražena je efikasnost zamjene preferiranog kationa K^+ u berlinskom modrili drugim monovalentnim kationima i utjecaj te zamjene na konstantu brzine heterogene elektrokatalitičke reakcije redukcije vodikova peroksida na elektrodi modificiranoj berlinskim modrilm. Stabilnost tankih filmova $M'[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]$ ($M' \neq K^+$) u neutralnom i lužnatom mediju utvrđena je praćenjem promjene struje uslijed elektrokatalitičke redukcije vodikova peroksida u području pH između 5 i 10. Na temelju podataka dobivenih spektroelektrokemijskim i potenciometrijskim mjeranjima procijenjene su vrijednosti produkata topljivosti spojeva $M'[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]$ ($M' \neq K^+$), čime je omogućeno izračunavanje približnih vrijednosti osnovnih termodinamičkih veličina za reakciju hidrolitičke degradacije $M'[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]$ u neutralnom i lužnatom mediju te su stvorene prepostavke za računsko pronalaženje stabilnijih katalizatora za elektrokemijsku redukciju vodikova peroksida temeljenih na metalnim heksacijanoferatima.

ELEKTRIČKI MEĐUPOVRŠINSKI SLOJ NA MEĐUPOVRŠINI HEMATIT/VODENA OTOPINA DIKARBOKSILNE KISELINE

ELECTRICAL INTERFACIAL LAYER AT HEMATITE/DICARBOXYLIC ACID AQUEOUS INTERFACE

Jasmina Salopek, Nikola Kallay, Davor Kovačević

Zavod za fizikalnu kemiju, Kemijski odjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska,
davor.kovacevic@chem.pmf.hr

Istraživanje adsorpcije organskih kiselina na metalne okside važno je kako s fundamentalnog, tako i s primjenskog stanovišta. Pritom je posebno zanimljivo ispitati adsorpciju dikarboksilnih kiselina [1] jer se one pojavljuju i kao produkti različitih industrijskih procesa. U ovom su radu međupovršinska svojstva sustava hematit/dikarboksilna kiselina istraživana u prisutnosti natrijeva perklorata praćenjem adsorpcije te određivanjem zeta potencijala i površinskog potencijala [2]. Od dikarboksilnih kiselina korištene su maleinska i fumarna kiselina. Nije uočena značajna razlika u vrijednostima površinskog potencijala hematita u prisutnosti i odsutnosti dikarboksilnih kiselina. Ipak, zeta potencijal kao i odgovarajuće vrijednosti izoelektrične točke određene nakon adsorpcije fumarne i maleinske kiseline na hematit se značajno razlikuju od vrijednosti zeta potencijala čistog hematita. Simultanom interpretacijom [3] eksperimentalnih rezultata koji pokazuju neke razlike u adsorpciji dviju istraživanih dikarboksilnih kiselina, određeni su i parametri koji karakteriziraju električni međupovršinski sloj. Određena konstanta ravnoteže za adsorpciju fumarne kiseline ($\log K^\circ = 4.9 \pm 0.2$) je viša nego konstanta ravnoteže adsorpcije maleinske kiseline ($\log K^\circ = 4.0 \pm 0.1$), dok vrijednosti kapaciteta C_1 u oba slučaja iznose $2.2 \pm 0.3 \text{ F m}^{-2}$.

[1] P Y.-S. Hwang, J. J. Lenhart, Langmuir 24 (2008) 13934–13943.

[2] J. Salopek, N. Kallay, D. Kovačević, Croat. Chem. Acta in press.

[3] D. Kovačević, A. Pohlmeier, G. Özbas, H-D. Narres, N. Kallay, Colloids Surf. 166 (2000) 225–233.

MEĐUPOVRŠINA TEFLON/VODENA OTOPINA ELEKTROLITA

TEFLON/AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION INTERFACE

Tajana Preočanin, Atiđa Selmani, Monika Bjelčić i Nikola Kallay

*Zavod za fizikalnu kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska, tajana@chem.pmf.hr*

Dosadašnja istraživanja inertnih materijala (zrak, ulje, dijamant, grafit, led) u kontaktu s vodenom otopinom elektrolita pokazala su da dolazi do raspodjele iona između unutrašnjosti otopine i međupovršine. Raspodjeluju se ioni nastali disocijacijom vode i ioni elektrolita. Pritom nastaje električni međupovršinski sloj [1]. Elektrokinetička mjerena pokazala su da je izoelektrična točka inertnih materijala u intervalu $2 < \text{pH} < 4$ [2]. Spektroskopska mjerena pokazala su da voda u međupovršinskom sloju ima drugačiju fizikalno-kemiju svojstva u odnosu na unutrašnjost vodene otopine [3]. Rezultati molekulske dinamike ne slažu se s eksperimentalnim rezultatima što je uzrokovalo brojne diskusije. Većina inertnih materijala ima malu specifičnu površinu što onemogućuje određivanje površinske gustoće naboja. Čestice teflona izabrane su kao pogodan sustav za istraživanje jer je površina teflona hidrofobna i inertna u vodenim otopinama elektrolita. Osim toga čestice teflona imaju dobro definirana površinska svojstva (oblik i veličinu čestica), veliku specifičnu površinu te se osim elektrokinetičkog potencijala može odrediti i površinska gustoća naboja [4]. Pretražnom elektronском mikroskopijom i mikroskopijom atomskih sila određena je veličina i morfologija uzoraka teflona korištenih u istraživanju. Metodom potenciometrijske masene titracije (pH) određena je površinska gustoća naboja i točka nul-naboba, a eletrokinetičkim mjeranjima elektrokinetički potencijal i izoelektrična točka čestica teflona u vodenoj otopini KCl [4]. Izotermnim reakcijskim kalorimetrom određene su topline izmijenjene prilikom raspodjele iona između međupovršinskog sloja i unutrašnjosti vodene otopine. Pokazalo se da ove topline također ovise o pH i dosežu maksimalnu vrijednost u području oko točke nul-naboba. Ovaj rezultat može se objasniti različitim dosezima distribucije H^+ i OH^- iona, kao i promjenom hidrofobnosti površine uslijed nabijanja međupovršinskog sloja vode.

1. J. Lützenkirchen, T. Preočanin, N. Kallay, Phys. Chem. Chem. Phys., 10 (2008) 1-10.
2. P. Creux, J. Lachaise, A. Graciaa, J. K. Beattie, J. Phys. Chem. C, 111 (2007) 3753-3755.
3. N. Mishchuk, J. Colloid Interface Sci. 320 (2008) 599-607.
4. T. Preočanin, A. Selmani, P. Lindqvist-Reis, F. Heberling, J. Lützenkirchen, N. Kallay, Colloids and surfaces: A, Physicochemical and engineering aspects, 412 (2012) 120-128.

UTJECAJ MEĐUPOVRŠINSKE VODE NA ELEKTRIČNA SVOJSTVA POVRŠINA METALNIH OKSIDA

EFFECT OF INTERFACIAL WATER ON ELECTRICAL PROPERTIES OF METAL OXIDE SURFACES

Tajana Preočanin, Marin Sapunar, Danijel Namjesnik i Nikola Kallay

Zavod za fizikalnu kemiju, Kemski odjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska, tajana@chem.pmf.hr

Konstrukcija monokristalnih elektroda omogućila je direktno mjerjenje površinskog potencijala (ψ_0) pojedinih ploha metalnih oksida [1]. Mjerena površinska potencijala znatno su unaprijedila analizu ravnoteže površinskih reakcija kao i poznavanje stanja površine. Površinski potencijal metalnih oksida ovisi o pH, a odstupanje od Nernstove jednadžbe određeno je omjerom površinskih koncentracija nabijenih površinskih skupina, što je važna informacija pri razmatranju ravnoteže međupovršinskih reakcija.

Izmjereni su površinski potencijali različitih kristalnih ploha što je omogućilo praćenje transformacije površine te određivanje standardnih konstanti ravnoteže površinskih reakcija. Pretpostavljena je mogućnost postojanja više od jedne vrste amfoternih površinskih skupina na jednoj kristalnoj plohi. Razrađen je model za sustav u kojem su dvije različite kristalne plohe u direktnom kontaktu izložene vodenoj otopini elektrolita.

Mjerena površinska potencijala pojedinih ploha safira i hematita [2,3] ukazuju na nelinearnu $\psi_0(\text{pH})$ funkciju. U širokom pH području ($5 < \text{pH} < 9$) površinski potencijal je blizak nuli, a elektrokinetički potencijal negativan. Ovaj neočekivani nalaz upućuje na značajan doprinos međupovršinske vode elektrokinetičkim pojavama. Elektrokinetička mjerjenja s kemijski inertnim materijalima pokazuju ovisnost o pH, te da je izoelektrična točka međupovršinske vode oko $\text{pH}_{\text{lep}} \approx 3$. Prema tome je međupovršinska voda negativno nabijena u širokom pH području ($\text{pH} > 5$) što objašnjava negativni elektrokinetički potencijal usprkos neznatnog površinskog potencijala. Razlog za ovakvo ponašanje leži u većem afinitetu OH^- iona spram međupovršine u odnosu na H^+ ione [4]. Postojanje nabijenog sloja vode uz metalne okside znatno otežava istraživanje površinskih reakcija i stanja u električnom međupovršinskom sloju metalnih oksida i dovodi u pitanje sve dosadašnje rezultate dobivene za ove sustave.

- [1] N. Kallay, Z. Dojnović, A. Čop, J. Colloid Interface Sci., 286 (2005) 610–614.
- [2] J. Lützenkirchen, R. Zimmermann, T. Preočanin *et al*, Adv. Coll. Int. Sci. 157 (2010) 61-74.
- [3] J. Lützenkirchen, T. Preočanin, F. Stipić, F. Heberling, J. Rosenqvist, N. Kallay, u pripremi
- [4] N. Kallay, F. Šupljika, T. Preočanin, Adsorption, doi: 10.1007/s10450-012-9442-y

ODREĐIVANJE ELEKTROKINETIČKOG POTENCIJALA MEĐUPOVRŠINE PLIN/VODENA OTOPINA ELEKTROLITA

DETERMINATION OF ELECTROKINETIC POTENTIAL OF GAS/AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION INTERFACE

Tajana Preočanin, Matija Lovrak, Filip Šupljika, Josip Barun, Nikola Kallay

*Zavod za fizikalnu kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska, tajana@chem.pmf.hr*

Elektrokinetički (ζ) potencijal mjehurića inertnog plina u vodenim otopinama elektrolita daje vrijedne informacije za razumijevanje ponašanja međupovršinskog sloja vode uz inertne površine [1]. Dosadašnje elektroforetske metode su zahtjevne i spore jer je potrebno proizvesti mjehuriće podjednake veličine u sustavu velike površinske napetosti. Predložena je nova, jednostavna i brza metoda za mjerjenje elektrokinetičkog potencijala mjehurića inertnog plina u vodenim otopinama elektrolita [2]. Metoda se temelji na mjerjenju elektromotivnosti galvanskog članka sastavljenog od dvije referentne elektrode, jedne izložene mjehurićima a druge zaštićene od pristupa mjehurića. Razlika elektromotivnosti članka u prisustvu i odsustvu mjehurića posljedica je električnog polja oko mjehurića u kontaktu s referentnom elektrodom te je nazvana „kontaktni potencijal“. Uz pomoć modela električkog međupovršinskog sloja izvedeni su izrazi za preračunavanje kontaktnog potencijala u elektrokinetički potencijal. Metoda je ispitana te je ustanovljeno da daje pouzdane rezultate. Ispitan je utjecaj pH na elektrokinetički potencijal mjehurića argona u vodenim otopinama različitih elektrolita. Za međupovršinu argon/vodena otopina elektrolita izoelektrična točka ustanovljena je pri $pH_{iep} \approx 4$ što je u dobrom slaganju s elektrokinetičkim mjernjima [3].

[1] J. Lützenkirchen, T. Preočanin, N. Kallay, PCCP 10 (2008) 4946-4955.

[2] N. Kallay, M. Lovrak, F. Šupljika, T. Preočanin, u pripremi

[3] T. W. Healy, D. W. Fuerstenau, J. Colloid Interface Sci. 309 (2007) 183–188.

**ELEKTROKEMIJSKA I ANTIOKSIDACIJSKA SVOJSTVA
(+)-KATEHINA, KVERCETINA I RUTINA**

**ELECTROCHEMICAL AND ANTIOXIDANT PROPERTIES OF
(+)-CATECHIN, QUERCETIN AND RUTIN**

Martina Medvidović-Kosanović¹, Marijan Šeruga², Lidiya Jakobek²,
Ivana Novak³

¹*Department of Chemistry, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Cara Hadrijana
8/A, HR-31000 Osijek, Croatia, mmkosano@kemija.unios.hr*

²*Faculty of Food Technology, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Franje Kuhača
20, HR-31000 Osijek, Croatia, marijan.seruga@ptfos.hr, ljacobek@ptfos.hr*

³*Institute for Medical Research and Occupational Health, Toxicology Unit, Ksaverska
cesta 2, p.p. 291, HR-10001 Zagreb, Croatia, inovak@imi.hr*

Electrochemical and antioxidant properties of natural occurring polyphenols ((+)-catechin, quercetin and rutin) were investigated. Electrochemical studies were performed in polyphenolic solutions of concentrations, 1×10^{-6} – 1×10^{-3} mol dm⁻³, in pH interval from 2.5 to 8.0 at constant ionic strength ($I_c = 0.1$ mol dm⁻³). The following electrochemical techniques were used: cyclic voltammetry, linear sweep voltammetry, differential pulse voltammetry and square-wave voltammetry.

It was determined that the electrochemical oxidation process of investigated polyphenols on the glassy carbon electrode is reversible, pH dependent and the products of electrochemical oxidation are strongly adsorbed on the electrode surface [1], [2].

Antioxidant properties of the mentioned polyphenols were studied by UV-VIS spectroscopy with the ABTS reagent. It was determined that quercetin has the highest antioxidant capacity, followed by (+)-catechin and rutin [2].

[1] M. Medvidović-Kosanović, M. Šeruga, L. Jakobek, I. Novak, Collect. Czech. Chem. C. 75 (2010) 547–561.

[2] M. Medvidović-Kosanović, M. Šeruga, L. Jakobek, I. Novak, Croat. Chem. Acta 83 (2010) 197–207.

PRIMJENA Au/CA/NTA SENZORA ZA ODREĐIVANJE OLOVA VOLTAMMETRIJOM KATODNOG OTAPANJA

APPLICATION OF Au/CA/NTA SENSOR FOR LEAD DETERMINATION BY CATHODIC STRIPPING VOLTAMMETRY

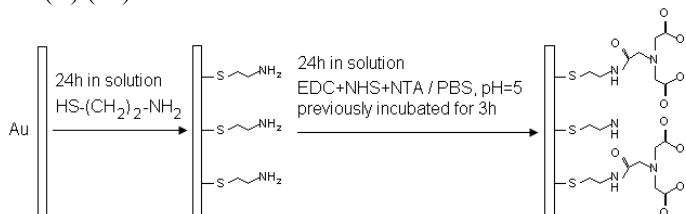
Marina Palčić¹, Irena Kereković², Stjepan Milardović², Zorana Grabarić¹,
and Frankica Kapor³

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

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

³Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, University of Zagreb, Pierottijeva
6, HR-10000 Zagreb, Croatia

A self assembled monolayer (SAM) of cysteamine (CA) was prepared on the surface of gold disc electrode and further modified with nitrilotriacetic acid (NTA). Characterization of prepared Au/CA/NTA electrode was done with cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in the presence of potassium hexacyanoferrate(II)/(III).



Sensor preparation scheme

Thus prepared electrode was tested for determination of lead. The binding of Pb²⁺ onto the modified electrode was successfully performed in the wide range of tested concentrations. The response of modified electrode to Pb²⁺ concentration was measured by cathodic stripping voltammetry. Under the optimized working conditions (accumulation time, pH for lead accumulation, and pH for lead stripping), the dependence of the stripping peak current response on concentration of Pb²⁺ was linear in the range of 0.001–10 µM with a correlation coefficient of 0.9839. The interference of Co²⁺, Ni²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺ and Ca²⁺ was significantly reduced in boric buffer, pH = 7. Lead determination in potable and thermal water samples confirmed practical application of the prepared sensor.

**SCREEN-PRINTED SENZOR KAO DETEKTOR PRI
ODREĐIVANJU TENZIDA**

**THE SCREEN-PRINTED SENSOR AS A DETECTOR IN
SURFACTANT DETERMINATION**

Olivera Galović, Marija Horvat, Milan Sak-Bosnar

*Department of Chemistry, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek,
Cara Hadrijana 8/A, 31000 Osijek, Croatia*

Synthetic surface-active substances (surfactants) are produced worldwide in large amounts. Surfactants as environmental pollutants are present in various materials, including natural and waste waters, process solutions of industrial enterprises, household consumer products, etc.

The most widely used technique in ionic surfactant analysis is the so-called two-phase titration method [1], but this technique suffers from a large number of drawbacks (limitation of application to strongly coloured and turbid samples, the toxicity of the organic chlorinated solvent used, the formation of emulsion during titration which can disturb visual end-point detection, the numerous matrix interferences, etc).

The potentiometry with ion-selective electrodes (ISE) used as sensors, is a promising, simple, rapid available and inexpensive method for determining surfactants, which overcomes most of the limitations mentioned [2-5].

The electrode may be sensitive to the analyte or to the titrant. Basically, these electrodes have the same design: the electroactive part of an ISE membrane consists of an ion-pair ($C^+ A^-$), where A^- is anion of an anionic surfactant (AS) and C^+ is positively charged counter ion, usually a cation of a cationic surfactant (CS). This kind of ISE is suitable for the detection of A^- and C^+ .

In this investigation 1,3-didecyl-2-methylimidazolium-tetraphenylborate (DMI-TPB) was used as sensing ion-pair element which was implemented on a screen-printed carrier, consisting of a conducting substrate as a sensing material carrier and an Ag/AgCl electrode as a reference. Platinum, gold and carbon paste were used as conducting carriers.

The sensor was applied for potentiometric determination of single pure and technical grade ionic surfactants and their content in commercial products.

- [1] V.W. Reid, G.F. Longman, E. Heinerth, Tenside 4 (1967) 292-304.
- [2] B. Kovacs, B. Csoka, G. Nagy, A. Ivaska, Anal. Chim. Acta 437 (2001) 67-76.
- [3] R. Matesic-Puac, M. Sak-Bosnar, M. Bilic, B.S. Grabaric, Sens. Actuat. B, 106 (2005) 221-228.
- [4] E. Khaled, G.G. Mohamed, T. Awad, Sens. Actuators B 135 (2008) 74-80.
- [5] M. Sak-Bosnar, D. Madunić-Čačić, N. Sakač, M. Samardžić, Ž. Kurtanjek, Sensor Lett. 9 (2011) 491-498.

**VODLJIVOST CEZIJEVOG BROMIDA U MIJEŠANIM
OTAPALIMA BUTAN-2-OL – VODA**

**CONDUCTOMETRIC STUDY OF CESIUM BROMIDE IN
BUTAN-2-OL - WATER MIXTURES**

Ante Prkić¹, Vesna Sokol², Perica Bošković²

¹ Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry and Technology, Teslina 10/V,
21000 Split, Croatia.

² Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry and Technology, Teslina 10/V,
21000 Split, Croatia

Izmjerene su molarne provodnosti razrijedjenih otopina cezijevog bromida u binarnim smjesama butan-2-ola (5, 8, 10, 12 i 15 mas. %) i vode pri pet temperatura od 288.15 do 308.15 K. Obradom podataka Lee-Wheatonove jednadžbe za provodnost izračunate su granična molarna provodnost (A_0) i konstanta za asocijaciju iona u parove (K_A). Iz ovisnosti K_A i A_0 o temperaturi dobivene su termodinamičke veličine za reakciju asocijacije (ΔG° , ΔH° i ΔS°), odnosno aktivacijska entalpija ionskog gibanja, ΔH^\ddagger . Zajedno s Waldenovim produktom navedene su veličine raspravljene u svjetlu “bazičnosti”, strukture, viskoznosti i permitivnosti otapala.

KOMPLEKSIRANJE KATIONA ALKALIJSKIH METALA S TERCIJARNIM AMIDNIM DERIVATIMA KALIKS[4]ARENA

COMPLEXATION OF ALKALI METAL CATIONS BY CALIX[4]ARENNE TERTIARY AMIDE DERIVATIVES

Gordan Horvat¹, Leo Frkanec², Vladislav Tomišić¹

¹ Zavod za fizikalnu kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Horvatovac 102A, 10000, Zagreb, Hrvatska, ghorvat@chem.pmf.hr

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

Priredena su dva derivata kaliks[4]arena s tercijarnim amidnim supstituentima na donjem obodu kaliksarenskog prstena (**1** i **2**). Kompleksacijski afiniteti pripravljenih liganada prema kationima alkalijskih metala proučavani su u acetonitrilu UV spektrometrijskim titracijama te primjenom izotermne mikrokalorimetrije. Određene su konstante stabilnosti odgovarajućih kompleksa, kao i pripadajuće termodinamičke reakcijske veličine. Proučeno je vezanje molekule acetonitrila u hidrofobnu kaliksarensku šupljinu i utjecaj te pojave na reakcije kompleksiranja kationa. Da bi se stekao detaljniji uvid u procese vezanja kationa i molekula otapala s istraživanim spojevima provedene su odgovarajuće računalne simulacije primjenom metode klasične molekulske dinamike.

Sintetizirani kaliksareni jako dobro vežu alkalijske katione u acetonitrilu. Uočeno je da je stabilnost kompleksa s tercijarnim amidnim derivatima kaliks[4]arena znatno veća od one koja odgovara derivatima sa sekundarnim amidnim supstituentima. U odnosu na slobodne ligande, njihovi kompleksi s alkalijskim kationima pokazuju veću sklonost inkluziji molekula otapala uslijed povoljne preorganizacije kaliksarenske *košare*.



SINTEZA I RENDGENSKA STRUKTURNA ANALIZA 1,6-DISUPSTITUIRANIH DIAMANTANA

SYNTHESIS AND X-RAY STRUCTURAL ANALYSIS OF 1,6-DISUBSTITUTED DIAMANTANES

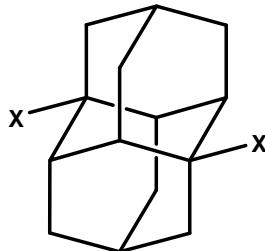
Marina Šekutor¹, Krešimir Molčanov¹, Kata Mlinarić-Majerski¹,
Robert Glaser²

¹Ruder Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb, Croatia, majerski@irb.hr

²Department of Chemistry, Ben-Gurion University of the Negev, Beer-Sheva 84105, Israel

Adamantane polycyclic compounds have recently found their use in studies of molecular recognition and self-assembly properties of cucurbit[n]uril macrocycles.[1] In these complexes the highly selective binding interactions with cationic species are driven by a combination of ion-dipole interactions, hydrogen bonds and the hydrophobic effect.

We recently synthesized various 2,6-diaminoadamantane salts [2] with the aim of studying their interactions with cucurbit[n]uril family of compounds and in the continuation of this research we turned our attention to diamantane.[3] Some 1,6-disubstituted derivatives of diamantane are already known in the literature,[4] but we sought to synthesize the positively charged 1,6-diamine salts such as **4** and **5** for further use in the binding studies.



- 1** X = Cl
2 X = NHAc
3 X = N₃
4 X = NH₃Cl
5 X = NMe₂HI

Herein we report the synthesis and crystal structure determination of a number of 1,6-disubstituted diamantanes.

- [1] S. Liu, C. Ruspic, P. Mukhopadhyay, S. Chakrabarti, P. Y. Zavalij, L. Isaacs, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 15959-15967.
[2] R. Glaser, A. Steinberg, M. Šekutor, F. Rominger, O. Trapp, K. Mlinarić-Majerski, Eur. J. Org. Chem. (2011) 3500-3506.
[3] H. Schwertfeger, A. A. Fokin, P. R. Schreiner, Angew. Chem. Int. Ed. 47 (2008) 1022-1036.
[4] a) Y.-T. Chern, J.-J. Wang, Tetrahedron Lett. 36 (1995) 5805-5806. b) M. C. Davis, D. A. Nissan, Synth. Commun. 36 (2006) 2113-2119.

**SINTEZA I TESTIRANJE KIRALNIH NEPOKRETNIH FAZA
TEMELJENIH NA N-(1-ARILPROPYL)-3,5-
DINITROBENZAMIDNOM SELEKTORU**

***SYNTHESIS AND EVALUATION OF CHIRAL STATIONARY
PHASES CONTAINING N-(1-ARYLPROPYL)-3,5-
DINITROBENZAMIDE SELECTOR***

Anamarija Knežević, Vladimir Vinković

Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, Zagreb, Anamarija.Knezevic@irb.hr

New cognitions in the field of chiral recognition of Pirkle-type chiral stationary phases (CSPs), led us to the design of the new sort of CSPs. In order to enhance the enantioseparation capability these new Pirkle-type CSPs have fewer non-stereoselective adsorption sites. An *N*-(1-arylpropyl)-3,5-dinitrobenzamide unit is rigid and possesses a strong π -accepting 3,5-dinitrobenzoyl (DNB), and a strong π -donating aromatic group (Ar). Aromatic groups include 1-naphthalenyl, 4-methylphenyl, 3,5-dimethylphenyl, 2-methylphenyl, 2,4,6-trimethylphenyl, 4-methylnaphthalen-1-yl, phenyl, 9-phenantryl and 2-methylnaphthalen-1-yl.

The preparation of selector starts with commercially available aldehydes which in easygoing Knoevenagel reaction produce corresponding esters. Acrylic esters are easily reduced to allyl alcohols which are converted to trichloroacetimidates in the DBU catalyzed reaction. The thermal Overman rearrangement of allyl trichloroacetimidates results in 2,2,2-trichloro-*N*-(1-aryllallyl)acetamides which are hydrolyzed to racemic amines. Resolution of amines was accomplished using *Candida antarctica* lipase B in various organic solvents and with different acyl donors resulting with amines in a moderate to excellent enantiomeric excess. In reaction of prepared amines with 3,5-dinitrobenzoyl chloride the targeted selectors were produced. In cases where enzymatic resolution did not result in satisfying ee, racemic amines were derivatised with 3,5-dinitrobenzoyl chloride and enantiomers of obtained DNB-amides resolved using semi-preparative chiral liquid chromatography.

The method for binding the chiral selector to silica gel was selected in such a manner that additional polar groups are not introduced in the structure of CSP. CSPs prepared in this way were further end-capped to minimize the number of polar silanol groups. Completed CSPs were evaluated on a number of racemic analytes.

NEW METHOD FOR PREPARATION OF N-SUBSTITUTED 2-(HYDROXYIMINO)ACETAMIDES

NOVA METODA PRIPRAVE N-SUPSTITUIRANIH 2-(HIDROOKSIIMINO)ACETAMIDA

Nikola Maraković¹, Anamarija Knežević², Goran Šinko¹, Vladimir Vinković²

¹*Institute for Medical Research and Occupational Health, Ksaverska c. 2, Zagreb,
nmarakovici@imi.hr*

²*Ruder Bošković Institute, Bijenička 54, Zagreb, Anamarija.Knezevic@irb.hr*

Current therapy in case of poisoning with organophosphorous (OP) nerve agents and pesticides includes an antimuscarinic drug (e.g., atropine), an anticonvulsant drug (e.g., diazepam), and an acetylcholinesterase (AChE) reactivator of the quaternary pyridinium aldoxime family (pralidoxime, trimedoxime, obidoxime, HI-6, Hlö-7). However, commonly used quaternary pyridinium aldoximes do not cross the blood-brain barrier (BBB) due to their permanent positive charge, thus preventing reactivation of central nervous system (CNS) inhibited AChE. Recently attempts have been made to develop efficient uncharged reactivators, including *N*-substituted 2-hydroxyiminoacetamides. Here, we describe method susceptible for preparation of highly functionalized and structurally diverse *N*-substituted 2-(hydroxyimino)acetamides.

The preparation starts with commercially available (*E*)-3-phenylprop-2-en-1-ol which is easily converted in the 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) catalyzed reaction into corresponding allyl trichloroacetimidate. The allyl trichloroacetimidate is subsequently submitted to thermal Overman rearrangement to give 2,2,2-trichloro-*N*-(1-phenylallyl)acetamide which is hydrolyzed under alkaline conditions to 1-phenylprop-2-en-1-amine. Amine group was protected using di-tert-butyl dicarbonate to give tert-butyl (1-phenylallyl)carbamate. Subsequently alkene group underwent hydroboration with 9-borabicyclo[3.3.1]nonane (9-BBN) followed by oxidation of the resulting organoborane with hydrogen peroxide to form anti-Markovnikov alcohol tert-butyl (3-hydroxy-1-phenylpropyl)carbamate. Alcohol moiety was converted to the azide moiety with diphenyl-phosphoryl azide (DPPA) in the presence of DBU. Treatment of the resulting *N*-protected amine with trifluoroacetic acid (TFA) gave 3-azido-1-phenylpropan-1-amine. Finally, amidation of ethyl glyoxylate oxime with 3-azido-1-phenylpropan-1-amine yielded the final product *N*-(3-azido-1-phenylpropyl)-2-(hydroxyimino)acetamide.

The prepared *N*-(3-azido-1-phenylpropyl)-2-(hydroxyimino)acetamide can be further structurally modified since azide moiety can undergo extremely reliable Cu(I) catalyzed Huisgen dipolar cycloaddition of azides and alkynes, thus enabling implementation of various structural elements with different functional groups. This is of utmost importance in order to develop new efficient uncharged AChE reactivators.

NOVA, ČISTIJA KVATERNIZACIJA PIRIDOKSAL-OKSIMA FENACIL-BROMIDIMA

NEW AND CLEANER QUATERNIZATION OF PYRIDOXAL-OXIME WITH PHENACYL BROMIDES

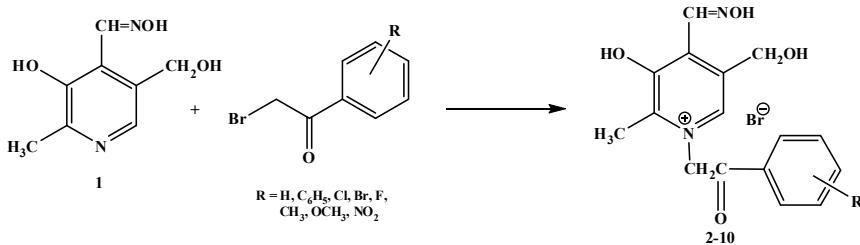
Spomenka Kovač¹, Valentina Bušić¹, Dajana Gašo-Sokač^{1,2}

¹ Odjel za kemiju, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Cara Hadrijana 8/A HR-31000 Osijek, Hrvatska

² Prehrambeno-tehnološki fakultet, Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Kuhačeva 20, HR-31000 Osijek, Hrvatska

Napredak znanosti i tehnologije uzrokovao je narušavanje prirode, što se očituje u klimatskim promjenama, nastajanju ozonskih rupa i nakupljanju nerazgradljivih organskih onečišćivača u svim dijelovima biosfere – atmosferi, vodi i zemljištu. Da bi se sačuvali prirodni resursi i okoliš stvara se nova generacija znanstvenika i tehnologa koji na ekonomskoj osnovi analiziraju procese i materijale uporabljene u proizvodnji i razvoju.

U radu su izvedene reakcije kvaternizacije piridoksal-oksima supstituiranim fenacil-bromidima ($R = H, C_6H_5, Cl, Br, F, CH_3, OCH_3, NO_2$) mehanokemijskim putem. Reakcija kvaternizacije izvršena je mehaničkom aktivacijom kovalentnih veza, usitnjavanjem i miješanjem reaktanata sa malom količinom silikagela u tarioniku, gdje je uočeno nastajanje produkta. Mehanokemijske organske reakcije bez uporabe otapala nov su način priprave organskih spojeva, a posebna važnost suhih postupaka leži u provođenju organskih reakcija po načelima „zelene kemije“.



[1] A.R. Bendale, R. Bhatt, A. Nagar, A.G. Jadhav, G. Vidyasagar, Der Pharma Chemica, 3(2) (2011) 34-38.

[2] A.R. Bendale, D. Kotak, D.P. Damahe, S.P. Narkhede1, A.G. Jadhav, G. Vidyasagar, Der Chemica Sinica 2(2) (2011) 20-24.

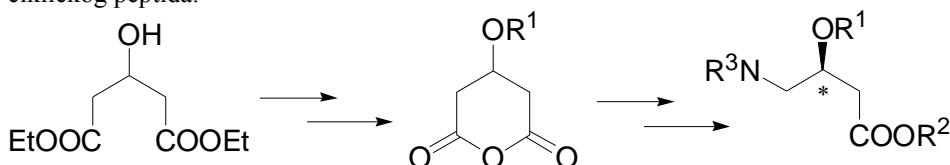
ASIMETRIČNA SINTEZA ZAŠTIĆENE 3-AMINO-4-HIDROKSIBUTANSKE KISELINE

ASYMMETRIC SYNTHESIS OF PROTECTED 3-AMINO-4-HYDROXY-BUTYRIC ACID

Trpimir Ivšić, Irena Dokli, Ana Rimac, Zdenko Hameršak

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska, email: tivsic@irb.hr

Kao derivat neurotransmitora prisutnog u živčanim sustavima sisavaca, GABOB (γ -amino- β -hidroksibutanska kiselina)[1] se koristi u liječenju epilepsije, shizofrenije i drugih sličnih kliničkih poremećaja. Dodatnu važnost ima kao intermedijer u sintezama spojeva poput karnitina (vitamin B₃), negamicina (antibiotik) ili mikrosklerodermina E, antitumorskog cikličkog peptida.



Polazeći od dietil-3-hidroksiglutarata, uvedeno je nekoliko različitih zaštita hidroksilne skupine. Hidrolizom estera i dehidratacijom odgovarajuće dikiselne pripravljeni su ciklički mezo anhidridi. Enantioselektivnom alkoholizom anhidrida[2,3] u prisutnosti katalizatora na bazi alkaloida dobiveni su kiralni monoesteri u optičkim čistoćama > 90 %. Na slobodnom karboksilnom kraju je potom Curtiusovom pregradnjom uvedena zaštićena amino skupina. Na taj način je dobiven kiralni gradivni blok s tri različite zaštitne skupine.

- [1] M. Ordóñez, V. Labastida-Galván, and S. Lagunas-Rivera, *Tetrahedron: Asymmetry* 21 (2010) 129–147.
- [2] M.D.D. de Villegas, J.A. Gálvez, P. Etayo, R. Badorrey, and P. López-Ram-de-Viu, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 5564–5587.
- [3] Z. Rodriguez-Docampo, and S.J. Connon, *ChemCatChem* 4 (2012) 151–168.

SINTEZA I REZOLUCIJA ADAMANTANSKE β -AMINOKISELINE

SYNTHESIS AND RESOLUTION OF ADAMANTANE β -AMINO ACID

Rosana Ribić, Vesna Petrović Peroković, Željka Car i Srđanka Tomić

Zavod za organsku kemijsku, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Horvatovac 102A, Zagreb, Hrvatska, rribic@chem.pmf.hr

Derivati adamantana pobuđuju veliko zanimanje zbog svojih bioloških aktivnosti. Mnogi od njih pokazuju potencijalno terapeutsko djelovanje. U kliničkoj upotrebi za lijeчењe neurodegenerativnih poremećaja, viralnih infekcija i dijabetesa tipa 2 trenutno se nalazi sedam spojeva. Ugradnjom lipofilne adamantanske podjedinice u spojeve povećava se njihova propusnost kroz membranu i ili susceptibilnost prema hidrolitičkim enzimima (amidazama i esterazama) i tako povećava biološku dostupnost. [1]

Adamantanske aminokiseline koriste se za modifikaciju biološki aktivnih peptida, kao što su enkefalini [2] i desmuramilpeptidi [3]. Modificirani peptidi također se koriste u istaživanjima peptid-receptor interakcija. Naime, uvođenjem neprirodnih aminokiselina uzrokuju se konformacijske promjene u peptidima. Osobito su zanimljive aminokiseline s velikim supstituentima u bočnim ograncima jer mogu umanjiti konformacijsku mobilnost peptida. [4]

Naš cilj bio je pripraviti novu β -adamantansku aminokisinu koja će se dalje koristiti u SAR (structure-activity relationship) ispitivanjima adamantanskih desmuračidipeptida. Kao prekursor korišten je etilni adamantan-2-ilidencijanoacetat iz kojeg je ujedno moguće pripraviti i α -adamantansku aminokiselinu. Racemična 2-(adamant-2-il)-3-aminopropionska kiselina dobivena je u svega tri koraka u vrlo dobrom iskorištenju, a u svrhu provođenja rezolucije ispitane su metode kemijskih i enzimskih transformacija.

- [1] J. Liu, D. Obando, V. Liao, T. Lifa, R. Codd, Eur. J. Med Chem. 46 (2011) 1949-1963.
- [2] Š. Horvat, K. Mlinarić-Majerski, Lj. Glavaš-Obrovac, A. Jakas, J. Veljković, S. Marczi, G. Kragol, M. Roščić, M. Matković, A. Milostić-Srb, J. Med. Chem. 49 (2006) 3136-3142.
- [3] R. Ribić, L. Habjanec, B. Vranešić, R. Frkanec, S. Tomić, Chem. Biodiv. 9 (2012) 777-788.
- [4] H. Josien, S. Levielle, A. Brunissen, M. Saffroy, Y. Torrens, J.-C. Beaujouan, J. Glowinski, G. Chassaing, J. Med. Chem. 37 (1994) 1586-1601.

PRIPRAVA 3-HIDROKSI-2-METIL-1-(*p*-METOKSIFENIL)PIRIDIN-4-ONA I NJEGOVA ULOGA KAO KOMPLEKSIRAJUĆEG REAGENSA

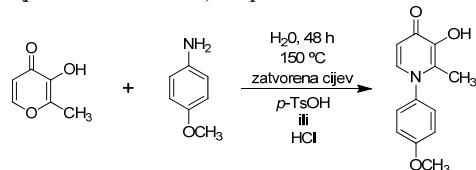
SYNTHESIS OF 3-HYDROXY-2-METHYL-1-(*p*-METHOXYPHENYL)PYRIDINE-4-ONE AND ITS ROLE AS COMPLEXING AGENT

Vesna Petrović Peroković, Ivana Manenica, Astrid Gojmerac Ivšić

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

Derivati 3-hidroksipiridin-4-ona skupina su heterocikličkih spojeva širokog spektra primjene[1] koja se temelji na sposobnosti keliranja različitih metalnih iona, primjerice željezo(III), aluminij(III), nikal(II), kobalt(II), cink(II) i drugih. Ovi spojevi mogu pokazivati različita terapeutска djelovanja, ali se koristiti i kao ligandi za spektrofotometrijsko određivanje metalnih iona.[2]

U ovom radu opisana je priprava 3-hidroksi-2-metil-1-(*p*-metoksifenil)piridin-4-ona, *N*-aril supstituiranog derivata 3-hidroksipiridin-4-ona s metoksi skupinom u *para* položaju aromatskog prstena. Spoj je pripravljen u jednom koraku iz polaznog maltola (3-hidroksi-2-metilpiran-4-ona) i anisidina (*p*-metoksianilina) uz *p*-TsOH i HCl kao katalizatore.



Ispitana je reakcija sintetiziranog piridinonskog derivata i metalnih iona željeza(III) odnosno vanadija(V). Spektrofotometrijskim mjeranjima određeni su optimalni uvjeti za ekstrakciju kao i sastav nastalih kompleksa. Dobiveni rezultati uspoređeni su se s rezultatima kompleksiranja željeza(III)[2] i vanadija(V)[3] s 3-hidroksi-2-metil-1-(*p*-aminofenil)piridin-4-onom, derivatom piridinona koji u *para* položaju ima amino-skupinu.

[1] M. A. Santos, S. M. Marques, S. Chaves, *Coord. Chem. Rev.* 256 (2012) 240-259.

[2] A. Gojmerac Ivšić, V. Tomišić, Ž. Car, B. Prugovečki, S. Tomić, *J. Mol. Struct.* 290 (2011) 237-243.

[3] A. Gojmerac Ivšić, Ž. Car, S. Tomić, Spectrophotometric study of reaction of vanadium(V) and 3-hydroxy-2-methyl-1-(*p*-aminophenyl)pyridine-4-one, 13. Ružičkini dani, 16. – 17.9.2010., Vukovar.

**PRIPRAVA, MOLEKULSKA I KRISTALNA STRUKTURA
[2-METIL-1-(*p*-METOKSIFENIL)PIRIDIN-4-ON-3-IL]-
ADAMANTAN-1-ILETHANOATA**

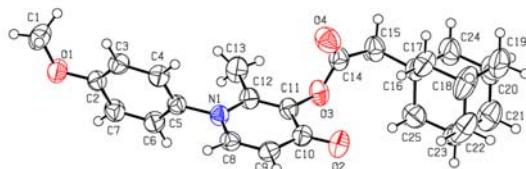
***SYNTHESIS, MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURE OF
[2-METHYL-1-(*p*-METHOXYPHENYL)PYRIDINE-4-ONE-3-YL]
ADAMANTANE-1-YLETHANOATE***

Ivana Manenica, Vesna Petrović Peroković, Biserka Prugovečki, Željka Car

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

Derivati 3-hidroksipiridin-4-ona skupina su heterocikličkih spojeva koja pokazuje širok spektar bioloških aktivnosti poput antibakterijske, protuupalne, analgetske, antitumorske i drugih, a značajna je njihova primjena i u liječenju Parkinsonove i Alzheimerove bolesti te dijabetesa.[1] Terapijska primjena temelji se na sposobnosti piridinonskih derivata da kompleksiraju različite metalne ione, primjerice željezo(III), aluminij(III), nikal(II), kobalt(II), cink(II) i druge. Radi povećanja biodostupnosti ovi se ligandi sintetski modificiraju uvođenjem lipofilnih jedinica u njihove strukture. Jedna od njih je adamantanska struktura[2], koja je korištena u ovom radu.

U radu je opisana priprava estera adamantan-1-iloctene kiseline i 3-hidroksi-2-metil-1-(*p*-metoksifenil)piridin-4-ona. Reakcija je provedena u uvjetima Steglichove esterifikacije (EDC/DMAP). Pripravljeni ester, koji će poslužiti za biološka ispitivanja, identificiran je standardnim spektroskopskim postupcima te metodom difrakcije rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu. Spoj kristalizira u monoklinskom sustavu, u prostornoj grupi $C\ 2/c$. Adamantanski dio sadrži četiri cikloheksanska prstena u konformaciji stolice. Ravnine piridonskog i fenilnog prstena su pod kutem od $78.44(12)^\circ$. U kristalnoj strukturi molekule se povezuju slabim $C4-H\cdots O2[2-x,3-y,-z]$ ($d(C4\cdots O2)=3.348(2)$ Å) međumolekulskim interakcijama, a unutar molekule prisutne su $C13-H\cdots O3$ ($d(C13\cdots O3)=2.832(3)$ Å) interakcije.



[1] M. A. Santos, S. M. Marques, S. Chaves, *Coord. Chem. Rev.* 256 (2012) 240-259.

[2] J. Liu, D. Obando, V. Liao, T. Lifa, R. Cood, *Europ. J. Med. Chem.* 46 (2011) 1949-1963.

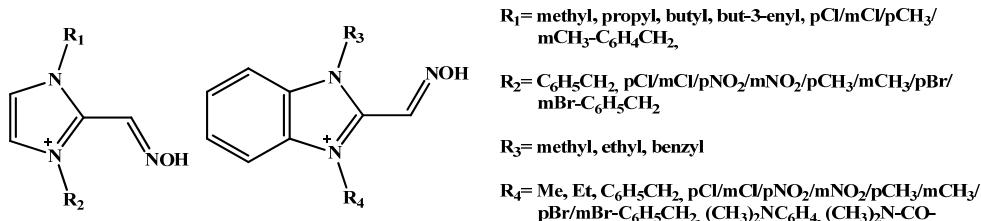
NOVI HETEROCIKLIČKI OKSIMI I NJHOVA INTERAKCIJA S BUTIRILKOLINESTERAZAMA

NOVEL HETEROCYCLIC OXIMES AND THEIR INTERACTIONS WITH BUTYRYLCHOLINESTERASES

Sandro Makarić, Sara Morasi Piperčić, Krešimir Baumann, Ines Primožič,
Srđanka Tomić

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a,
10000 Zagreb, Croatia, ines.primozic@chem.pmf.hr

Highly toxic acetylcholinesterase inhibiting pesticides, organophosphates (OP) and carbamates are intensively used throughout the world and continue to be responsible for poisoning and deaths.^{1,2} Since there is still no single, broad-spectrum compound suitable for the antidotal treatment of poisoning with all OP agents a series of novel aliphatic and aromatic quaternary salts of *N*-alkyl/aryl imidazol- and benzimidazole-2-aldoximes have been prepared as potential reactivators of inhibited butyrylcholinesterase.



[1] I.Primožič, R.Odžak, S.Tomić, V.Simeon-Rudolf, E.Reiner, The Journal of medical chemical defense 2 (2004) 1-30.

[2] R.Odžak, M.Čalić, T.Hrenar, I.Primožič, Z.Kovarik, Toxicology 233 (2007) 85-96.

[3] P.E.Iversen, H.Lund, Acta Chem. Scand. 10 (1966) 2646-2657.

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA IMIDAZOL - I BENZIMIDAZOL-1-TRIFLUORACETAMIDA

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF IMIDAZOLE - AND BENZIMIDAZOLE-1-TRIFLOUROACETAMIDES

Alma Ramić, Ines Primožić, Srđanka Tomić

*Kemijski odsjek, Prirodoslovno matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac
102a, 10000 Zagreb, Hrvatska, ines.primozic@chem.pmf.hr*

The trifluoromethyl group is important substituent in medicinal chemistry due to its unique stereoelectronic properties. Thus, introduction of trifluoroacetic group into imidazol- and benzimidazole will result in a changed reactivity of heteroaromatic moieties. Furthermore, presence of benzimidazole nucleus in a numerous categories of therapeutic agents has made it interesting scaffold for research of new therapeutic agents such as antivirals, antiparasites, antihypertensives, etc. [1].

A series of novel, differently substituted imidazol- and benzimidazole-1-trifluoroacetamides have been prepared and characterized. Prepared compounds were non-substituted or phenyl (4- and 5-; 2-, 4- and 5-) and 4,5-dichloro substituted imidazole derivatives while benzimidazole-1-trifluoroacetamides were non-substituted or 2-phenyl, 5-nitro and 5,6-dimethyl substituted derivatives. Structural properties of the prepared compounds were studied by IR, ¹H and ¹³C NMR spectroscopies. Since the inhibition of butyrylcholinesterase has become important target to treat Alzheimer disease [2], all prepared compounds were screened for inhibition on human, horse, rabbit and guinea pig serum butyrylcholinesterase activity using Ellman's reagent [3]. Kinetic studies showed that tested compounds were generally moderate inhibitors apart from imidazole-1-trifluoroacetamide who did not show affinity toward the enzyme.

- [1] Y. Bansal, O. Silakari, Bioorg. Med. Chem, 20 (2012), 6208-6236.
- [2] M. Šekutor, K. Mlinarić-Majerski, T. Hrenar, S. Tomić-Pisarović, I. Primožić, Bioorg. Chem, 41/42 (2012), 28-34.
- [3] G. Ellman, K. Courtney, V.J. Andres, R. Feather-Stone, Biochem. Pharmacol 7 (1961), 88-95.

SULFIMIDNI I SULFOKSIMIDNI DERIVATI BENZO[*b*]TIOFENA

SULFIMIDE AND SULFOXIMIDE DERIVATIVES OF BENZO[*b*]THIOPHENE

Tatjana Nikolić¹, Andrew N. Boa², Nela Malatesti^{1*}

¹*Odjel za kemiju, Sveučilište J.J. Strossmayer, F. Kuhača 20, 31000, Osijek, Hrvatska,
nmalates@kemija.unios.hr*

²*Department of Chemistry, University of Hull, Cottingham Road, HU6 7RX, Hull, UK,
a.n.boa@hull.ac.uk*

Sulfoximides (sulfoximines) are often described as “chemical chameleons” due to the variety of their reactions and especially to the potential of the sulfur atom as a stereogenic centre and the possibility for use in the asymmetric syntheses. Nevertheless, there are only few examples of vinyl sulfoximides in cycloaddition reactions [1].

Heterocyclic sulfoximide, 2,3-dihydrobenzo[*b*]thiophene-1-imide 1-oxide, was synthesised early in 1965. by imination of 2,3-dihydrobenzo[*b*]thiophene 1-oxide with hydrazoic acid. On the other side, heterocyclic sulfoximides where both carbons attached to sulfur are part of aromatic ring systems are more difficult to prepare and require different strategies [1]. Only recently, sulfimide (sulfilimine) and sulfoximide derivatives of monocyclic thiophene were prepared in the laboratory of Nakayama et al. [2]. Sulfoximide analogues of benzo[*b*]thiophene have not been reported yet, to the best of our knowledge.

Our previous research includes 1,3-dipolar cycloaddition reactions of benzo[*b*]thiophene 1,1-dioxide [3], and the attempts to prepare the aforementioned sulfoximide analogue of benzo[*b*]thiophene, also in order to investigate its possible activities in cycloaddition reactions. We have succeeded in preparing the sulfimide derivative, but many attempts to prepare the sulfoximide analogue were so far unsuccessful [4].

Now, we wish to report on the synthesis of the first sulfoximide derivative of benzo[*b*]thiophene. We will describe our approaches and the route that includes the oxidation of the sulfimide into sulfoximide using the H₂O₂-P₂O₅ reagent [5]. Our first results are also showing that the new heterocyclic sulfoximide may be a dipolarophile in cycloadditions, thus, affording new tricyclic sulfoximides.

- [1] M. Reggelin, C. Zur, *Synthesis*, 1 (2000), 1-64, and references cited therein.
- [2] J. Nakayama, T. Otani, Y. Sugihara, Y. Sano, A. Ishii, A. Sakamoto, *Heteroatom chemistry*, 12, 5 (2001), 333-348.
- [3] N. Malatesti, A. N. Boa, S. Clark, R. Westwood, *Tetrahedron Letters*, 47, 29 (2006), 5139-5142.
- [4] S. J. Archibald, A. N. Boa, N. Peša, *Chem. Commun.* 14 (2003) 1736-1737.
- [5] D. Antonow, T. Marrafa, I. Dawood, T. Ahmed, M. R. Haque, D. E. Thurston, G. Zinzalla, *Chem. Commun.* 46 (2010) 2289-2291.

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA SIMETRIČNO I ASIMETRIČNO SUPSTITUIRANIH FEROSENSKIH HIDANTOINA

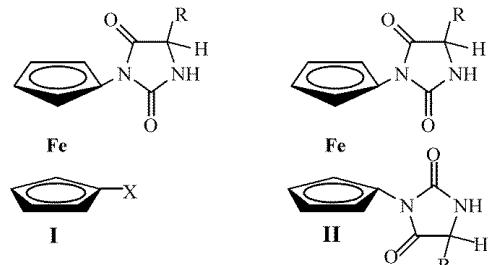
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SYMMETRICALLY AND ASYMMETRICALLY SUBSTITUTED FERROCENE HYDANTOINS

Jasmina Lapić, Alma Pezerović, Senka Djaković

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

Hidantoini (imidazolidin-2,4-dioni) predstavljaju sveprisutnu strukturnu jezgru koja se može naći u brojnim prirodnim produktima i bioaktivnim heterocikličkim spojevima. Različita farmakološka svojstava hidantoina i njihovih derivata, kao što su antifungalna, antibakterijska, antiupalna, antitumorska, a koriste se i kao lijekovi za lijeчењe hipoglikemije te antidepresivi, antiepileptic i sl., dovode do intenzivnog razvoja različitih sintetskih puteva.[1] Uvođenjem ferocenske jedinice na poziciji N(1) ili na C(5) hidantoinskog prstena nilutamida (nesteroidni antiandrogen) pripravljen je prvi ferocenil-aryl-hidantoin.[2]

Imajući u vidu zanimljiva svojstva hidantoina i njihovih derivata, pripravili smo višestupanjskim sintezama spojeve tipa **I** i **II**. U nastavku istraživanja bit će opisana konformacijska analiza pripravljenih hidantoinskih derivata kao potencijalno biološki aktivnih spojeva.



X = H, COOCH₃; CONHCH₃; R = H, CH₃

[1] a) R. Jakše, V. Krošelj, S. Rečnik, G. Soršak, J. Svetec, B. Stanovnik, S. Golicić-Grdadolnik, Z. Naturforsch. 57b (2002) 453-459; b) Z. Rajić, B. Zorc, S. Raić-Malić, K. Ester, M. Kralj, K. Pavelić, J. Balzarini, E. De Clercq, M. Mintas, Molecules 11 (2006) 837-848; c) S. Dadiboyena, A. Nefzi, Tetrahedron Lett. 52 (2011) 7030-7033.

[2] O. Payen, S. Top, A. Vessières, E. Brûlé, M.-A. Plamont, M. J. McGlinchey, H. Müller-Bunz, G. Jaouen, J. Med. Chem. 51 (2008) 1791-1799.

SINTEZA I STRUKTURA NOVIH BIS- I TRIS-FEROCENSKIH IMIDNIH FOLDAMERA

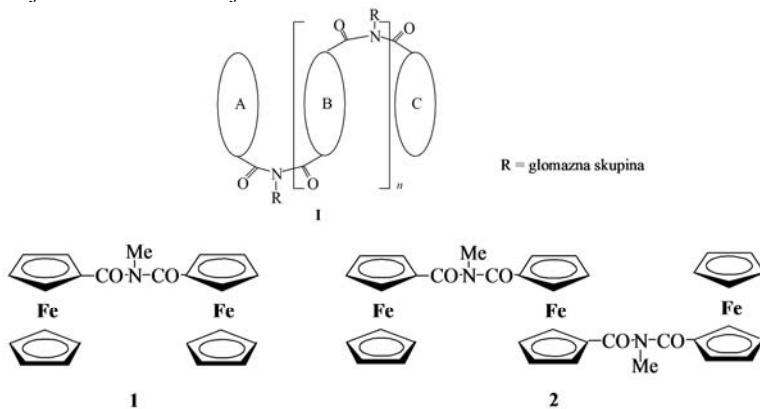
SYNTHESIS AND STRUCTURE OF NOVEL BIS- AND TRIS-FERROCENYL IMIDE FOLDAMERS

Veronika Kovač¹, Mojca Čakić-Semenčić¹, Krešimir Molčanov², Igor Sabljić², Damir Iveković¹, Mladen Žinić², Vladimir Rapić¹

¹Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, HR-10000 Zagreb, Hrvatska,
vkovac@pbf.hr

²Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, HR-10000 Zagreb, Hrvatska, zinic@irb.hr

Osim ferocenskih oligopeptidnih foldamera čije se nabiranje i stabilizacija pretežno događa stvaranjem intramolekulskih vodikovih veza, postoji i drugi tip konformacijskog motiva, koji nastaje u strukturama u kojima je nekoliko aromatskih jezgri povezano odgovarajuće supstituiranom imidnom grupom (slika **I**). Većina struktura koje su pripravljene na takav način pripadaju heličnom tipu foldamera [1, 2]. U literaturi su opisana samo dva primjera bis-ferocenskih imidnih foldamera koji sadrže *N*-fenilni [3] i *N*-piridilni supstituent [4]. U ovom radu izvedena je sinteza *N*-ferocenoil-*N*-metilferocenkarboksamida **1** i *N*, *N'*-(ferocen-1,1'-dikarbonil)bis(*N*-etilferocenkarboksamida) **2**, čije su strukture proučavane primjenom spektroskopske i kristalografske analize, te molekulskog modeliranja, a također je napravljena i njihova elektrokemijska analiza.



[1] H. Masu, M. Sakai, K. Kishikawa, M. Yamamoto, K. Yamaguchi, S. Kohmoto, J. Org. Chem. 70 (2005) 1423-1431.

[2] S. Kohmoto, H. Takeichi, K. Kishikawa, H. Masu, I. Azumaya, Tetrahedron Lett. 49 (2008) 1223-1227.

[3] F. Zhao, G. Li, J. X. Wu, Z.-P. Zhang, Chinese J. Struct. Chem. 26 (2007) 291-294.

[4] T. Moriuchi, T. Hirao, Tetrahedron Lett. 48 (2007) 5099-5101.

SINTEZA, KRISTALNA STRUKTURA I DFT RAČUNI NOVIH 2-SUPSTITUIRANIH 1H-PERIMIDINA

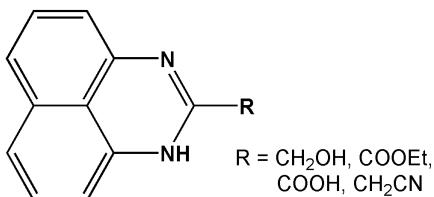
SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND DFT CALCULATIONS OF NOVEL 2-SUBSTITUTED-1H-PERIMIDINES

Irena Sović¹, Gordana Pavlović², Anastasios G. Papadopoulos³, Dubravka Šišak⁴, Maja Aleksić¹ and Grace Karminski-Zamola¹

¹Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Marulićev trg 20, HR-10000 Zagreb, Croatia. ²Faculty of Textile Technology, Laboratory of General Chemistry, Department of Applied Chemistry, University of Zagreb, Prilaz baruna Filipovića 28a, HR-10000, Zagreb, Croatia. ³Aristotle University of Thessaloniki, Department of Chemistry, P.O.B. 135, GR-541 24 Thessaloniki, Greece. ⁴Laboratory of Crystallography, ETH Zürich, Wolfgang-Pauli-Strasse 10, 8093 Zürich, Switzerland.

Perimidines or 1*H*-perimidines represent an important class of heterocyclic compounds built up of a dihydropyrimidine ring *peri*-fused to a naphthalene moiety. In the past decades efficient synthetic methods for the preparation of perimidines are in focus of research [1,2] as well as their targeted functionalizations to give rise to new multicomponent systems with interesting pharmaceutical properties: antifungal, antiulcer, antitumor or antimicrobial [3,4].

Here we report synthesis of four 2-substituted perimidine derivatives. IR and NMR spectroscopic results, single-crystal X-ray structure analysis ((1*H*-perimidine-2-yl)-methanol) and powder X-ray structure analysis (2-cyanomethyl-perimidine) as well as DFT calculations are also reported. Perimidines exhibit 1,3-annular tautomerism due to two possible hydrogen positions at one or the other endocyclic nitrogen atoms or both resulting in the imine or enamine forms.



- [1] G. Varsha, V. Arun, P. P. Robinson, M. Sebastian, D. Varghese, P. Leeju, V. P. Jayachandran, K. K. M. Yusuff, Tetrahedron Letters 51 (2010) 2174-2177.
- [2] M. M. Belmonte, E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, R. M. Haak, A. W. Kleij, Eur. J. Org. Chem. (2010) 4823-4831.
- [3] D. R. Luthin, A. K. Rabinovich, D. R. Bhumralkar, K. L. Youngblood, R. A. Bychowski, D. S. Dhanoa, J. M. May, Bioorg. Med. Chem. Lett. 9 (1999) 765-770.
- [4] X. Bu, L. W. Deady, G. J. Finlay, B. C. Baguley, W. A. Denny, J. Med. Chem. 44 (2001) 2004-2014.

SINTEZA I TAUTOMERIJA NOVIH 2-SUPSTITUIRANIH BENZOTIAZOLNIH AZO DERIVATA 2-NAFTOLA

SYNTHESIS AND TAUTOMERISM OF NEW 2-SUBSTITUTED BENZOTIAZOLYL AZO DERIVATIVES OF 2-NAPHTOL

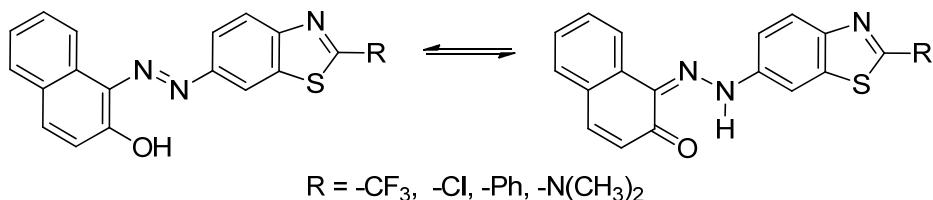
Livio Racané¹, Zlatko Mihalić², Helena Cerić³, Vesna Tralić-Kulenović¹

¹Department of Applied Chemistry, Faculty of Textile Technology, University of Zagreb, Prilaz baruna Filipovića 28a, 10000 Zagreb, Croatia, lracane@ttf.hr, vtralic@ttf.hr

²Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Croatia, mihalic@chem.pmf.hr

³Pliva Croatia Ltd., TAPI Research & Development, Prilaz baruna Filipovića 25, 10000 Zagreb, Croatia, Helena.Ceric@pliva.com

The azo dyes with a hydroxyl group in conjunction with an azo chromophore exhibit azo-hydrazone tautomerism. The investigation of proton transfer between oxygen and nitrogen atoms is interesting both from the theoretical and practical points of view. The position of the tautomeric equilibrium affects the basic properties of azo dyes such as colour, tone and photostability, as well as their technical properties. We have recently reported the study of azo-hydrazone tautomerism of 6-[(2-hydroxy-1-naphthyl)diazenyl]benzothiazole and 6-[(2-hydroxy-1-naphthyl)diazenyl]-2-methyl benzothiazole jointly by ^{13}C NMR spectroscopy and quantum-mechanical calculations [1]. The $K_{\text{azo-hydrazone}}(\text{H})/K_{\text{azo-hydrazone}}(\text{CH}_3)$ ratio of 1.3 suggests that the electron-donating substituents move the position of the equilibrium towards the azo form.



Here, we report the synthesis and the tautomerism investigation of several new derivatives which exhibit more pronounced equilibrium shift. Using ^{13}C NMR spectroscopy and DFT calculations we estimate the relative proportions of azo and hydrazone forms present at the equilibrium, as well as draw general conclusions about electron density redistribution upon the substitution.

[1] L. Racané, Z. Mihalić, H. Cerić, J. Popović, V. Tralić-Kulenović, Dyes Pigments 96 (2013) 672-678.

NOVI ANTITUMORSKI AKTIVNI FENILEN-BISBENZOTIAZOLI: SINTEZA, ANTIPIROLIFERATIVNO ISPITIVANJE I VEZIVANJE NA DNK

NEW ANTICANCER ACTIVE PHENYLENE- BISBENZOTIAZOLES: SYNTHESIS, ANTIPIROLIFERATIVE EVALUATION AND DNA BINDING

Livio Racané¹, Sandra Kraljević Pavelić², Raja Nhili³, Sabine Depauw³, Charles-Paul Constant³, Ivana Ratkaj², Marie-Helene David-Cordonnier³, Krešimir Pavelić², Vesna Tralić-Kulenović¹, Grace Karminski-Zamola⁴

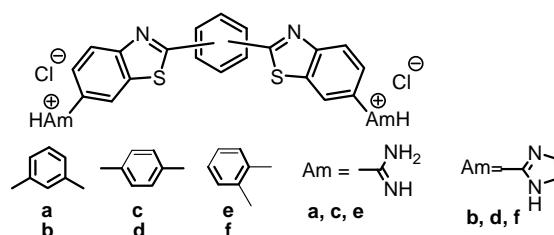
¹ Department of Applied Chemistry, Faculty of Textile Technology, University of Zagreb, baruna Filipovića 28a 10000 Zagreb, Croatia

² Department of Biotechnology, University of Rijeka, Trg braće Mažuranića 10, 51000 Rijeka, Croatia,

³ INSERM U837-JPARC (Jean-Pierre Aubert Research Center), Team "Molecular and Cellular Targeting for Cancer Treatment", Université Lille Nord de France, IFR-114, Institut pour la Recherche sur le Cancer de Lille, Place de Verdun, F-59045 Lille Cedex, France

⁴ Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Marulićev trg 20, P. O. Box 177, HR-10000 Zagreb, Croatia

Novel amidino substituted derivatives of phenylene-bis-benzothiazoles were synthesized and their antiproliferative activity against several human cancer cell lines, as well as DNA-binding features were determined. All tested compounds showed antiproliferative effects on tumour cells in a time- and concentration- dependent manner. The strongest activity was observed for **b**. These effects were shown to be related to DNA-binding properties, topoisomerase I and II poisoning effects and apoptosis induction. The highest tested selectivity towards tumor cells was observed for compound **d** that showed no cytotoxic effects on normal fibroblasts.



- [1] Christodoulou M. S.; Colombo F.; Passarella D.; Ieronimo G.; Zuco V.; De Cesare M.; Zunino F. *Bioorg. & Med. Chem.*, 19 (2011) , 1649.
[2] L. Racané, V. Tralić-Kulenović, S. Kraljević Pavelić, I. Ratkaj, P. Peixoto, R. Nhili, S. Depauw, M.P. Hildebrand, M.H. David-Cordonnier, K. Pavelić, G. Karminski-Zamola, *J. Med. Chem.* 53 (2010) 2418-2432.
[3] L. Racané, S. Kraljević Pavelić, I. Ratkaj, V. Stepanić, K. Pavelić, V. Tralić-Kulenović, G. Karminski-Zamola, *Eur J Med Chem* 55, (2012),108.

SINTEZA, ANTIPROLIFERATIVNA AKTIVNOST I INTERAKCIJA
S DNA NOVIH AMINO SUPSTITUIRANIH
BENZIMIDAZO[1,2-*a*]KINOLINA

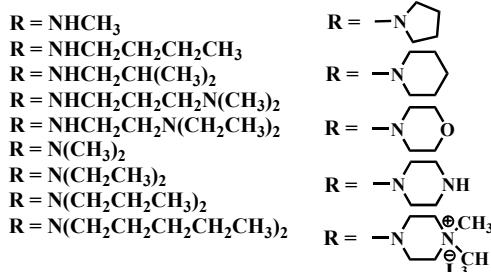
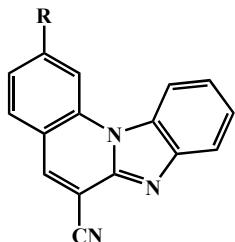
**SYNTHESIS, ANTIPIROLIFERTIVE ACTIVITY AND DNA BINDING
STUDIES OF NOVEL AMINO SUBSTITUTED
BENZIMIDAZO[1,2-*a*]QUINOLINES**

Nataša Perin¹, Irena Martin Kleiner², Raja Nhili³, William Laine³, Marie-Hélène David-Cordonnier³, Oliver Vugrek², Grace Karminski-Zamola¹, Marijeta Kralj² and Marijana Hranjec¹

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; ³INSERM U837, Jean-Pierre Aubert Research Centre, “Molecular and Cellular Targeting for Cancer Treatment”, IRCL, Lille, France

The permanent and growing interest in the synthesis of azino fused benzimidazole derivatives, as one of the most extensively studied classes of heterocyclic compounds, is a direct consequence of their diverse biological properties.

We represent the synthesis of benzimidazo[1,2-*a*]quinolines with amino side chains placed on quinoline nuclei in view of our continuing search and finding of new lead structures with chemotherapeutic activities.[1,2] Amino-substituted compounds were synthesized by uncatalyzed microwave assisted amination from chloro-substituted precursor. All compounds showed prominent antiproliferative activity, while the length of the amino chains linked to the benzimidazo[1,2-*a*]quinoline nuclei manipulated the antiproliferative activity. Although the majority of compounds were active in the submicromolar IC₅₀ concentrations, we performed a series of additional experiments to shed more light on the mechanisms of action of the most active ones, including DNA binding, topoisomerases I and II inhibition, cell cycle perturbances and cellular localization.



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

[2] N. Perin, L. Uzelac, I. Piantanida, G. Karminski-Zamola, M. Kralj, M. Hranjec, Bioorg. Med. Chem. 19 (2011) 6329.

**SINTEZA NOVOG AMPIFILNOG DIMANOZIL KONJUGATA
(Man)2-Lys-DSPE-PEG**

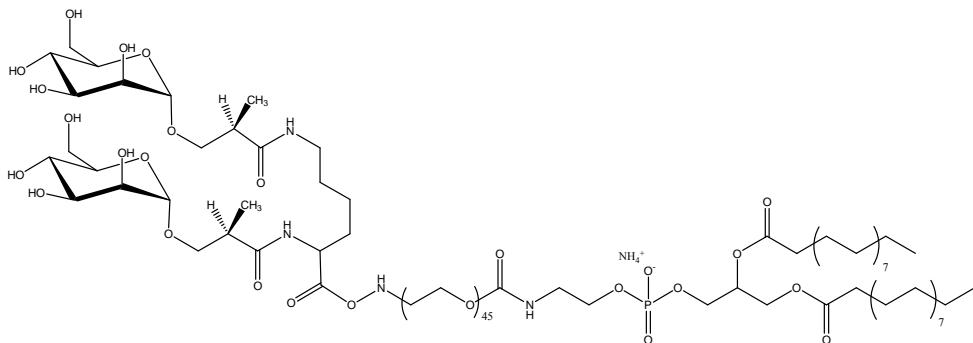
**SYNTHESIS OF NEW AMPHIPHILIC DIMANNOSYL- CONJUGATE
(Man)2-Lys-DSPE-PEG**

Adela Štimac¹, Ruža Frkanec¹, Srđanka Tomić²

¹Imunološki zavod, d.d., Rockefellerova 10, 10000 Zagreb, Hrvatska, astimac@imz.hr

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

U okviru istraživanja glikoziliranih sustava za dostavu antigena sintetiziran je novi amfifilni dimanozilni lipidni derivat. Cilj istraživanja je naći kemijski i stereokemijski pogodan ligand za ciljanu dostavu antigena i na taj način pojačati učinak cijepljenja. Lektinski receptori C-tipa koji prepoznaju ugljikohidrate, među ostalim manozu, nalaze se na imunokompetentnim stanicama i sudjeluju u receptorima posredovanim interakcijama antigena i stanica. Novosintetizirani kemijski spoj sastoji se od polarnog dijela, dvije molekule manoze linkerom vezane na lizin, koji je amidnom vezom vezan na 1,2-disteraoil-sn-glicero-3-fosfoetanolamin-N-[amino(polietilen glikol)-2000] (DSPE-PEG) (Slika 1.). Sinteza je provedena na način da je početni spoj, metil- α -D-manopiranozid, vezan na kiralan (*R*)-3-hidroksi-2-metil propionat u nekoliko koraka. Vezanje na lizin provedeno je uz pomoć 1-etyl-3[3-dimetilaminopropil]karbodiimid hidroklorida (EDC) i N-hidroksisulfosukcinimida (sulfo-NHS) te je tako dobiveni spoj kondenziran s molekulom DSPE-PEG. Dobiveni glikokonjugat je kemijski karakteriziran.



Slika 1.

SPECIFIČNO PREPOZNAVANJE LEKTINA I ADAMANTIL-GLIKOKONJUGATA NA POVRŠINI LIPOSOMA KAO MODELNIH MEMBRANA

SPECIFIC RECOGNITION OF THE LECTINE AND ADAMANTYL-GLYCOCOCONJUGATES ON LIPOSOME SURFACE AS ARTIFICIAL MEMBRANE

Adela Štimac¹, Suzana Šegota², Maja Dutour Sikirić², Rosana Ribić³, Leo Frkanec², Vesna Svetličić², Srđanka Tomić³, Branka Vranešić¹, Ruža Frkanec¹

¹*Institute of Immunology, Inc., Rockefellerova 10, 10000 Zagreb, Croatia, astimac@imz.hr*

^b*Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, 10 000 Zagreb, Croatia,*

^c*Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102A, 10000 Zagreb, Croatia*

Mannosylated adamantyl-glycoconjugates, namely (2R)-N-(adamant-1-yl)-3-(a,b-D-mannopyranosyloxy)-2-methylpropanamide and (2R)-N-[3-(a-D-mannopyranosyloxy)-2-methylpropanoyl]-D,L-(adamant-2-yl)glycyl-L-alanyl-D-isoglutamine] were incorporated into liposomes and the surface of the liposome morphology was examined. In order to determine the entrapment efficiency, size, shape and surface changes on the liposomes, HPLC, dynamic light scattering (DLS) and atomic force microscopy (AFM) were used. We have previously shown the interaction of immunostimulating adamantyltripeptides and phospholipids in liposomal bilayers [1]. Now, we were primarily interested to study incorporation profile of mannosylated adamantyl-glycoconjugates. We have demonstrated that the adamantyl moiety, due to its liphophilic properties, penetrates into the lipid core of the bilayer while the hydrophilic part with the mannosyl moiety is exposed on the liposome surface. After concanavalin A (Con A), a lectin, which specifically binds α -D-mannosyl residues, 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 Con A to the mannose present on the surface of the prepared vesicles.

The AFM analysis revealed that the mannosylated 1-aminoadamantane molecules were evenly distributed in a lipid bilayer, while mannosylated adamantyltripeptide molecules grouped into small domains that raise above the bilayer surface. The molecule size and molecular geometry, as well as the hydrophilic and hydrophobic surfaces in the structure of mannosylated adamantylglycopeptides, are responsible for arrangement of molecules in the lipid bilayer. This approach might be a useful model for investigation of specific protein interactions with membrane receptors. Also, the adamantyl moiety may be considered as a potential membrane anchor for different carbohydrate or other molecules of interest, which could be bound on it and thus exposed on liposome surfaces and as such used in targeted drug delivery [2].

[1] R. Frkanec, V. Noethig-Laslo, B. Vranešić, K. Miroslavljević, J. Tomašić, *Biochim Biophys Acta*. 1611 (2003) 187-196.

[2] A. Štimac, S. Šegota, M. Dutour Sikirić, R. Ribić, L. Frkanec, V. Svetličić, S. Tomić, B. Vranešić, R. Frkanec, *Biochim.Biophys.Acta*. 1818 (2012) 2252-2259.

UMJETNI RECEPTORI ZA DETEKCIJU ANTROZE

ARTIFICIAL RECEPTORS FOR ANTHROSE DETECTION

Kristina Vlahoviček-Kahlina¹, Andreja Jakas¹, Predrag Cudic², Nina Bionda², Mare Cudic² i Milica Perc¹

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

²Torrey Pines Institute for Molecular Studies, Port St. Lucie, Florida, USA

Antraks je akutna zarazna bolest uzrokovana gram pozitivnom aerobnom bakterijom *Bacillus anthracis*. Spore *Bacillus anthracis* u organizam sisavaca mogu se unijeti preko kože, inhalacijom ili putem jela i pića. Otporne su na mnoge komercijalno dostupne metode dezinfekcije poput sušenja, zagrijavanja, UV i gama zračenja, a u tlu mogu preživjeti i desetljećima.

Nedavno je otkriveno da je jedna od sastavnih komponenata *B. anthracis* egzospore BclA (engl. *Bacillus collagen-like protein of anthracis*). Ugljikohidratni dio tog proteina je tetrasaharid koji na svom kraju sadrži specifični monosaharid, antrozu [1]. S obzirom da antroza nije pronađena u sporama drugih bakterija, prikladna je kao ciljna molekula za razvijanje nove metode detekcije i identifikacije *B. anthracis*.

Ciklički peptidi su posebno važni u dizajnu umjetnih receptora jer svojim sferičnim lipofilnim veznim mjestima odgovarajućeg oblika i veličine omogućuju vezanje točno određenog ugljikohidratnog supstrata [2]. Prisutnost proton donorsko/akceptorskih funkcionalnih skupina omogućuje smještanje ugljikohidratnog supstrata unutar 3D peptidne strukture čime je omogućeno vezanje i u vodenom mediju.

U cilju pronalaženja cikličkog peptida za selektivno određivanje antroze, uspješno su pripremljene knjižnice cikličkih peptida korištenjem tzv. tehnologije „čajnih vrećica“ (engl. “tea-bag” technology) i standardne Fmoc sinteze na krutom nosaču [3]. Sposobnost selektivnog vezanja antroze priređenih knjižnica cikličkih peptida određena je mjeranjem fluorescencije, a iz dobivenih podataka odabrani su pojedinačni peptidi koji pokazuju najveći afinitet i selektivnost.

[1] J. M. Daubenspeck, H. Zeng, P. Chen, S. Dong, C. T. Steichen, N. Rama Krishna, D. G. Pritchard,C. L. Turnbough, Jr., J. Biol. Chem. 279 (2004) 30945-30953.

[2] M. C. Rodriguez, P. Cudic, Chim. Oggi. 29 (2011) 36-39.

[3] R. A. Houghten, C. Pinilla, J. R. Appel, S. E. Blondelle, C. T. Dooley , J. Eichler , A. Nefzi, J. M. Ostresh, J. Med. Chem. 42 (1999) 3743-3778.

N-SULFONILAMIDINSKI DERIVATI CITOZINA

N-SULFONYLAMIDINE CYTOSINE DERIVATIVES

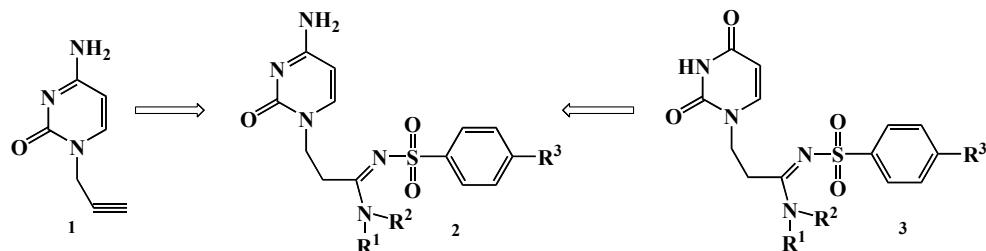
Luka Krstulović¹, Miroslav Bajić¹, Lj. Glavaš-Obrovac², Biserka Žinić^{3,*}

¹*Faculty of Veterinary Medicine, University of Zagreb, Heinzelova 55, 10000 Zagreb,
Croatia,*

²*Clinical Hospital Centre Osijek, Clinical Institute of Nuclear Medicine and Radiation
Protection, Huttlerova 4, 31000 Osijek, Croatia*

³*Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Croatia, bzinic@irb.hr*

Recently we reported on efficient one-pot synthesis of novel *N*-sulfonylamidino thymine derivatives by Cu(I) catalyzed three component reaction of 1-propargyl thymine, selected benzenesulfonyl azides and amines [1]. We have shown that this one-pot three component reaction appears to be favourable for the preparation of variously substituted *N*-sulfonylamidino thymine derivatives in moderate to good yields and opens the path for the preparation of libraries of other nucleobase *N*-sulfonylamidino derivatives as potential biologically active molecules. Here we report on the synthesis of novel *N*-sulfonylamidine derivatives in cytosine series.



When the Cu(I)-catalyzed three-component coupling reactions was performed with 1-propargyl cytosine **1** the yields on amidine derivatives **2** were relatively low. Hence, the approach to **2** via the *N*-sulfonylamidine uracil derivatives **3** was explored. The *N*-sulfonylamidine uracil derivatives **3** obtained in good yields by Cu(I) catalyzed three component reaction were treated with 1-(mesitylene-2-sulfonyl)-3-nitro-1,2,4-triazole (MSNT) in the presence of diphenylphosphate to give 4-triazolylpyrimidinone intermediates. The latter compounds in the reaction with ammonium hydroxide in dioxane gave the cytosine derivatives **2** in the much better yields. Obtained derivatives were tested for their cytostatic activity.

[1] L. Krstulović, H. Ismaili, M. Bajić, A. Višnjevac, Lj. Glavaš-Obrovac, B. Žinić, Croat. Chem. Acta 85 (2012) in press.

TRIPEPTIDNI HIDROGELATOR AC-FFA-NH₂ KAO MODEL KLVFF VEZNOG MJESTA A β -PROTEINA

AC-FFA-NH₂ TRIPEPTIDE HYDROGELATOR AS A MODEL OF KLVFF BINDING SITE OF A β -PROTEIN

Tihomir Pospišil, Leo Frkanec, Vesna Čaplar and Mladen Žinić

Laboratory of Supramolecular and Nucleoside Chemistry, Rudjer Bošković Institute,
Bijenička 54, 10000 Zagreb, Croatia, email: tpospis@irb.hr

Numerous binding studies with A β -amyloid aggregates and short peptides with selected A β -protein sequence have pointed to the KLVFF fragment of the amyloid as the most probable binding site of small aromatic molecules. It was shown that the formation of A β -amyloids and the formation of gel fibers by the low molecular weight peptidic gelators share some common features.

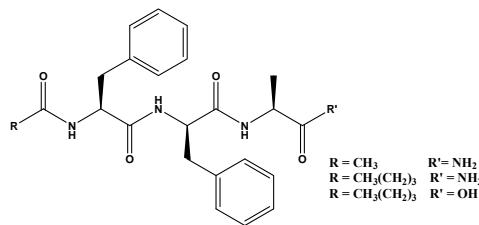


Figure 1. Tripeptide FFA derivatives

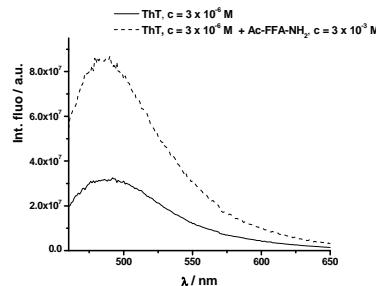


Figure 2. Increase of ThT fluorescence emission in the presence of Ac-FFA-NH₂

Series of tripeptide FFA derivatives was synthesized and tested for gelation of water and organic solvents (Figure 1). Only Ac-FFA-NH₂ tripeptide exhibited gelation of water by self-assembly under physiological conditions. TEM of the Ac-FFA-NH₂ hydrogel and the methanol/water gel showed the presence of straight fibers with relatively uniform diameters of around 30 nm. FTIR and NMR investigation pointed toward the cross- β structure type of hydrogen bonding of the tripeptide in the gel aggregates. Conjugated dyes (Thioflavine T and Congo Red) are commonly used to stain the plaques in histopathological studies. Fluorescence titration of Ac-FFA-NH₂ aqueous solution below its minimal gelation concentration with Thioflavin T (ThT) showed increase of ThT emission with increased tripeptide concentration and formation of the 1:1 complex with significant association constant (Figure 2). Similar results were obtained with other A β -binders. These studies are expected to show if such A β -inspired hydrogelator aggregates could serve as a minimalist model of the A β -KLVFF binding site and possibly reveal its precise interaction with known and new binding molecules.

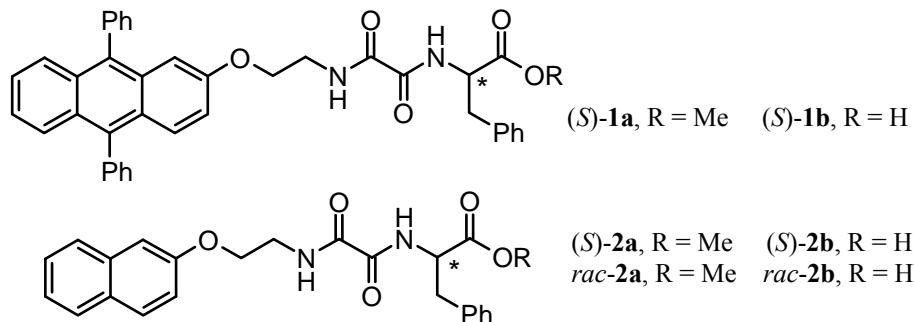
**FLUORESCENTNI GELOVI. DIZAJN I SINTEZA
POTENCIJALNIH GELATORA S DIFENILANTRACENSkom
JEDINICOM**

**FLUORESCENT GELS. DESIGN AND SYNTHESIS OF POTENTIAL
GELATORS WITH DIPHENYLANTHRACENE UNIT**

Tomislav Portada,¹ Vesna Čaplar,¹ Leo Frkanec,¹ Mladen Žinić,¹
André Del Guerzo² and Jean-Luc Pozzo²

¹Laboratory of Supramolecular and Nucleoside Chemistry, Ruđer Bošković Institute,
Bijenička 54, HR-10000 Zagreb, Croatia, e-mail: tportad@irb.hr; ²Université Bordeaux 1,
CNRS, Institut des Sciences Moléculaires, NEO Nanostructures Organiques, 351 cours de
la Libération, 33405 Talence cédex, France

Methyl ester (*S*)-**1a** and acid (*S*)-**1b** have been designed and synthesized as potential highly fluorescent gelators suitable for single fiber optical studies by confocal fluorescence spectroscopy.[1] The compounds, owing to the incorporated 9,10-diphenyl-anthracene unit, showed good fluorescent properties. However, despite of their chirality and presence of oxalamide structural unit, (*S*)-**1a** and (*S*)-**1b** showed lack of any gelating ability.



The related 2-naphthyl analogues, (*S*)-**2a**, (*S*)-**2b**, *rac*-**2a** and *rac*-**2b**, showed good gelling properties toward selected aromatic solvents. Due to the similarity of the organisational elements (aromatic and oxalamide units) it is expected that fluorescent gels could be obtained by doping the gels formed by selected gelators of type **2** with strongly fluorescent analogues of **1**. Results on such doping studies will be reported.

[1] C. Giansante, G. Raffy, C. Schäfer, H. Rahma, M.-T. Kao, A. G. L. Olive, A. Del Guerzo, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 316–325.

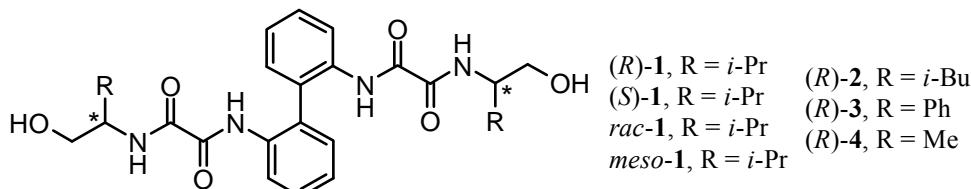
GELIRANJE U UVJETIMA VEZANIH RAVNOTEŽA. BIFENILNI BIS(AMINOALKOHOLNI) OKSALAMIDI

GELATION UNDER COUPLED EQUILIBRIA CONDITIONS. BIPHENYL BIS(AMINO ALCOHOL) OXALAMIDE GELS

Tomislav Portada¹, Janja Makarević¹, Krešimir Molčanov² i Mladen Žinić¹

¹Laboratorij za supramolekularnu i nukleozidnu kemiju, ²Laboratorij za kemijsku i biološku kristalografsku, Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, HR-10000 Zagreb, Croatia, e-mail: tportad@irb.hr

U cilju proučavanja prijenosa centralne u aksijalnu kiralnost tijekom samoudruživanja kiralnih molekula gelatora kao i utjecaja tog prijenosa na gelirajuća svojstva dizajniran je i sintetiziran niz kiralnih bis(aminokiselinskih) oksalamidnih gelatora s ugrađenom bifenilnom jedinicom.[1] U ovom su radu dizajnirani, pripravljeni i proučavani gelski sustavi temeljeni na spojevima 1–4:



Pripravljeni spojevi dobri su gelatori niza aromatska otapala. Kod toluenskog gela spoja (R)-1 uočeno je neobično ponašanje sustava u koncentracijskom području 10^{-2} – 10^{-3} M. Kod uobičajenih gelova brzina nastajanja gela i njihova temperatura mekšanja (T_g) rastu s povećanjem koncentracije gelatora. Međutim, u navedenom primjeru oba se parametra mijenjaju nepravilno. Primjerice, pri nižim koncentracijama gelatora hlađenjem toluenske otopine dolazi do nastajanja gela, dok povećavanjem koncentracije gel nastaje tek stajanjem više dana pri 4 °C; isto tako vrijednosti T_g nepravilno se mijenjaju s povećanjem koncentracije. To neobično ponašanje detaljno je ispitivano spektroskopskim tehnikama (temperaturni NMR i CD).

Objašnjenje posebnih svojstava toluenskog gela spoja (R)-1 najvjerojatnije leži u odnosu brzina interkonverzije dijastereoizomernih aksijalno-kiralnih konformer (R,aR,R)-1 i (R,aS,R)-1 i brzine samoudruživanja konformer (R,aR,R)-1 u gelske niti u uvjetima dijasteroselektivnog samoodabira (self-sorting).

[1] J. Makarević, Z. Štefanić, L. Horvat, M. Žinić, Chemical communications 48 (2012) 7047–7049.

UTJECAJI FLUORA U ^{13}C NMR SPEKTRIMA ROSUVASTATINA I NJEGOVIH FOTORAZGRADNIH PRODUKATA

EFFECT OF FLUORINE IN THE ^{13}C NMR SPECTRA OF ROSUVASTATIN AND ITS PHOTODEGRADATION PRODUCTS

Karolina Šmic¹, Mladen Litvić¹, Vladimir Vinković^{2a},
Dražen Vikić-Topić^{2b}, Marijana Vinković^{2b}

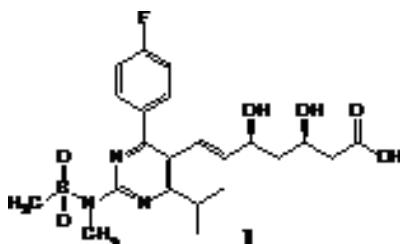
¹ Belupo d.d., Danica 5, 48000 Koprivnica, mladen.litvic@belupo.hr

² Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, 10002 Zagreb

^{2a} Zavod za organsku kemiju i biokemiju

^{2b} Centar za NMR; mvinkovi@irb.hr

Višak lipida i kolesterola u krvi je bitan uzročnik kardiovaskularnih bolesti te je važno za zdravlje čovjeka smanjiti njihovu količinu na normalnu razinu. Rosuvastatin (**1**, [S-[R*,S*(E)]-7-[4-(4-fluorfenil)-6-(1-metiletil)-2-[metil(metilsulfonil)amino]-5-pirimidinil]-3-5-dihidroksi-6-heptenska kiselina) je danas jedan od najboljih lijekova novije generacije koji se koriste kao antihiperlipemici, tj. za smanjenje kolesterola i triglicerida u krvi.



Lijek prije nego dođe do tržišta mora proći niz testiranja, a između ostalog i ispitivanje fotostabilnosti kako bi se proučio utjecaj svjetla na razgradnju aktivne supstancije ili gotovog proizvoda. Odgovarajuća formulacija i ambalaža omogućit će održavanje fotostabilnosti proizvoda. Ispitivanjem fotorazgradnje rosuvastatina primjećena je osjetljivost na zrake vidljivog i ultraljubičastog dijela spektra i izolirani su glavni razgradni produkti. Kombinacijom različitih NMR tehnika određena je njihova struktura. Kako se u molekuli početnog spoja i produkata nalazi fluorov atom, u NMR spektrima je zamijećeno sprezanje fluora sa C-atomima kroz više veza, što će biti diskutirano.

MEHANIZMI REAKCIJA U ČVRSTOM STANJU I KINETIČKI IZOTOPNI EFEKTI

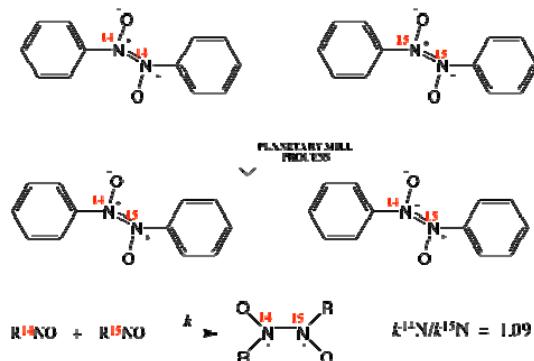
MECHANISMS OF SOLID-STATE REACTIONS AND KINETIC ISOTOPE EFFECTS

Ivana Biljan, Ivan Halasz, Igor Huskić, Ana Maganjić, Srđan Milovac, Ivan Šolić, Hrvoj Vančik

*Department of Chemistry, Faculty of Science and Mathematics, University of Zagreb,
Horvatovac 102A, 10000 Zagreb, Croatia, vancik@chem.pmf.hr*

Since dimerization and dissociation of aromatic nitrosobenzenes has been observed in crystals and polycrystals^[1], the system can be used as a model for the detailed study of solid-state reaction mechanisms^[2].

By using ¹⁵N isotope labeling, we demonstrate that the mechanical treatment of nitroso dimers induces their dissociation to the corresponding monomers, and recombination to azodioxides. Such an exchange of monomer units was studied for different nitrosobenzene derivatives and compared with similar reactions in freshly sublimed cocrystals, in solid melts, and in solution. Additionally, the kinetic isotope effect is measured for the first time for the solid-state chemical reaction.



- [1] H. Vančik, V. Šimunić-Mežnarić, I. Ćaleta, E. Meštrović, S. Milovac, K. Mlinarić-Majerski, J. Veljković, *J. Phys. Chem B* 106 (2002) 1576-1580.
[2] a) H. Vančik, V. Šimunić-Mežnarić, E. Meštrović, I. Halasz, *J. Org. Chem.* 69 (2004) 4829-4834.
b) I. Halasz, E. Meštrović, H. Čičak, Z. Mihalić, H. Vančik, *J. Org. Chem.* 70 (2005) 8461-8467. c)
A. Knežević, T. Medančić, S. Milovac, I. Biljan, I. Halasz, H. Vančik, *Croat. Chem. Acta* 84 (2011)
21-24. d) I. Halasz, H. Vančik, *CrystEngComm*, 13 (2011) 4307-4310. e) I. Huskić, I. Halasz, T.
Friščić, H. Vančik, *Green Chem.*, 14 (2012) 1597-1600.

ISTRAŽIVANJA MONOMER-DIMER RAVNOTEŽE 2-NITROZOPIRIDINA U OTOPINI I ČVRSTOM STANJU

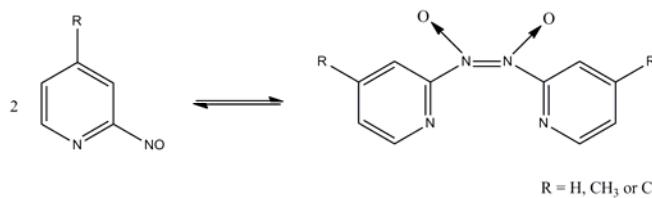
STUDIES OF MONOMER-DIMER EQUILIBRIUM OF 2-NITROSOPIRIDINES IN SOLUTION AND IN SOLID STATE

Katarina Varga, Ivana Biljan, Srđan Milovac, Vladislav Tomišić, Zlatko Mihalić, Hrvoj Vančik

Department of Chemistry, Faculty of Science and Mathematics, University of Zagreb,
Horvatovac 102A, 10000 Zagreb, Croatia, vancik@chem.pmf.hr

On contrary to nitrosobenzenes which appear in solution at room temperature exclusively as monomers, the preferred forms of 2-nitrosopyridines are *Z*-dimers. In addition, whereas nitrosobenzenes are mostly present as *E*-dimers in solid state, 2-nitrosopyridines are *Z*-stereomers.

In the present work we studied monomer-dimer equilibrium of 2-nitrosopyridine (**1**) and its 4-methyl- (**2**) and 4-chloro- (**3**) derivatives (Scheme 1) both in solution and in solid state.



Scheme 1

Thermodynamic data for the dissociation of compounds **1-3** acquired by UV/VIS spectroscopy indicate that *Z*-dimers are thermodynamically favored over monomers at room temperature in solution. Furthermore, by using variable temperature ¹H NMR spectroscopy we showed that compound **1** is able to form mixed dimers with *p*-nitronitrosobenzene.

Solid-state photochemical studies of *Z*-configured 2-nitrosopyridine derivatives **1-3** by IR spectroscopy at cryogenic conditions indicate that all three compounds undergo photodissociation to corresponding monomers. The process is reverted by warming the samples to room temperature.

Photolytic dissociation of compounds **1-3** enabled complete assignment of IR spectra of the resulting monomers for the first time. Experimental IR spectra of monomers of compounds **1-3** are in good agreement with the calculated spectra.

OPTIMIZIRANA SINTEZA KARBALDEHIDA ANTROLA

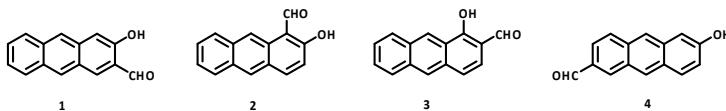
OPTIMIZED SYNTHETIC PATHWAY TO ANTHROL CARBALDEHYDES

Dani Škalamera, Matija Sambol, Jelena Veljković, Kata Mlinarić-Majerski,
Nikola Basarić

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

Anthracene moiety is commonly encountered in various organic molecules used in many fields, e.g. as semiconductors in electronics, organic light-emitting diodes, fluorescent probes, and pharmaceuticals. [1] Because of this it is of utmost importance to develop synthetic pathways to anthracene derivatives bearing different substitution patterns. Whereas disubstituted anthracenes at positions 9 and 10 are easily available, reports on efficient synthesis of other disubstituted anthracene derivatives are scarce, and often involve very tedious synthetic procedures.

Within the scope of our investigation concerning the photochemical reactivity of different classes of aromatic phenols [2] we had to develop a synthetic pathway to anthrol carbaldehydes **1-4**, versatile synthons for the preparation of many anthrol derivatives. Although these are simple molecules, only preparation of **1** and **2** has been described. However, the described synthetic procedures suffer from low yields and difficulties in purification steps. [3] Therefore, we were prompted to develop a new, easier and more convenient approach to the synthesis of anthrol carbaldehyde derivatives. Herein we report optimized synthetic pathways to **1-4** from available and cheap anthraquinones.



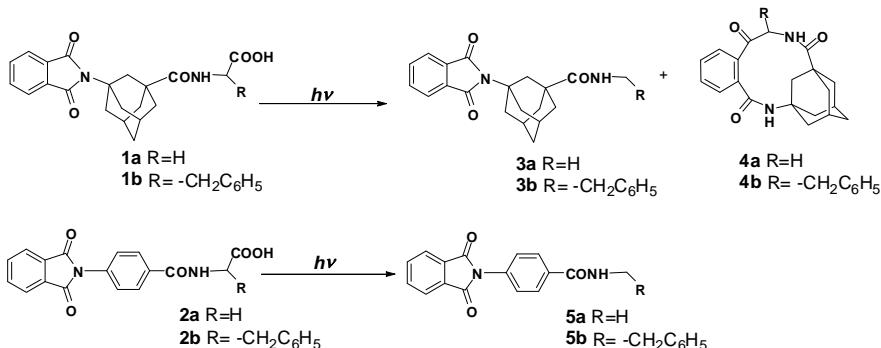
- [1] (a) H. Meng, F. Sun, M. B. Goldfinger, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (29) (2006) 9304-9305. (b) H. Fukagawa, T. Shimizu, N. Ohbe, *Org. Electron.* 13 (7) (2012) 1197-1203. (c) H. N. Kim, J. H. Moon, S. K. Kim, *J. Org. Chem.* 76 (10) (2011) 3805-3811. (d) G. T. Bowden, R. Roberts, D. S. Alberts, *Cancer Res.* 45 (1985) 4915-4920.
- [2] (a) J. Veljković, L. Uzelac, K. Molčanov, K. Mlinarić-Majerski, M. Kralj, P. Wan, N. Basarić, *J. Org. Chem.* 77 (10) (2012) 4596-4610. (b) Đ. Škalamera, N. Basarić, K. Mlinarić-Majerski, P. Wan, unpublished results.
- [3] (a) J. L. Ferrari, I. M. Hunsberger, H. S. Gutowsky, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (6) (1965) 1247-1255. (b) C. Bilger, P. Demerseman, R. Royer, *J. Heterocyclic Chem.* 22 (3) (1985) 735-739.

SINTEZA I FOTOKEMIJA NOVIH N-FTALIMIDO DIPEPTIDA

SYNTHESIS AND PHOTOCHEMISTRY OF NOVEL N-PHTHALIMIDO DIPEPTIDES

Margareta Sohora, Tatjana Šumanovac Ramljak, Kata Mlinarić-Majerski,
Nikola Basarić

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



Photochemistry of phthalimides is a useful synthetic tool giving rise to different polycyclic compounds arising from intramolecular H-abstraction, cycloadditions or photoinduced electron transfer (PET) reactions.[1] For example, it was demonstrated that photodecarboxylative cyclization of *N*-phenylphthalimide carboxylic acids leads to the formation of medium-size rings.[2] On the other hand, we have shown that PET induced decarboxylative addition of 3-(*N*-phthalimido)adamantanecarboxylic acid on electron deficient alkenes can be used for the synthesis of more complex phthalimidoadamantane systems.[3]

In continuation of our investigation we have prepared a series of dipeptides **1a,b** with a glycine or *L*-phenylalanine at the C-terminus. In addition, to determine the influence of the rigid spacer between the phthalimide (electron acceptor) and the carboxylic group (electron donor), we have prepared the phenyl analogues of dipeptides **2a,b**. On irradiation of the dipeptides, photodecarboxylation takes place, and in the case of adamantyl derivatives, gives cyclization products **4**. The mechanism of the photochemical reaction was elucidated by preparative irradiations and laser flash photolysis.

- [1] M. Horvat, K. Mlinarić-Majerski, N. Basarić, Croat. Chim. Acta 83 (2010) 179-188.
- [2] Y.-J. Lee, D.-H. Ahn, K.-S. Lee, A. R. Kim, D. J. Yoo, M. Oelgemöller, Tetrahedron Lett. 52 (2011) 5029-5031.
- [3] M. Horvat, K. Mlinarić-Majerski, A. G. Griesbeck, N. Basarić, Photochem. Photobiol. Sci. 10 (2011) 610-617.

**FOTOKEMIJSKO NASTAJANJE I REAKTIVNOST
HOMOADAMANTILNOG I PROTOADAMANTILNOG
ZWITTERIONA**

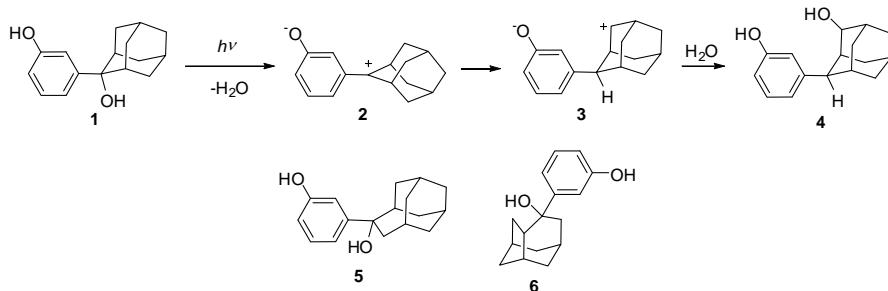
**PHOTOCHEMICAL FORMATION AND REACTIVITY OF
HOMOADAMANTYL - AND PROTOADAMANTYL-ZWITTERIONS**

Nikola Cindro¹, Nikola Basarić¹, Kata Mlinarić-Majerski¹, Peter Wan²

¹Zavod za organsku kemiju i biokemiju, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, nbasaric@irb.hr

²Department of Chemistry, University of Victoria, Victoria BC, V8W3V6 Canada

Chemistry of nonspecific carbocations has been extensively investigated in the past decades. Within the scope of that research, a special attention was directed to adamantyl cation and its rearrangement reactions. Recently we reported a mild photochemical approach for the generation of adamantlyl cations. Photo-dehydration reaction of phenol **1** delivers zwitterion **2**, which rearranges to zwitterion **3** furnishing 2,4-disubstituted adamantyl derivative **4** [1].



Herein we report on photochemical generation of zwitterions in an analogous photo-reaction from 4-homoadamantyl- **5** and 4-protoadamantylphenol derivative **6**. The cationic species formed in the photo-dehydration reaction were detected by transient spectroscopy. Reactivity of the zwitterionic intermediates was studied by preparative photo-solvolyzes and laser flash photolysis.

[1] N. Basarić, I. Žabčić, K. Mlinarić-Majerski, P. Wan, J. Org. Chem. 75 (2010) 102-116.

SINTEZA I FOTOKEMIJA 4- I 5-(2-VINILSTIRIL)OKSAZOLA

SYNTHESIS AND PHOTOCHEMISTRY OF 4- AND 5-(2-VINYLSTYRYL)OXAZOLES

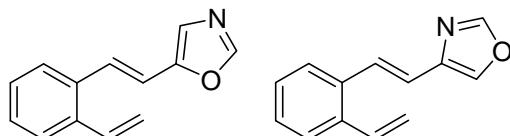
Ivana Šagud¹, Željko Marinić², Marija Šindler-Kulyk¹

¹ Zavod za organsku kemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,

Sveučilište u Zagrebu, Marulićev Trg 19, 10 000 Zagreb, Hrvatska

² NMR Centar, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska
isagud@fkit.hr

Jedna od kompleksnijih grana organske kemije je heterociklička kemija [1]. Oksazoli su skupina spojeva koji spadaju u skupinu peteročlanih aromatskih spojeva, a imaju dva heteroatoma u jezgri, kisik i dušik. Vrlo su interesantni jer se pojavljuju u velikom broju u prirodi prisutnih spojeva koji pokazuju visoku biološku aktivnost [2, 3].



Novi, do sada neopisani 4 i 5-(2-vinilstiril)oksažoli sintetizirani su u svrhu istraživanja njihovih intramolekulskih reakcija u pobuđenom stanju. Spojevi su priređeni nizom reakcija. Da bi dobili 5-(2-vinilstiril)oksažol u zadovoljavajućoj količini razvijena su dva različita sintetska puta [4, 5]. Dobiveni izomeri osvjetljavani su u fotokemijskom reaktoru u cilju sinteze novih polickičkih spojeva te studije utjecaja položaja heteroatoma na intramolekulske reakcije cikloadicije i ciklizacije. Svi novi heterociklički derivati okarakterizirani su modernim spektroskopskim metodama.

- [1] A. Katritzky, C. Rees, Comprehensive oxazole and bis-oxazole heterocyclic chemistry, 1984, Volume 6, 177 - 234
- [2] V. S. C. Yeh, Tetrahedron 60 (2004) 11995 – 12042.
- [3] P. Wipf, Chemical Review 95 (1995) 2115 – 2134.
- [4] J. A. Bull, E. P. Balskus, R. A. J. Horan, M. Langner, S. V. Ley, Chem. Eur. J. 13 (2007) 5515-5538.
- [5] J. T. Reeves, J. J. Song, Z. Tan, H. Lee, N. K. Yee, C. H. Senanayake, Org. Lett. 9 (2007) 1876-1878

**FUNKCIONALIZACIJA BICIKLO[3.2.1]OKTADIENA
FOTOKATALITIČKOM OKSIGENACIJOM
(BENZO)FURANSKOG DERIVATA**

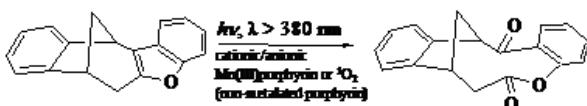
***FUNCTIONALIZATION OF THE BICYCLO[3.2.1]-OCTADIENE
SKELETON VIA PHOTOCATALYTIC OXYGENATION OF A
(BENZO)FURAN DERIVATIVE***

Dragana Vuk¹, Ilijana Kikaš¹, Ottó Horváth², Irena Škorić¹

¹*Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology,
University of Zagreb, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Croatia, iskoric@fkit.hr*

²*Department of General and Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry, Faculty of
Engineering, University of Pannonia, PO Box 158, Veszprém H-8201, Hungary,
otto@vegic.uni-pannon.hu*

A simple and efficient protocol is utilized for the synthesis of novel functionalized benzobicyclo[3.2.1]octadiene derivatives by photocatalytic oxygenation of a furan derivative using an kationic and anionic free-base porphyrins as well as cationic and anionic manganese(III) porphyrins under different reaction conditions [1]. The course and yields of these reactions were compared to those of the thermal reaction using *m*-chloroperbenzoic acid as the oxidizing agent. The deviating reaction pathways with anionic and cationic metalloporphyrins may be attributed to simultaneous electronic and steric effects. Application of free-base and metalated watersoluble porphyrins for photocatalytic oxygenation of the furan ring fused to the rigid methano-bridged skeleton proved to be regioselective and flexible compared to the thermal reactions with *m*CPBA, giving at the same time novel potentially biologically active bicyclo[3.2.1]octenes with the basic skeleton of which is incorporated in many natural compounds.



Annulation of a benzene to the outer side of the furan ring, however, led to the formation of only one type of product, independently of the photocatalyst used [2]. Different oxygenation mechanisms leading to the same end-product, the 10-membered keto-lactone derivative, have been suggested for the metalloporphyrins and the corresponding free bases.

- [1] I. Kikaš, O. Horváth, I. Škorić, Journal of Molecular Structure 1034 (2013) 62-68.
[2] I. Kikaš, O. Horváth, I. Škorić, Tetrahedron Letters 52 (2011) 6255-6259.

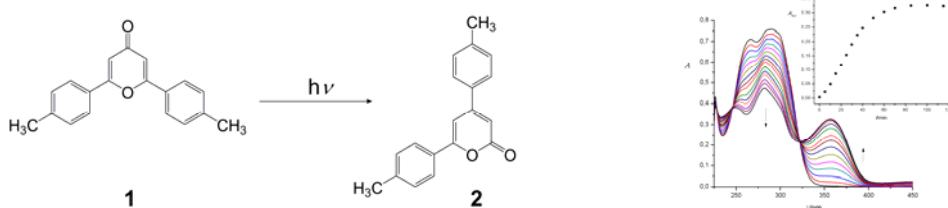
FOTOKEMIJSKA PREGRADNJA
2,6-DI(*p*-TOLIL)-4H-PIRAN-4-ONA

PHOTOCHEMICAL REARRANGEMENT OF
2,6-DI(*p*-TOLYL)-4H-PYRAN-4-ONE

Marina Tranfić*, Martina Andlar, Dijana Crnić, Marijana Jukić

Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb,
mtranfic@pbz.hr

Pyrones, biologically active compounds, are fundamental moieties of many naturally occurring compounds, as well as many synthetic compounds. They have numerous applications in medicine as pharmaceuticals, in agriculture as pesticides, and are often used as photosensitizers [1]. Derivative of γ -pyrone, 2,6-di(*p*-tolyl)-4H-pyran-4-one (**1**) was previously prepared by microwave-assisted decarboxylation of 6-*p*-tolyl-3-*p*-tolyl-dihydro-pyran-2,4-dione [2]. Exposure of solution of compound **1** in dichloromethane to UV radiation ($\lambda = 256$ nm) led to changes in its absorption spectrum. The appearance of isosbestic points suggests equilibrium between at least two species in solution: compound **1** and one or more photoproducts. From the reaction mixture a product of photochemical rearrangement 4,6-di(*p*-tolyl)-pyran-2-one (**2**) was isolated, which was confirmed by IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ spectra.



Absorption and emission spectra of compound **2** have been studied and compared to corresponding spectra of compound **1**. These spectra give information about the molecular electronic transitions, essential for determination of reaction mechanisms and prediction of the course of photoreaction. Further on, DFT calculations were made to get more insight on the mechanism of this photochemical rearrangement. Structural characteristics of the isolated photoproduct **2** were also compared to those of unsubstituted α -pyrone [3, 4].

- [1] R.S. Becker, S. Chakravorti, C. Gartner, M.G. Miguel, J. Chem Soc., Faraday Trans. 89 (1993) 1007.
- [2] M. Tranfić, M. Cetina, T. Ilčić, S. Makovec, M. Jukić, “Green” synthesis, X-ray and spectroscopic analysis of 2,6-di(*p*-tolyl)-4H-pyran-4-one, prepared for publication
- [3] J. Seixas de Melo, R.S. Becker, A.L. Maçanita, J. Phys. Chem 98 (1994) 6054.
- [4] J. Seixas de Melo, G. Quinteiro, J. Pina, S. Breda, R. Fausto, J. Mol. Struct. 565 (2001) 59.

SINTETSKA ISTRAŽIVANJA PREMA POLICIKLIČKIM BIS-PORPHYRIN FUNKCIONALIZIRANIM 'HOST' SUSTAVIMA

SYNTHETIC EXPLORATIONS TOWARDS POLICYCLIC BIS-PORPHYRIN FUNCTIONALIZED 'HOST' SYSTEMS

Anamarija Briš, Davor Margetić, Pavle Trošelj

Department of Organic Chemistry and Biochemistry, Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, 10000 Zagreb, Croatia, Anamarija.Bris@irb.hr

Molecular architectures containing in-built porphyrin components continue to attract attention as host-guest components and in various aspects of energy and electron transfer. Supramolecular systems possessing various flexible and semi-flexible linkers between two porphyrin rings have been synthesized and employed in host-guest studies. Here we report the results of our synthetic efforts to prepare novel space separated bis-porphyrin host system of type **1** (Figure 1).^[1] This system is more flexible than previously reported bisporphyrins ^[2], but still directing the functionalities towards the same side of the molecule. For synthetic purpose, modern green chemistry methodologies in particular microwave irradiation^[3] and high-speed vibrational milling have been employed.

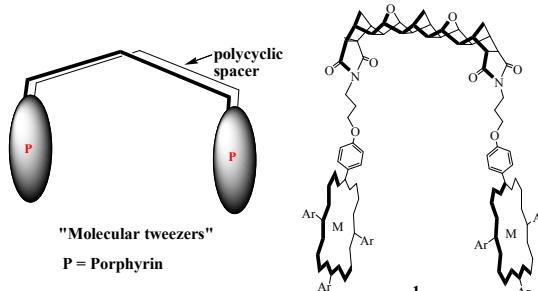


Figure 1. Polycyclic "molecular tweezers" and bis-porphyrin host **1**

- [1] D. Margetić, R. N. Warrener, D. N. Butler, D. Officer, Theor. Chem. Acc 117 (2007) 239-245.
- [2] M. R. Johnston, M. J. Latter, R. N. Warrener, Aust. J. Chem. 54 (2001) 633-636; H. Tang, Z. Dong, Z. Merican, D. Margetić, Ž. Marinić, M. J. Gunter, D. Officer, D. N. Butler, R. N. Warrener, Tetrahedron Lett. 50 (2009) 667-670.
- [3] D. Margetić, Microwave Assisted Cycloaddition Reactions, Nova, New York, 2011.

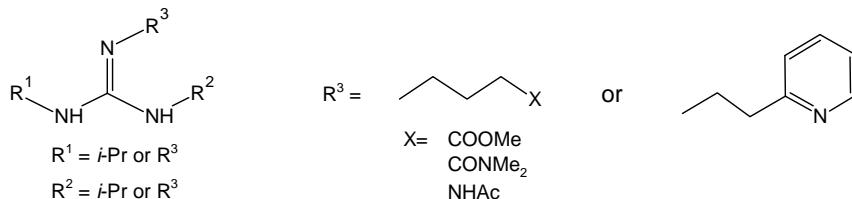
ORGANOKATALITIČKA AKTIVNOST NOVIH DERIVATA GVANIDINA

ORGANOCATALYTIC ACTIVITY OF THE NEW GUANIDINE DERIVATIVES

Zoran Glasovac, Marko Racar, Anamarija Briš, Davor Margetić, Mirjana Eckert-Maksić

Laboratory for Physical-Organic Chemistry, Division of Organic Chemistry and Biochemistry, Ruđer Bošković Institute, Bijenička c. 54, POB 180, HR-10002 Zagreb, Croatia, glasovac@irb.hr

Guanidines have been widely recognized as powerful organocatalysts in a variety of organic reactions.[1] This was attributed to their high intrinsic basicity[1,2] and affinity to form hydrogen bonds with various functional groups.[3] We have recently shown that the presence of dimethylamino subunit within the side chains can increase the basicity in both gas-phase and solution.[4,5] Similar effect on the basicity is also expected when other powerful proton accepting groups are included in the structure.



Here we report on the synthesis of novel guanidine derivatives with either pyridine or carbonyl containing subunit (amido or ester group) within at least one alkyl side chain. Organocatalytic activity of the newly prepared compounds was tested in Knoevenagel reaction and in transesterification of the sunflower oil with methanol. Their activity was compared to the results obtained by using recently synthesized dimethylaminopropyl substituted guanidines [5] and selected commercially available amines and guanidines often used as catalysts in the same type of reactions.

- [1] T. Ishikawa (Ed.), Superbases for Organic Synthesis, J. Wiley & Sons, West Sussex, UK, 2009.
- [2] C. Laurence, J.-F. Gal, Lewis Basicity and Affinity Scales, J. Wiley & Sons, West Sussex, UK, 2010.
- [3] F. P. Schmidtchen, M. Berger, Chem. Rev. 97 (1997) 1609-1646.
- [4] Z. Glasovac, V. Štrukil, M. Eckert-Maksić, D. Schröder, M. Kaczorowska, H. Schwarz, Int. J. Mass Spectrom. 270 (2008) 39-46.;
- [5] M. Eckert-Maksić, Z. Glasovac, P. Trošelj, A. Kütt, T. Rodima, I. Koppel, I. A. Koppel, Eur. J. Org. Chem. (2008) 5176-5184.

KINETIKA DUŠIKOM INDUCIRANOG RASPADA AROMATSKOG N-OKSIDA

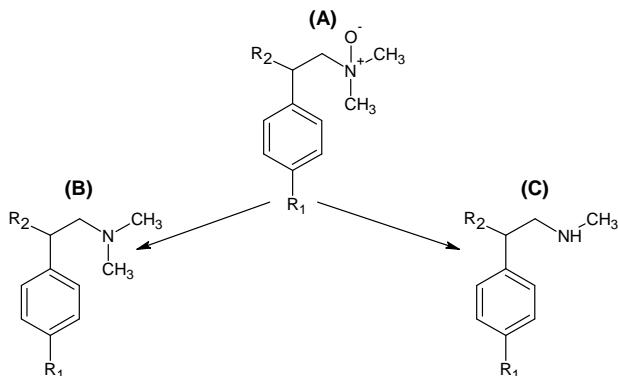
KINETICS OF NITROGEN INDUCED DECOMPOSITION OF AN AROMATIC N-OXIDE

Vitomir Vušak, Mihaela Petranović, Simona Božić, Bojana Divković, Borka Lučić, Krešo Mihaljević

*PLIVA Hrvatska d.o.o., Prilaz baruna Filipovića 25, 10 000 Zagreb, Hrvatska,
vitomir.vusak@pliva.com*

N-oksidi su stabilni spojevi s temperaturama raspada uglavnom preko 100 °C [1], no u literaturi je poznato i da se mogu raspadati pod utjecajem različitih faktora, primjerice temperature [2] i svjetlosti [3].

Aromatski N-oksid (A) je sintetiziran prema već prije opisanoj proceduri [4] te je uočen njegov raspad u otopini (Slika 1.) na tercijarni amin (B) i demetilirani sekundarni amin (C).



Slika 1. Raspadni produkti aromatskog N-oksida.

Raspad je uočen samo na povišenoj temperaturi pod dušikom (inertizacija iznad otopine ili propuhivanjem kroz otopinu), dok pri istim uvjetima bez dušika do raspada ne dolazi. U ovom radu je proučavana kinetika raspada aromatskog N-oksida pod dušikom u različitim otapalima te njihov utjecaj na omjer raspadnih produkata.

- [1] O. R. Klyuchnikov, Y. Y. Nikishev, Chem. Heterocycl. Compd., 31 (1995) 1367-1369.
- [2] A. C. Cope, N. A. LeBel, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 4656-4662.
- [3] A. Albini , M. Alpegiani, Chem. Rev. 84 (1984) 43-71.
- [4] J. C. Craig, K. K. Purushothaman, J. Org. Chem. 35 (1970) 1721-1722.

DINAMIČKA KINETIČKA REZOLUCIJA KATALIZIRANA HALOGENHIDRIN DEHALOGENAZOM

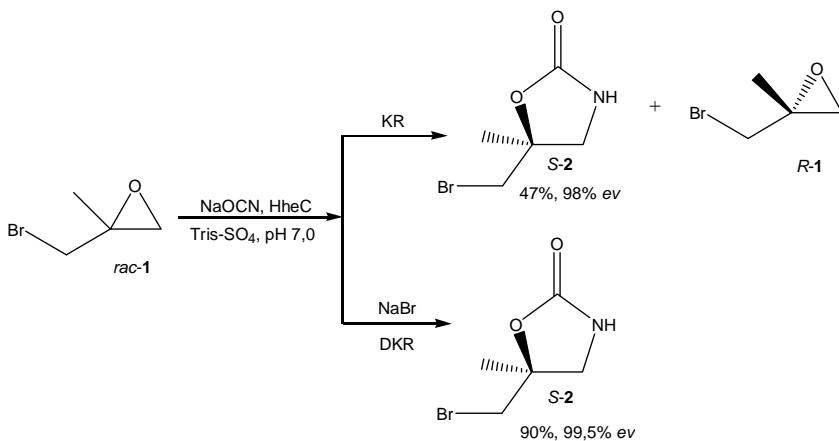
HALOHYDRIN DEHALOGENASE CATALYSED DINAMIC KINETIC RESOLUTION

Ana Mikleušević, Maja Majerić Elenkov i Zdenko Hameršak

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

Kvantitativna transformacija smjese enantiomera u produkt koji sadrži samo jedan enantiomer predstavlja velik izazov u asimetričnoj sintezi. Dinamička kinetička rezolucija (DKR) je metoda koja se može koristiti za deracemizaciju racemata, a bazira se na kinetičkoj rezoluciji (KR) u kombinaciji s *in situ* racemizacijom sporije reagirajućeg enantiomera. Enzimski katalizirana racemizacija je dobar izbor za dinamičku kinetičku rezoluciju jer se izvodi pri sobnoj temperaturi, neutralnom pH, atmosferskom tlaku i visoke je kemoselektivnosti. Halogenhidrin dehalogenaze su jedinstveni enzimi koji simultano kataliziraju racemizaciju i kinetičku rezoluciju određenih supstrata, derivata epihalogenhidrina poput epibromhidrina i epiklorhidrina. [1]

U reakciji 2-metil epibromhidrina (**1**) s cijanatom, kataliziranoj s halogenhidrin dehalogenazom iz *Agrobacterium radiobacter* AD1 (HheC), kao produkt nastaje 2-oksazolidinon (**S-2**) u iskorištenju od 47 % i visoke enantiomerne čistoće, 98% ev. [2] Kada je u reakcijskoj smjesi prisutna mala količina natrijevog bromida, dolazi do brze racemizacije sporije reagirajućeg enantiomera supstrata te istovremeno do 100%-tne konverzije epokсида u 2-oksazolidinon. Kao rezultat dinamičke kinetičke rezolucije **S-2** je izoliran u iskorištenju od 90% i 99,5% ev.



[1] J. H. Lutje Spelberg, L. Tang, R. Kellogg, D. B. Janssen, *Tetrahedron: Asymmetry*. 15 (2004) 1095-1102.

[2] M. Majerić Elenkov, L. Tang, A. Meetsma, B. Hauer, D. B. Janssen, *Org. Lett.* 10 (2008) 2417-2420.

NUKLEOFUGALNOST PIRIDINA U RAZLIČITIM OTAPALIMA

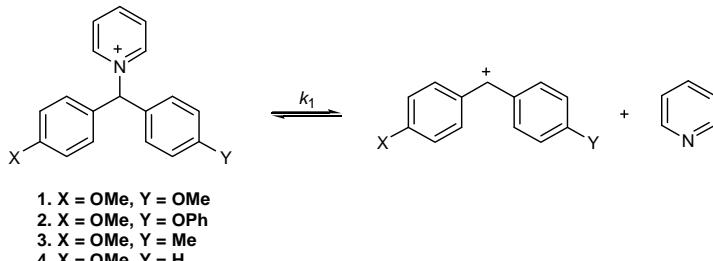
NUCLEOFUGALITES OF PYRIDINE IN DIFFERENT SOLVENTS

Sandra Jurić, Mirela Matić, Bernard Denegri, Marijan Marijan, Olga Kronja

*University of Zagreb, Faculty of Pharmacy and Biochemistry, A. Kovačića 1, 1000 Zagreb,
Croatia*

Nucleofugalites of pyridine leaving group in various solvents have been derived from the S_N1 solvolysis rate constants of corresponding X,Y-benzhydrylpyridinium perchlorates (**1-4**) by applying the LFER equation: $\log k = s_f (E_f + N_f)$, in which: k is a first-order rate constant for S_N1 reaction, s_f (slope of the $\log k / E_f$ correlation line) and N_f (nucleofugality; negative intercept on the abscissa) are nucleofuge specific parameters, and E_f is the electofugality parameter. [1]

It has been found that the changes of the N_f parameters of pyridine leaving group with the solvent composition are in an opposite direction compared to those obtained for anionic leaving groups. [2,3] A decrease of the N_f parameters of pyridine with polarity of solvents is due to solvation effects of the salts in the ground state which is in accord with the results obtained for dimethylsulfide and tetrahydrothiophene as leaving group. [4,5]



- [1] N. Streidl, B. Denegri, O. Kronja, H. Mayr, Acc. Chem. Res. 43 (2010) 1537-1549.
[2] a) B. Denegri, A. Streiter, S. Jurić, A. R. Ofial, O. Kronja, H. Mayr, Chem. Eur. J. 12 (2006) 1648-1656. b) B. Denegri, A. R. Ofial, S. Jurić, A. Streiter, O. Kronja, H. Mayr, Chem. Eur. J. 12 (2006) 1657-1666.
[3] M. Matić, S. Jurić, B. Denegri, O. Kronja, Int. J. Mol. Sci. 13 (2012) 2012-2024.
[4] S. Jurić, B. Denegri, O. Kronja, J. Org. Chem. 75 (2010) 3851-3854.
[5] S. Jurić, B. Denegri, O. Kronja, J. Phys. Org. Chem. 25 (2012) 147-152.

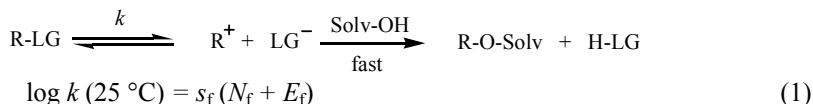
SOLVOLITSKA REAKTIVNOST RAZNIH KARBOKSILATA

SOLVOLYTIC REACTIVITY OF VARIOUS CARBOXYLATES

Mirela Matić, Bernard Denegri, Sandra Jurić, Olga Kronja

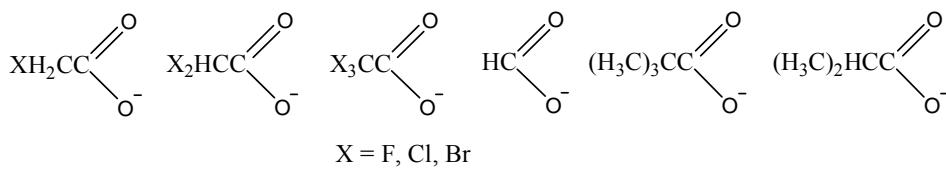
Faculty of Pharmacy and Biochemistry, University of Zagreb, Ante Kovačića 1, 10000 Zagreb, Croatia

In order to provide new insights into S_N1 solvolytic reactivity, stabilization effects of leaving groups and influences of solvent, the three-parameter LFER equation (Eq. 1) has been established on the basis of the log *k* vs. *E*_f correlation.[1]



In Eq. 1 *k* is the solvolysis first-order rate constant, *s*_f (slope of the correlation line) and *N*_f (negative intercept on the abscissa) are the nucleofuge-specific parameters, whereas *E*_f represents the electrofugality parameter of variously substituted benzhydrylium electrofuges. Employing these parameters and Eq. 1, the solvolytic reactivity of any combination of an electrofuge and a nuclefuge in a given solvent can be predicted, which has already been demonstrated for various types of leaving groups.[1,2,3]

Solvolytic reactivities of various benzhydryl carboxylates in ethanol, acetone and acetonitrile binary mixtures with water have been studied by measuring solvolysis first-order rate constants from which the nucleofuge-specific parameters (*N*_f and *s*_f) have been determined by using Eq. 1. Furthermore, a quantum-chemical DFT-PCM model for calculating the reactivity of carboxylates has been developed. A very good correlation between the experimental and calculated reactivities of studied carboxylates has been obtained.



- [1] N. Streidl, B. Denegri, O. Kronja, H. Mayr, Acc. Chem. Res. 43 (2010) 1537-1549.
- [2] M. Matić, B. Denegri, O. Kronja, Eur. J. Org. Chem. (2010) 6019-6024.
- [3] M. Matić, B. Denegri, O. Kronja, J. Org. Chem. 77 (2012) 8986-8998.

ODREĐIVANJE NUKLEOFUGALNOSTI RAZNIH BENZOATA

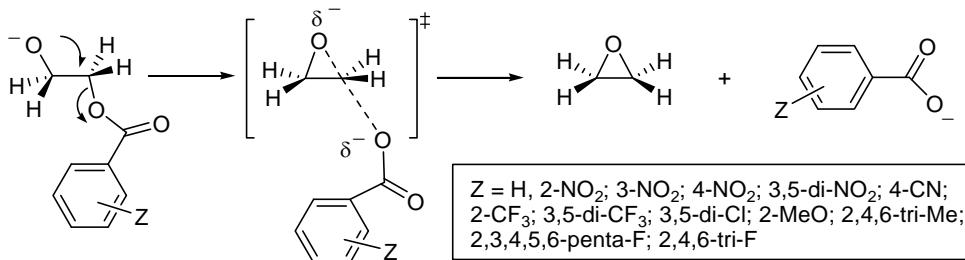
DETERMINATION OF NUCLEOFUGALITIES FOR VARIOUS BENZOATES

Bernard Denegri, Mirela Matić, Olga Kronja

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

Solvolytic reactivities of some substituted benzoates in aqueous binary mixtures of ethanol and acetonitrile have been determined experimentally in the terms of nucleofugalities (N_f) according to the three-parameter LFER equation $\log k$ (25 °C) = s_f (N_f + E_f).[1,2] This equation is based on the $\log k$ vs. E_f correlation, whereat k represents a solvolysis first-order rate constants for benzhydrylium substrates, whereas E_f is the electrofugality parameter of variously substituted benzhydrylium electrofuges.

A quantum-chemical model based on the heterolytic dissociation of 2-oxyethyl benzoates has been developed for determining the reactivity of a vast number of benzoates. Experimental ΔG^\ddagger of 13 dianisylmethyl benzoates for solvolysis in aqueous mixtures of ethanol and acetonitrile have been correlated with ΔH^\ddagger of the model epoxy ring formation, calculated by DFT-PCM quantum-chemical method. Along with the excellent correlation ($r = 0.997$), very good agreement between experimentally derived N_f parameters and calculated N_f parameters have been observed. The method for calculating the nucleofugalities of substituted benzoate leaving groups, which includes the theoretical model, has been established, ultimately providing a possibility for determining the S_N1 reactivity for any benzoate in a given solvent.[2,3]



[1] N. Streidl, B. Denegri, O. Kronja, H. Mayr, Acc. Chem. Res. 43 (2010) 1537-1549.

[2] M. Matić, B. Denegri, O. Kronja, J. Org. Chem. 77 (2012) 8986-8998.

[3] M. Matić, B. Denegri, O. Kronja, Croat. Chem. Acta 85 (2012) 585-594.

KONFORMACIJSKA SVOJSTVA FEROCENSKIH PEPTIDA S IZMIJENJENIM SLIJEDOM KONSTITUIRAJUĆIH AMINOKISELINA

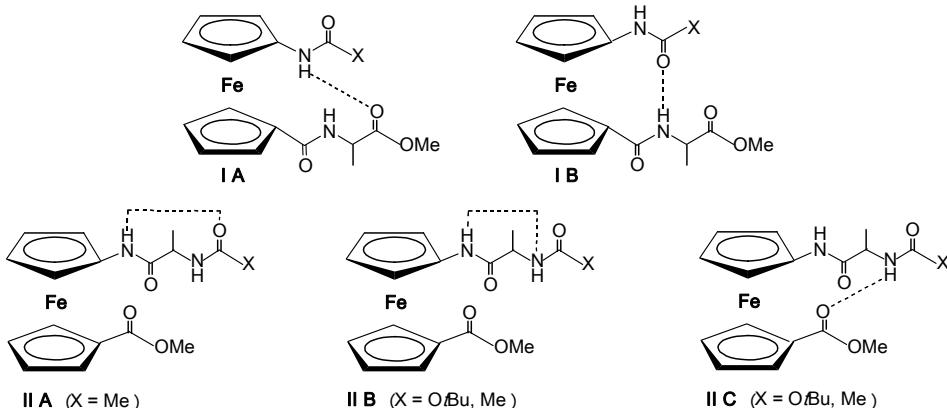
CONFORMATIONAL PROPERTIES OF FERROCENE PEPTIDES CONTAINING EXCHANGED SEQUENCE OF CONSTITUENT AMINO ACIDS

Lidija Barišić¹, Monika Kovačević¹, Marija Mamić¹, Ivan Kodrin²,
Zlatko Mihalić², Vladimir Rapić¹

¹Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Hrvatska,
lbaris@pbf.hr

²Prirodoslovno-matematički fakultet, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska

We explored the structural properties of ferrocene peptides **II** [Y-AA-Fca-OMe; Y = Boc, Ac; AA = L-Ala, D-Ala; Fca = 1'-aminoferrocene-1-carboxylic acid] [1] with an exchanged sequence of constituent amino acids relative to previously described **I** (Y-Fca-AA-OMe; Y = Boc, Ac; AA = L-Ala, D-Ala) [2]. The results of spectroscopic analysis and molecular modeling showed that the alteration of peptides **I** into **II** significantly influenced their conformational properties. Conjugates **I** were stabilized through interchain hydrogen bonding (**IA** and **IB**), whereas intra- (**IIA** and **IIB**) and interchain hydrogen bonds (**IIC**) were established in their constitutional isomers **II**. The replacement of the bulky Boc group with an Ac group did not cause major conformational changes, and the absolute configuration of the alanine chiral centers did not affect the conformational properties.



[1] L. Barišić, M. Kovačević, M. Mamić, I. Kodrin, Z. Mihalić, V. Rapić, Eur. J. Inorg. Chem. 11 (2012) 1810-1822.

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

**KVANTNOMEHANIČKA KLASTER-KONTINUUM METODA ZA
SOLVATACIJU NESTABILNIH VRSTA**

***QUANTUM MECHANICAL CLUSTER-CONTINUUM METHOD FOR
SOLVATION OF UNSTABLE SPECIES***

Igor Rončević, Zlatko Mihalić

*Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a,
Croatia, ironcevic@chem.pmf.hr*

We present a consistent and unbiased cluster-continuum method for modeling of solvated species. The method defines solvation spheres around solute functional groups and positions discrete solvent molecules, modeled by EFP approach, in and around these spheres using Monte Carlo simulations. Supermolecules $\text{solute}(\text{solvent})_n$ are grouped into clusters and then fully optimized at the M06-2X/6-311+G(d,p) level of theory, with implicit solvation modeled by SMD method [1]. Testing our approach on a superacid $\text{AcOH}_2^+/\text{AcOH}$ system, in which traditional implicit models have failed [2], we were able to find the most stable minima with 1–5 discrete molecules of water, study hydrogen bond patterns, and draw conclusions on how many additional solvent molecules are required to obtain the experimental pK_a values.

- [1] A. Marenich, C. Cramer, D. Truhlar, J. Phys. Chem. B 113 (2009) 4538-4543.
[2] J. Pliego, J. Riveros, J. Phys. Chem. A 106 (2002) 7434-7439.

ANALIZA FRAGMENTACIJE DIFENILAMIDINSKIH DERIVATA EDOT-a ESI-MS/MS METODOM I DFT RAČUNOM

ANALYSIS OF FRAGMENTATION OF DIPHENYLAMIDINE DERIVATIVES OF EDOT BY ESI-MS/MS METHODE AND DFT CALCULATIONS

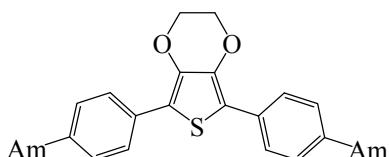
Ivana Stolić¹, Danijela Barić², Snježana Kazazić², Igor Bratoš³, Miroslav Bajić¹

¹Veterinarski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Heinzelova 55, 10000 Zagreb, Hrvatska,
stolic@vrf.hr, mbajic@vrf.hr

²Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, 10002 Zagreb, Hrvatska, Snjezana.Kazacic@irb.hr;
Danijela.Baric@irb.hr

³TAPI Istraživanje i razvoj, PLIVA Hrvatska d.o.o., Prilaz baruna Filipovića 25, 10000
Zagreb, Hrvatska, Igor.Bratos@pliva.com

Lijekovi u organizmu podliježu biotransformacijama kojima se formiraju metabolički proizvodi. Ispitivanje metabolizma biološki aktivnih spojeva uz njihovu sintezu čini integralni dio u dizajnu i razvoju potencijalnih lijekova. Dva osnovna razloga provedenih istraživanja su odrediti stabilnost ispitivanih spojeva i mogućnost nastajanja neželjenih (toksičnih) metabolita.



Tandemskom spektrometrijom mase i teorijskim računima (DFT) obrađeni su difenilamidinski derivati 3,4-etilendioksitifofena. Proučavan je utjecaj alkilnih i cikličkih amidinskih derivata na put fragmentacije i stabilnost pojedinih fragmenata, te utjecaj centralnog etilendioksitifenskog dijela na formiranje biološki aktivnih metabolita i na ukupnu stabilnost spoja.

- [1] I. Stolić, I. Bratoš, G. Kovačević, M. Bajić, "Fragmentation of diamide derivatives of 3,4-ethylenedioxythiophene" Rapid Commun. Mass Spectrom. 26 (2012) 1023–1031.

RAČUNALNO PROUČAVANJE REDUKCIJE RIBONUKLEOTIDA U PREBIOTIČKIM UVJETIMA

COMPUTATIONAL STUDY OF RIBONUCLEOTIDE REDUCTION IN PREBIOTIC CONDITIONS

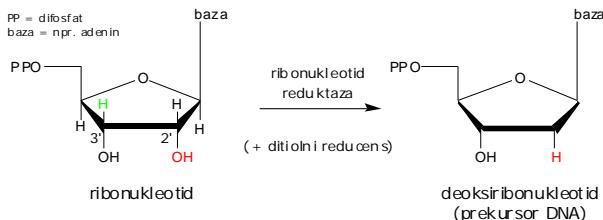
Ivan Dragičević¹, Danijela Barić², Borislav Kovačević²

¹Fakultet prirodoslovno-matematičkih i odgojnih znanosti, Sveučilište u Mostaru,
Matice hrvatske bb, 88000, Mostar, Bosna i Hercegovina, ivan.dragicevic@fpmoz.ba

²Institut Ruder Bošković, Zavod za organsku kemiju i biokemiju,
Bijenička cesta 54, 10000, Zagreb, Hrvatska, dbaric@irb.hr; boris@irb.hr

Porijeklo života na Zemlji jedno je od najvećih neodgovorenih pitanja u prirodnim znanostima, a preduvjet za prvo stvaranje živih organizama bilo je postojanje „molekula života“: nukleinskih kiselina, aminokiselina i šećera. Rekonstruiranje procesa koji su doveli do stvaranja molekula života u prebiotičkoj fazi zanimljiv je problem u suvremenoj kemiji.

U ovom radu pokazat ćemo rezultate dobivene računalnim ispitivanjem mogućih mehanizama neenzimske redukcije ribonukleotida u deoksiribonukleotid, prekursor DNA. U današnjim uvjetima deoksiribonukleotidi nastaju enzimski kataliziranom redukcijom ribonukleotida[1,2]:



Korištenjem metoda teorije funkcionala gustoće (DFT) modelirali smo nekoliko mehanizama redukcije ribonukleotida te pokušali odgovoriti na pitanje kako se odvijala regioselektivna radikalska redukcija ribonukleotida bez pomoći enzima.

- [1] B. T. Golding, W. Buckel in Wiley Encyclopedia of Chemical Biology (2008).
[2] H. Follman, Chem. Soc. Rev. 33 (2004) 225.

**KVANTNO-KEMIJSKO ISTRAŽIVANJE
BIS(L-HISTIDINATO)BAKRA(II) KAO IZOLIRANOG
KOMPLEKSA I OKRUŽENOG S MOLEKULAMA VODE**

***QUANTUM CHEMICAL STUDY OF
BIS(L-HISTIDINATO)COPPER(II) AS ISOLATED COMPLEX AND
SURROUNDED WITH WATER MOLECULES***

Marijana Marković¹, Michael Ramek², Jasmina Sabolović¹

¹*Institute for Medical Research and Occupational Health, Ksaverska cesta 2,
P. O. Box 291, HR-10001 Zagreb, Croatia, mmarkov@imi.hr, jasmina.sabolovic@imi.hr*
²*Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Technische Universität Graz,
Stremayrgasse 9, A-8010, Graz, Austria, michael.ramek@tugraz.at*

Copper is an essential transition metal complexed in metalloproteins and low-molecular-weight complexes with peptides and amino acids in biological fluids. In human blood serum, L-histidine was identified as the predominant amino acid bound to copper(II) in the bis(L-histidinato)copper(II) complex, Cu(L-His)₂ [1]. L-histidine has three potential donor atoms for binding with the copper(II), that is, imidazole imido nitrogen, amino nitrogen, and carboxylato oxygen. It has been suggested by the EXAFS measurements that in aqueous solution at physiological conditions four nitrogen atoms were placed in an equatorial plane ($4N_{eq}$ coordination), and two oxygen atoms (either from carboxylate oxygen or a water molecule) were in the axial positions to the copper(II) [2,3]. However, those measurements did not give full details on the geometry of the complex.

In order to get better understanding of intramolecular and intermolecular effects on the molecular geometry and relative energies, we have completed a conformational analysis of isolated Cu(L-His)₂ in an exhaustive effort. The analysis resulted in 83 minima, and 6 *cis*- and 5 *trans*-coordination modes. Aqueous complexes with a number of water molecules around four selected conformers were investigated too. The four conformers were: two conformers with the experimentally suggested $4N_{eq}$ coordination of solvated complex, the experimental crystal structure conformer, and the one calculated as the most stable in vacuo. The results obtained using quantum chemical B3LYP method and LanL2DZ{D95v+(d)} basis set will be presented.

- [1] P. Deschamps, P. P. Kulkarni, M. Gautam-Basak, B. Sarkar, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 895–909.
- [2] J. G. Mesu, T. Visser, F. Soulimani, E. E. van Faassen, P. de Peinder, A. M. Beale, B. M. Weckhuysen, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 1960–1971.
- [3] Y. Pan, L. Y. Zhang, Y. Z. Liu, Chin, *J. Chem. Phys.* 24 (2011) 451–456.

**EKSPERIMENTALNO I RAČUNALNO ISTRAŽIVANJE
MEHANIZMA PREGRADNJE N-BENZOILETIL-PIRIDINIJEVOG-
4-ALDOKSIMA**

**KINETIC AND COMPUTATIONAL STUDY OF THE BASE
PROMOTED MECHANISM OF
N-BENZOYLETHYL PYRIDINIUM-4-ALDOXIME
REARRANGEMENT**

Igor Picek¹, Robert Vianello², Blaženka Foretić¹

¹*Faculty of Medicine, University of Zagreb, Šalata 3, Zagreb, 10000, Croatia,
ipicek@mef.hr*

²*Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, Zagreb, 10000, Croatia,
robert.vianello@irb.hr*

Our last research revealed that *N*-benzoylethylpyridinium-4-aldoxime chloride (BEPA4-Cl) was subject to decomposition in alkaline media with the generation of phenyl vinyl ketone and pyridine-4-aldoxime.[1] In addition, BEPA4-Cl underwent rearrangement reaction in highly alkaline solutions with the formation of the corresponding *O*-alkylated pyridine-4-aldoxime ether which was successfully isolated and characterized.[2]

In the present work, in order to elucidate the mechanism of BEPA4-Cl base induced transformations in aqueous alkaline solutions, we have combined the experimental results obtained by kinetic and NMR measurements with theoretical calculations. NMR analysis of buffered aqueous mixtures confirmed that phenyl vinyl ketone and pyridine-4-aldoxime were the sole products in the pH range 7.5–10.5, while the pyridine oxime ether was formed at pH above 10.5. The combined kinetic and computational studies have shown two important aspects of mechanism. First, that only the oximate form of BEPA4-Cl is susceptible to further ionization and consequent β -elimination. Second, that the formation of pyridine oxime ether proceeds *via* tandem β -elimination/Michael addition reactions where β -elimination is the rate determining process. The deduced kinetic and thermodynamic activation parameters at 25 °C and $I=0.1$ M confirmed that there is no change in mechanism of β -elimination within the investigated pH range.

- [1] B. Foretić, I. Picek, V. Damjanović, D. Cvijanović, D. Milić, J. Mol. Struct. 1019 (2012) 196–205.
[2] I. Picek, J. Plavec, P. Šket, N. Burger, B. Foretić, Neočekivana izomerizacija 1-benzoil-
etilpiridinij-4-aldoksim-iona, XXII. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera - Knjiga sažetaka /
V. Tomašić, K. Maduna Valkaj (ur.), Zagreb : HDKI ; HKD, 2011. 169-169.

HIJERARHIJSKO FORMIRANJE KLASTERA U PROCJENI MEHANIZMA ANTIAGREGACIJSKOG UČINKA FLAVONOIDA

HIERARCHICAL CLUSTERING IN THE ASSESSMENT OF ANTIAGGREGATORY ACTIVITY MECHANISM OF FLAVONOIDS

Željko Debeljak¹, Mirza Bojić², Marica Medić-Šarić¹

¹KBC Osijek, J. Huttlera 4, 31000 Osijek, Hrvatska, debeljak.zeljko@kbo.hr

²Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, A. Kovačića 1, 10000 Zagreb,
mbojic@pharma.hr, bebamms@pharma.hr

Polifenoli, prvenstveno flavonoidi i prirodni izvori bogati polifenolima, kao što su vino, zeleni čaj, tamna čokolada, gingko i propolis imaju pozitivne učinke na zdravlje ljudi. Temeljna *in vitro* kao i neka klinička istraživanja ukazuju na opravданu primjenu polifenola u sprječavanju kardiovaskularnih bolesti. Stoga je cilj ovog rada bio procijeniti mehanizam kojim flavonoidi smanjuju agregaciju trombocita, primjenom grafičkog Gaussovog modela u kombinaciji s višedimenzijskim ponovnim uzorkovanjem [1].

Testiranje je provedeno na setu od 30 flavonoida poznatog antiagregacijskog učinka [2]. Optimizacija molekulske geometrije provedena je u evaluacijskoj verziji programa HyperChem 8.0 (Hypercube, SAD). Molekulski su deskriptori generirani u MOPAC 7 (Stewart Computational Chemistry, SAD) i ACD/ChemSketch (Freeware) 11.0 (Advanced Chemistry Development, Kanada) paketima. Globalni su deskriptori preuzeti s mrežnih aplikacija chemspider.com (Royal Society of Chemistry, UK) i chemicalize.org (ChemAxon, SAD). Statistička obrada podataka provedena je u programu R v2.8.1 (R Foundation, Austrija).

Na temelju reduciranog skupa molekulskih deskriptora kreirano je hijerarhijsko stablo. Klaster kojeg čine izoflavonoidi formononetin, daidzein, genistein i prunetin sugerira sličan mehanizam djelovanja što se potvrđuje i literurnim podacima – djelovanje na cAMP, a u testu agregacije trombocita koja je potaknuta ADP-om ovi spojevi su se pokazali najmanje učinkoviti u odnosu na druge klase flavonoida. U nekim slučajevima (npr. epikatehin), neki su agregacijski testovi opisani kao negativni, a drugi kao pozitivni, što otežava kategorizaciju. Iako npr. kvercetin djeluje na velik broj meta, antiagregacijski se učinak postiže u velikim koncentracijama u odnosu na one koje su utvrđene *in vivo*.

Ovaj je način tvorbe klastera (učenje bez učitelja) pogodan za predviđanje jednostavnih mehanizama djelovanja baziranih na strukturnim karakteristikama molekula, ukoliko vrijednosti aktivnosti za veliku većinu molekula nisu poznate.

[1] H. Shimodaira, Ann. Stat. 32 (2004) 2616–2641.

[2] M. Bojić, Ž. Debeljak, M. Medić-Šarić, M Tomičić, Clin. Chem. Lab. Med. 50 (2012) 1403–1408.

KOMPLEKSIRANJE METALNIH KATIONA S MAKROCIKLIČKIM POLIPYRIDINSKIM SUSTAVIMA

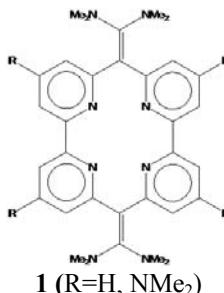
METAL CATION COMPLEXATION BY POLYPYRIDINE MACROCYCLIC COMPOUNDS

Ines Despotović¹, Zvonimir B. Maksić

¹*Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska, idespoto@irb.hr*

It is well known that macrocyclic compounds have ability to form stable complexes with metal ions of appropriate dimensions. The cavity size, the shape, the rigidity and the nature of the binding sites govern the binding power of the host. The cation possessing the “best fit” for the cavity in question will have the largest complexation energy. Therefore, the macrocycles can be potentially used for the separation of the specific metal ions [1]. Very interesting macrocyclic structures are provided by systems containing polypyridine building fragments [2]. The binding ability of metal cations is enabled through the interaction with the lone electron pairs of the nitrogen atoms.

In the present work we have considered complexation of Li^+ , Na^+ , Be^{2+} and Mg^{2+} metal cations with system **1** containing four pyridine subunits, both in the gas phase and in acetonitrile solution.



Gas phase molecular structures and complexation energies were calculated by the B3LYP/6-311+G(3df,2p)//B3LYP/6-31G(d) method including basis set superposition error (BSSE) calculated by counterpoise (CP) correction scheme at the same level of theory. The solvent effects were assessed using the polarized continuum method (PCM). It is found that Be^{2+} cation has the largest interaction energy in system **1**. The corresponding gas phase binding enthalpies are $-521.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\text{R}=\text{H}$) and $-553.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\text{R}=\text{NMe}_2$). The $\log K$ values in acetonitrile are 46.7 and 58.3 units, respectively.

- [1] R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw and R. L. Bruening, Chem. Rev. 91 (1991) 1721-2085.
[2] I. Despotović, B. Kovačević and Z. B. Maksić, New. J. Chem. 31 (2007) 447-457.

**NAJNOVIJA SAZNANJA O KOORDINACIJI CINKA I O VEZANJU
LIGANDA U AKTIVNO MJESTO HUMANE DPP III –
IMPLIKACIJE NA MEHANIZAM KEMIJSKE REAKCIJE**

***THE RECENT FINDINGS ON THE ZINC ION COORDINATION AND
LIGAND BINDING IN THE HUMAN DPP III ACTIVE SITE –
IMPLICATION ON THE CHEMICAL REACTION MECHANISM***

Antonija Tomić¹, Sanja Tomić²

¹Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, 10 000 Zagreb, Croatia, atomic@irb.hr

²Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, 10 000 Zagreb, Croatia, Sanja.Tomic@irb.hr

The recently performed long molecular dynamic (MD) simulations of the unbound human dipeptidyle peptidase III (DPP III, pdb code: 3FVY) and newly obtained experimental data of the DPP III – opioid peptide tynorphyn complex (X-ray structure of the E451A mutant, missing the central zinc ion, pdb code: 3T6B) revealed large scale conformational change of the protein as a result of interdomain movement, described as a “protein closure” [1, 2]. Although results of the MD simulations indicated that the substrate Arg–Arg–2-naphthylamide (RRNA) makes stronger and persistent interactions in the enzyme binding site when the protein is in its more compact form than in the “open” one [1], the active conformation of the enzyme is still unknown. However, in order to understand the reaction mechanism in the DPP III active site, the knowledge of the central zinc ion coordination is required. Discrepancy between the experimental data (tetrahedral zinc coordination in the “open” DPP III structure (3FVY), where the zinc ion is coordinated by two histidines (H450 and H455), one glutamate (E508) and one water molecule) and the results of MD simulations (octahedral coordination, contributed by one additional Glu451 carboxyl oxygen and water molecule), prompted new, quantum mechanical researches.

To determine the energetically most favourable substrate binding mode and zinc coordination geometry, high level QM/MM ONIOM (*Our own N-layered Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics*) minimizations of a few different bound and unbound protein structures were performed. Initial structures were obtained from classical MD simulations and QM/MM MD simulations using the self-consistent-charge density functional tight-binding method (SCC-DFTB) implemented in AMBER12 program suite, and third order integral parameters obtained from www.dftb.org website.

[1] A. Tomić, S. Tomić, J. Chem. Inf. Model. 52 (2012) 1583-1594.

[2] G. A. Bezerra, E. Dobrovetsky, R. Viertlmayr, A. Dong, A. Binter, M. Abramić, P. Macheroux, S. Dhe-Paganon, K. Gruber, PNAS 109 (2012) 6525-6530.

B

**KEMIJSKO I BIOKEMIJSKO
INŽENJERSTVO**
***CHEMICAL AND BIOCHEMICAL
ENGINEERING***

SADRŽAJ / CONTENTS

Robert Joskić, Mateja Dobrinić, Vanja Kosar	183
Očvršćivanje nezasićene poliesterske smole u kalupima pri različitim uvjetima zagrijavanja <i>Heating and Curing of an Unsaturated Polyester Resin in Moulds</i>	
Marina Duplančić, Vesna Tomašić	184
Katalitička oksidacija toluena na miješanim metalnim oksidima <i>Catalytic Oxidation of Toluene on Mixed Metal Oxides</i>	
Dubravko Polanec, Dunja Margeta, Katica Sertić Bionda	185
Testiranje katalizatora u procesu izomerizacije lakog benzina <i>Testing of Light Gasoline Isomerization Catalyst</i>	
Maja Fabulić Ruszkowski, Zoran Gomzi.....	186
Istraživanje katalitičkog kreiranja hidrodesulfuriziranog plinskog ulja <i>Study of Hydrotreated Gas Oil Catalytic Cracking</i>	
Jerome Le Cunff, Vesna Tomašić	187
Fotokatalitička razgradnja terbutilazina na imobiliziranom sloju fotokatalizatora <i>Photocatalytic Degradation of Terbuthylazine on Immobilized Layer of the Photocatalyst</i>	
B. Plavac, I. Grčić, S. Papić, H. Ivanković, N. Koprivanac	188
Istraživanje fotokatalitičkog procesa razgradnje aromatskih onečišćivila u vodi <i>Study on the Photocatalytic Process for the Degradation of the Aromatic Water Pollutants</i>	
Nina Kopčić, Marija Vuković, Dajana Kučić, Felicita Briški	189
Kompostiranje u kotlastom reaktoru s modificiranim sidrastim miješalom <i>Composting in Batch Reactor with Modified Anchor Mixer</i>	
Martina Sudar, Zvjezdana Findrik Blažević, Đurđa Vasić-Rački.....	190
Utjecaj organskih ko-otapala na aktivnost enzima D-fruktoza-6-fosfat aldolaza <i>Influence of Organic Co-Solvents on the Activity of Enzyme D-Fructose-6-Phosphate Aldolase</i>	
Béla G. Lakatos, Ágnes Bárkányi, Sándor Németh.....	191
Modeliranje prijenosa topline u disperzijama kapljevina-kapljevina primjenom populacijske bilance <i>Population Balance Modelling of Heat Transfer in Liquid-Liquid Dispersions</i>	
Tomislav Penović, Simona Bedić, Petra Faletar, Ana Folo	192
Sušenje suspenzija u sušioniku s raspršivanjem <i>Spray Drying of Suspensions</i>	
Jasna Prlić Kardum, Ana Vlahović, Kristijan Šipek, Vilko Mandić	193
Povećanje učinkovitosti rada sušionika s raspršivanjem <i>Increasing Spray Drying Efficiency</i>	

Aleksandra Sander, Beata Gabrić, Marina Cvjetko Bubalo, Jasna Prlić Kardum....	194
Ekstrakcija S- i N-spojeva iz smjese ugljikovodika pomoću ionskih kapljevina <i>Extraction of S- and N-Compounds from the Mixture of Hydrocarbons with Ionic Liquids</i>	
Verica Batur, Farid Chemat, Sandrine Issartier, Zoran Herceg,	
Anet Režek Jambrek.....	195
Primjena mikrovalne hidrodifuzijske i gravitacijske ekstrakcije fenolnih sadržaja iz češnjaka <i>Use of Microwave Hydrodiffusion and Gravity Extraction Phenol Content from Garlic</i>	
Aleksandra Sander, Jasna Prlić Kardum, Dijana Vrsaljko	196
Karakterizacija ionskih kapljevina <i>Ionic Liquids Characterization</i>	
Miroslav Labor, Antonija Ćurković, Vanja Martinac, Jelena Jakić	197
Kombinirani način ispiranja taloga magnezijeva hidroksida iz morske vode <i>Combined Rinsing Method of the Magnesium Hydroxide Precipitate from Seawater</i>	
Gordana Matijašić, Krunoslav Žižek, Ines Vugrinec.....	198
Miješanje pomoćnih tvari farmaceutske industrije <i>Mixing of Pharmaceutical Excipients</i>	
Irena Petrinić, Ana Jurinjak Tušek, Mirjana Čurlin	199
Modeliranje procesa začepljenja ultrafiltracijskih membrana <i>Modelling of Membrane Fouling Process of Ultrafiltration Membranes</i>	
Tomislav Bosiljkov, Branko Tripalo, Sven Karlović, Filip Dujmić, Damir Ježek,	
Mladen Brnčić	200
Utjecaj ultrazvuka visokog intenziteta na stabilnost kozjeg mlijeka izraženog preko indeksa stabilnosti emulzije <i>Influence of High Intensity Ultrasound on Stability of Goat Milk Expressed over Emulsion Stability Indeks</i>	
Sven Karlović, Branko Tripalo, Tomislav Bosiljkov, Filip Dujmić,	
Damir Ježek, Mladen Brnčić	201
Kemijska i organoleptička svojstva kozjeg mlijeka obrađenog visokim hidrostatskim tlakom <i>Chemical and Sensory Properties of High Hydrostatic Pressure Processed Goat Milk</i>	
Kerry Gilmore, Stella Vukelic, D. Tyler McQuade, Beate Koksch,	
Peter H. Seeberger.....	202
Kontinuirane redukcije i reduktivne aminacije upotrebom krutog NaBH ₄ <i>Continuous Reductions and Reductive Aminations Using Solid NaBH₄</i>	
Iva Rezić, Tonči Rezić, Božidar Šantek.....	203
Primjena dizajna eksperimenta u predviđanju korozije minipivovare <i>Application of the Design of Experiment for Corrosion Prediction in Microbrewery</i>	

Irena Kozina, Fabio Faraguna, Ante Jukić.....	204
proizvodnja vodika visokotemperaturnom elektrolizom	
<i>Production of Hydrogen by High Temperature Electrolysis</i>	
Julija Jakopec, Majda Šijak, Igor Dejanović, Ljubica Matijašević	205
Toplinska integracija procesa proizvodnje HNO ₃	
<i>Heat Integration of a Nitric Acid Production Plant</i>	
Tihomir Hajba, Renato Kamenski.....	206
Preliminarni interni energetski pregled postrojenja za proizvodnju gnojiva - procjena	
potencijala za povećanje energetske učinkovitosti	
<i>Preliminary Internal Energy Audits of Fertilizers Production Plants – Evaluation of Opportunities for Energy Efficiency Improvements</i>	
Martina Šrajer Gajdošik, Dajana Gašo-Sokač, Hrvoje Pavlović, James Clifton,	
Lucas Breen, Lulu Cao, Jasmina Giacometti, Djuro Josic.....	207
Priprema uzoraka i proteomička analiza inhibitorne aktivnosti piridinijevih oksima na	
gram-pozitivne i gram-negativne patogene u hrani	
<i>Sample Preparation and Further Proteomic Investigation of the Inhibitory Activity of Pyridinium Oximes to Gram-Positive and Gram-Negative Food Pathogens</i>	

OČVRŠĆIVANJE NEZASIĆENE POLIESTERSKE SMOLE U KALUPIMA PRI RAZLIČITIM UVJETIMA ZAGRIJAVANJA

HEATING AND CURING OF AN UNSATURATED POLYESTER RESIN IN MOULDS

Robert Joskić, Mateja Dobrinić, Vanja Kosar

*Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19,
10000 Zagreb
matejadobrinic@yahoo.com*

Polimerni kompoziti su materijali koji sve više zamjenjuju tradicionalne materijale u svim područjima primjene. Često se kao polimeri koriste nezasićene poliesterske smole, a to su polimeri s trodimenzionalnom, molekularno-umreženom strukturu. Sam tijek polimerizacije do nastanka čvrstog, umreženog polimera se opisuje pojmom očvršćivanje. Reakcije očvršćivanja su egzotermne što otežava kontrolu temperature tijekom prerade. Sama simulacija procesa očvršćivanja u kalupima važna je s teoretskog i primjenskog stajališta. Proizvodni procesi izrade konstrukcijskih materijala na bazi nezasićenih poliestera mogu se unaprijediti mogućnošću predviđanja maksimalnih temperatura reakcije s obzirom na oslobođenu reakcijsku entalpiju, zavisnu prije svega o geometriji proizvodnog kalupa odnosno temperaturi pri kojoj se reakcija provodi.

U ovom radu, istraživanja su se provodila s dvije različite smole, s jednom vrstom inicijatora, ali su se mijenjale koncentracije inicijatora, te s punilom. Eksperimenti su provedeni u uljnoj kupelji i zračnoj kupelji. Na kraju dobiveni eksperimentalni podaci uspoređeni su s predloženim matematičkim modelom. Dobiveni rezultati ukazuju na sljedeće: s povišenjem temperature grijanja povećava se maksimalna temperatura očvršćivanja; s povećanjem brzine strujanja zraka oko kalupa reakcija se ubrzava zbog povećanja koeficijenta prijenosa topline; dodavanjem punila u smjesu smanjuje se količina oslobođene topline; predloženi matematički model dobro opisuje proces očvršćivanja poliesterske smole.

KATALITIČKA OKSIDACIJA TOLUENA NA MIJEŠANIM METALNIM OKSIDIMA

CATALYTIC OXIDATION OF TOLUENE ON MIXED METAL OXIDES

Marina Duplančić*, Vesna Tomašić

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

*marina.duplancic@fkit.hr

Procesi katalitičke oksidacije imaju izuzetno važnu ulogu pri rješavanju problema u zaštiti okoliša. Katalitička oksidacija može se sagledati kao napredna tehnologija za proizvodnju energije (npr. katalitičko spaljivanje metana u plinskim turbinama na metalnim monolitnim strukturama), a primjenjuje se i za naknadno pročišćavanje otpadnih plinskih struja (npr. za uklanjanje hlapljivih organskih spojeva, pročišćavanje ispušnih plinova iz automobila i sl.).

U ovom radu izučavana je katalitička oksidacija hlapljivih organskih spojeva, a kao modelna komponenta izabran je toluen. Uobičajeno se kao katalizatori za katalitičku oksidaciju hlapljivih organskih spojeva primjenjuju plemeniti metali (Pt, Pd, i dr.). U novije vrijeme pozornost istraživača usmjerena je na pronalaženje jeftinijih i dostupnijih katalizatora, primjerice oksida prijelaznih metala. Istraživanja su pokazala da manganovi oksidi (MnO_x) pokazuju veliku aktivnost pri katalitičkoj oksidaciji hlapljivih organskih spojeva, a njihova katalitička svojstva pripisuju se sposobnosti mangana da dolazi u različitim oksidacijskim stanjima. Također je ustanovljeno da miješani metalni oksidi pokazuju bolju aktivnost od pojedinačnih oksida [1], [2].

Cilj ovog rada bila je priprema i detaljna karakterizacija miješanih metalnih oksida mangana (Mn-Fe, Mn-Ni i Mn-Cu) te ispitivanje njihovih katalitičkih značajki pri katalitičkoj oksidaciji toluena. Katalizatori su pripremljeni metodom koprecipitacije. Fizičko-kemijske značajke katalizatora određene su primjenom različitih metoda, kao što su XRD, SEM, TG/DSC, BET i dr. Testiranje aktivnosti navedenih metalnih oksida mangana i ispitivanje stvarne kinetike reakcije provedeno je u cijevnom reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora pri atmosferskom tlaku. Ispitan je utjecaj raznih reakcijskih varijabli (početna koncentracija reaktanata, temperatura te vrijeme zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru). Predloženi su odgovarajući mehanički kinetički modeli i model reaktora, procijenjeni su parametri modela te je provedena ocjena prihvatljivosti modela. Rezultati provedenih istraživanja poslužit će kao osnova za razvoj metalnih monolitnih struktura s impregniranim slojem miješanih manganovih oksida kao katalitički aktivnom komponentom.

- [1] M. Ferrandon, J. Carnö, S. Järås, E. Björnbom, Appl. Catal. A 180 (1999) 141-151.
[2] M. R. Morales, B.P. Barbero, L.E. Cadús, Appl. Catal. B 74 (2007) 1-10.

TESTIRANJE KATALIZATORA U PROCESU IZOMERIZACIJE LAKOG BENZINA

TESTING OF LIGHT GASOLINE ISOMERIZATION CATALYST

Dubravko Polanec, Dunja Margeta, Katica Sertić Bionda

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju, Savska cesta 16

Izomerizacija lakog benzina ekološki je prihvatljiv proces kojim se dobiva izomerizat benzin, visoko oktanska komponenta za namješavanje komercijalnog benzina. U industrijskom procesu reaktanti su butan, pentan, heksan i njihova smjesa (laki benzin). Proces izomerizacije je konverzijski proces kojim n-parafini prelaze u izo-parafine. Proces se provodi uz prisutnost difunkcionalnog katalizatora. Cirkonijev sulfat je predstavnik nove generacije katalizatora u procesu izomerizacije, koji je ekološki prihvatljiviji od dosadašnjeg komercijalnog katalizatora, kloriranog aluminij oksida, uz puno veću učinkovitost od zeolitnih katalizatora.

Tema istraživanja je usporedba cirkonij sulfat katalizatora različitih generacija, a cilj rada je bio matematički opisati proces izomerizacije n-heksana uz navedenu vrstu katalizatora. Proces izomerizacije lakog benzina opisan je izomerizacijom n-heksana. Eksperimentalni rad provoden je u cijevnom reaktoru na aparaturi projektiranoj i napravljenoj na Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju FKIT-a. Proces je optimiran primjenom statističke metodologije planiranja eksperimenta.

ISTRAŽIVANJE KATALITIČKOG KREKIRANJA HIDRODESULFURIZIRANOG PLINSKOG ULJA

STUDY OF HYDROTREATED GAS OIL CATALYTIC CRACKING

Maja Fabulić Ruszkowski¹, Zoran Gomzi²

¹ INA, Sektor razvoja i rafinerija i marketinga, Služba za razvoj proizvoda, Lovinčićeva bb,
10000 Zagreb, Hrvatska, maja.fabulic-ruszkowski@ina.hr

² Fakultet kemijskog inženjerstva i kemijске tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb,
Hrvatska, zgomzi@fkit.hr

Hidrodesulfurizirana plinska ulja su sirovina za fluid katalitički kreking (FCC) u kojem se konvertiraju teški, nisko vrijedni ugljikovodici u vrijedne produkte poput ukapljenog naftnog plina, benzina i komponenti za dizelsko gorivo. Kinetika krekiranja hidrodesulfuriziranih plinskih ulja izuzetno je zanimljiva sa gledišta ispitivanja procesnih parametara, posebice temperature, s obzirom na konverziju, prinose i raspodjelu produkata katalitičkog krekiranja.

U radu je predložen 5-dijelni kinetički model kreiranja hidrodesulfuriziranih plinskih ulja na osnovi predodžbe o reakcijskom mehanizmu katalitičkog kreiranja. Predloženi model provjeren je eksperimentalnim rezultatima dobivenim u MAT aparaturi testom mikroaktivnosti.

Predložen je model cijevnog reaktora s nepokretnim slojem katalizatora u MAT aparaturi koji se temelji na teorijskim razmatranjima i koji je provjeren eksperimentalnim rezultatima. Pri tome se pretpostavio neizotermni i nestacionarni rad reaktora uz istovremenu promjenu aktivnosti katalizatora. Kinetička analiza provedena je sekvencijalnom metodom, dok je za procjenu kinetičkih parametara korištena Nelder-Mead-ova metoda. Dobiveno je dobro slaganje modela i eksperimenta.

Rezultati simulacije mogu se koristiti kao osnova za predviđanje prinosa i raspodjele produkata u laboratorijskim uređajima kao i u industrijskim FCC procesima.

FOTOKATALITIČKA RAZGRADNJA TERBUTILAZINA NA IMOBILIZIRANOM SLOJU FOTOKATALIZATORA

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF TERBUTHYLAZINE ON IMMOBILIZED LAYER OF THE PHOTOCATALYST

Jerome Le Cunff¹, Vesna Tomašić²

¹Edtmayer d.o.o., Čakovec, Hrvatska, jerome.le-cunff@edtmayer.at

²Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, Hrvatska,
vtomas@fkit.hr

Intenzivna poljoprivreda na velikim površinama uz veliku mehanizaciju i malo radne snage zahtjeva učinkovito rješavanje problema vezanih uz kontrolu biljnih i životinjskih nametnika kako bi se sprječili gubici i osigurala ekonomska prihvatljivost. Za tu svrhu su uglavnom primjenjuju različite vrste pesticida. U razvijenim zemljama svijeta strogo je regulirana upotreba pesticida i zabranjeni su oni s najštetnijim utjecajem na okoliš i zdravlje ljudi.

U ovom radu prikazani su rezultati istraživanja fotokatalitičke razgradnje odabranog herbicida na imobiliziranom sloju fotokatalizatora (TiO_2 /kitozan). Istraživanja su provedena u posebno dizajniranom kotlastom reaktoru anularnog tipa s recirkulacijom uz uporabu niskotlačne živine lampe (254 nm) kao izvora zračenja. Kao modelna komponenta izabran je triazinski herbicid, tj. terbutilazin, koji predstavlja glavnu aktivnu komponentu komercijalnog herbicida koji dolazi pod trgovačkim nazivom Radazin Extra TZ (proizvođač Herbos, Sisak).

Planirana istraživanja obuhvaćaju pripremu imobiliziranog sloja fotokatalizatora i njegovu detaljnu karakterizaciju, povezivanje fizičko-kemijskih, mehaničkih i katalitičkih značajki fotokatalizatora te ispitivanje utjecaja reakcijskih uvjeta na brzinu reakcije (temperatura, početna koncentracija reaktanta, pH, izvor i intenzitet UV zračenja i dr.). Za pripremu imobiliziranog sloja fotokatalizator primjenjen je komercijalni TiO_2 (P-25, Degussa/Evonik) uz dodatak prirodnog polimera (kitozan) koji omogućava nanošenje sloja fotokatalizatora na odgovarajući tekstilni materijal koji služi kao nosač. Imobilizacija je provedena na različitim vrstama tekstilnih materijala, a najbolji rezultati su dobiveni uz uporabu miješanog materijala lan-pamuk-poliester i staklenih vlakana. Preliminarna istraživanja odnosila su se na ispitivanje mehaničkih značajki i primjenskih svojstava fotokatalizatora pri različitim radnim uvjetima. Ispitivanje mehaničke stabilnosti uključivalo je analizu postojanosti kitozana i mogućnosti ispiranja Ti (tzv. leaching). Detaljna karakterizacija katalizatora provedena je primjenom različitih instrumentalnih metoda. Fizičko-kemijske značajke fotokatalizatora ispitane su pomoću SEM, EDX, BET, TGA i FTIR analize, dok je stabilnost katalitičkog sloja analizirana pomoću TOC, ICP-MS i AAS analize. Pri izučavanju primjenskih svojstava imobiliziranog sloja fotokatalizatora analiziran je utjecaj fotolitičke i toplinske razgradnje te je provedena fotokatalitička razgradnja pri različitim radnim uvjetima. Za praćenje razgradnja terbutilazina i stupnja mineralizacije primjenjeni su rezultati HPLC i TOC analize, dok je dodatna identifikacija međuproducta razgradnje provedena primjenom GC-MS. Krajnji cilj istraživanja je predlaganje kinetičkog modela i modela reaktora, ocjena prihvatljivosti modela te određivanje ključnih parametara izvedbe fotokatalizatora i rada reaktora.

ISTRAŽIVANJE FOTOKATALITIČKOG PROCESA RAZGRADNJE AROMATSKIH ONEČIŠĆIVALA U VODI

STUDY ON THE PHOTOCATALYTIC PROCESS FOR THE DEGRADATION OF THE AROMATIC WATER POLLUTANTS

B. Plavac, I. Grčić, S. Papić, H. Ivanković, N. Koprivanac

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19,
10000 Zagreb; spapic@fkit.hr

Razvoj fotokatalize i primjena na području zaštite okoliša u središtu je pozornosti posljednjih godina. Fotokatalitički procesi s poluvodičima pokazali su velik potencijal kao ekonomski prihvatljive, prijateljske za okoliš i održive tehnologije obrade voda/otpadnih voda. Od poluvodičkih fotokatalizatora TiO₂ je najviše istraživan i primjenjivan zbog njegove velike oksidacijske sposobnosti za razgradnju organskih onečišćivila, kemijske i termičke stabilnosti, netoksičnosti i niske cijene [1].

U ovom radu istraživana je djelotvornost i utjecaj procesnih varijabli primjenjenog fotokatalitičkog procesa razgradnje modelnog aromatskog spoja - sulfanilne kiseline u vodi. Pri tome su ispitane mogućnosti rješavanja nekih problema na području primjene fotokatalize u obradi otpadnih voda kao što je separacija TiO₂ nakon obrade i modifikacija TiO₂ dopiranjem sa srebrom u svrhu dobivanja katalizatora sa širim područjem fotoaktivnosti što je vrlo bitno ako se u procesu koristi solarno zračenje. Eksperimenti su provedeni u cilindričnom fotoreaktoru s katalizatorima TiO₂ (komercijalni Degussa P25) i Ag/AgCl/TiO₂ (sintetiziran) u suspenziji [2]. Pripravljeni katalizator karakteriziran je rendgenskom difracijom (XRD). Kao izvor zračenja korištene su živine UV-C i UV-A, te halogene svjetiljke koje oponašaju sunčeve zračenje. Nakon provedenog procesa katalizator je separiran koagulacijom s FeCl₃ [3]. Za praćenje fotokatalitičke razgradnje sulfanilne kiseline korištene su analiza ukupnog organskog ugljika (TOC) i visokotlačna kapljevinska kromatografija (HPLC).

Rezultati su pokazali značajan utjecaj modifikacije fotokatalizatora i primjenjenog zračenja na razgradnju modelnog onečišćivila.

- [1] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, C. Saint, Water Research 44 (2010) 2997-3027.
- [2] J. F. Guo, B. Ma, A. Yin, K. Fan, W. L. Dai, Journal of Hazardous Materials, 211-212 (2012) 77-82.
- [3] W. Baran, A. Makowski, W. Wardas, Chemosphere 59 (2005) 853-859.

KOMPOSTIRANJE U KOTLASTOM REAKTORU S MODIFICIRANIM SIDRASTIM MIJEŠALOM

COMPOSTING IN BATCH REACTOR WITH MODIFIED ANCHOR MIXER

Nina Kopčić, Marija Vuković, Dajana Kučić, Felicita Briški

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

Razgradnju organske tvari u procesu kompostiranja provode aerobni mikroorganizmi kojima je kisik neophodan za rast i razmnožavanje. Odgovarajuće prozračivanje kompostne mase povećava brzinu biorazgradnje otpadnog materijala te doprinosi učinkovitosti procesa kompostiranja. Prozračivanje je moguće ostvariti propuhivanjem zraka kroz kompostnu masu ili miješanjem materijala koji se kompostira. U reaktorskim sustavima za kompostiranje česta je kombinacija tih dvaju procesa jer se, osim zbog bolje opskrbljenosti kisikom, miješanje koristi i zbog homogeniziranja smjese te razbijanja aglomerata.

U radu je ispitana mogućnost miješanja duhanskog otpada, tijekom procesa kompostiranja pomoću modificiranog sidrastog miješala. U toplinski izoliranom kotlastom reaktoru, radnog volumena 10 dm^3 , provedena su dva pokusa; pokus bez miješanja i pokus uz povremeno miješanje supstrata. U oba pokusa početna vlažnost supstrata je podešena na 62% i supstrat unutar reaktora je kontinuirano propuhivan zrakom pri protoku od $0,72 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ HT}_{\text{poč}}$. Miješanje u drugom pokusu provodeno je svaka 24 sata u trajanju od 2 minute pri 7 omin^{-1} . Tijekom 10 dana praćene su promjene temperature na vrhu i u sredini reaktora, pH-vrijednosti, suhe i hlapive tvari te omjera C/N.

Maksimalna postignuta temperatura u pokusu bez miješanja bila je 56°C , a u pokusu uz povremeno miješanje 46°C . Konverzija hlapive tvari (X_{HT}) na kraju pokusa bez miješanja iznosila je 38,9%, a na kraju pokusa s miješanjem iznosi 34,3%. U pokusu s povremenim miješanjem uočeno je sabijanje i sljepljivanje kompostne mase te stvaranje šupljine u materijalu oko lopatica miješala čime se odabranu miješalo ne može smatrati odgovarajućim za odabrani supstrat u danom sustavu. Dobiveni rezultati upućuju na veću učinkovitost procesa kompostiranja provedenog bez miješanja.

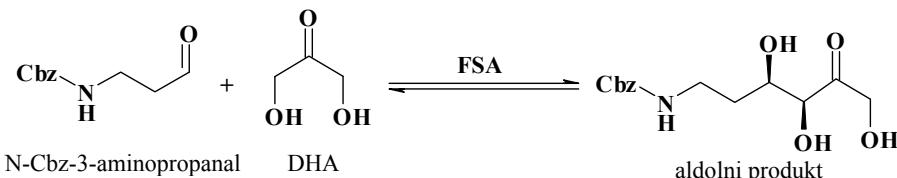
UTJECAJ ORGANSKIH KO-OTAPALA NA AKTIVNOST ENZIMA D-FRUKTOZA-6-FOSFAT ALDOLAZA

INFLUENCE OF ORGANIC CO-SOLVENTS ON THE ACTIVITY OF ENZYME D-FRUCTOSE-6-PHOSPHATE ALDOLASE

Martina Sudar, Zvjezdana Findrik Blažević, Đurđa Vasić-Rački

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Savska cesta 16,
10000 Zagreb, Hrvatska, msudar@fkit.hr

Aldolaze pripadaju u skupinu liaza i kataliziraju stvaranje C-C veza [1]. U ovom radu su proučavane D-fruktoza-6-fosfat aldolaze izolirane iz genetski modificirane *E. coli*. Reakcija na kojoj su proučavani enzimi je aldolna adicija dihidroksiacetona (DHA) na N-Cbz-3-aminopropanal (aldehid) (Slika 1). Aldolni produkt ove reakcije koristi se kao prekursor u proizvodnji D-fagomina, prirodnog iminošćera koji je biološki aktivani spoj [2].



Slika 1. Shema reakcije

N-Cbz-3-aminopropanal, koji je supstrat u proučavanoj reakciji, netopiv je u vodi pa je u ovom radu ispitani utjecaj različitih postotaka (od 5 do 50%) ko-otapala u reakcijskoj smjesi na aktivnost enzima. Ispitana su četiri različita ko-otapala (etilacetat, acetonitril, dimetilformamid, aceton) u kojima se supstrat otapa. Sva primjenjena otapala imaju podjednako negativan utjecaj na aktivnost enzima, tj. povećanjem njihovog volumognog udjela u reakcijskoj smjesi dolazi do smanjenja aktivnosti enzima. Provedena je reakcija u kotlastom reaktoru sa svakim od četiri ko-otapala pri volumnom udjelu od 10%. Usprkos početnoj smanjenoj aktivnosti enzima pri navedenim uvjetima pokazalo se da je radna stabilnost enzima tijekom reakcije vrlo dobra te je inaktivacija enzima polagana. Ranije razvijeni matematički model procesa dobro je opisao eksperimentalne podatke, bez obzira na korišteno ko-otapalo.

[1] Lopez-Santin et al, Illanes ed., Springer, 2008, 333 – 352

[2] Castillo et al, 2006, 8, 6067-6070

MODELIRANJE PRIJENOSA TOPLINE U DISPERZIJAMA KAPLJEVINA-KAPLJEVINA PRIMJENOM POPULACIJSKE BILANCE

POPULATION BALANCE MODELLING OF HEAT TRANSFER IN LIQUID-LIQUID DISPERSIONS

Béla G. Lakatos, Ágnes Bárkányi, Sándor Németh

*University of Pannonia, 10 Street Egyetem, Veszprém, Hungary
lakatos@fme.uni-pannon.hu*

In liquid-liquid dispersions when chemical reactions take place in the dispersed phase the heat transfer conditions, especially in the case of exothermic reactions play important role in stabilizing the process. The droplets behave as individual micro-reactors with continuous deterministic chemical reactions which are disturbed by collision induced coalescence and brake up of droplets. What is more when the random binary collisions do not result in coalescence some heat exchange may happen between the colliding droplets, caused by the possible temperature differences.

If the reactor is well mixed at macro-scale, the population of droplets can be described by the population density function $n(\cdot, \cdot, \cdot, t)$ by means of which $n(v, c, T, t)dvdcdT$ provides the number of droplets from the droplets volume and temperature intervals $(v, v+dv)$ and $(T, T+dT)$, and the region $(c, c+dc)$ of concentrations in a unit volume of suspension at time t . Under such conditions the behaviour of droplets population in a batch reactor is governed by the population balance equation [1]

$$\frac{\partial n(v, c, T, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial c} \left[\frac{dc}{dt} n(v, c, T, t) \right] + \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{dT}{dt} n(v, c, T, t) \right] = \\ + \mathbf{M}_b[n(v, c, T, t)] + \mathbf{M}_a[n(v, c, T, t)] + \mathbf{M}_{cr}^{dd}[n(v, c, T, t)] + \mathbf{M}_{cr}^{dw}[n(v, c, T, t)] \quad (1)$$

where the second and third terms on the left hand side provide, respectively, the rates of continuous changes of the population density function due to the mass and heat effects of chemical reactions while the terms on the right hand side of Eq.(1) provide, in turn, the rates of jump-like changes of population density function because of coalescence, brake up and collision induced heat exchange between the colliding droplets and droplets with the wall of the reactor. The model of the reactor consists of the equation (1) completed with the macro-scale heat balance equations for the continuous phase, reactor wall and the cooling medium.

The mixed set of the integral-differential equation (1) with the ordinary differential equations of macro-scale heat balances was solved by developing a Monte Carlo procedure [2] combining the deterministic processes of chemical reactions inside the droplets with the effects of random collisions of droplets. This procedure provides, in principle, a Monte Carlo method of solution of the multi-variable population balance equation. The effects of constitutive and process parameters, obtained by simulation are presented and analysed.

[1] G.B. Lakatos, Proceedings of Simultech 2011, 186-191.

[2] Á. Bárkányi, S. Németh, B.G. Lakatos, Comp. Aided Chem. Eng. 30 (2012) 1108-1112.

SUŠENJE SUSPENZIJA U SUŠIONIKU S RASPRŠIVANJEM

SPRAY DRYING OF SUSPENSIONS

Tomislav Penović, Simona Bedić, Petra Faletar, Ana Folo

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb,
tpenovic@fkit.hr

U sušioniku s raspršivanjem mogu se sušiti otopine, suspenzije, muljevi i paste, pri čemu u vrlo kratkom vremenu nastaju prašci ujednačenih svojstava i uske raspodjele veličina čestica. Nastali prašci mogu biti amorfni, kristalinični ili miješane strukture, ovisno o vrsti materijala koji se suši kao i uvjetima provedbe procesa.

Istražen je utjecaj veličine otvora mlaznice na granulometrijska svojstva prašaka dobivenih u laboratorijskom sušioniku s raspršivanjem. Sušene su sljedeće suspenzije: glicin u zasićenoj vodenoj otopini, β -bizmut molibdat iz reakcijske smjese, te mikrokristalinična celuloza (Avicel PH 102) u vodi i vodenoj otopini polivinilpirolidona (PVP). Mjerenja su provedena pri 180°C i maksimalnom protoku zraka za sušenje ($38 \text{ m}^3/\text{h}$). Volumni protoci suspenzije i zraka koji se koristi za raspršivanje bili su $5,1 \text{ ml/min}$ i $0,292 \text{ dm}^3/\text{s}$. Korištene su mlaznice promjera otvora $0,7 \text{ mm}$, $1,4 \text{ mm}$ i $2,0 \text{ mm}$. Raspodjela veličina čestica određena je metodom laserske difrakcije a raspodjela veličina pora metodom adsorpcije i desorpcije dušika. Uzorci su karakterizirani metodom rendgenske difrakcije, te su snimljeni pretražnim elektronskim mikroskopom.

Dobiveni su prašci različitog stupnja kristaliničnosti: potpuno kristalinični glicin, djelomično kristalinična mikrokristalinična celuloza te amorfni β -bizmut molibdat. Porastom veličine otvora mlaznice dobivaju se sve veće čestice, s obzirom da nastaju sve veće kapljice. Korištenjem mlaznice promjera $0,7 \text{ mm}$ ne dolazi do promjene raspodjele veličina čestica u odnosu na raspodjelu veličina suspendiranih čestica za sve ispitivane sustave osim u slučaju sušenja suspenzije mikrokristalinične celuloze u vodenoj otopini PVP-a. Razlog tome je promjena strukture, s obzirom da dolazi do oblaganja čestica vezivnim sredstvom što rezultira nastajanjem sferičnih čestica. Oblik čestica β -bizmut molibdata također je sferičan, dok se sušenjem mikrokristalinične celuloze iz vode dobivaju čestice vlaknaste strukture. Čestice glicina različitog su oblika s obzirom da nastaje smjesa α , β i γ -polimorfa.

POVEĆANJE UČINKOVITOSTI RADA SUŠIONIKA S RASPRŠIVANJEM

INCREASING SPRAY DRYING EFFICIENCY

Jasna Prlić Kardum, Ana Vlahović, Kristijan Šipek, Vilko Mandić

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 20, 10 000, Zagreb, R
Hrvatska, jprlic@fkit.hr

Mogućnost proizvodnje suhih čvrstih čestica iz otopine u jednom koraku, daje veliku važnost procesu sušenja s raspršivanjem. Proizvod dobiven na ovakav način najčešće je spremjan za skladištenje ili sljedeći korak u proizvodnji. Upravo zbog ovakvih prednosti koristi se u različitim granama industrije: proizvodnji hrane, farmaceutskoj i kemijskoj industriji. Kako je proces sušenja vrlo brz i energetski zahtjevan potrebno je dobro definirati ulazne procesne uvjete kako bi se dobio proizvod željenih svojstava, ali i dobro iskorištenje procesa.

U ovom istraživanju ispitan je utjecaj ulazne temperature zraka za sušenje, protoka i koncentracije ulazne otopine na iskorištenje procesa te svojstva konačnog produkta.

Rezultati su pokazali da se povećanjem temperature ulaznog zraka pospiešuje iskorištenje procesa, smanjuje konačna vlažnost materijala, a nastala struktura glicina je stalna (α polimof glicina). Smanjenjem temperature, udio β polimorfa se povećava te nastaje smjesa α i β glicina.

Povećanjem ulazne koncentracije otopine glicina dobiva se veće iskorištenje i materijal niže konačne vlažnosti. Smanjenje protoka otopine povoljno utječe na vrijednost iskorištenja kao i na vlažnost konačnog produkta ali zbog dužeg trajanja, proces je energetski zahtjevniji.

Ulagana temperatura zraka za sušenje i protok vodene otopine glicina imaju bitan utjecaj na raspodjelu veličina kristala. Povećanjem temperature i smanjenjem protoka otopine nastaju sitniji kristali i uže raspodjele veličina kristala.

EKSTRAKCIJA S- I N-SPOJEVA IZ SMJESE UGLJKOVODIKA POMOĆU IONSKIH KAPLJEVINA

EXTRACTION OF S- AND N-COMPOUNDS FROM THE MIXTURE OF HYDROCARBONS WITH IONIC LIQUIDS

Aleksandra Sander¹, Beata Gabrić², Marina Cvjetko Bubalo³, Jasna Prlić Kardum¹

¹Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 20, 10000 Zagreb,
asander@fkit.hr; jprlic@fkit.hr

²INA d.d., Av. V. Holjevca 10, 10000 Zagreb, beata.gabric@ina.hr

³Prehrambeno biotehnološki fakultet, Kačićeva 30, 10000 Zagreb, mcvjetko@pbf.hr

Istraživan je utjecaj hidrodinamičkih uvjeta, masenog omjera (modelna otopina/ionska kapljevina), temperature te stupnjeva ekstrakcije na efikasnost ekstrakcije S- i N-spojeva iz smjese ugljikovodika. Odabранo je šest ionskih kapljevina, od kojih je pet imidazolskih te jedna piridinska. Ionske kapljevine zajedničkog aniona (bis[(trifluorometan)sulfonil] imid) sintetizirane su reakcijom kvaternizacije tercijskog amina s alkil ili aril halogenidom, nakon čega slijedi izmjena aniona pomoću litij bis[(trifluorometan)sulfonil] imida. Mjerenja su provedena u šaržnom ekstraktoru opremljenom mehaničkim miješalom koje uzrokuje aksijalni tok fluida. Na kraju je istražena mogućnost regeneracije ionskih kapljevina vakuum isparavanjem te njihove višestruke upotrebe. Procijenjene su vrijednosti difuzijskih koeficijenata i koeficijenata prijenosa tvari u kontinuiranoj i disperznoj fazi. Temperatura i brzina vrtnje miješala u maloj mjeri utječe na efikasnost ekstrakcije, no porastom temperature uočen je pad selektivnosti ionskih kapljevina. Povećanjem masenog omjera te broja stupnjeva ekstrakcije dolazi do porasta efikasnosti ekstrakcije ali i pada selektivnosti. Ionske kapljevine uspješno su regenerirane. Ukoliko smjesa ugljikovodika sadrži i dibenzotiofen, on zaostaje i nakon regeneracije u ionskoj kapljevini zbog previsoke temperature vrelista, što rezultira smanjenom efikasnošću. Ionske se kapljevine mogu i višestruko koristiti bez regeneracije uz pad efikasnosti ekstrakcije. Vrijednosti difuzijskih koeficijenata, kao i koeficijenata prijenosa tvari veći su na strani kontinuirane faze. Navedeni koeficijenti imaju najviše vrijednosti za S- i N- spojeve, kao i za toluen, što je u skladu s eksperimentalnim istraživanjima. Ionske kapljevine s najnižom medupovršinskom energijom pokazale su se kao najpovoljnija selektivna otapala ($[C_5mim][Tf_2N]$ i $[C_6mPy][Tf_2N]$).

**PRIMJENA MIKROVALNE HIDRODIFUZIJSKE I
GRAVITACIJSKE EKSTRAKCIJE FENOLNIH SADRŽAJA IZ
ČEŠNJAKA**

**USE OF MICROWAVE HYDRODIFFUSION AND GRAVITY
EXTRACTION PHENOL CONTENT FROM GARLIC**

Verica Batur¹, Farid Chemat², Sandrine Issartier², Zoran Herceg¹, Anet Režek Jambrek¹

¹*University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology, Department for Food Processes Engineering, Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb, Croatia*

²*Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, Laboratoire de Chimie Bioorganique et des Systèmes Moléculaires Vectoriels, Faculté des Sciences, 33 rue Louis Pasteur, 84000 Avignon, France*

Garlic (*Allium sativum*) a rich source of quercetin (flavonol) glycosides, were studied for their total content of reducing compounds (TCRC), flavonol content and antioxidant activity evaluation. In this study was applied a novel and green extraction technique using microwave energy-microwave hydrodiffusion and gravity extraction (MHG) of flavonol content from garlic (*Allium sativum*). Extracts obtained by solvent free microwave hydrodiffusion and gravity (MHG) technique was analysed with high performance liquid chromatography (HPLC) for quantification of flavonoids and with the Folin-Ciocalteu method for total phenolic content (TPC). Effectiveness of this innovative method in extraction of garlic total phenolic content resulted significant yield of TPC contents. Treatment with this procedure takes short time (20 min), with low energy consumption (400W) and presents novel method for food processing that can be used for new product development as improvement of technological process. MHG remained the preferred extraction method in comparison to the conventional method, as all the samples obtained under microwave-assisted extraction (MAE) exhibited the highest antioxidant activities in all the tests. Results shows that with MHG we have extracted a good percentage of phenolic compounds. Diallyl disulfide (26.2%) and diallyl trisulfide (41.3%) are found to be the dominant components of *Allium sativum* oil.

KARAKTERIZACIJA IONSKIH KAPLJEVINA

IONIC LIQUIDS CHARACTERIZATION

Aleksandra Sander¹, Jasna Prlić Kardum¹, Dijana Vrsaljko²

¹*Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 20, 10000 Zagreb,
asander@fkit.hr; jprlic@fkit.hr*

²*KONČAR-Institut za elektrotehniku, Fallerovo šetalište 22, 10000 Zagreb,
dvsaljko@koncar-institut.hr*

Istraživan je utjecaj sastava ionskih kapljevina na viskoznost, gustoču, površinsku napetost i međupovršinsku energiju. Odabранe su ionske kapljevine različitih struktura, čija je primjena u procesu desulfurizacije i denitrifikacije modelnih otopina predstavnica FCC benzina i diesela prethodno istraživana. Ionske kapljevine ($[C_2mim][EtSO_4]$, $[C_5mim][Tf_2N]$, $[MeBenzIm][Tf_2N]$, $[C_6mmPy][Tf_2N]$, $[C_7Me_2Im][Tf_2N]$, $[C_{10}Me_2Im][Tf_2N]$) korištene su kao selektivna otapala u procesu šaržne ekstrakcije. Ionske kapljevine karakterizirane su NMR analizom. Gustoča i viskoznost ionskih kapljevina izmjerena je pri različitim temperaturama, dok su površinska napetost i međupovršinska energija izmjerene pri sobnoj temperaturi. Mjerenja su izvedena sa čistim, onečišćenim i regeneriranim ionskim kapljevinama. Ionske kapljevine regenerirane su isparavanjem pod vakuumom. Nakon ekstrakcije, ionska kapljevina sadrži određenu količinu otopljenih komponenata zbog čega dolazi do promjene gustoće, viskoznosti i površinske napetosti. Sve ionske kapljevine pokazuju svojstva Newtonovskih fluida, čija viskoznost opada s porastom temperature. Nakon ekstrakcije dolazi do pada viskoznosti i ostalih istraživanih svojstava ovisno o količini otopljenih komponenata. NMR analizom utvrđeno je prisustvo komponenata koje su se ekstrahirale iz modelne otopine u ionsku kapljevinu. Također je utvrđeno i prisustvo dibenzotiofena nakon regeneracije, kao jedine zaostale komponente, zbog previsoke temperature vrelista. Ovu činjenicu potvrđuju i dobivene viskoznosti čije su vrijednosti nešto niže u odnosu na čistu ionsku kapljevinu. U slučajevima kada modelna otopina nije sadržavala dibenzotiofen, ionske kapljevine u potpunosti su regenerirane.

KOMBINIRANI NAČIN ISPIRANJA TALOGA MAGNEZIJEVA HIDROKSIDA IZ MORSKE VODE

COMBINED RINSING METHOD OF THE MAGNESIUM HYDROXIDE PRECIPITATE FROM SEAWATER

Miroslav Labor, Antonija Ćurković, Vanja Martinac, Jelena Jakić

Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10/V, 21000 Split, Hrvatska, mlabor@ktf-split.hr

U posljednjih pedesetak godina eksploatacija mineralnih sirovina mora i podmorja osobito je pobudila međunarodni interes. Naime, velike rezerve magnezija u morskoj vodi (1 m^3 morske vode sadrži 1,35 kg magnezija) i nedostatak drugih kvalitetnih sirovina, u prvom redu magnezita, doprinjeli su da se u pojedinim industrijskim zemljama (Engleska, USA, Japan) razvije i primjeni postupak za dobivanje magnezija iz morske vode. Danas značajan udio u svjetskoj proizvodnji magnezija čini oko 20-ak postrojenja u kojima se magnezijev hidroksid dobiva iz morske vode i/ili slanih izvora, što iznosi oko 14 % ukupne svjetske proizvodnje magnezija. Proces dobivanja magnezija iz morske vode uključuje taloženje magnezijeva hidroksida, koji nastaje reakcijom magnezijevih soli (MgCl_2 i MgSO_4) prisutnih u morskoj vodi s odgovarajućim baznim reagensom, kao što su kalcinirani dolomit ili kalcinirano vapno. Prisustvo bora u morskoj vodi (oko $4,6 \text{ mg dm}^{-3}$) negativno se odražava na kvalitet produkta budući da svojstva dobivenog magnezijeva oksida posebne namjene, tj. visoke čvrstoće (ispitivanje na toplo) značajno ovise o sadržaju bora u produktu. Bor koji je prisutan u morskoj vodi kao nedisocirana ortoboratna kiselina, H_3BO_3 , a djelomično kao borat ion, H_2BO_3^- tijekom reakcijskog taloženja adsorbira se na talog magnezijeva hidroksida uzrokujući onečišćenje kalciniranog magnezijeva oksida s B_2O_3 . Sadržaj B_2O_3 u sinteriranom magnezijevom oksidu negativno utječe na kvalitet vatrostalnog materijala. Zato je uklanjanje B_2O_3 u magnezijevu oksidu prvenstveni tehnološki zadatak. Udjel bora moguće je smanjiti pogodnim načinom ispiranja taloga magnezijeva hidroksida. U ovom radu ispitivan je kombinirani (2+3) način ispiranja (na filter papiru) taloga magnezijeva hidroksida dobivenog nestehiometrijskim (80 %-tним) načinom taloženja iz morske vode s dolomitnim vapnom kao taložnim sredstvom. Kao sredstvo za ispiranje koristila se kombinacija destilirane voda pH vrijednosti 5,56 i zalužene destilirane vode pH vrijednosti 12,50, mijenjajući pri tome broj ispiranja (2 i/ili 3) kao i redoslijed primijenjenog sredstva za ispiranje. U postupku dekantacije talog je višekratno ispran (5 puta) destiliranom vodom. Cilj ovog rada jest utvrđivanje djelotvornosti navedenog načina ispiranja taloga magnezijeva hidroksida dobivenog iz morske vode nestehiometrijskim (80 %-tnim) načinom taloženja sa svrhom da maseni udjel borova (III) oksida, a također i maseni udjel kalcijeva oksida u kalciniranom magnezijevu oksidu bude što niži.

Rezultati ispitivanja ukazuju da redoslijed primijenjenog sredstva za ispiranje u postupku na filter papiru nema značajnijeg utjecaja na sadržaj B_2O_3 u kalciniranom magnezijevu oksidu, dok sadržaj CaO značajno ovisi o redoslijedu korištenja sredstva za ispiranje.

MIJEŠANJE POMOĆNIH TVARI FARMACEUTSKE INDUSTRije

MIXING OF PHARMACEUTICAL EXCIPIENTS

Gordana Matijašić, Krunoslav Žižek, Ines Vugrinec

*Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19,
HR-10000 Zagreb, gmatijas@fkit.hr*

Segregacija prašaka velik je problem u industriji, a često se javlja u operacijama miješanja. Stupanj izmiješanosti pojedinih komponenata ocjenjuje se na temelju odgovarajućih indeksa miješanja. Kako je poznato, zadovoljavajući stupanj izmiješanosti postiže se u stanju tzv. slučajne mješavine. Segregirano stanje mješavine je u praksi nepoželjno, a u farmaceutskoj industriji predstavlja jedan od najvećih problema. Na kinetiku procesa miješanja i kvalitetu mješavine utječu procesne varijable i način uzorkovanja. U ovom radu ispitana je mogućnost miješanja dviju pomoćnih tvari u različitim vrstama miješalica. Kvaliteta mješavine izražena je indeksima miješanja.

Eksperimenti su provedeni u miješalici s fluidiziranim slojem i V-miješalici. Uzorci mikrokristalinične celuloze granulirane s polivinilpirolidonom i obložene mikrokristalinične celuloze, miješani su u masenom omjeru 50:50. Uzoreci dviju mikrokristaliničnih celuloza različitih su raspodjela veličina čestica. Udio pojedinog uzorka određen je nakon 2, 4, 6 i 8 minuta miješanja, razdvajanjem pomoću sita veličine 355 µm što je bila granica veličina između dva *ekscipijenta*. Na temelju udjela komponenata određene su vrijednosti varijance mješavine, Laceyjevi i Pooleovi indeksi miješanja, stupanj izmiješanosti te konstante brzine miješanja.

Rezultati su pokazali da je postignuti stupanj izmiješanosti bolji u V-miješalici u odnosu na miješalicu s fluidiziranim slojem. U obje miješalice postignut je visok stupanj izmiješanosti, a u kratkom periodu miješanja nije došlo do segregacije mješavine.

**MODELIRANJE PROCESA
ZAČEPLJENJA ULTRAFILTRACIJSKIH MEMBRANA**

**MODELLING OF MEMBRANE FOULING PROCESS OF
ULTRAFILTRATION MEMBRANES**

Irena Petrinjić¹, Ana Jurinjak Tušek², Mirjana Čurlin²

¹*Univerza u Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova 17,
Slovenija, irena.petrinic@uni-mb.si*

²*Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, Zagreb,
Hrvatska. mcurlin@pbf.hr; atusek@pbf.hr*

U ovom radu istraživan je proces začepljenja membrana pri ultrafiltraciji vodeno uljne emulzije. Određivanje filtracijskih karakteristika pri različitim postupcima začepljenja i čišćenja membrana provedeno je za tri različite polimerne membrane klasičnom „dead-end“ filtracijskom tehnikom. Dobiveni podaci testirani su na četiri osnovna modela začepljenja kako bi se definirao mehanizam začepljenja na pojedinim membranama. Rezultati istraživanja pokazuju da se pri provedbi različitih postupaka začepljenja i čišćenja na pojedinim membranama može uočiti promjena mehanizma začepljenja. Dobiveni rezultati u velikoj mjeri pomažu pri definiranju parametara provedbe procesa ultrafiltracije.

**UTJECAJ ULTRAZVUKA VISOKOG INTENZITETA NA
STABILNOST KOZJEG MLJEKA IZRAŽENOG PREKO INDEKSA
STABILNOSTI EMULZIJE**

***INFLUENCE OF HIGH INTENSITY ULTRASOUND ON STABILITY
OF GOAT MILK EXPRESSED OVER EMULSION STABILITY
INDEKS***

Tomislav Bosiljkov, Branko Tripalo, Sven Karlović, Filip Dujmić,
Damir Ježek, Mladen Brnčić

*Prehrambeno – biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb, Hrvatska,
tbosilj@pbz.hr*

Glavni cilj provedenog istraživanja zasnivao se na utjecaju ultrazvuka visokog intenziteta na stabilnost kozjeg mlijeka izraženog preko indeksa stabilnosti emulzije (ISE) [h]. Ultrazvučna obrada uzorka kozjeg mlijeka provedena je primjenom ultrazvučnog procesora maksimalne nominalne snage od 100 W, konstantne frekvencije od 30 kHz pri slijedećim procesnim parametrima: amplituda ($A = 20, 60, 100 \%$); vrijeme obrade ($t = 2, 6, 10, 15$ minuta), sonde promjera ($d = 7, 10, 14$ mm) pri punom ciklusu. Vrijednosti ISE izračunate su na temelju izmjerenih vrijednosti apsorbancije (500 nm) i apsorbancije nakon 24 sata. Statistička analiza provedena je pomoću programskog paketa „Statistica 9“ i prikazana analizom osjetljivosti (ANOVA). Pripadajući β – koeficijenti u rasponu (4 - 5) pokazuju podjednaku razinu utjecaja amplitude, vremena i ciklusa na povećanje vrijednost ISE. Statistički značajne razlike izražene odgovarajućim koeficijentima β najviše ukazuju na promjene stabilnosti primjenom sondi različitog promjera. Najveći broj dobivenih emulzija nalazi se u intervalu od (0 – 2000 [h]). Kozje mlijeko karakteriziraju emulzije dobivene sondom promjera 14 mm gdje se vrijednosti veće stabilnost (1500 – 3500 [h]) postižu dužim vremenom obrade (10, 15 minuta). Sve dobivene emulzije pri svim procesnim parametrima kao i emulzije dobivene pri nižim vrijednostima amplitude (20 %) i vremena obrade (2 minute) smatraju se izrazito stabilnim i prihvatljivim što je i sa energetskog aspekta daleko povoljnije.

**KEMIJSKA I ORGANOLEPTIČKA SVOJSTVA KOZJEG
MLIJEKA OBRAĐENOG VISOKIM HIDROSTATSKIM TLAKOM**

**CHEMICAL AND SENSORY PROPERTIES OF HIGH HYDROSTATIC
PRESSURE PROCESSED GOAT MILK**

Sven Karlović, Branko Tripalo, Tomislav Bosiljkov, Filip Dujmić, Damir Ježek, Mladen Brnčić

Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, skarlovi@pbz.hr

Nove netoplinske obrade namirnica sve se više koriste u prehrambenoj industriji kao nadopuna ili zamjena za klasične metode pasterizacije i sterilizacije. Obrada visokim hidrostatskim tlakom primjenjuje se među ostalim i za inaktivaciju mikroorganizama u prehrambenim proizvodima. Tretiranje tlakovima u području između 100 i 1200 MPa omogućuje pasterizaciju namirnica koje sadrže vodu, obično uz neznatne utjecaje na fizikalna i kemijska svojstva namirnica, te posljedično i na njihov nutritivni sastav i organoleptička svojstva. Kako se izbjegava toplinska pasterizacija, sve nutritivne tvari poput vitamina, antioksidanta i dr. ostaju nepromijenjene, što doprinosi kvaliteti proizvoda[1]. U radu je ispitana utjecaj visokog tlaka na kemijska i fizikalna svojstva kozjeg mlijeka. Ispitivanja su provedena na svježem, neobrađenom kozjem mlijeku, te tretiranim sa tlakovima od 200, 400 i 600 MPa tijekom 6 minuta. Ispitivani su kemijski sastav, raspodjela veličine globula masti, te boja uzoraka mlijeka. Provedene kemijske analize pokazuju da nema statistički značajnih promjena u kemijskom sastavu, te je ukupni udio proteina, ugljikohidrata, masti i vode ostao isti, neovisno o primjenjenom tlaku. Dolazi do smanjenja udjela krutih tvari, osim masti, što je posljedica otapanja minerala poput koloidalnog kalcijevog fosfata. Povisivanjem tlaka na maksimalni ispitivani dolazi do denaturacije proteina sirutke, te interakcije između proteina i globula masti. Promjene u mlijeku izazvane tlakovima od 400 i 600 MPa dovode do povećanja globula masti. Boja ispitivanih uzoraka također se nije značajnije mijenjala, te je ustanovljeno da je visoki hidrostatski tlak prikladan za inaktivaciju mikroorganizama u mlijeku, te izuzetno adekvatna metoda obrade mlijeka kao sirovine za mlijecne proizvode poput vrhnja, sira i dr.

[1] A.J. Trujillo, M. Capelas, J. Saldo, R. Gerville, B. Guamis, Innov Food Sci Emerg 3 (2002) 295-307.

[2] P.J. Cullen, B.K. Tiwari, V.P. Valdramidis, Novel Thermal and Non-Thermal Technologies for Fluid Foods, Academic Press, San Diego, 2012, 48-50.

**KONTINUIRANE REDUKCIJE I REDUKTIVNE AMINACIJE
UPOTREBOM KRUTOG NaBH₄**

***CONTINUOUS REDUCTIONS AND REDUCTIVE AMINATIONS
USING SOLID NaBH₄***

Kerry Gilmore¹, Stella Vukelic², D. Tyler McQuade^{1,3}, Beate Koksch²,
Peter H. Seeberger^{1,2}

¹*Max Planck Institute of Colloids and Interfaces , Am Muhlenberg 1, 14476 Potsdam,
(Germany)*

²*Institute of Chemistry and Biochemistry Freie Universität Berlin, Takustrasse 3, 14195
Berlin (Germany)*

³*Department of Chemistry and Biochemistry Florida State University, Tallahassee, FL
32306 (USA)
svukelic3003@gmail.com*

As a part of our ongoing effort to synthesize non-natural amino acids, we have begun to apply flow chemistry tools to amino synthesis. In this context, we have developed a continuous method for reduction of aldehydes, ketones as well as reductive aminations using a packed-bed of sodium borohydride (NaBH₄). The details of the packed-bed will be presented including the solid diluents used to enhance flow rates, the additives used to modify the reactivity of NaBH₄ and the composition of solvent necessary to achieve high rates and productivities. The advantages of the system will be discussed relative to other continuous reduction approaches.

PRIMJENA DIZAJNA EKSPERIMENTA U PREDVIĐANJU KOROZIJE MINIPIVOVARE

APPLICATION OF THE DESIGN OF EXPERIMENT FOR CORROSION PREDICTION IN MICROBREWERY

Iva Rezić¹, Tonči Rezić², Božidar Šantek²

¹ Faculty of Textile Technology, University of Zagreb, Prilaz baruna Filipovića 28a, 10 000 Zagreb, Croatia, iva.rezic@ttf.hr

² Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb, Croatia, trezic@pbf.hr; bsantek@pbf.hr

The aim of this research was to show the applicability of the design of experiment (DOE) in the chemical, biotechnological and food industry. As a model experiment we present an optimization of the corrosion effects occurring in the stainless-steel coatings in the microbrewery tanks.

For this purpose different concentrations of heavy metal ions (Al, Cu, Fe, Mo and Sn) were monitored in the water after rinsing of laboratory brewery vessel. Rinsing process was optimized considering the time of rinsing and the concentration of HNO₃ acid in the solution prepared for the rinsing of brewery vessel. Experiment design, rinsing optimization and system prediction was made by using computer program Design Expert (version 7, State-Ease Company, USA). Optimization conditions were determined (optimal rinsing time and concentration of HNO₃ acid in the solution prepared for vessel rinsing) using two criteria: minimum concentration of HNO₃ allowed for satisfying vessel rinsing (according to the brewery sanitation protocol) and maximum concentration of HNO₃ allowed (according to the Water Act NN 107/95, 150/05).

The results of model prediction were tested by additional experiments, and very good agreement was found between modeled and experimental results. In addition, calculated optimized values satisfied the criteria of brewery sanitation so therefore they can be used in the brewery sanitation. Based on our results, we can recommend the DOE approach as a cost reductive and effective tool for optimization of complex systems such are occurring in different chemical, biotechnological and food industries.

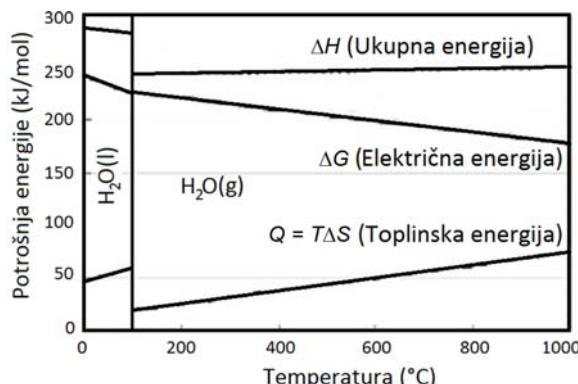
PROIZVODNJA VODIKA VISOKO TEMPERATURNOM ELEKTROLIZOM

PRODUCTION OF HYDROGEN BY HIGH TEMPERATURE ELECTROLYSIS

Irena Kozina, Fabio Faraguna, Ante Jukić

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska, Irenakozina@gmail.com

Vodik se zbog sveprisutnosti njegovih spojeva, velike energetske vrijednosti po masi (143 MJ kg⁻¹) i raznih mogućnosti prijenosa i skladištenja razmatra kao energetski nosilac budućnosti. Tome su pridonijeli razvoj tehnologije gorivnih članaka, obnovljivi izvori energije te geopolitičke nestabilnosti i krize vezane uz fosilna goriva. Danas se vodik najčešće dobiva iz fosilnih goriva parnim reformiranjem, djelomičnom oksidacijom i uplimjavanjem. Nasuprot dobivanja vodika iz fosilnih goriva razvijaju se postupci fotoelektrokemijskog dobivanja, termokemijskog razdvajanja vode te elektrolize vode. Elektroliza vode je zahtjevan energetski proces čija je termodinamika opće poznata (slika 1).[1] Provođenje elektrolize pri višim temperaturama zahtjeva manju potrošnju električne energije i smanjuje prenapon na elektrodama, ali povećava ukupnu potrebu za energijom. Dodatna energija za provođenje visoko temperaturne elektrolize (HTE) dovodi se u obliku topline, koja potječe iz sunčeve energije ili nuklearne elektrane. Prednosti HTE, s obzirom na niskotemperaturnu elektrolizu su: a) brža kinetika pri višim temperaturama – smanjenje energetske potrebe s 4,1 na 3,1 kWh/Nm³, b) veći proizvodni kapacitet za manje volumene – rad pri većim gustoćama struje, c) korištenje jeftinije energije – koristi manje električne, a više toplinske energije i d) povećanje efikasnosti s 30 % na 40 – 50 %.[2]



Slika 1. Promjena entalpije i entropije elektrolize s obzirom na promjeru temperature

1. M. A. Laguna-Bercero, Journal of Power Sources 203 (2012) 4-16.
2. D. Gallet, R. Grastien, CLEFS CEA 50/51 (2004/2005) 40-41.

**TOPLINSKA INTEGRACIJA PROCESA
PROIZVODNJE HNO_3**

***HEAT INTEGRATION OF A NITRIC ACID
PRODUCTION PLANT***

Julija Jakopec, Majda Šijak, Igor Dejanović, Ljubica Matijašević

*Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Savsko c. 16, 10000 Zagreb, Hrvatska, ljmatij@fkit.hr*

Procesne jedinice unutar industrijskih postrojenja stvaraju ili troše toplinu/energiju i samim time su energetski aktivne. Karakteristika velikih industrijskih postrojenja je znatna potrošnja energenata kao što su električna energija, različite vrste goriva, vodena para i rashladna voda, što utječe na cijenu proizvodnje. Radi ekonomске održivosti takvih procesa nastoji se raznim tehnikama i vještinama smanjiti potrošnja energenata.

U ovom radu provedena je toplinska analiza procesa proizvodnje dušične kiseline s ciljem uštede energije koja se zasniva na integriranom pristupu uštede energije. Izabrana je tzv. metodologija *pincha* koja je danas radi svoje jasnoće i jednostavnosti jedna od najčešćih primjenjivanih metoda u industrijskoj praksi. Metoda daje jasan uvid u minimalnu potrebnu potrošnju topline (energije) i uvjete pri kojima je to ostvarivo.

Analizirano je postrojenje za proizvodnju dušične kiseline DUKI 1 Tvornice mineralnih gnojiva Petrokemija d.d. u Kutini. Bitna značajka procesa proizvodnje dušične kiseline je egzotermnost procesa te zbog toga postoji potreba za hlađenjem. U radu je posebno analiziran rashladni sustav koji koristi rashladnu vodu, odnosno razmatrana je mogućnost njene uštede.

[1] Lj. Matijašević, H. Otmačić, App.Therm.Eng, 22 (2002) 477-484

[2] G. Romac, Magistarski rad, FKIT, Zagreb, 2006

[3] I.B. Chatterjee, J.B. Joshi, Chem.Eng. J., 138 (2008) 556–577

[4] Z. Kirova-Yordanova, Energy 36 (2011) 3733-3744

**PRELIMINARNI INTERNI ENERGETSKI PREGLED
POSTROJENJA ZA PROIZVODNJU GNOJIVA - PROCJENA
POTENCIJALA ZA POVEĆANJE ENERGETSKE
UČINKOVITOSTI**

***PRELIMINARY INTERNAL ENERGY AUDITS OF FERTILIZERS
PRODUCTION PLANTS – EVALUATION OF OPPORTUNITIES FOR
ENERGY EFFICIENCY IMPROVEMENTS***

Tihomir Hajba, Renato Kamenski

*Petrokemija d.d., Profitni centar Proizvodnja gnojiva, A. Vukovar 4, 44320 Kutina
tihomir.hajba@petrokemija.hr*

Razne studije u mnogim zemljama pokazuju značajne mogućnosti povećanja energetske učinkovitosti u industrijskom području od kojih su mnoge vrlo isplative, budući da troškovi energije čine znatan udio u sveukupnoj strukturi troškova poslovanja. S obzirom na cijenu enerenata, posebno cijenu prirodnog plina, koji se koristi kao sirovina i kao emergent, proizvodnja gnojiva a posebice proizvodnja amonijaka je energetski vrlo zahtjevna i intenzivna. Provođenje internog energetskog pregleda je jedan od prvih koraka u identificiranju potencijala za povećanje energetske učinkovitosti, nakon kojeg slijedi detaljni energetski pregled [1]. Interni energetski pregled se bazira na preliminarnom ispitivanju sustava odnosno postrojenja koje troši energiju, sa sljedećim ciljevima: utvrditi oblike energije koja se koristi, istražiti povijest korištenja energije (podatke o troškovima), provjeriti tekuće podatke o energiji (preispitati radnu praksu i postupke), ustanoviti poboljšani postupak vođenja evidencije o energiji, utvrditi odnos potrošnje energije i proizvodnje, otkriti moguća mjesta na kojima može doći do gubitaka energije te razraditi moguće mjere za povećanje energetske učinkovitosti. Mjere za povećanje energetske učinkovitosti u industriji proizvodnje gnojiva sastoje se od poboljšanog upravljanja energijom, optimizacijom postojećih procesa, uvođenja novih tehnologija i inovacija. Na nivou profitnog centra Proizvodnja gnojiva djeluje *tim za energetiku* koji između ostalog ima zadatak da zajedno sa upraviteljima pojedinih proizvodnih postrojenja radi na povećanju energetske učinkovitosti. U tu svrhu krajem 2012. godine izvršen je preliminarni interni energetski pregled energetskih postrojenja, postrojenja za proizvodnju intermedijera (amonijak 2, dušična kiselina 1 i 2, sumporna kiselina) te postrojenja za proizvodnju gotovih proizvoda (urea, KAN 1, AN/KAN 2, NPK 1 i 2). Također je detaljno analizirana potrošnja enerenata i energofluida na navedenim postrojenjima od 2009. do 2012. godine te su procjenjeni potencijali za povećanje energetske učinkovitosti.

[1] A. Hasanbeigi, L. Price, Industrial Energy Audit Guidebook: Guidelines for Conducting an Energy Audit in Industrial Facilities, China Energy Group, 2010

**PRIPREMA UZORAKA I PROTEOMIČKA ANALIZA
INHIBITORNE AKTIVNOSTI PIRIDINIJEVIH OKSIMA NA
GRAM-POZITIVNE I GRAM-NEGATIVNE PATOGENE U HRANI**

**SAMPLE PREPARATION AND FURTHER PROTEOMIC
INVESTIGATION OF THE INHIBITORY ACTIVITY OF
PYRIDINIUM OXIMES TO GRAM-POSITIVE AND GRAM-
NEGATIVE FOOD PATHOGENS**

Martina Šrajer Gajdošik¹, Dajana Gašo-Sokač^{1,2}, Hrvoje Pavlović², James Clifton³, Lucas Breen⁴, Lulu Cao⁴, Jasmina Giacometti⁵, Djuro Josić^{5,6}

¹*Department of Chemistry, University of Osijek, U. Cara Hadrijana 8/A, 31000 Osijek, Croatia, msgajdosik@kemija.unios.hr*

²*Faculty of Food Technology, University J.J. Strossmayer, Kuhaćeva 20, 31000 Osijek, Croatia, dajana.gaso@ptfos.hr, hrvoje.pavlovic@ptfos.hr*

³*Department of Molecular Pharmacology, Physiology and Biotechnology, Brown University, Providence, RI, USA, James_Clifton@brown.edu*

⁴*Proteomics Core, COBRE CCRD, Rhode Island Hospital, 1 Hoppin St, Providence, RI 02903, USA, lucasdbreen@gmail.com, lcao@lifespan.org*

⁵*Department of Biotechnology, University of Rijeka, Radmile Matejčić 2, 51000 Rijeka, Croatia, jgiacometti@biotech.uniri.hr, djosic@biotech.uniri.hr*

⁶*Department of Medicine, Brown University, Eddy Street, Providence RI 02903, USA*

The antimicrobial activity of quaternary ammonium salts of pyridiniumoxime against four food pathogenic bacteria, the Gram positive *Bacillus subtilis* and *Listeria monocytogenes*, as well as the Gram negative *Escherichia coli* and *Yersinia enterocolitica*, were evaluated. Changes of proteome in these bacteria grown under stress conditions were identified. By the application of a new method for sample preparation, followed by both in-gel and in-solution digestion and LC-MS/MS, both characterization and comparison of proteomes of these food pathogens were achieved. It was shown in all investigated bacteria that some of the proteins of key importance for protein turnover and bacterial metabolism are down regulated. Some stress proteins involved in protein folding and degradation were up regulated. Most of both up- and down-regulated proteins belong to the group of proteins with high abundance. Flagellin is the only protein of lower abundance that was found to be down regulated in two strains, *B. subtilis* and *E. coli*. The presented results give the better view into the proteomes of food pathogens, and pave the way for further investigation of their virulence, pathogenicity and detection of biomarkers for tracing the ways and sources of food contamination.

C

MATERIJALI
MATERIALS

SADRŽAJ / CONTENTS

Vilko Mandić, Iva Lozić, Emilia Tkalcec, Stanislav Kurajica	213
Kinetika kristalizacije mulit/ganit kompozita pripravljenog sol-gel sintezom <i>Crystallization Kinetics of Sol-Gel Derived Mullite/Gahnite Composite</i>	
Pero Dabić, Petar Krolo, Damir Barbir	214
Utjecaj plastifikatora na kinetiku rane hidratacije cementa <i>The Influence of Plasticizers on the Early Kinetics of Cement Hydration</i>	
Irena Banovac, Matko Erceg, Branka Andričić	215
Utjecaj natrijevog montmorilonita na toplinska svojstva i kristalnost poli(etilen-oksida) <i>Influence of Sodium Montmorillonite on Thermal Properties and Crystallinity of Poly(Ethylene Oxide)</i>	
Vesna Ocelić Bulatović, Vesna Rek	216
Puzanje i oporavak - polimerom modificirani bitumen <i>Creep & Recovery - Polymer Modified Bitumen</i>	
Zoran Grubač, Željka Petrović, Mirjana Metikoš-Huković.....	217
Biorazgradivi implantati magnezija: samoorganizirajući alkilfosfonatni filmovi <i>Biodegradable Magnesium Implants: Self-Assembled Films of Alkylphosphonates</i>	
Zoran Grubač, Nushe Lajči, Mirjana Metikoš-Huković, Ranko Babić	218
Poboljšanje biokompatibilnosti austenitnog čelika legiranog dušikom potenciodinamičkim cikliziranjem <i>Improvements of Biocompatibility of Austenitic Steel Alloyed with Nitrogen by Potentiodynamic Cyclization</i>	
Ljerka Kratofil Krehula, Anita Ptiček Siročić, Zlata Hrnjak-Murgić	219
Ispitivanje svojstava ambalažnog materijala na bazi biorazgradljivog polimera polikaprolaktona <i>Study of the Properties of Packaging Material Based on Biodegradable Polymer Polycaprolactone</i>	
Anita Ptiček Siročić, Ljerka Kratofil Krehula, Zlata Hrnjak-Murgić	220
Utjecaj bioaditiva na svojstva ambalažnih polimernih materijala <i>Effect of Bioadditives on the Properties of Packaging Polymer Materials</i>	
Irina Pucić, K. Kavkler, B. Mihaljević	221
Obrada suvremenog i povijesnog tekstila gama-zračenjem – ispitivanje toplinskih <i>Gamma Irradiation for Treatment of Historic and Modern Textiles – a Study of Thermal Properties</i>	
Marina Čalogović, Andrea Moguš-Milanković	222
Električna svojstva restaurativnih dentalnih materijala <i>Electrical Properties of Restorative Dental Materials</i>	

Tamara Holjevac Grgurić, Almir Mehinović, Ivan Brnardić, Aleksandra Sander.....	223
Toplinska stabilnost komercijalnih bentonita <i>Thermal Stability of Commercial Bentonites</i>	
Zvonimir Katančić, Jasenka Jelenčić, Zlata Hrnjak-Murgić.....	224
Toplinska stabilnost hips (nano)kompozita s aluminosilikatnim punilima <i>Thermal Stability of Hips (Nano)Composites with Aluminosilicate Fillers</i>	
Tanja Jurkin, Irina Pucić	225
Poli(etilen oksid)/silika nanokompoziti – utjecaj stanja uzorka pri γ -ozračivanju <i>Poly(Ethylene Oxide)/Silica Nanocomposites – Impact of the Sample State on the Outcome of γ-Irradiation</i>	
Jadranka Malina, Jagoda Radošević, N. Dolić, Zdenka Zovko Brodarac	226
Al-Mg-Si legure pod utjecajem kloridnih iona <i>Passive Behaviour of Al-Mg-Si Alloy under the Influence of Chloride Ions</i>	
Domagoj Vrsaljko, Ana Kolar, Vera Kovačević.....	227
Optimiranje procesa pripreme polimernih mješavina poliuretana i poli(vinil-acetata) <i>Optimization of Polyurethane/Poly(Vinyl Acetate) Polymer Blends Blending Process</i>	
Nikola Sakač, Milan Sak-Bosnar, Hrvoje Babić, Maja Karnaš, Petar Lajoš	228
Škrob kao klatrat – direktno potenciometrijsko određivanje Starch as a Clathrate – Direct Potentiometric Determination	
Edislav Lekšić, Dejan Krešimir Bučar, Ernest Meštrović	229
Pseudopolimorfni fazni prijelazi u kokristalima lamotrigin:teofilin <i>Pseudopolymorphic Phase Transitions of Lamotrigine: Theophylline Cocrystals</i>	
Robert Bernat, Branko Vekić, Maja Vojnić Kortmiš	230
Izračun mjerne nesigurnosti za mjerjenje osobnog doznog ekvivalenta (HP(10) i HP(0,07)) TL dozimetrima <i>Uncertainty Budget for Measurement of Personal Dose Equivalent (HP(10) and Skin Dose Equivalent (HP(0,07) Using TL Dosimeters</i>	

KINETIKA KRISTALIZACIJE MULIT/GANIT KOMPOZITA PRIPRAVLJENOGL SOL-GEL SINTEZOM

CRYSTALLIZATION KINETICS OF SOL-GEL DERIVED MULLITE/GAHNITE COMPOSITE

Vilko Mandić, Iva Ložić, Emilia Tkalcec, Stanislav Kurajica

Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Marulicev trg 19,
HR-10000 Zagreb, Croatia
vmandic@fkit.hr

Mullite ($\text{Al}_2^{\text{VI}}(\text{Al}_{2+2x}^{\text{IV}}\text{Si}_{2-2x})\text{O}_{10-x}$; $0.18 < x < 0.88$) is economically important material for high temperature and advanced ceramic applications. Incorporation of second phase particles, among which also gahnite (ZnAl_2O_4), is known to improve mechanical properties of mullite-based ceramics. The usual method for preparation of ceramic composites is based on solid state reactions of raw precursors constituents. Recently, sol-gel method was employed in the preparation of such composites. The advantages of such process are the achievement of excellent dispersion of the second phase particles as well as possibility of sintering at lower temperatures. In order to prepare mullite/gahnite composite, diphasic premullite gel with composition of 3:2 mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) doped with 9 mol % of zinc was prepared. Dried powder was calcined at 700°C for 2 h to remove the precursor residuals. Upon annealing at higher temperatures, system yields with mullite and gahnite. The course of crystallization can significantly direct the microstructure in the mullite-gahnite system. As microstructure of this system is crucial for presumed beneficial mechanical functionality of this composite, first a detailed insight in occurring crystallization processes was necessary. Thus a kinetic study of the crystallization processes was performed in nonisothermal conditions (heating rates $5\text{--}20^\circ\text{C min}^{-1}$) using differential thermal analysis (DTA). Several characteristic, but mutually overlapping exothermic effects could be observed on the DTA curves and they were assigned to crystal phases using X-ray diffraction (XRD). Those are; at temperatures $\sim 900^\circ\text{C}$ gahnite and Al-Si spinel (both with spinel structure), and at temperatures $\sim 1200^\circ\text{C}$ two types of mullite. Gahnite crystallize at lowest temperature, followed by Al-Si spinel (γ -alumina with certain amount of Si in the structure), leaving some residual amorphous SiO_2 . At higher temperatures Al-Si spinel transforms to mullite rich in alumina (mullite I). This process yields with release of excess alumina which can readily react with Si-rich amorphous phase to form mullite with composition close to stoichiometric 3:2 ratio (mullite II). Crystallization effects on DTA curves were deconvoluted using profile fitting to the function derived from Johnson-Mehl-Avrami equation. A Kissinger equation was successfully applied in evaluation of the activation energies of obtained phases.

UTJECAJ PLASTIFIKATORA NA KINETIKU RANE HIDRATACIJE CEMENTA

THE INFLUENCE OF PLASTICIZERS ON THE EARLY KINETICS OF CEMENT HYDRATION

Pero Dabić, Petar Krolo, Damir Barbir

*Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Teslina 10, 21000 Split, Hrvatska
dabic@ktf-split.hr*

U radu se ispituje utjecaj komercijalnog aditiva tipa plastifikatora na kinetiku rane hidratacije običnog portland cementa, CEM I i cementa uz dodatak troske označe CEM II-S42,5. Primjenjeni plastifikator je kalcijeva sol lignosulfonske kiseline i prema specifikaciji uz preporučene koncentracije u cementu ne bi trebao značajnije utjecati na kinetiku hidratacije, a izuzetno povoljno djelovati na svojstva svježe cementne paste. Uz relativno niske udjele plastifikatora (od 0,1-0,7 %) postiže se dobra obradljivost i ugradljivost svježih cementnih pasti i betona, uz manju potrebu vode, što u konačnici daje cementni kamen boljih mehaničkih svojstava.

Za praćenje rane hidratacije primijenjena je diferencijalna mikrokalorimetrijska metoda (DMK) i diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) [1]. Mikrokalorimetrijska ispitivanja su provedena pri temperaturama 20, 25 i 35 °C, a DSC analiza je provedena s brzinom zagrijavanja od 10 °C/min u temperaturnom intervalu od 50 do 550 °C.

Iz provedenih mjerena određeni su stupnjevi napredovanja hidratacije α , koji su osnova za kinetičke proračune. Diferencijalni kinetički model izведен je u programskom paketu MATHCAD i sastoji se od dvije cjeline:

- određivanje kinetičkih parametara hidratacije i
- procjena stupnjeva napredovanja hidratacije na osnovi određenog modela.

Provjeda ispitivanja napredovanja hidratacije te kinetička analiza dobivenih podataka upućuju da primjenjeni plastifikatori imaju utjecaja na ranu hidrataciju cementa, različito djeluje s obzirom na vrstu cementa i temperaturu hidratacije.

[1] S.V. Ramachandran et al., Handbook of thermal analysis of construction materials, Noyes Publications / William Andrew Publishing, New York, 2002, 1-30, 221-257.

UTJECAJ NATRIJEVOG MONTMORILONITA NA TOPLINSKA SVOJSTVA I KRISTALNOST POLI(ETILEN-OKSIDA)

INFLUENCE OF SODIUM MONTMORILLONITE ON THERMAL PROPERTIES AND CRYSTALLINITY OF POLY(ETHYLENE OXIDE)

Irena Banovac, Matko Erceg, Branka Andričić

Zavod za organsku tehnologiju, Kemijско-tehnoloшки факултет, Теслића 10/V, 21000 Split,
Хрватска, ibanovac@ktf-split.hr

U ovom radu istražen je utjecaj dodatka natrijevog montmorilonita (NaMMT) kao nanopunila na kristalnost, toplinske prijelaze (staklište, talište) i toplinsku postojanost poli(etilen-oksidu) (PEO) viskoznog prosjeka relativnih molekulnih masa $\overline{M}_v = 10^6$. Uzorci PEO/NaMMT pripremljeni su metodom interkalacije iz taljevine u masenim omjerima 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90 i 0/100 te analizirani diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC), dinamičkom termogravimetrijom (TG) i infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FT-IR).

DSC analizom utvrđeno je da se kristalnost PEO-a snižava dodatkom NaMMT-a, ali ostaje primjetna i pri visokim udjelima NaMMT. Rezultati FT-IR analize također potvrđuju sniženje kristalnosti PEO-a dodatkom NaMMT-a. Talište PEO-a u nanokompozitima zamjetnije se snižava pri udjelima NaMMT-a većim od 60 mas. %, dok na staklište PEO-a NaMMT nema značajniji utjecaj.

Termogravimetrijska analiza pokazuje da se razgradnja PEO-a i nanokompozita PEO/NaMMT odvija u jednom razgradnom stupnju. Dodatak NaMMT-a do 40 mas % blago povećava toplinsku postojanost PEO-a, dok se pri većim udjelima NaMMT-a uočava njeni sniženje u odnosu na izvorni PEO.

PUZANJE I OPORAVAK - POLIMEROM MODIFICIRANI BITUMEN

CREEP& RECOVERY - POLYMER MODIFIED BITUMEN

Vesna Ocelić Bulatović, Vesna Rek

*Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulićev trg 19, 10000, Zagreb,
Croatia, vocelic@fkit.hr, vrek@fkit.hr*

Rutting, defined as accumulated permanent deformation, is a common form of distress in asphalt pavements. Rutting failure leads to poor serviceability of the pavements, making vehicles ride rough and unsafe.

The increasing demands of traffic on road building materials in recent years has led to the evaluation, development and use of a wide range of bitumen modifiers (PmBs) which enhance the performance of the basic bitumen and hence the asphalt on the road. Polymers are playing and increasingly important role in the asphalt industry. Polymer modification of bitumens is not a new phenomenon, but interest of this technique has increased considerably due to the increased performance-related requirements on asphalt pavements. To achieve the goal of improving bitumen properties, a selected polymer should create a secondary network [1] or new balance system within asphalt binders by molecular interactions [2] or by reacting chemically with the binder [3].

In this paper, the following polymers are used as bitumen modifiers: styrene –butadiene-styrene block copolymers, linear and radial structure (SBS-L, SBS-R), plastomer ethylene-vinyl acetate (EVA) and reactive polymer ethylene butylacrylate glycidylmethacrylate (EGA). The binders were subjected to primary aging, using the Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT). The aging of the binders in the RTFO test represent the aging that happens during the mixing and compaction of asphalt mixture samples. Test method multiple stress creep and recovery (MSCR) are used to characterized the binder deformation, with Dynamic Shear Rheometer (DSR). The tests use 1s creep loading followed by 9s recovery for the stress level of 0.1 kPa and 3.2 kPa. Ten cycles are run for each stress level for a total of 20 cycle.

Results show that polymers elasticity has enormous effect on bitumen rut resistance behaviour. PmBs with higher elasticity show less non-recoverable deformation. As the elasticity of the binders in increasing, the PmB recover more amount of deformation and result in less amount of permanent deformation. The effectiveness regarding the rutting resistance of investigated polymers as a PmBs may be ranked as SBS-R> EGA> SBS-L>EVA.

[1] V.O. Bulatović, V. Rek and K. J. Marković, Mater. Res. Innov., 16 (2012) 1-6.

[2] V.O. Bulatović, V. Rek and K. J. Marković, Polym. Eng. Sci. (2012), accepted.

[3] V.O. Bulatović, V. Rek and K. J. Marković, Mater. Res. Innov., (2013) DOI:

10.1179/1433075X12Y.0000000059.

BIORAZGRADIVI IMPLANTATI MAGNEZIJA: SAMOORGANIZIRAJUĆI ALKILFOSFONATNI FILMOVI

BIODEGRADABLE MAGNESIUM IMPLANTS: SELF-ASSEMBLED FILMS OF ALKYLPHOSPHONATES

Zoran Grubač¹, Željka Petrović², Mirjana Metikoš-Huković²

¹Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilište u Splitu, Nikole Tesle 10, 21000 Split, Hrvatska

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

Razvoj biorazgradivih i biokompatibilnih metalnih implantata je kompleksan budući da zahtjeva poznavanje njihovih mehaničkih, elektrokemijskih i medicinskih svojstava. Mg i Mg-legure, kao potencijalni materijali za izradu biorazgradivih implantata, posjeduju mnoge prednosti u odnosu na druge metalne, polimerne i keramičke biorazgradive materijale:

i) Mg je esencijalni element prisutan u visokim koncentracijama u ljudskom organizmu,
ii) mehanička svojstva Mg i Mg-legura slične su svojstvima ljudskih kostiju [1,2].
Međutim, Mg i Mg-legure u agresivnom biookolišu tkivnih tekućina korodiraju velikom brzinom uz razvijanje vodika (stvaranje plinskih džepova), uzrokujući gubitak mehaničkog integriteta implantata prije zacjeljivanja tkiva. Svrha ovog rada bila je modifikacija površine magnezijskih implantata biokompatibilnim prevlakama, koje usporavaju degradaciju implantata i omogućavaju izlučivanje iz organizma nastalih produkata degradacije ne narušavajući funkcionalnost (biorazgradivog) implantata [3]. Površina Mg-implantata modificirana je samoorganizirajućim filmovima (SAM) dodecilosfonske i oktadecilosfonske kiseline, a zatim termički tretirana [4]. *In vitro* istraživanja sustava implantat | film | fiziološka otopina provedena su elektrokemijskim tehnikama pri temperaturi 37 °C. Za karakterizaciju SAM prevlaka korištene su slijedeće tehnike: kut kvašenja, IR spektroskopija, fotoelektronska spektroskopija, impedancijska spektroskopija.

- [1] F. Witte, N. Hort, C. Vogt, S. Cohen, K.U. Kainer, R. Willumeit, F. Feyerabend, Curr. Opin. Solid State Mat. Sci. 12 (2008) 63-72.
- [2] N.T. Kirkland, N. Birbilis, M.P. Staiger, Acta Biomater. 8 (2012) 925-936.
- [3] Z. Grubač, I. Škugor-Rončević, M. Metikoš-Huković, R. Babić, M. Petračić, R. Peter, J. Electrochem. Soc. 159 (2012) C253-C258.
- [4] Ž. Petrović, J. Katić, M. Metikoš-Huković, H. Dadafarin, S. Omanovic, J. Electrochem. Soc. 158 (2011) 1-7.

POBOLJŠANJE BIOKOMPATIBILNOSTI AUSTENITNOG ČELIKA LEGIRANOG DUŠIKOM POTENCIODINAMIČKIM CIKLIZIRANJEM

IMPROVEMENTS OF BIOCOMPATIBILITY OF AUSTENITIC STEEL ALLOYED WITH NITROGEN BY POTENTIODYNAMIC CYCLIZATION

Zoran Grubač¹, Nushe Lajči², Mirjana Metikoš-Huković³, Ranko Babić³

¹*Faculty of Chemistry and Technology, University of Split, Nikole Tesle 10, 21000 Split,
Croatia*

²*Faculty of Geosciences and Technology, University of Prishtina, 10000 Prishtina, Kosovo*

³*Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb, Savska 16, P.O.
Box 177, 100000 Zagreb, Croatia*

Passivation of stainless steel implants is a common procedure used to increase their biocompatibility [1]. Cyclic potentiodynamic polarization, as a surface treatment method, has been reported as an efficient method to modify the chemical and electronic properties of passive films on austenitic stainless steels [2, 3]. In the present study the passive electrode of austenitic stainless steel alloyed with nitrogen (ASS N25) was modified by the cyclic linear potentiodynamic polarization (CLPP) method in a NaNO₃ solution and the effect of CLPP on the barrier and semiconducting properties of the passive film was investigated in physiological solutions using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements and Mott-Schottky (M-S) analysis.

The results obtained have showed that CLPP significantly improve the pitting and general corrosion resistance of stainless steel in chloride containing solutions. A thick and compact passive oxide film with a roughness texture at a nano-scale offers up to 98% relative protection efficiency against general corrosion in physiological solutions. The conversion of the type of semiconductivity from *n* to *p* takes place in the pitting susceptible region of the passive film. Such a semiconductor *p-n* junction (Schottky barrier) generates a high potential barrier for electrons in the passive film, i.e., it increases the polarization resistance of the passive film.

- [1] Z. Bou-Saleh, A. Shahryari, S. Omanovic, Thin Solid Films 515 (2007) 4727-4737.
- [2] Ž. Petrović, N. Lajči, M. Metikoš-Huković, R. Babić, J. Solid State Electrochem. 15 (2011) 1201-1207.
- [3] M. Metikoš-Huković, R. Babić, Z. Grubač, Ž. Petrović, N. Lajči, Corros. Sci. 53 (2011) 2176-2183.

ISPITIVANJE SVOJSTAVA AMBALAŽNOG MATERIJALA NA BAZI BIORAZGRADLJIVOOG POLIMERA POLIKAPROLAKTONA

STUDY OF THE PROPERTIES OF PACKAGING MATERIAL BASED ON BIODEGRADABLE POLYMER POLYCAPROLACTONE

Ljerka Kratofil Krehula, Anita Ptiček Siročić, Zlata Hrnjak-Murgić

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska,
krehula@fkit.hr

Upotreba biorazgradljivih polimera predstavlja učinkovito rješenje problema rastuće količine otpadnih polimernih materijala. Jedan od takvih materijala je i polikaprolakton (PCL) čija se upotreba kao ambalažnog materijala sve više povećava zbog njegovih dobrih svojstava i netoksičnosti, a ima i izuzetno visoku elastičnost što mu daje savitljivost i fleksibilnost te omogućuje široku primjenu. Međutim, negativno svojstvo većine biorazgradljivih polimernih materijala pa tako i polikaprolaktona visoka je cijena i niža primjenska svojstva pa se iz tog razloga najčešće koriste u kombinaciji sa sintetskim polimerima.

U ovom su radu ispitivana svojstva folija pripremljenih od čistog polikaprolaktona te svojstva polimerne mješavine polikaprolakton/polietilen (PCL/LDPE). Uzorci su pripremljeni ekstrudiranjem na dvopužnom laboratorijskom ekstruderu, a folije su zatim dobivene prešanjem na hidrauličnoj preši. Dobivenim folijama određena su mehanička (lomno produljenje, ϵ i prekidna čvrstoća, σ) i toplinska svojstva (početna temperatura razgradnje, temperatura kod maksimalne brzine razgradnje kao i ugljenizirani ostatak). Ispitivanim uzorcima određen je i stupanj biorazgradljivosti nanošenjem mješovite kulture mikroorganizama te je provedeno određivanje ukupnog broja živih stanica bakterija vezanih na ispitivane uzorke.

Rezultati su pokazali da pripremljeni uzorci PCL folija pokazuju dobra toplinska i mehanička svojstva te visok stupanj biorazgradljivosti u kratkom vremenskom periodu. Ispitivanja pokazuju da je PCL ojačan dodatkom LDPE-a dok se elastičnost materijala i brzina biorazgradljivosti smanjuju.

UTJECAJ BIOADITIVA NA SVOJSTVA AMBALAŽNIH POLIMERNIH MATERIJALA

EFFECT OF BIOADITIVES ON THE PROPERTIES OF PACKAGING POLYMER MATERIALS

Anita Ptiček Siročić, Ljerka Kratofil Krehula, Zlata Hrnjak-Murgić

*Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska,
apticek@fkit.hr*

Za održanje kvalitete i trajnosti prehrabrenih proizvoda vrlo je važan pravilan odabir ambalažnog materijala. Polimerni materijali upotrebljavaju se za izradu ambalaže posljednjih 50-ak godina pa su zbog svojih dobrih svojstava i niske cijene zamjenili većinu prirodnih materijala (metal, drvo, staklo). Njihova temeljna funkcija je zaštita proizvoda od različitih klimatskih utjecaja, razvoja mikroorganizama, nametnika kao i mehaničkih naprezanja tj. lomova. Zahvaljujući svojim specifičnim svojstvima polimerni materijali omogućili su razvoj novih metoda pakiranja.

U ovom su radu ispitana svojstva polietilenskih ambalažnih filmova pripremljenih uz dodatak različitih bioaditiva tj. prirodnih konzervansa. Ambalažni filmovi pripremljeni su prešanjem polietilena niske gustoće (LDPE), a zatim je na njih nanešen tanak sloj različitih bioaditiva (začinsko bilje-ružmarin, cimet, đumbir i zeleni čaj). Kvaliteta dobivenog materijala određena je ispitivanjem njihovih toplinskih (termogravimetrijska analiza, TGA) i mehaničkih svojstava (prekidna čvrstoća i prekidno istezanje). Također je određena antimikrobna aktivnost navedenih bioaditiva analitičkom metodom određivanja ukupnog broja živih stanica bakterija vezanih na polietilenske filmove.

Rezultati pokazuju da polietilenski filmovi pripremljeni s bioaditivima imaju neznatno promijenjena toplinska i mehanička svojstva u odnosu na čisti polietilen. Filmovi pripremljeni s dodatkom bioaditiva pokazuju smanjen ukupan broj živih stanica bakterija u usporedbi s čistim polietilenskim filmom što dokazuje da se ovi aditivi mogu učinkovito primjenjivati kao prirodni konzervansi.

OBRADA SUVREMENOG I POVIJESNOG TEKSTILA GAMA-ZRAČENJEM – ISPITIVANJE TOPLINSKIH SVOJSTAVA

GAMMMA IRRADIATION FOR TREATMENT OF HISTORIC AND MODERN TEXTILES – A STUDY OF THERMAL PROPERTIES

Irina Pucić¹, K. Kavkler², B. Mihaljević¹

¹ Institut "Ruđer Bošković", Bijenička 54, 10 000 Zagreb, Hrvatska,
pucic@irb.hr, mihozeg@irb.hr

² Institute for the Protection of Cultural Heritage of Slovenia, Restoration Centre, Poljanska 40, 1000 Ljubljana, Slovenia, *Katja.Kavkler@rescen.si*

The susceptibility of natural fibers to biological damage is a serious problem in the protection of cultural heritage (CH) objects made of textile [1]. The treatment with ionizing radiation has been widely used for disinfestation and decontamination of CH artifacts and necessary doses established: up to 0.5 kGy for insect control, 4-10 kGy for fungi control, and 5-20 kGy for microbial decontamination. A number of wooden, paper, textile and leather items have been treated over the past 20 years at the ^{60}Co gamma irradiation facility of the Ruđer Bošković Institute in Zagreb, Croatia [2]. Textile artifacts, mostly of ethnological significance, were efficiently disinfected by irradiation to less than 2 kGy dose. However, the application of higher doses for the control of fungi needs to be justified by investigating the effects of irradiation on textile fibers and to determine whether the treatment complies to the high standards of conservator specialists considering undesirable changes.

The most common textile materials in CH artifacts - silk, cotton, linen and wool were chosen and model samples were γ -irradiated to D=120 kGy in contact with air. Such high dose ensures that all radiation effects are detected and could be later recognized in textiles samples irradiated to doses needed for fungi control. A lot of information on structural and chemical effects brought into a material on irradiation can be quickly determined assessing its thermal properties using DSC and TGA. DSC thermograms of irradiated model textile samples were monitored immediately on irradiation and after a 6-day postirradiation period and compared to those of unirradiated samples and of the same materials that were artificially aged. In spite of high dose the changes due to irradiation were comparable or lesser than those brought in by artificial ageing. Based on this results it can be proposed that radiation treatment is efficient and safe for fungi control of CH textile materials.

- [1] K. Kavkler, A. Demšar, Polym. Degrad. Stab. 97 (2012) 5, 786–792.
[2] B. Katušin-Ražem, D. Ražem, M. Braun, Radiat. Phys. Chem. 78 (2009), 7/8; 729-731.

ELEKTRIČNA SVOJSTVA RESTAURATIVNIH DENTALNIH MATERIJALA

ELECTRICAL PROPERTIES OF RESTORATIVE DENTAL MATERIALS

Marina Čalogović, Andrea Moguš-Milanković

Laboratorij za istraživanje stakala, Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska, mcalogov@irb.hr

U novije se vrijeme, u restaurativnoj dentalnoj medicini koristi čitav niz novih bioaktivnih materijala zbog njihove sposobnosti adhezije na zubna tkiva, caklinu i dentin. Stakleni ionomeri su dvokomponentni materijali koji se umrežavaju kiselo-baznom reakcijom jedne komponente, stakla koje otpušta ione i druge komponente, vodene otopine poliakrilne kiseline [1]. Smolom modificirani stakleni ionomer sadrži i fotosenzitivnu komponentu te se može umrežavati osvjetljavanjem svjetlom određene valne duljine [2]. U istraživanju su korištena tri različita staklena ionomera komercijalnih naziva Fuji IX FAST, Ketac Molar i Fuji II LC koji je fotosenzitivan.

Impedancijskom spektroskopijom praćena je promjena električne provodnosti tijekom procesa polimerizacije i umrežavanja staklenog ionomera na sobnoj temperaturi. Promjena električne provodnosti mjerena je na uzorcima različitih debljina i u širokom frekvenčijskom području. Kod uzorka Fuji IX FAST i Ketac Molar dolazi do kiselo-bazne reakcije odmah nakon miješanja komponenti. Fotosenzitivni uzorci Fuji II LC mjereni su bez osvjetljavanja te uz osvjetljavanje od 20 s na početku mjerjenja. U svim mjerenjima vidljiv je nagli pad električne provodnosti na početku reakcije koja nakon nekog vremena poprima konstantnu vrijednost. Vremenska ovisnost promjene električne provodnosti uvjetovana je stupnjem polimerizacije odnosno debljinom uzorka staklenog ionomera. Ova istraživanja žele pokazati da je, mjereći električnu provodnost u ovisnosti o vremenu moguće pratiti tijek i stupanj umrežavanja staklenih ionomera.

[1] J. W. Nicholson, Biomaterials 19 (1998) 485494.

[2] J.F McCabe, Biomaterials 19 (1998) 521527.

TOPLINSKA STABILNOST KOMERCIJALNIH BENTONITA

THERMAL STABILITY OF COMMERCIAL BENTONITES

Tamara Holjevac Grgurić¹, Almir Mehinović¹, Ivan Brnardić¹, Vilko Mandić², Aleksandra Sander²

¹Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak,
Hrvatska, tholjev@simeet.hr

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

Većina odljevaka od legura višeg tališta lijeva se u jednokratne kalupe, uz ponovno korištenje kalupnog materijala. Za pripremu kalupne mješavine najčešće se kao vezivo koristi prirodna glina, bentonit [1,2]. Kvaliteta bentonita ključna je za kvalitetu kalupne mješavine, a time i za kvalitetu proizvedenog odljevka te ekonomičnost samog procesa ljevanja [3,4]. Kvalitetna kalupna mješavina može se pripremiti samo od visokokvalitetnog bentonita, a to znači bentonita visoke toplinske stabilnosti i dobrih vezivnih svojstava. S obzirom da pri procesu ljevanja dolazi do razrušavanja kristalne strukture i deaktivacije bentonita, što ima za posljedicu gubitak njegovih vezivnih svojstava, za primjenu bentonita u ljevaonicama važno je poznavati promjene koje nastaju u strukturi osnovnog minerala bentonita, montmorilonita, tijekom njegova zagrijavanja.

U ovom radu karakterizirana su tri komercijalna tipa bentonita te je ispitana njihova toplinska stabilnost. Toplinska svojstva bentonita praćena su simultanom tehnikom toplinske analize diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom i termogravimetrijom, DSC/TG. Određene su temperature procesa dehidratacije i dehidroksilacije ispitivanih bentonita te intervali gubitka mase. Granulometrijska analiza bentonita provedena je metodom laserske difrakcije te je određena veličina čestica i njihova raspodjela. Bazni razmak i minaraloški sastav primjesa u istraživanim bentonitima određen je rendgenskom difrakcijskom analizom, XRD. Provedena je korelacija dobivenih rezultata i utvrđen je redoslijed toplinske stabilnosti istraživanih sustava.

- [1] P. Jelinek, J. Beňo, V. Matějka, Slévárenství (2011) 5–6.
- [2] L. F. Cotica, V. F. Freitas, I. A. Santos, M. Barabach, F. J. Anaissi, R.Y. Miyahara, P.W-C. Sarvezuk, Appl. Clay Sci. 51 (2011) 187–191.
- [3] H. Wolff, S. Engler, A. Schrey, G. Wolf, Adv. Eng. Mater. 5 (2003) 55–58.
- [3] F. Wolters, K. Emmerich, Thermochim. Acta, 462 (2007) 80–88.

TOPLINSKA STABILNOST HIPS (NANO)KOMPOZITA S ALUMINOSILIKATNIM PUNILIMA

THERMAL STABILITY OF HIPS (NANO)COMPOSITES WITH ALUMINOSILICATE FILLERS

Zvonimir Katančić, Jasenka Jelenčić, Zlata Hrnjak-Murgić

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

Uslijed širokog područja njihove primjene, sve više rastu zahtjevi za unapređenjem specifičnih svojstava polimernih materijala. Poseban nedostatak polimernih materijala njihova je niska toplinska postojanost i slaba otpornost na gorenje. Halogeni spojevi su vrlo učinkoviti usporivači gorenja za polimere, ali u novije vrijeme se izbjegavaju zbog mogućeg štetnog utjecaja na zdravlje, te potrebe odvojenog prikupljanja i zbrinjavanja polimera koji sadrže halogene. Zbog toga se sve češće primjenjuju usporivači gorenja na bazi fosfora uz dodatak nanopunila. U ovom je radu istraživan utjecaj amonijevog polifosfata i organski modificirane nanogline montmorilonita na toplinsku postojanost polistirena visoke udarne žilavost (HIPS-a). Osim montmorilonita korišteno je i mikropunilo zeolit za koji se u literaturi pokazalo da može dodatno utjecati na smanjenje gorivost kroz stvaranje kompleksnih aluminosilikofosfatnih spojeva. Uzorci su pripremljeni ekstrudiranjem u dvopužnom ekstruderu, a toplinska postojanost uzorka ispitana je dinamičkom termogravimetrijskom analizom (TGA). Kako dodatak punila uvijek utječe i na mehanička svojstva uzorka, ona su ispitana određivanjem prekidne čvrstoće i prekidnog istezanja. Iz rezultata se može zaključiti da sam zeolit nema mjerljivog utjecaja na toplinsku stabilnost HIPS-a, nego je njegovo djelovanje vidljivo tek uz dodatak usporivača gorenja. Međutim, zeolit ima negativan utjecaj na mehanička svojstva tako da je najbolje rezultate pokazao uzorak koji umjesto zeolita sadrži organski modificirani montmorilonit. Taj uzorak ima toplinsku stabilnosti vrlo sličnu uzorcima sa zeolitom, ali uz mnogo bolja mehanička svojstva.

**POLI(ETILEN OKSID)/SILIKU NANOKOMPOZITI – UTJECAJ
STANJA UZORKA PRI γ -OZRAČIVANJU**

***POLY(ETHYLENE OXIDE)/SILICA NANOCOMPOSITES – IMPACT
OF THE SAMPLE STATE ON THE OUTCOME OF γ -IRRADIATION***

Tanja Jurkin, Irina Pucić

*Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, HR-10000 Zagreb, Croatia, tjurkin@irb.hr,
pucic@irb.hr*

Ionizing radiation offers temperature-independent, clean and homogenous reaction initiation for polymer modification, resulting in a sterile product. When exposed to γ -irradiation poly(ethylene oxide) (PEO) can both crosslink and degrade that impacts its crystallinity and numerous properties (mechanical, conductivity, etc). The overall outcome depends on the irradiation conditions and PEO characteristics as well as their interplay [1]. Addition of nanoparticles to polymer generally improves its mechanical properties and reduces crystallinity of semicrystalline polymers [2]. Nevertheless, common effects of irradiation and nanoparticle addition have been poorly investigated.

PEO/silica nanocomposite films and gels were prepared by γ -radiation up to 100 kGy, on air or under nitrogen. Thermal analysis, optical microscopy, X-ray diffraction and FT-IR spectroscopy revealed that the outcome mostly depended on the state of PEO matrix on irradiation and that the state of the sample was also affected by nanoparticle addition while nanosilica concentration was less significant. In unirradiated PEO/nano-SiO₂ solid films nanosilica induced heterogeneous nucleation and increased their crystallinity proportional to its concentration. In nanocomposite films irradiated in air nanosilica did not provide radiation resistance but apparently enhanced oxidative degradation by increasing content of the more radiation sensitive amorphous phase. Nanosilica might have also facilitated crystallization of broken chains on irradiation of nanocomposite films resulting in additional crystallinity increase in samples irradiated to 50 kGy and significant deterioration of mechanical properties at higher doses, especially for samples irradiated in contact with air. In the same dose range irradiation of PEO/nano-SiO₂ aqueous solutions produced crosslinked nanocomposite gels of much lower crystallinity and better mechanical properties. A chemical effect due to irradiation of nanosilica likely contributed to a further reduction of crystallinity in nanocomposite gels. Pronounced changes on addition of 20% of nano-SiO₂ to both nanocomposite films and gels indicated a possible synergism of γ -irradiation and nanoparticle addition.

- [1] T. Jurkin, I. Pucić, Radiat. Phys. Chem. 81 (2012) 1303–1308.
[2] A. M. Stephan, K. S. Nahm, Polymer 47 (2006) 5952–5964.

PASIVNO PONAŠANJE Al-Mg-Si LEGURE POD UTJECAJEM KLORIDNIH IONA

PASSIVE BEHAVIOUR OF Al-Mg-Si ALLOY UNDER THE INFLUENCE OF CHLORIDE IONS

Jadranka Malina¹, Jagoda Radošević², N. Dolić¹, Zdenka Zovko Brodarac¹

¹*University of Zagreb Faculty of Metallurgy, Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak,
Croatia, malina@simet.hr, ndolic@simet.hr, zovko@simet.hr*

²*University of Split Faculty of Electrical Engineering, Mechanical Engineering and Naval
Architecture, R. Boškovića 32, 21000 Split, Croatia, radosevic@ktf.hr*

Extruded Al–Mg–Si alloys (AA6xxx series alloys) are the most common aluminium alloys for structural application requiring excellent formability, satisfactory weldability, moderately high strength and good corrosion resistance. They are suitable in various applications (transport industries, process equipment, ship building, marine components) involving variable loading and aggressive environment. The study of their corrosion resistance is of primordial importance, particularly in welded structures made from such aluminium alloys. The good corrosion resistance of Al-Mg-Si alloys is due to the formation of a thin, hard and compact film of adherent aluminium oxide on the surface. However, local breakdown of this passivating film in chloride containing solutions leads to pitting corrosion.

Therefore, the passive behavior of alloy was studied in NaCl solutions of different concentrations using potentiodynamic polarization measurements. Nonwelded and welded specimens were tested at room temperature in 3-electrode electrochemical system under deaerated conditions.

The results have shown that increasing the sodium chloride concentrations shifted pitting potential E_b to more negative potentials. Current flowing along the passive region increased suddenly and markedly at E_b , denoting the destruction of the passivating oxide film and the initiation of visible pits. Surface analysis performed by SEM and EDS revealed that welded specimen is more prone to chloride attack, which is in terms of microstructural characteristics discussed.

OPTIMIRANJE PROCESA PRIPREME POLIMERNIH MJEŠAVINA POLIURETANA I POLI(VINIL-ACETATA)

OPTIMIZATION OF POLYURETHANE/POLY(VINYL ACETATE) POLYMER BLENDS BLENDING PROCESS

Domagoj Vrsaljko, Ana Kolar, Vera Kovačević

*Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb, Hrvatska,
dvsral@fkit.hr*

Umješavanje polimera je brži i jeftiniji način stvaranja novih polimernih materijala u odnosu na razvoj novih monomera ili novih polimerizacijskih procesa. Poliuretan (PUR) i poli(vinil-acetat) (PVAC) su djelomično mješljivi polimer, a mehanička svojstva njihovih mješavina ovise o omjeru i morfologiji faza.

U ovom radu optimiran je proces pripreme odabranih kompozicija polimernih mješavina poliuretana i poli(vinil-acetata), u odnosu na različite režime prerade, temperaturu, vrijeme te način i brzinu miješanja. Odabrane mješavine su pripremljene u Brabender gnjetilici i u Rondol ekstruderu odabranim režimima prerade uz promjenu temperature i brzine umješavanja. U Brabender gnjetilici uzorci su gnjeteni pri 60 o/min na 120 °C, 140 °C i 150 °C. U ekstruderu je mijenjan broj okretaja pužnog vijka, korištene su brzine 80 o/min i 40 o/min, uz temperature ekstrudiranja 85 °C, 90 °C, 110 °C, i 120 °C. Pripremljene polimerne mješavine PUR/PVAC karakterizirane su mjeranjem termičkih i mehaničkih svojstava. Temperature staklastog prijelaza pripremljenih mješavina određene su primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC). Mehanička svojstva mjerena su rastezanjem na kidalici. Dobivene vrijednosti čvrstoće i istezanja kod točke popuštanja i kidanja, pored modula i žilavosti analizirane su u odnosu na različite načine pripreme uzorka mješavina. Proučavanjem morfologije uzorka, objašnjena su svojstva dobivenih mješavina.

Rezultati istraživanja su pokazali da mješavine PUR/PVAC koje su pripremljene na nižim temperaturama i pri većoj brzini miješanja imaju bolja mehanička svojstva. Viša čvrstoća i bolja istezljivost objašnjene su stvaranjem fine morfologije mješavine, s dobro dispergiranom elastomernom PUR fazom u krutoj PVAC matrici koja je dobivena na nižoj temperaturi i pri većoj brzini miješanja kod priprave mješavina.

ŠKROB KAO KLATRAT – DIREKTNO POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE

STARCH AS A CLATHRATE – DIRECT POTENTIOMETRIC DETERMINATION

Nikola Sakač, Milan Sak-Bosnar, Hrvoje Babić, Maja Karnaš, Petar Lajoš

*Department of Chemistry, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek,
Cara Hadrijana 8/A, HR-31000 Osijek, Croatia*

Starch generally consists of two different fractions, amylose (linear α -1,4 linked polymer) and amylopectin (α -1,6 branched α -1,4 polymer). A helical structure for starch was proposed in 1937 [1], and there appear three double helix structures: type A, B and V. Type V has the biggest central cavity which leads to the ability of starch to absorb linear molecules. Complexing agents may include any molecule with a lipophilic component and a structure with a diameter of 4.5–6 Å. Linear α -helical regions of starch helix form an inclusion (or clathrate) compounds with single-tailed surfactants and triiodide ions.

Recently, we published a triiodide-starch complex redox electrode response mechanism [2]. We also published a paper on a preparation and use of a new potentiometric surfactant sensor electrode based on a highly lipophilic 1,3-didecyl-2-methyl-imidazolium (DMI) cation and a tetraphenylborate (TPB) antagonist ion [3]. This compound was used as a sensing material and it was incorporated into the plasticized PVC-membrane.

Direct potentiometry was used to measure the potential change during starch inclusion complex formation: a) the platinum redox electrode//Ag/AgCl electrode system for monitoring the triiodide ion-starch complex formation by starch addition and constant triiodide ion concentration , and b) the potentiometric surfactant sensor electrode//Ag/AgCl electrode system for monitoring the surfactant-starch complex formation at fixed starch amount and increasing surfactant concentration.

Presented data showed a redox potential change in both cases: a) a decrease in potential as a result of the starch-triiodide inclusion complex formation and decrease of triiodide ion concentration, and b) a potential shift and potential increase in starch solution compared to the surfactant response in pure water, indicating immobilization of the surfactant in starch-surfactant inclusion complex.

[1] C. S. Hanes, New Phytol. 36 (1937) 189–239.

[2] N. Sakač, M. Sak-Bosnar, M. Horvat, Food Chem. 138 (2013) 9–12.

[3] D. Madunić-Čačić, M. Sak-Bosnar, O. Galović, N. Sakač, R. Matešić-Puač, Talanta 76 (2008) 259–264.

PSEUDOPOLIMORFNI FAZNI PRIJELAZI U KOKRISTALIMA LAMOTRIGIN:TEOFILIN

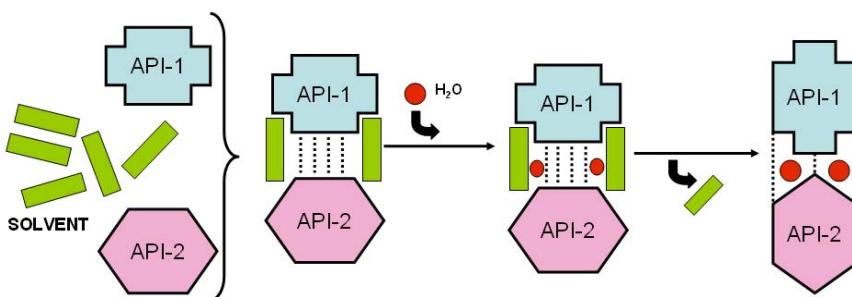
PSEUDOPOLYMORPHIC PHASE TRANSITIONS OF LAMOTRIGINE:THEOPHILLINE COCRYSTALS

Edislav Lekšić¹, Dejan Krešimir Bučar², Ernest Meštović¹

¹PLIVA Hrvatska d.d., Prilaz baruna Filipovića 25, 10000, Zagreb, Croatia,
edislav.leksic@pliva.com, ernest.mestrovic@pliva.com

²University of Cambridge, Department of Chemistry, Lensfield Road, Cambridge CB2
1EW, United Kingdom, *dkb29@cam.ac.uk*

Lamotrigine (lam) is an anticonvulsant drug used for treatment of bipolar disorder and epilepsy, and has lately also emerged as model compound in studies concerning molecular cocrystals. We have recently launched a study focused on the development of drug-drug cocrystals based on lamotrigine and xanthine alkaloids [1] (i.e. caffeine, theophylline (theo) and theobromine) in order to evaluate the utility of multi-drug cocrystals in combination therapy. Our study has resulted in the discovery of two three-component cocrystal solvates, namely lam:theo:DMF and lam:theo:DMSO. The cocrystals were shown to convert into four-component cocrystal hydrates based on lam, theo, DMF/DMSO and H₂O upon exposure to humid conditions, and finally transform into a three-component cocrystal hydrates, lam:theo:H₂O. Single crystal X-ray diffraction studies have shown that the lam and theo exhibit a great variety of supramolecular synthons in the crystalline state. The mechanisms of the reported phase transition are further studied using optical microscopy and thermal analyses.



[1] E. Lekšić, G. Pavlović, E. Meštović, Cryst. Growth Des. 12 (4) (2012) 1847–1858.

IZRAČUN MJERNE NESIGURNOSTI ZA MJERENJE OSOBNOG DOZNOG EKVIVALENTA ($H_p(10)$ I $H_p(0,07)$) TL DOZIMETRIMA

UNCERTAINTY BUDGET FOR MEASUREMENT OF PERSONAL DOSE EQUIVALENT ($H_p(10)$) AND SKIN DOSE EQUIVALENT ($H_p(0,07)$) USING TL DOSIMETERS

Robert Bernat, Branko Vekić, Maja Vojnić Kortmiš

Služba zaštite od zračenja, Institut Ruđer Bošković, Zagreb, Hrvatska

Ispitivanje mjerne nesigurnosti metode za mjerjenje osobnog doznog ekvivalenta provedeno je na ThermoFisher Scientific (Harshaw) sustavu (čitač model 6600 te TLD LiF:Mg, Ti) prema „Guide to the expression of **uncertainty** in measurement“ (GUM) smjernicama.

U radu je dan pregled komponenti koje ulaze u izračun mjerne nesigurnosti primjenom tzv. „fish-bone“ pristupa. Za potrebe istraživanja proveden je tipni test prema zahtjevima norme HRN IEC 61066:2007. Sama mjerena, kao i izračun mjerne nesigurnosti provedeni su za osobni dozni ekvivalent $H_p(10)$ kao i za osobni dozni ekvivalent $H_p(0,07)$ (na dubini kože). Tipni test uključuje testove za linearnu, energijsku i kutnu ovisnost, aditivnost i slabljenje signala („fading“).

Rezultati su izraženi kao proširena mjerna nesigurnost pouzdanosti 95% (faktor prekrivanja od 1,96), koja je dobivena kombinacijom obje utjecajne veličine, nesigurnosti tipa A i B. Mjerena su provedena tijekom 20 mjeseci, a za potrebe ispitivanja primjenjeno je više od 500 TL detektora/dozimetara. Dozimetri su ozračeni u Sekundarnom standardnom dozimetrijskom laboratoriju Instituta Ruđer Bošković (SSDL) energijama od 33 keV do 1,33 MeV.

D

ZAŠTITA OKOLIŠA
ENVIRONMENTAL PROTECTION

SADRŽAJ / CONTENTS

Monika Šabić, Marija Vuković Domanovac, Ernest Meštrović.....	235
Učinkovitost bioremedijacije pri uklanjanju farmaceutika iz otpadne vode <i>Bioremediation Efficiency in the Removal of Pharmaceuticals from Wastewater</i>	
Marija Vuković Domanovac, Ivana Čosić, Nina Kopčić, Dajana Kučić, Felicita Briški.....	236
Bioremedijacija procjedne vode iz otpadnog duhanskog praha pomoću <i>Pseudomonas aeruginosa</i> FN <i>Bioremediation of Leachate from Tobacco Dust Waste with Pseudomonas Aeruginosa FN</i>	
Dajana Kučić, Nina Kopčić, Marija Vuković Domanovac, Felicita Briški	237
Sorpcija amonijaka na suho i vlažno plodno tlo nastalog tijekom razgradnje otpadaka grožđa i duhana <i>Sorption of Ammonia on Dry and Wet Potting Soil Evolved During Composting of Grape and Tobacco Waste</i>	
Damir Barbir, Pero Dabić, Petar Krolo	238
Kinetika izluživanja iona kroma i olova iz cementnih kompozita <i>Leaching Kinetics of Chromium and Lead Ions from Cement Composites</i>	
Danijela Ašperger, Lidija Ćurković, Sandra Babić, Ines Varga	239
Uklanjanje enrofloksacina iz vodenih otopina prirodnim zeolitom <i>Removal of Enrofloxacin from Aqueous Solutions Using Natural Zeolite</i>	
Krunoslav Žižek, Berislav Vulin, Valentina Brlenić, Karmen Margeta, Antun Glasnović	240
Separacija azbestnih vlakana na zeolitu <i>Separation of Asbestos Fibers on Zeolite</i>	
Elvira Kovač-Andrić, Vlatka Gvozdić, Glenda Herjavić, Hasan Muharemović	241
Ozon u prizemnom sloju atmosfere iznad Malog Lošinja <i>Ozone in the Atmospheric Boundary Layer at Mali Lošinj</i>	
Ivana Igrec, Jadranka Škevin-Sović, Cleo Kosanović.....	242
Mokro taloženje glavnih iona i trendovi u panonskoj Hrvatskoj u razdoblju 2002. - 2011. <i>Major Ions Wet Deposition and Trends in Pannonic Croatia during Period 2002 - 2011</i>	
Lovorka Pitarević Svedružić, Hana Fajković, Sanda Rončević, Esad Prohić.....	243
ICP-AES analiza zagađivala u uzorcima jezerskog sedimenta <i>ICP-AES Analysis of Contaminants in Lake Sediments</i>	
Sanja Fingler, Gordana Mendaš, Sanja Stipičević, Vlasta Drevenkar	244
Desorpcija sastojaka streljiva s onečišćenih tala <i>Desorption Of Munition Constituents From Contaminated Soils</i>	

Davor Dolar, Krešimir Košutić, Tea Strmecky	245
RO/NF obrada procjednih voda s odlagališta otpada Jakuševac, Zagreb	
<i>RO/NF Treatment of Landfill Leachate from Jakuševac, Zagreb</i>	
Tidža Muhić-Šarac, Ejub Trako, Helena Filipović, Muzafera Ramović, Marijana Tomić.....	246
Sadržaj organskih polutanata PAH-ova na lokalitetima Općine Zenica-BiH	
<i>Amounts of Organic Pollutants PAH-s in Soils from Localities in County Zenica-BiH</i>	
Domagoj Vidosavljević, Dinko Puntarić, Vlatka Gvozdić, Matijana Jergović, Anamarija Jurčev-Savičević, Ida Puntarić, Eda Puntarić, Marina Vidosavljević	247
Prisutnost metala u okolišu i populaciji kao moguća posljedica dugotrajnih ratnih djelovanja u Osječko-baranjskoj županiji	
<i>Trace Metals in the Environment and Population as Possible Long Term Consequence of War in Osijek-Baranja County, Croatia</i>	
Gina Branica, D. Omanović, A. M. Blatarić, N. Cukrov , V. Cuculić, Z. Frani, I. Pižeta.....	248
Raspodjela tragova metala u srednjem i južnom jadranskom moru	
<i>Distribution of Trace Metals in the Middle and Southern Adriatic Sea</i>	
Mirela Jukić, Maja Simon, Vedrana Lazić, Adela Krivohlavek, Sandra Šikić, Sanja Ožić	249
Određivanje adsorbibilnih organski vezanih halogena (AOX) u vodi	
<i>Determination of Adsorbable Organically Bound Halogens (AOX) in Water</i>	
Saad A. Al-Jil, Fares D Alsewailem	250
Adsorpcija Cu i Ni iz otpadne vode na bentonitnoj glini	
<i>Adsorption of Cu & Ni on Bentonite Clay from Waste Water</i>	
Jasmina Rinkovec, Silva Žužul, Gordana Pehnec, Vladimira Vadić.....	251
Određivanje Ni, As, Cd i Pb u ukupnoj taložnoj tvari	
<i>Determination of Ni, As, Cd and Pb in Total Deposited Matter</i>	
Vjera Novosel – Radović, Nikol Radović, Franjo Šafar, Katica Dužić	252
Kvarc i njegovo određivanje u industrijskoj prašini	
<i>Quartz and Their Determination in Industrial Dust</i>	
Jadranka Malina, Ankica Rađenović	253
Sposobnost metalurškog otpada za uklanjanje metilenskog plavila	
<i>Potential of Metallurgical Waste in Methylene Blue Removal</i>	
Ivana Baglama.....	254
Upravljanje otpadom u Petrokemiji d.d. Kutina	
<i>Waste Management in Petrokemija d.d. Kutina</i>	
Iva Šola, Liljana Dolšak, Dražen Lovrić	255
Gospodarenje otpadnom plastikom	
<i>Management of Waste Plastics</i>	

Pero Prosenica, Liljana Dolšak, Dražen Lovrić.....256

Analiza utjecaja na okoliš odlagališta otpada „Turska kula“

Analysis of the Environmental Impacts of "Turska kula" Waste Dump

Igor Skok, Dražen Lovrić, Liljana Dolšak.....256

Sanacija divljih odlagališta otpada na području Općine Kapela

Sanation of Waste Dumps in Municipality of Kapela

UČINKOVITOST BIOREMEDIJACIJE PRI UKLANJANJU FARMACEUTIKA IZ OTPADNE VODE

BIOREMEDIATION EFFICIENCY IN THE REMOVAL OF PHARMACEUTICALS FROM WASTEWATER

Monika Šabić¹, Marija Vuković Domanovac¹, Ernest Meštrović²

¹Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19,
10000 Zagreb, Hrvatska, monika.sabic@gmail.com

²PLIVA HRVATSKA d.o.o., Prilaz baruna Filipovića 25, 10000 Zagreb, Hrvatska

Industrijalizacija i ekonomski razvoj doveo je do znatnih problema u okolišu, kojima se počelo pridavati sve više pozornosti zbog shvaćanja kakvih sve štetnih posljedica na okoliš i zdravlje ljudi mogu imati industrijska onečišćenja. Jedna od većih zabrinutosti je porast štetnih i potencijalno opasnih otpadnih tvari u vodama, kako u industrijskim tako i u okolnim vodama gdje se te vode ispuštaju. Potencijalan problem predstavljaju otpadne vode farmaceutske industrije koje sadrže ostatke polaznih sirovina, aktivnih farmaceutskih tvari, intermedijera te organskih otapala. Prije nego li se otpadna voda ispusti u okoliš, potrebno ju je obraditi na odgovarajući način kako bi se zadovoljili propisani uvjeti i granične vrijednosti emisija. Obrada otpadnih voda može se provesti fizikalnim, kemijskim ili biološkim postupcima. Biološki postupci su ekonomski najprihvativiji te učinkoviti za okoliš jer se obrada zasniva na korištenju mikroorganizama. Sve korišteniji biološki postupak obrade je bioremedijacija čiji se princip obrade sastoji u uzgoju odgovarajućih mikroorganizama te stvaranju i održavanju uvjeta za njihov rast i razvoj. U ovom radu će biti prikazani rezultati uklanjanja farmaceutika bioremedijacijom iz otpadnih industrijskih voda farmaceutske tvrtke PLIVA.

**BIOREMEDIJACIJA PROCJEDNE VODE IZ OTPADNOG
DUHANSKOG PRAHA POMOĆU *Pseudomonas aeruginosa* FN**

***BIOREMEDIATION OF LEACHATE FROM TOBACCO DUST
WASTE WITH *Pseudomonas aeruginosa* FN***

Marija Vuković Domanovac, Ivana Čosić, Nina Kopčić, Dajana Kučić,
Felicita Briški

*Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Zavod za industrijsku ekologiju, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska,
mvukovic@fkit.hr*

U duhanskoj industriji, tijekom različitih postupaka obrade duhana i proizvodnih ciklusa, nastaju velike količine organskog otpada. Nikotin je glavni alkaloid duhana, topiv u vodi te lako može dospjeti u podzemne vode procjeđivanjem iz otpada, što je posebno opasno za okoliš i zdravlje ljudi. Sve stroži zakonski propisi zahtijevaju obradu nastalih procjednih voda prije ispuštanja u okoliš. U radu je istražena bioremedijacija procjedne vode dobivene iz otpadnog duhanskog praha. Pokusi su provedeni šaržno pomoću bakterije *Pseudomonas aeruginosa* FN, P1, i bioaugmetiranog aktivnog mulja, P2. Tijekom pokusa određivani su kemijska potrošnja kisika, pH-vrijednost, te koncentracije biomase, otopljenog kisika i nikotina. Rezultati učinkovitosti bioremedijacije procjedne vode u provedenim pokusima približno su jednake i iznose 76,4 % u P1 i 72,4 % u P2, te se postiže potpuna razgradnja nikotina.

SORPCIJA AMONIJAKA NA SUHO I VLAŽNO PLODNO TLO NASTALOG TIJEKOM RAZGRADNJE OTPADAKA GROŽĐA I DUHANA

SORPTION OF AMMONIA ON DRY AND WET POTTING SOIL EVOLVED DURING COMPOSTING OF GRAPE AND TOBACCO WASTE

Dajana Kučić, Nina Kopčić, Marija Vuković Domanovac, Felicita Briški

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 10 000, Zagreb, Hrvatska, dkucic@fkit.hr

U današnje vrijeme sve je veća količina nastalog otpada te je taj otpad potrebno zbrinuti. Jedan od postupaka smanjenja otpada je kompostiranje. Kompostiranje biorazgradivog otpada je kontrolirani proces kojim se biorazgradiva tvar prevodi u stabilan produkt (kompost) uz oslobađanje topline, CO_2 , NH_3 , vode. Plinovi koji nastaju kompostiranjem potrebno je zbrinuti. Primjenjuju se različite tehnike za njihovo uklanjanje, među kojim je i sorpcija.

Cilj ovog istraživanja bilo je ispitivanje suhog i vlažnog plodnog tla za adsorpciju amonijaka. Kompostiranje je provedeno pri protoku zraka od $0,645 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ kg}_{\text{VS}_0}^{-1}$ u šaržnom, toplinski izoliranom reaktoru (10 dm^3) tijekom 21 dana. Za vrijeme trajanja procesa pratile su se promjene temperature u reaktoru, pH vrijednost i anorganski oblici dušika u supstratu i adsorbensu, omjera C/N, te koncentracija amonijaka na ulazu i izlazu iz adsorpcijske kolone. Amonijak se sakupljao u 4% H_3BO_3 .

Amonijak u struji izlaznog zraka detektirao se devetog dana kompostiranja, kada je pH supstrata iznosio 8,5 a koncentracija amonijevih iona u supstratu je bila u opadanju. Također, smanjenjem koncentracije NH_4^+ iona rasla je koncentracija NO_3^- iona što ukazuje na proces nitrifikacije u supstratu. Količina nastalog amonijaka biorazgradnjom otpadaka grožđa i duhana iznosila je $116 \text{ mg kg}_{\text{HT}}^{-1}$. Dobiveni rezultati ukazuju da suho plodno tlo u cijelosti adsorbira amonijak u izlaznoj struji zraka dok vlažno plodno tlo adsorbira 49 % ukupno nastalog amonijaka. Razlog tome je što plodno tlo u sebi sadrži NH_4^+ ione koji zauzimaju aktivnu površinu te ih je potrebno prethodno desorbirati. Plodno tlo je moguće nakon upotrebe koristiti u druge svrhe kao npr. za oplemenjivanje tla.

KINETIKA IZLUŽIVANJA IONA KROMA I OLOVA IZ CEMENTNIH KOMPOZITA

LEACHING KINETICS OF CHROMIUM AND LEAD IONS FROM CEMENT COMPOSITES

Damir Barbir, Pero Dabić, Petar Krolo

*Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10/V, 21000 Split, Hrvatska,
dbarbir@ktf-split.hr*

U radu je ispitivano izluživanje iona kroma i olova iz monolitnih cementnih kompozita uz primjenu modificiranog dinamičkog testa izluživanja NEN 7345 [1], s ciljem procijene uspješnosti njihove stabilizacije/solidifikacije. Na osnovi dobivenih podataka izluživanja izračunato je kumulativno otpuštanje iona Cr⁶⁺ i Pb²⁺ te su određeni difuzijski koeficijenti izluživanja.

Eksperimentalni podatci pokazuju da s povećanjem udjela soli kroma i olova u cementnom kompozitu rastu vrijednosti kumulativnog otpuštanja kroma i olova.

Vrijednosti difuzijskih koeficijenata kroma su u području od $2,15 \cdot 10^{-6} - 1,57 \cdot 10^{-9}$ cm²/s, dok su vrijednosti difuzijskih koeficijenata olova u području od $1,31 \cdot 10^{-8} - 1,59 \cdot 10^{-11}$ cm²/s. Uzorci s većim udjelom teških metala imali su veće vrijednosti difuzijskih koeficijenata.

Iz rezultata je vidljivo da se portland cement može uspješno primijeniti u postupku stabilizacije/solidifikacije soli kroma i olova s obzirom na preporučene ekološke kriterije [2].

[1] EA NEN 7345: Leaching Characteristics of Moulded or Monolithic Building and Waste Materials, 2004.

[2] Environment Canada, Proposed Evaluation Protocol for Cement-Based Solidified Wastes, Environmental Protection Series, Report No. EPS 3/H/A/9, 1991.

UKLANJANJE ENROFLOKSACINA IZ VODENIH OTOPINA PRIRODNIM ZEOLITOM

REMOVAL OF ENROFLOXACIN FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING NATURAL ZEOLITE

Danijela Ašperger¹, Lidiya Ćurković², Sandra Babić¹, Ines Varga¹

¹*Faculty of Chemical Engineering and Technology, Department of Analytical Chemistry,
Marulićev trg 20, 10000 Zagreb, Croatia,
sbabic@fkit.hr, diva@fkit.hr, inesica1010@hotmail.com*

²*Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Department of Materials,
Ivana Lučića 5, HR-10000 Zagreb, Croatia, lidija.curkovic@fsb.hr*

Antibiotics are used extensively in veterinary medicine for therapeutic purposes and as a growth promoter. Enrofloxacin is a fluoroquinolone group antibiotic, which is widely used in poultry production in order to treat respiratory and enteric bacterial infections. Nowadays, the presence of antibiotic active compounds as pollutants in the aquatic environment is considered a relevant and very important topic because their presence in natural waters contributes to the spread of antibiotic resistance in microorganisms. Some members of eminent prescription-drug groups, especially antibiotics, are ubiquitous in natural aquatic systems, since they are polar molecules and hence soluble in water. Therefore, their detection, the investigation of their effects and discovery of versatile possibilities to remove them from the environment impose challenges for researchers. [1, 2] Zeolites are environmentally compatible crystalline aluminosilicates, which have well defined micropore dimensions and composition in a rigid crystal lattice. Because of their unique adsorption and ion-exchange properties natural zeolites, especially clinoptilolite, have a wide variety of applications. [3] In this work natural zeolite from Donje Jesenje, Croatia was used in order to investigate its ability in removal of enrofloxacin from aqueous solutions has been examined in a batch adsorption process at 25 °C. Batch studies have been performed to describe the impact of enrofloxacin concentration and contact time on the removal of the enrofloxacin. The experimental data were analyzed by the Langmuir and Freundlich isotherm models. The sorption parameters and the fitting of the models are determined by nonlinear regression. The kinetics of the adsorption followed pseudo second-order model. The obtained results show that Croatian natural zeolite can be considered as a potential, effective, low-cost and alternative adsorbent for the removal of enrofloxacin from aqueous solutions.

- [1] H. Merih Ötker, I. Akmeht-Balcioğlu, J. Hazard. Mater. 122 (2005) 251-258.
- [2] S. K. Khetan, T. J. Collins, Chem. Rev. 107 (2007) 2319-2364.
- [3] A. Martucci, L. Pasti, N. Marchetti, A. Cavazzini, F. Dondi, A. Alberti, Micropor. Mesopor. Mat. 148 (2012) 174-183.

SEPARACIJA AZBESTNIH VLAKANA NA ZEOLITU

SEPARATION OF ASBESTOS FIBERS ON ZEOLITE

Krunoslav Žižek, Berislav Vulin, Valentina Brlenić, Karmen Margreta,
Antun Glasnović

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 20, Zagreb

Masovna proizvodnja azbesta, skupine silikatnih minerala "magičnih tehnoloških svojstava" rezultirala je u proteklim desetljećima njegovom enormnom akumulacijom u okolišnim medijima. Podizanje svijesti u ljudi o njegovu štetnom djelovanju po zdravlje očituje se s vremenom u pronašanju pogodnog i ekonomski održivog procesa separacije te načina zbrinjavanja azbestnog otpada. Kao moguće rješenje separacije azbesta iz okolišnih medija nameće se vezivanje azbestnih vlakana na prirodnim zeolitima procesom adsorpcije.

U ovom radu, provedena istraživanja usmjerena su k odabiru pogodne procesne jedinice za vezivanje azbesta i zeolita, te određivanju svojstava ispitivanog sustava (azbest-prirodni zeolit) bitnih u interpretaciji njegove eventualne adsorpcije.

Azbestna vlakna su kontaktirana s uzorcima prirodnih zeolita nalazišta Donje Jesenje i Vranjska Banja stohastičkim miješanjem u fluidiziranom sloju. Mikrografije pretražne elektronske mikroskopije i rezultati energetsko disperzivne rendgenske analize ukazuju na kompatibilnost dviju faza, te postojanje mogućnosti korištenja prirodnog zeolita u zbrinjavanju azbesta. Različito nabijene površine krizotila i prirodnog zeolita nameću se kao vjerojatno objašnjenje njihova vezivanja.

OZON U PRIZEMNOM SLOJU ATMOSFERE IZNAD MALOG LOŠINJA

OZONE IN THE ATMOSPHERIC BOUNDARY LAYER AT MALI LOŠINJ

Elvira Kovač-Andrić¹, Vlatka Gvozdić¹, Glenda Herjavić²,
Hasan Muhamremović²

¹*Odjel za kemiju, Sveučilište J.J. Strossmayera, Cara Hadrijana 8/A, Osijek, Hrvatska*

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

Ozon, koji je dugo vremena bio prilično konstantan mikrosastojak zraka, tijekom zadnjih stotinu godina pokazuje u prizemnim slojevima atmosfere stalni porast koncentracije koja je danas veća nego ikada[1]. Njegov se volumni udio od predindustrijskog razdoblja povećao od 2-4,5 puta a i dalje raste[1]. Izvor ozona u troposferi su prvenstveno fotokemijske reakcije u kojima sudjeluju lakohlapljivi organski spojevi (VOC) i dušikovi oksidi (NOx)[2].

U sklopu istraživanja koje je provedeno u razdoblju od 27.travnja do 19. listopada 2005. na Malom Lošinju mjereni su udjeli komponenata fotokemijskog onečišćenja, u prvom redu ozona, procijenjen je njihov utjecaj na vegetaciju te pomoću indikatora fotokemijskog onečišćenja procijenjena je kakvoća zraka na mjernej lokaciji. Izmjereni podaci raspravljeni su u odnosu na smjernice EU (EU Direktiva 2002/3/EC i 2008/50/EC). Za određivanje korelacije između izmjerenih volumnih udjela ozona i meteoroloških parametara koristila se multivarijatna metoda analiza glavnih komponenata (PCA).

Iako je Mali Lošinj tijekom ljetnog razdoblja pod težim prometnim opterećenjem, vrijednosti dva fotokemijska indikatore onečišćenja pokazuju nisku fotokemijsko onečišćenje. Također, Mali Lošinj ne pokazuju „vikend učinak“ koji bi upućivao na značajan utjecaj antropogenih izvora (prvenstveno prometa i daljinskog transporta). Vrijednosti AOT40 indeksa pokazuju da postoji mogućnost negativnog utjecaja ozona na vegetaciju. Rezultati PCA pokazali su da su veće koncentracije ozona povezane sa sporopokretnim područjima visokog tlaka koji rezultiraju u sunčanom, vlažnom i vedrom vremenu i laganim vjetru te zračnim masama nošenim od strane Jadranskog mora.

[1] R. Vingarzan, A review of surface ozone background levels and trends, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 3431-3442.

[2] J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics - From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley & Sons, New York, 1998, str. 1326.

MOKRO TALOŽENJE GLAVNIH IONA I TREND OVI U PANONSKOJ HRVATSKOJ U RAZDOBLJU 2002. - 2011.

MAJOR IONS WET DEPOSITION AND TRENDS IN PANNONIAN CROATIA DURING PERIOD 2002 - 2011

Ivona Igrec, Jadranka Škevin-Sović, Cleo Kosanović

Državni hidrometeorološki zavod, Grič 3, 10000 Zagreb, Hrvatska

ivona.igrec@cirus.dhz.hr

jadranka.skevin-sovic@cirus.dhz.hr

cleo.kosanovic@cirus.dhz.hr

Panonska nizina se nalazi pod zajedničkim utjecajem lokalnih, regionalnih i udaljenih izvora onečišćenja. Praćenje, između ostalog, i kemijskog sastava oborine pomaže prepoznavanju izvora onečišćenja i njihovog mogućeg utjecaja na ekosustav.

Svrha ovog postorskog priopćenja je pogled na mokro taloženje glavnih iona i njihove trendove na četiri postaje u panonskom dijelu Hrvatske u razdoblju 2002. – 2011. Zbog toga je analizirana kvaliteta oborine na postajama u Bilogori, Daruvaru, Osijeku i Slavonskom Brodu. Uzorci oborine su skupljeni otvorenim lijevcima sa rezervoarom (*bulk sampler*), u razdoblju 2002. - 2011. (Osijek od 2003.). Budući da suho taloženje plinova i krutih čestica može utjecati na kemijski sastav oborine, preporučeno je, između ostalog, i što kraće vrijeme uzorkovanja. Praksa Državnog hidrometeorološkog zavoda je uzimanje dnevnih uzoraka.

Određivanje pH i električne vodljivosti provedeno je pHmetrom/konduktometrom (SevenMulti, Mettler Toledo), a određivanje koncentracije aniona (Cl^- , NO_3^- i SO_4^{2-}) i kationa (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+}) ionskom kromatografijom (Dionex 1100, odn. Dionex 1000).

Budući da opterećenje ekosustava taloženjem tvari iz oborine ovisi i o stanju atmosfere, podatke predstavljene u ovom priopćenju, u dalnjem istraživanju, će se povezati sa meteorološkim parametrima usko vezanim za sastav oborine (analiza trajektorija i sektora vjetra).

ICP-AES ANALIZA ZAGADIVALA U UZORCIMA JEZERSKOG SEDIMENTA

ICP-AES ANALYSIS OF CONTAMINANTS IN LAKE SEDIMENTS

Lovorka Pitarević Svedružić¹, Hana Fajković², Sanda Rončević¹,
Esad Prohić²

¹*Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Horvatovac 102A,
10 000 Zagreb, lpitarevic@chem.pmf.hr*

²*Prirodoslovno-matematički fakultet, Geološki odsjek, Horvatovac 95,
10 000 Zagreb, hanaf@geol.pmf.hr*

Područje odlagališta otpada Baštijunski brig se prema OGK 1: 100 000 nalazi na foraminiferskim vapnencima donjeg i srednjeg eocena (E_{1,2}). Hidrogeološke karakteristike proučavanog područja su pukotinska poroznost i dobra propusnost, te propusnost stijena koja je ovisna o izlomljenoosti i okršenosti, a taj tip stijene se proteže skroz do jezera. Ovakva stijenska podloga je pogodna za transport zagađivala sa odlagališta. Kako bi se utvrdilo potencijalno zagađenje uzorkovana su tla sa područja odlagališta i jezerski sedimenti. Atomska emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES) je instrumentna metoda kojom je moguće istodobno odrediti sadržaj odabranih elemenata (Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Sr i Zn) u cijelom području njihove zastupljenosti. Međutim, uzorci prethodno ICP-AES analizi moraju biti prevedeni u otopinu ili digestijom uz mikrovalnu pobudu ili taljenjem pogodnim taljivim sredstvima.

Dno jezera je prekriveno recentnim sedimentom koji je uzorkovan gravitacijskim korerom čime su dobivene neporemećene jezgre jezerskog sedimenta. Jezgre su nakon uzorkovanja zaledene i rezane na manje segmente, koje su kasnije podvrgnute analizi. S područja odlagališta otpada su uzorkovana površinska tla (0-10 cm) plastičnom lopatom, nakon čega su se uzorci sušili na zraku i homogenizirali. Korištenjem certificiranih referentnih materijala optimiran je analitički postupak prevođenja čvrstih uzoraka u otopinu. Također, odabrane su pogodne emisijske linije i optimirani instrumentni parametri za određivanje odabranih elemenata.

Točnost analitičkog postupka ispitana je korištenjem certificiranih referentnih materijala i bila je zadovoljavajuća (90-110%) dok je preciznost mjerena bila je manja od 2%. Preliminarnim mjeranjima utvrđen je mogući utjecaj neuređenog odlagališta otpada Baštijunski brig na površinski sloj recentnih sedimenata.

DESORPCIJA SASTOJAKA STRELJIVA S ONEČIŠĆENIH TALA

DESORPTION OF MUNITION CONSTITUENTS FROM CONTAMINATED SOILS

Sanja Fingler, Gordana Mendaš, Sanja Stipicević, Vlasta Drevendar

*Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, 10000 Zagreb,
Hrvatska, sfingler@imi.hr, gmendas@imi.hr, stipicevic@imi.hr, vdreven@imi.hr*

Raspodjela i sudbina organskih mikrozagadživala u okolišu ovise o njihovim fizičko-kemijskim svojstvima i brojnim procesima među kojima su značajne sorpcijsko/desorpcijske interakcije s tlom. U skupinu organskih zagađivala ubrajaju se i sastojci streljiva koji u okoliš dospijevaju na ratištu ili na područjima vojnih vježbališta na kojima se streljivo uništava u kontroliranim uvjetima. Eksplozivno streljivo u topničkim projektilima, raketama, minama i ručnim bombama često sadrži „smjesu B“ koja se sastoji od eksploziva heksahidro-1,3,5,-trinitro-1,3,5-triazina (RDX), 2,4,6-trinitrotoluena (TNT) i 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazaciklooktana (HMX). U ovom je radu istraživana desorpcija ovih spojeva iz triju različitih tala (šumsko tlo, crvena ilovača i prapor) u koja su dodane čestice „smjese B“ različite veličine. Tla onečišćena s poznatom masom „smjese B“ pripravljena su u Institute of Soil, Water, & Environmental Sciences, ARO, Volcani Center, Bet Dagan, Izrael, gdje su podvrgnuta i ubrzanom procesu starenja u laboratorijskim uvjetima tijekom tri, šest i devet tjedana.

RDX, TNT i HMX su iz onečišćenih tala desorbirani pripravom suspenzije tla u vodenoj otopini smjese kalcijevog klorida i natrijevog azida. Nakon uspostavljanja desorpcijske ravnoteže tijekom 24-satnog miješanja suspenzije, dekantiranjem je odvojena vodena faza te je postupak 24-satne desorpcije spojeva iz tla ponovljen dodatkom čiste vodene otopine smjese kalcijevog klorida i natrijevog azida. Ravnotežne masene koncentracije spojeva u vodenim otopinama nakon prvog i ponovljenog postupka desorpcije određene su primjenom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti uz UV-detektor s nizom fotodioda. Bez obzira na vrstu tla, iz onečišćenih tala podvrgnutih ubrzanom starenju najbolje se desorbirao RDX (41 % do 73 %), dok je desorpcija TNT-a (0 % do 30 %) i HMX-a (1 % do 7 %) bila značajno slabija. Zbog dobre topljivosti u vodi RDX bi ispiranjem iz onečišćenih tala i procjeđivanjem kroz slojeve tla mogao lako dospjeti u površinske i podzemne vode koje se koriste kao izvori vode za piće. Na desorpciju sastojaka streljiva iz tla mogu utjecati veličina čestica „smjese B“ kojima su uzorci tala onečišćeni kao i vrijeme starenja uzorka. Uočeno je da se desorpcija HMX-a iz crvene ilovače te TNT-a iz sve tri vrste tala povećava s porastom veličine čestica „smjese B“.

RO/NF OBRADA PROCJEDNIH VODA S ODLAGALIŠTA OTPADA JAKUŠEVAC, ZAGREB

***RO/NF TREATMENT OF LANDFILL LEACHATE FROM
JAKUŠEVAC, ZAGREB***

Davor Dolar, Krešimir Košutić, Tea Strmecky

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

Procjedne vode se definiraju kao vodeni tok koji je posljedica cijеđenja kišnice kroz otpad, biokemijskih procesa u otpadu i vode koja je prisutna u samom otpadu, a sadrže složene smjese organskog i anorganskog onečišćenja u visokim koncentracijama. Organsko onečišćenje čine metan, hlapljive masne kiseline i huminski i fulvinski spojevi. U anorgansko onečišćenje ubrajaju se ioni Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cl^- i SO_4^{2-} u kombinaciji s teškim metalima arsena, kadmija, kroma, kobalta, bakra, olova, žive, nikla i cinka. Procjedne vode predstavljaju potencijalnu opasnost za zdravlje ljudi i ekosustav - prirodne vodonosnike i podzemne vode.

Cilj ovog rada bio je obraditi procjednu vodu s odlagališta otpada Jakuševac u Zagrebu membranskim procesima nanofiltracije (NF) i reverzne osmoze (RO). Određivali su se parametri definirani Pravilnikom o graničnim vrijednostima opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama (NN 94/08): ukupni organski ugljik (UOU), kemijska potrošnja kisika (KPK), amonijevi ioni, anioni, teški metali itd. Procjedne vode s odlagališta otpada Jakuševac opterećene su organskim tvarima ($\text{KPK} > 747 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, $\text{UOU} > 415 \text{ mg C L}^{-1}$) i anorganskim tvarima ($\gamma(\text{Cl}^-) = 6754.93 \text{ mg L}^{-1}$, $\gamma(\text{NO}_2^-) = 1012.64 \text{ mg L}^{-1}$). Kao metode predobrade procjedne vode korištene su adsorpcija, filtracija i ultrafiltracija (UF).

Obradom procjedne vode s RO/NF membranama UOU se smanjio ispod MDK vrijednosti, dok su relativno slabiji rezultati dobiveni s rahljim NF membranama. KPK nakon membranske obrade je ispod MDK vrijednosti kao i koncentracije F^- , NO_2^- i SO_4^{2-} . Uočen je pad protoka membrana uslijed organskog blokiranja, koji je adekvatnim postupkom kemijskog čišćenja vraćen na početnu vrijednost.

SADRŽAJ ORGANSKIH POLUTANATA PAH-ova NA LOKALITETIMA OPĆINE ZENICA-BiH

AMOUNTS OF ORGANIC POLLUTANTS PAH-S IN SOILS FROM LOCALITIES IN COUNTY ZENICA-BiH

Tidža Muhić-Šarac¹, Ejub Trako², Helena Filipović², Muzafera Ramović²,
Marijana Tomić²

¹*University of Natural Sciences, Zmaja od Bosne 33-35, 71000, Sarajevo, Bosnia and
Herzegovina, tidzam@yahoo.com*

²*Federal Institute for Agropedology, Dolina 6, 71000, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina,
zapsa@pksa.com.ba*

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH-s), as organic pollutants, are very common contaminants of soils. In nature, PAH-s are most frequently found in the form of mixtures, which include isomeric structure as well. Their source is generally of antropogenic origin. The negative impact on animal and vegetable world as well as on human population has been determined a long time ago. Because of such influence, it is necessary to evaluate and determinate PAH-s content in soils.

In this work, we have examined agricultural soils on 11 locations and industrial soils on 7 locations of county Zenica, for content of both individual and altogether PAH-s. Analized samples were in scattered state, sampled from eleven (11) profiles of agricultural and seven (7) profiles of industrial soil. Profiles included two or three depths, depended on depth of reached master substrate from 38-140 cm. The total amount of determined agricultural soils was twentysix (26) and industrial twentytwo (22).

According to determined general chemical characteristics, soils are from slightly acetous to slightly alkaline, with pH-value from 5,43 to 8,48. Substitutional acidity was from 4,11 to 7,51. The humus content showed values from 0,90 to 5,91 %. The CaCO₃ content for nineteen alkaline soil samples, was in range from 0,15 to 26,88 %. The available P₂O₅ content was in interval from 0,30 to 158,33 mg/100g of soil, and available K₂O from 6,95 to 62,38 mg/100g of soil.

Method of the performed analysis was Gas chromatography- FID detector, and we have determined the content of sixteen individual PAH-s as well as their sum. Contents were compared to limit values given in "Regulations on determination the allowed amounts of harmful and dangerous substances in soils and methods of their examination in FBiH". Two agricultural and nine industrial soil samples showed elevated content of altogether PAH-s.

**PRISUTNOST METALA U OKOLIŠU I POPULACIJI KAO
MOGUĆA POSLJEDICA DUGOTRAJNIH RATNIH DJELOVANJA
U OSJEČKO-BARANJSKOJ ŽUPANIJI**

***TRACE METALS IN THE ENVIRONMENT AND POPULATION AS
POSSIBLE LONG TERM CONSEQUENCE OF WAR IN OSIJEK-
BARANJA COUNTY, CROATIA***

Domagoj Vidosavljević^{1,2}, Dinko Puntarić², Vlatka Gvozdić³, Matijana Jergović⁴, Anamarija Jurčev-Savičević⁵, Ida Puntarić⁶, Eda Puntarić⁷, Marina Vidosavljević⁸

¹ Vukovar General Hospital, Bolnička 5, HR 32000 Vukovar, Croatia,
domagoj.vidosavljevic@gmail.com; ² Josip Juraj Strossmayer University Osijek, School of
Medicine, Department of Public Health, Huttlerova 4, HR31000 Osijek, Croatia,
dinko.puntaric1@gmail.com; ³ Josip Juraj Strossmayer University Osijek, Department of
Chemistry, Kuhačeva 20, HR 31000 Osijek, Croatia, vgvozdic@kemija.unios.hr; ⁴ Zagreb
Public Health Institute, Department of Health Ecology, Mirogojska cesta 16, HR10000
Zagreb, Croatia, matijana.grgic@stampar.hr; ⁵ Split Public Health Institute, Department
for Epidemiology, Vukovarska 46, HR 21000 Split, Croatia; ⁶ Zagreb County Institute for
Emergency Medicine, Ulica Matice Hrvatske b.b., HR10410 Velika Gorica, Croatia; ⁷
Zagreb University, Faculty of Science, Biology Department, Environmental Sciences
Direction, Roosevelt Square 6, HR10000 Zagreb, Croatia; ⁸ Vinkovci General Hospital,
Department for Internal Medicine, Zvonarska 57, HR 32100 Vinkovci, Croatia.

War in Croatia resulted with a significant release of contaminants into the environment as a result of the use of combat assets, mainly conventional, mostly aimed at civilian targets. The aim of the study was to investigate the concentration of elements: Al, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mg, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Sr, U, V and Zn in the 28 soil and dandelion (*Taraxacum officinale*) samples, 69 water samples and 392 serum, urine and hair samples of the inhabitants in eastern Croatia. All samples were analyzed according to the element determination procedure by inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS). The results show some abnormalities in presence of some elements in soil (Pb 70 mg kg⁻¹, Hg 1.11 mg kg⁻¹, Zn 200 mg kg⁻¹, As 18 mg kg⁻¹), water (As 250 µg L⁻¹; Fe 5536 µg L⁻¹; Mn 564 µg L⁻¹) and dandelion leaves (As 1.678 mg kg⁻¹, Pb 1.98 mg kg⁻¹, Cd 0.96 mg kg⁻¹) in some locations. When these data are correlated through methods of principal component analysis (PCA), presence of trace metals in some war affected areas can be followed from soil, through plants up to population, proving that intense combat activities over small area leave metal presence that can be followed even 15 years after the war.

- [1] M. Jergović, M. Miškulin, D. Puntarić, R. Gmajnić, J. Milas, L. Šipoš, Croat.Med.J. 51 (2010) 451-460.
[2] B. Dmitrović, S. Kurbel, D. Margaretić, V. Blažičević, T. Vuletić, Med.Glas. 3 (2006) 26-29.

RASPOĐELA TRGOVA METALA U SREDNJEM I JUŽNOM JADRANSKOM MORU

DISTRIBUTION OF TRACE METALS IN THE MIDDLE AND SOUTHERN ADRIATIC SEA

Gina Branica¹, D. Omanović², A. M. Blatarić², N. Cukrov², V. Cuculić², Z. Franić¹ and I. Pižeta²

¹ Institute For Medical Research And Occupational Health, Radiation Protection Unit,
Ksaverska Cesta 2, HR-10001 Zagreb, Croatia

² Ruđer Bošković Institute, Division for Marine and Environmental Research, Bijenička c.
54, HR-10002, Zagreb, Croatia

Data on trace metal concentrations in the Adriatic Sea are relatively scarce in the literature, and mostly correspond to the western side of the Adriatic Sea, closer to Italian coast [1],[2], while eastern Croatian side is poorly investigated [3],[4]. For most studies, only surface seawater layer is examined, whereas vertical distribution of trace metal concentrations is partly investigated only on few locations.

Distributions of total and dissolved trace metal (Zn, Cd, Pb, Cu, Ni and Co) concentrations in the surface layer of the Middle (open sea and coastal area), as well as along vertical profiles of the Southern Adriatic Sea were studied. Very similar average concentrations of investigated trace metals were obtained in the surface layers of the Middle and of the Southern Adriatic Sea. Measured concentrations are very low and comparable to other clean Mediterranean areas.

- [1] S. P. C. Tankere, P. J. Statham, 1996., Distribution of dissolved Cd, Cu, Ni and Zn in the Adriatic Sea, Mar. Pollut. Bull., 32 (8-9): 623-630.
- [2] A. Annibaldi, C. Truzzi, S. Illuminati, G. Scarponi, 2009. Recent sudden decrease of lead in Adriatic coastal seawater during the years 2000-2004 in parallel with the phasing out of leaded gasoline in Italy. Mar. Chem., 113 (3-4): 238-249.
- [3] V. Cuculić, N. Cukrov, Ž. Kwokal, M. Mlakar2009., Natural and anthropogenic sources of Hg, Cd, Pb, Cu and Zn in seawater and sediment of Mljet National Park, Croatia. Estuar. Coast. Shelf Sci., 81(3): 311-320.
- [4] D. Omanović, Ž. Kwokal, A. Goodwin, A. Lawrence, C. Banks, R. Compton, Š. Komorsky-Lovrić, 2006. Trace Metal Detection in Šibenik Bay, Croatia: Cadmium, Lead and Copper with Anodic Stripping Voltammetry and Manganese via Sonoelectrochemistry. A Case Study. J. Iranian Chem. Soc., 3: 128-139.

ODREĐIVANJE ADSORBILNIH ORGANSKI VEZANIH HALOGENA (AOX) U VODI

DETERMINATION OF ADSORBABLE ORGANICALLY BOUND HALOGENS (AOX) IN WATER

Mirela Jukić, Maja Simon, Vedrana Lazić, Adela Krivohlavek, Sandra Šikić, Sanja Ožić

Zavod za javno zdravstvo „Dr. Andrija Štampar“, Mirogojska 16, 10 000 Zagreb, Hrvatska,
ekologija@stampar.hr

Adsorbibilni organski vezani halogeni, AOX (engl. Adsorbable organically bound halogens, AOX) predstavljaju mjeru za sumu organski vezanih halogena (klor, brom i jod) koji se pod određenim uvjetima adsorbiraju na aktivnom ugljenu. To mogu biti jednostavne hlapljive tvari kao npr. kloroform ili složene molekule kao što su dioksini i furani. Upravo njihova značajna toksičnost i rasprostranjenost u okolišu zahtijevaju kontinuirano praćenje.

Analiza se provodi na instrumentu Standard multiX2000 (Analytik Jena AG) prema metodi HRN EN 1485:2008[1]. Halogenirani ugljikovodici se iz uzorka vode koncentriraju na aktivnom ugljenu, dok se anorganski halogenidi uklanaju ispiranjem otopinom natrij nitrata. Aktivni ugljen se zatim spaljuje u struji kisika na 950°C pri čemu nastaju hidrogen-halidi, ugljični dioksid i voda. Nakon sušenja sagorjevnih plinova, halidi se određuju mikrokulometrijski a rezultati se izražavaju kao koncentracija klorida. Granica kvantifikacije metode je $0,05\text{mgCIL}^{-1}$

U ovom radu prikazani su rezultati AOX-a izmјerenih u otpadnoj, površinskoj i podzemnoj vodi tijekom 2012. godine. Analizirano je ukupno 357 uzoraka, od toga su 263 uzorka otpadne vode, 66 uzoraka površinske vode i 28 uzoraka podzemne vode. Najviši dobiveni rezultat u otpadnoj vodi je $(4,4 \pm 0,98)\text{ mgCIL}^{-1}$, u površinskoj vodi $(0,08 \pm 0,02)\text{mgCIL}^{-1}$, a u podzemnoj nisu detektirani.

[1] HRN EN 1485:2008 Kakvoća vode-Određivanje adsorbibilnih organski vezanih halogena (AOX) (ISO 9562:2004; EN ISO 9562:2004)

**ADSORPCIJA Cu I Ni IZ OTPADNE VODE NA BENTONITNOJ
GLINI**

***ADSORPTION OF Cu & Ni ON BENTONITE CLAY FROM WASTE
WATER***

Saad A. Al-Jlil, Fares D Alsewailem

*National Center for Water Technology
King Abdulaziz City for Science and Technology (KACST), P.O.Box 6086, Riyadh 11442*

A local bentonite clay from Jeddah, Saudi Arabia was characterized and tested for its ability to adsorb copper (Cu) and nickel (Ni) from wastewater. The clay material was characterized by x-ray diffraction (XRD), surface area and pore size (BET), and x-ray fluorescence (XRF). Besides, the local clay was tested for metal ions adsorption without pretreatment under different temperature regimes. It was found that the adsorption capacity of bentonite clay increased with an increase in the experimental temperature. The maximum adsorption capacity was 13.22 mg g^{-1} for copper (Cu) at 20°C . For nickel (Ni) ions, the maximum capacity was 9.29 mg g^{-1} at 20°C . A comparison among all the isotherm models at different temperatures described the experimental data well.

ODREĐIVANJE Ni, As, Cd I Pb U UKUPNOJ TALOŽNOJ TVARI

DETERMINATION OF Ni, As, Cd AND Pb IN TOTAL DEPOSITED MATTER

Jasmina Rinkovec, Silva Žužul, Gordana Pehnec, Vladimira Vađić

*Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, 10001 Zagreb,
Hrvatska, jrinkovec@imi.hr, szuzul@imi.hr, gpehnec@imi.hr, vvadjic@imi.hr*

Total deposited matter (TDM) or bulk deposition is defined as the total dry and wet fallout collected in a container placed in an open field. It is consisted of substances in solid, liquid and gaseous phases which accumulate on the ground by gravity (dry deposition) or precipitation (wet deposition) from the atmosphere and contaminate soil, vegetation, materials and indirectly affect people. Trace metals spread both from anthropogenic (industrial emissions, civil heating system, vehicular traffic) and natural sources (soil dust, sea spray, volcanic activity). Monthly samples of bulk deposition were collected over a one-year period at two sampling sites, Mukinje and Homoljac, in national park Plitvice lakes, Croatia. Bergerhoff samplers were used to collect bulk deposition. Samples of bulk deposition were analyzed for metals (Ni, As, Cd, Pb) by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS). The lowest value of deposition fluxes for Ni, As and Cd was found at Mukinje sampling site: 0,63 µg/m²d, 0,04 µg/m²d and 0,02 µg/m²d, respectively. The lowest value of deposition flux for Pb (0,05 µg/m²d) was found at Homoljac sampling site. The highest value of deposition fluxes for Ni, As, and Pb was found at Mukinje sampling site: 3,02 µg/m²d, 1,41 µg/m²d and 6,74 µg/m²d, respectively. The highest value of deposition flux for Cd (1,46 µg/m²d) was found at Homoljac sampling site. Deposition fluxes of metals were below the limit values set by the Croatian air protection legislation.

KVARC I NJEGOVO ODREĐIVANJE U INDUSTRIJSKOJ PRAŠINI

QUARTZ AND THEIR DETERMINATION IN INDUSTRIAL DUST

Vjera Novosel – Radović¹, Nikol Radović², Franjo Šafar¹, Katica Dužić

¹Željezara Sisak, 44000 Sisak, Hrvatska

²Geodetski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 10000 Zagreb, Hrvatska, nradovic@geof.hr

Prema medicinskim istraživanjima kvarc i njegove modifikacije uzrokom su pojave patološkog procesa poznatog pod imenom silikoza. Za smanjenje ove pojave u svim većim željezarama, ljevaonicama, ugljenokopima i kamenolomima svijeta vrši se povremeno i/ ili kontinuirano određivanje masenog udjela kvarca i njegovih modifikacija. Za određivanje kvarca i njegovih modifikacija u uporabi su različite metode. U početku su uporabljene samo mikroskopske metode. Zbog nemogućnosti bilježenja prisustva čestica kvarca manjih od 5 μm te su se metode pokazale nedovoljne. Nadalje, razvijene i uporabljene kemijske metode, zbog dugog vremena trajanja, nemogućnosti točnog određivanja kvarca i prisutnosti silicija u obliku i drugih faza, uporabljenih otapala, broja manipulacija sve su manje u uporabi. Potreba povećane točnosti dobivenih rezultata analize kvarca i njegovih modifikacija te kraće vrijeme trajanja same analize, rezultirala je sve većom primjenom metoda rentgenske difrakcije. U našem slučaju pri određivanju masenog udjela kvarca i njegovih modifikacija u uzorku uzetom u zoni sijanja pijeska za izradu kalupa za lijevanje uporabljena je rentgenska metoda unutarnjeg standarda. Za analizu uzimani su uzorci prašine Hexhlet aparatom (tvrtke Conosis Research Unit at Cardeif) na filtre papir i/ ili vrećicu osušeni na 110°C, 30 minuta i hlađeni u aluminijskom bloku prije i nakon uzimanja uzorka. Tijekom uzimanja uzorka prisutne čestice unutar Hexhlet aparata dijele se na veće i manje od 7 μm . Uzeti uzorci su separirani sa filter papira/ vrećice (uz uporabu organskog otapala) i homogenizirani s unutarnjim standardom NiO. Pripremljeni uzorci snimani su na uređaju za difraktometriju, tipa Philips tehnikom brojenja uz uporabu CoK α zračenja. Za mjerene su uporabljeni integralni intenziteti refleksa koji odgovaraju međuplošnom razmaku za NiO je $d = 2.08 \text{ \AA}$ i $\text{SiO}_2 d = 3.34 \text{ \AA}$. Izmjerene vrijednosti obrađene su matematički. Uočena odstupanja tumače se prisutnošću matrix efekta.

[1] Kaceljak – Macan, B. Imunološka gledišta na bolesti pluća čiji je uzrok mineralna prašina, Graphis, Zagreb, 2010.

[2] Klug, H. P.; Alexander, L.; Kumer, E. J. Indust. Hyg. And Toxicol. 30(1948) 166wsw.

[3] Hurst, A. J. Talanta 53(2012) 392.

SPOSOBNOST METALURŠKOG OTPADA ZA UKLANJANJE METILENSKOG PLAVILA

POTENTIAL OF METALLURGICAL WASTE IN METHYLENE BLUE REMOVAL

Jadranka Malina, Ankica Rađenović

*University of Zagreb Faculty of Metallurgy, Aleja narodnih heroja 3, 44103, Sisak,
Hrvatska, malina@simet.hr, radenova@simet.hr*

Dyes represent the class of pollutants that are not easily biodegradable from waters. The presence of even less than 1ppm for some dyes in water is highly visible and undesirable. Although different treatment options for dye removal from wastewaters exist, the effectiveness of adsorption has made it an ideal alternative to other expensive methods.

Well known and preferred adsorbent for colour removal is commercial activated carbon, but relatively high costs restrict its use. Therefore, recent researches are mostly focused on alternative non-conventional and low-cost adsorbents, with the goal to remove such toxic pollutants from contaminated media.

The purpose of this study is to compare the potential of some waste solid materials as adsorbents for methylene blue-MeB removal. These include industrial byproducts from metallurgical plants, i.e. carbon anode dust, blast furnace sludge and ladle furnace slag. For the comparison, commercial carbon black and activated carbon are also used for MeB adsorption.

In batch studies performed at room temperature, the ladle furnace slag demonstrated the lowest removal capability for methylene blue while the other adsorbent materials used are highly efficient. Their capability for methylene blue remediation can be presented by the following sequence: activated carbon > carbon black > carbon anode dust > blast furnace sludge > ladle furnace slag.

These results suggest that inexpensive, locally available and effective materials as blast furnace sludge and carbon anode dust could be used in place of commercial activated carbon for the removal of methylene blue from aqueous solution.

UPRAVLJANJE OTPADOM U PETROKEMIJI d.d. KUTINA

WASTE MANAGEMENT IN PETROKEMIJA d.d. KUTINA

Ivanka Baglama

*Petrokemija d.d. , Aleja Vukovar 4, 44320 Kutina, Republika Hrvatska,
ivanka.baglama@petrokemija.hr*

Strateški cilj Petrokemije d.d. je spriječiti nastajanje otpada gdje god je to moguće i smanjivati količine otpada na mjestu nastanka te smanjivanje opasnih svojstava otpada čiji se nastanak ne može spriječiti, a sukladno NRT-u (najbolje raspoloživim tehnikama) kao i ciljevima IPPC-a. Petrokemija d.d. je kemijska industrija koja se kod upravljanja otpadom pojavljuje kao proizvođač otpada i posjednik otpada i odgovorna je za odabir najprihvativijeg i za okoliš najmanje štetnog postupka obrade ili zbrinjavanja.

Sve organizacijske cjeline Petrokemije čijom djelatnošću nastaje otpad ili koje postupaju s otpadom provode mjere gospodarenja otpadom sukladno odredbama Zakona o otpadu, pod zakonskim aktima i postupcima ili uputama za rad.

Provodi se cijelovito upravljanje otpadom koje obuhvaća sve aktivnosti od educiranja svih zaposlenika o vrstama otpada, postupcima prevencije nastanka, karakteristikama i svojstvima otpada, o štetnom djelovanju na okoliš i načinima postupanja s njim, mogućnostima reduciranja, uporabi i potencijalnim uštedama. Vrste otpada koje nastaju djelatnošću Petrokemije utvrđene su i navedene u Katalogu otpada na nivou tvrtke.

Posjedujemo ovlaštenja za sakupljanje, skladištenje, uporabu, odlaganje i zbrinjavanje neopasnog i opasnog otpada. Ažurno se vode svi zapisi o otpadima sukladno propisima i dostavljaju nadležnim tijelima.

Petrokemija d.d. posjeduje različite vrste otpada koje se ovisno o svojstvima otpada može podijeliti na *opasni, neopasni i inertni otpad*. Sukladno propisanim postupcima zbrinjavanja i/ili uporabe otpada u Petrokemiji se primjenjuju slijedeći postupci: D 1- odlaganje otpada u ili na tlo i D 4- odlaganje otpada u površinske bazene,

R 5- uporaba otpada u vlastitim proizvodnim procesima (za vlastite otpade i otpade od drugih proizvođača) i R 7- uporaba otpadnih sastojaka koji se koriste za smanjivanje onečišćenja.

Vlastite otpade predajemo ovlaštenim tvrtkama na zbrinjavanje postupcima D 1, D 9, D 10 i D 15, te na različite postupke uporabe: R 1, R 3, R 4, R 5, R 7, R 8, R 9 i R 13.

Svakodnevna briga svih zaposlenika je da svojim radom proizvedu najmanju moguću količinu otpada i da sa njim postupaju sukladno zakonskim propisima i NRT.

Dobrim gospodarenjem otpadom smanjujemo utjecaj na okoliš i poboljšavamo učinkovitost, a time povećavamo konkurentnost naših proizvoda na tržištu.

GOSPODARENJE OTPADNOM PLASTIKOM

MANAGEMENT OF WASTE PLASTICS

Iva Šola, Liljana Dolšak, Dražen Lovrić

*Visoka škola za sigurnost s pravom javnosti, I. Lučića 5, 10000, Zagreb, Hrvatska,
dlovric@vss.hr*

Plastične mase poznate su tek oko 100 godina, a njihova intenzivna primjena započinje u drugoj polovici 20. stoljeća. Uporaba plastičnih proizvoda toliko je obilježila prošlo stoljeće da se isto s pravom može zvati i „stoljećem polimernih materijala“. Suprotno uvriježenom mišljenju o štetnosti primjene plastičnih masa, plastični proizvodi, ako se pravilno koriste, smanjuju potrošnju energije zbog svoje manje specifične mase i boljih fizikalnih svojstava. Godišnja svjetska proizvodnja plastičnih proizvoda iznosi oko 245 milijuna tona godišnje, dok se od te količine reciklira samo oko 3 milijuna tona.

Problematika primjene plastičnih proizvoda nastaje u trenutku kada ih vlasnik klasificira kao otpad. Zbog nepostojanja sustava za odvojeno prikupljanje plastičnih proizvoda, neodgovornog ponašanja proizvođača otpada i nedovoljne inspekcijske kontrole, većina otpadnih plastičnih proizvoda odlagala se u okolišu. Odloženi plastični proizvodi i dalje nepotrebno zauzimaju prostor na odlagalištima otpada, a otpad odbačen u prirodi narušava kakvoću voda, tla, zraka te štetno utječe na zdravlje ljudi. U svrhu povećanja uporabe i smanjenja onečišćenja okoliša otpadnom plastikom u RH primjenjuju se odredbe Pravilnika o ambalaži i ambalažnom otpadu (N.N., br. 97/05, 115/05, 81/08, 31/09, 38/10, 10/11), čime je odvojeno skupljanje PET ambalaže drastično poraslo. No, ostala plastika koja nije u sustavu poticaja, poput ambalaže za jednokratnu upotrebu, i dalje se neadekvatno zbrinjava.

Budući se odbačena plastika u prirodi razgrađuje vrlo sporo, o problematici gospodarenja otpadnom plastikom potrebno je voditi brigu već pri njenom razvoju i proizvodnji. Premda svijest o potrebi uporabe otpada raste, ona ipak ne drži korak s rastom proizvodnje otpada. U međuvremenu dragocjene sirovine završavaju na odlagalištima, a energija se troši na obradu novih sirovina i proizvodnju novih proizvoda. Razvijeni su brojni postupci uporabe plastičnog otpada u cilju njegovog iskorištanja. Ne postoji samo jedan prihvataljivi postupak uporabe plastičnog otpada, već su to, ovisno o situaciji, materijalna, energetska ili kemijksa uporaba ili njihova kombinacija. Oporabom otpada izbjegava se njegovo odlaganje na odlagalištima, smanjuje se uvoz sekundarnih sirovina, otvaraju se nova radna mjesta u lokalnom gospodarstvu uz istovremeno smanjivanje onečišćenosti zraka, vode i tla. Plastika je samo jedan od materijala dostupnih čovjeku, a čovjek je taj koji je oblikuje i njome se koristi. O čovjeku ovisi hoće li plastika biti materijal čija će upotreba pomoći u rješavanju aktualnih problema u gospodarenju otpadom i klimatskim promjenama ili će čovjek, proizvodnjom plastike te probleme samo produbiti.

ANALIZA UTJECAJA NA OKOLIŠ ODLAGALIŠTA OTPADA „TURSKA KULA“

ANALYSIS OF THE ENVIRONMENTAL IMPACTS OF "TURSKA KULA" WASTE DUMP

Pero Prosenica, Liljana Dolšak, Dražen Lovrić

*Visoka škola za sigurnost s pravom javnosti, I. Lučića 5, 10000, Zagreb, Hrvatska,
dlovric@vss.hr*

Sukladno Strategiji gospodarenja otpadom Republike Hrvatske (N.N., br. 130/05) najveći problem zaštite okoliša u Republici Hrvatskoj je gospodarenje otpadom. Kao prvi korak u promjeni postupanja s otpadom, donesen je u cijelosti novi zakonodavni okvir uskladen s pravnom stečevinom EU-a. Zbog nedostatka tehnologija za obradu opasnog otpada, Hrvatska većinu proizведенog opasnog otpada izvozi, što povećava troškove gospodarenja otpadom i konkurentnost gospodarstva. Iako su evidentna mnogobrojna poboljšanja u sustavu gospodarenja otpadom, još uvijek se ne primjenjuju usvojeni zakonski propisi, a značajne količine otpada još se uvijek odlažu na divlja odlagališta. Također, svijest građana o sortiranju otpada, i uopće o pravilnom odlaganju otpada, na niskoj je razini. Sve to dovodi ne samo do povećavanja troškova gospodarenja otpadom, već i do odlaganja opasnog otpada na gradskim odlagalištima te stvaranja ilegalnih, odnosno „divljih“ odlagališta otpada. Državne institucije ulažu velike napore u poboljšanju stanja okoliša u Hrvatskoj, no od silne količine projekata sanacija gradskih odlagališta, pokušaja regionalizacije gospodarenja otpadom, divlja odlagališta otpada ostaju u drugom planu. Iako je većinom na njima odložen neopasan otpad, na divljim odlagalištima ima i opasnog otpada koji predstavlja veliku prijetnju za okoliš. Tematika nastanka, klasifikacije odloženog otpada i sanacije divljeg odlagališta otpada obrađena je na primjeru divljeg odlagališta otpada „Turska kula“, nastalog u posljednjih pet godina, na području potencijalno zaštićene zelene površine na sjevernom dijelu grada Splita u neposrednoj blizini stambenih objekata. Procijenjena količina odloženog otpada iznosi 50 m^3 te se u najvećoj mjeri sastoji od građevinskog otpada, drvenog otpada, otpada od dijelova automobila te komunalnog otpada. Na predmetnoj lokaciji otpad se i dalje odlaže, a lokalna samouprava ne poduzima nikakve aktivnosti na sprečavanju odlaganja otpada, sanaciji odlagališta niti korištenja predmetnog područja u rekreativne svrhe. U svrhu osvješćivanja lokalne zajednice i nadležnih gradskih službi o problemu, provedena je klasifikacija onečišćenja te je predložen koncept sanacijskog postupka koji se temelji na iskopu i premještanju otpada i izdvajaju iskoristivih frakcija otpada. U svrhu prevencije daljnog odlaganja otpada na području „Turske kule“ predlaže se postavljanje sustava javne rasvjete, uspostavljanje zabrane prolaska motornim vozilima te postavljanje ploča upozorenja.

SANACIJA DIVLJIH ODLAGALIŠTA OTPADA NA PODRUČJU OPĆINE KAPELA

SANATION OF WASTE DUMPS IN MUNICIPALITY OF KAPELA

Igor Skok, Liljana Dolšak, Dražen Lovrić

*Visoka škola za sigurnost s pravom javnosti, I. Lučića 5, 10000, Zagreb, Hrvatska,
dlovric@vss.hr*

Jedan od najvećih problema Republike Hrvatske u usklađivanju s europskim kriterijima je segment gospodarenja otpadom. Potrebno je sanirati više od tri tisuće divljih odlagališta otpada - smetlišta, koja su nastala kao posljedica neodgovornog ponašanja pojedinaca i predstavnika lokalne samouprave. Posljedice neprimjerenog gospodarenja otpadom su brojne, dolazi do onečišćenja voda, pogoršanja kakvoće zraka i utjecaja na zdravlje ljudi. Također, odlaganjem otpada na divlja odlagališta sve potencijalno iskoristive frakcije pretvaraju se u smeće iz kojeg je vrlo teško provesti recikliranje. Otpad iz domaćinstva odbačen u okoliš pogoduje razmnožavanju glodavaca i drugih štetočina koji šire zaraze i zarazne bolesti.

Problematika nastanka i sanacije divljih odlagališta otpada analizirana je na području Općine Kapele. Unatoč činjenici da Općina Kapela ima organizirani odvoz komunalnog otpada, veliki dio komunalnog otpada i dalje se odbacuje na 13 divljih odlagališta. Za sva evidentirana divlja odlagališta otpada, terenskim obilaskom utvrđeni su slijedeći podaci: specifičnosti lokacije, karakteristike okruženja, koordinate lokaliteta, površina divljeg odlagališta, visina odloženog otpada, vrste i količine odloženog otpada, vrste opasnog otpada te pristup lokacijama. Na 13 evidentiranih odlagališta otpada odloženo je više od 7.500 m³ miješanog, uglavnom komunalnog otpada s značajnim udjelom opasnog otpada (azbestni otpad, otpadna ambalaža i lijekovi). Analizom lokacija i okruženja izdvojeni su lokaliteti divljih odlagališta koji zahtijevaju žurnu sanaciju, prvenstveno zbog njihove blizine vodocrpilištima i stambenim objektima. Temeljem provedene karakterizacije onečišćenja pripremljen je sanacijski program koji podrazumijeva razvrstavanje otpada, zbrinjavanje opasnog otpada, iskorištavanje korisnih frakcija otpada (recikliranje), odvoz ostatka na uređeno odlagalište neopasnog otpada te uređenje lokaliteta, a za čiju je provedbu potrebno izdvojiti oko 3 milijuna kn. Osim sanacije divljih odlagališta utvrđeni su uzroci koji su doveli do njihova nastanka te su slijedom toga pripremljene mjere koji bi trebale spriječiti nastajanje novih odlagališta otpada na području Općine Kapela. Provedbom svih predloženih mera - sanacije divljih odlagališta, povećanje obuhvata stanovništva s organiziranom uslugom odvoza odvojeno prikupljenog otpada i edukacijom stanovnika o potrebi njihova aktivna sudjelovanja u sustavu gospodarenja otpadom, spriječiti će se daljnje onečišćivanje okoliša otpadom na području Općine Kapela.

E

OBRAZOVANJE
EDUCATION

SADRŽAJ / CONTENTS

Ivana Furač and Blaženka Foretić.....	261
Što je liječnik bez kemije? <i>What as a Medical Doctor without Chemistry?</i>	
Sanja Merdić, Vesna Lerinc	262
Prostorni modeli kao oruđa protiv pogrešaka <i>3 D Models as a Tool against Misconception</i>	
Nenad Judaš i Ivica Đilović	263
Matematičke kompetencije studenata prve godine <i>Mathematical Competencies of the First Year Students</i>	
Nenad Judaš i Jelena Đurđević	264
Usporedba sadržaja predmeta iz metodike nastave kemije na Sveučilištu u Zagrebu i Sveučilištu u Kragujevcu <i>Comparing the Contents of the Methodology of Teaching Chemistry Courses at the University of Zagreb and the University of Kragujevac</i>	
Tin Klačić, Tomislav Portada, Marijana Žgela i Monika Štetić	265
Ovisnost brzine hidrolize saharoze o koncentraciji klorovodične kiseline <i>The Dependence of Sucrose Hydrolysis Rate on Hydrochloric Acid Concentration</i>	

ŠTO JE LIJEČNIK BEZ KEMIJE?

WHAT IS A MEDICAL DOCTOR WITHOUT CHEMISTRY?

Ivana Furač and Blaženka Foretić

School of Medicine University of Zagreb, Šalata 3, 10000 Zagreb, Croatia, ivanaf@mef.hr

Worldwide medical student's question is - I'm going to be a medical doctor: why bother with chemistry? So, why study chemistry in particular? Is it because:

- human body is a bag of chemicals,
- the proteins that form our hair, nails, and muscle fibres are chemicals,
- the minerals that are the basis of our bones and teeth are chemicals,
- the medicine (drug) is a chemical,
- it is crucial to know how the body works and how drugs work in relation to the body,
- MDs need a good understanding of how other different chemicals such as food, drinks, drugs, viruses, bacteria and genes work and react (or not react) in the body,
- chemical principles and reactions are involved in all living organisms and chemistry is a building block for biochemistry, molecular diagnostics, physiology, pharmacology, personalized medicine, etc.,
- whether we like it or not any and every object that we see around us is an example of chemistry in action: all are formed from a collection of millions of tiny atoms?

To find out the opinion of our 2nd grade medical students we used short questionnaire including the space for their comments. We were interested if they considered formal chemistry modules essential for a biochemistry course and finally useful for a future MD practical work?

Here we will present results of students' feedback which was definitely quite a surprise.

PROSTORНИМ MODELIMA PROTIV POGREŠAKA

3 D MODELS AS A TOOL AGAINST MISCONCEPTION

Sanja Merdić¹, Vesna Lerinc²

¹ OŠ Antuna Mihanovića, Gundulićeva 5a, 31 000 Osijek, smerdic@ffos.hr

² Oš Antuna Mihanovića, Gundulićeva 5a, 31 000 Osijek, vesna.lerinc@skole.hr

Suvremena nastava, temelji se na formirajućem koncepcata koji razvijaju sustav mišljenja, pomoću kojega učenici shvaćaju procese, pojave, dobivaju određena znanja, sposobnosti, te grade vrijednosti i stavove. Učenici preko zadanih pojmovaca, odnosno preuzetih apstrakcija, stvaraju vlastite konstrukcije (koncepte) koji osiguravaju trajnost znanja. Izgradnja koncepcata obuhvaća nekoliko koraka: memoriranje činjenica, povezivanje s predznanjem, stvaranje vlastite konstrukcije, primjena te konstrukcije na novim primjerima, te rješavanje problema povezivanjem starih i novog koncepta. Kako u praksi često dolazi do zabluda, odnosno pogrešnih konstrukcija. Izrada modela je jako dobar način na koji nastavnici dobivaju informaciju o onome što je u učeničkim glavama. Ukoliko se stvaraju pogrešne konstrukcije, nastavnici ih mogu identificirati i ispravljati. Isto tako izradom i korištenjem modela u nastavi, mogu se spriječiti pogreške u shvaćanju pojmovaca koji se uče. Izrada modela je provedena unutar nastave kemije i biologije u sedmim i osmim razredima osnovne škole u sklopu različitih nastavnih jedinica. Učenici su sami izrađivali modele molekula, reakcija, načina djelovanja molekula i organa na temelju saznanja koja su dobili na nastavi. Pri tome, imali su potpuno slobodu u izboru materijala i izgleda samog modela. Izrađeni modeli su bili vrlo kreativni i zanimljivi, a pogreške koje su se pojavile, koristile su za ispravljanje nastalih pogrešaka.

MATEMATIČKE KOMPETENCIJE STUDENATA PRVE GODINE

MATHEMATICAL COMPETENCIES OF THE FIRST YEAR STUDENTS

Nenad Judaš i Ivica Đilović

*Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska, judas@chem.pmf.hr;
idilovic@chem.pmf.hr*

Pred nekoliko godina smo na jednom kolokviju iz *Opće kemije* postavili sljedeći zadatak:

Agencija za zaštitu okoliša (EPA) predložila je novi standard za broj mikročestica u zraku: za čestice promjera do $2,5 \text{ } \mu\text{m}$, maksimalna dopuštena vrijednost iznosi $50,0 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$. **a)** Ako tvoja spavaća soba, dimenzija $3,05 \times 2,51 \times 3,81 \text{ m}^3$, zadovoljava predloženi standard, koliko se maksimalno mikročestica nalazi u tvojoj sobi? **b)** Koliko mikročestica udahneš u jednom udahu? Prosječan volumen udahnutog zraka neka bude $2,50 \text{ L}$ zraka? (Prepostavi da su sve čestice kuglice promjera $2,5 \text{ } \mu\text{m}$ i da su čada, gustoće $2,5 \text{ mg } \mu\text{L}^{-1}$.)

Nitko od pristupnika ga nije riješio. No, to nas i nije toliko iznenadilo, koliko izjava jednog od njih: *Meni je kolokvij bio dosta težak, nažalost nisam znao da moramo znati formulu za volumen kugle... i tako... još uvijek me muči preračunavanje... imam dosta posla... nadam se da će drugi put biti bolje.*

Ni mi, na žalost, nismo znali da netko od naših studenata ne zna *formulu* za računanje volumena kugle. Doduše, da nas je zatražio mi bismo je rekli, no bi li od toga bilo kakve koristi teško je reći... Ovaj je zadatak više puta postavljen u nekoliko kolokvija kroz nekoliko generacija i do danas ga nitko od nije riješio! Povrh toga, malen je broj onih koji su ga pokušali riješiti, a još je manji broj onih koji su na papir napisali točan izraz za računanje volumena kugle.

To nas je ponukalo da studente kojima držimo nastavu već na početku pokušamo upoznati s problemom s kojim će se susresti i ponukati da na vrijeme poboljšaju svoje temeljne matematičke kompetencije. Naime, iskustvo nam pokazuje da mnogi studenti, bez obzira na uzrast, vrlo sporo rješavaju jednostavne stehiometrijske probleme za koje nisu potrebna složenija znanja od zbrajanja, množenja, korjenovanja i logaritmiranja. Stoga smo svaku novu generaciju anketirali s nekoliko jednostavnih pitanja: **1)** Napiši izraz prema kojem treba izračunati volumen kugle. **2)** Napiši izraz za jednadžbu pravca. **3)** Izračunaj (bez uporabe kalkulatora, a zadano je nekoliko iznimno jednostavnih zadataka množenja i dijeljenja, na primjer $630 : 90 = \underline{\hspace{1cm}}$). **4)** Riješi sustav linearnih jednadžbi $5x - 4y = 27$, $3x + 7y = -15$.

Ove smo godine istraživanje proširili i na studente prve godine drugih studijskih smjerova. Rezultati su zabrinjavajući, no možda su naša očekivanja prevelika...

USPOREDBA SADRŽAJA PREDMETA IZ METODIKE NASTAVE KEMIJE NA SVEUČILIŠTU U ZAGREBU I SVEUČILIŠTU U KLAGUJEVCU

COMPARING THE CONTENTS OF THE METHODOLOGY OF TEACHING CHEMISTRY COURSES AT THE UNIVERSITY OF ZAGREB AND THE UNIVERSITY OF KLAGUJEVAC

Nenad Judaš¹ i Jelena Đurđević²

¹Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Horvatovac 102a, 10 000 Zagreb, Republika Hrvatska, judas@chem.pmf.hr

²Prirodno-matematički fakultet, Radoja Domanovića 12, 34 000, Kragujevac, Srbija,
jdjurđević@kg.ac.rs

Metodika nastave kemije neizostavan je dio obrazovanja budućih nastavnika kemije. S obzirom na postojeće integracije i usklađivanja školskih sustava u europskim prostorima odlučili smo usporediti nastavničke studijske programe za grupe metodičkih predmeta pri Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu i Prirodno-matematičkom fakultetu u Kragujevcu.

Pri PMF ZG postoje tri nastavnička studijska programa: petogodišnji dvopredmetni (biologija i kemija ili fizika i kemija) te jednopredmetni studij sastavljen od trogodišnjeg prediplomskog programa i dvogodišnjeg diplomskog programa.

Pri PMF KG postoji samo nastavnički studij kemije sastavljen od četverogodišnjeg prediplomskog i jednogodišnjeg diplomskog programa (4+1).

	P+V+S	ECTS	
<i>Metodika nastave hemije 1</i>	2+0+1	3	PMF KG
<i>Metodika nastave hemije 2</i>	2+0+2	4	
<i>Metodika nastave hemije 3</i>	2+0+3	7	
<i>Školska praksa</i>	1+2+3	8	
<i>Školski ogledi u nastavi hemije</i>	1+3+0	4	
<i>Savremeni oblici nastave hemije</i>	2+0+2	5	
<i>Metodika nastave hemije u radu s nadarenim učenicima</i>	2+0+2	5	
<i>Metodika nastave kemije 1</i>	2+0+2	6	ZG
<i>Metodika nastave kemije 2</i>	2+0+2	6	
<i>Praktikum iz metodike nastave kemije</i>	0+8+0	9	
<i>Metodička praksa nastave kemije</i>	0+4+0	10	

Među uspoređivanim programima postoje značajne formalne razlike, no postoje i razlike u sadržajima, ciljevima i očekivanim kompetencijama pojedinih metodičkih predmeta.

OVISNOST BRZINE HIDROLIZE SAHAROZE O KONCENTRACIJI KLOROVODIČNE KISELINE

THE DEPENDENCE OF SUCROSE HYDROLYSIS RATE ON HYDROCHLORIC ACID CONCENTRATION

Tin Klačić,¹ Tomislav Portada,² Marijana Žgela¹ i Monika Štetić¹

¹*V. gimnazija, Klaićeva 1, HR-10000 Zagreb, Croatia*

²*Laboratorij za supramolekularnu i nukleozidnu kemiju, Institut Ruđer Bošković,
Bijenička 54, HR-10000 Zagreb, Croatia, tportad@irb.hr*

Proučena je ovisnost brzine hidrolize saharoze o koncentraciji klorovodične kiseline. Tijek reakcije praćen je polarimetrom.

Prije kinetičkih mjeranja provjerena je i potvrđena proporcionalnost između kuta zakretanja i masene koncentracije za vodene otopine saharoze, glukoze i fruktoze. Provjerena je i potvrđena aditivnost kutova zakretanja, potvrđeno je da su utjecaji otapala (destilirana voda, vodovodna voda i razrijeđena klorovodična kiselina) i temperature (unutar nekoliko Celsiusovih stupnjeva) dovoljno mali da ih možemo zanemariti, te je potvrđeno da su otopine dovoljno stabilne da im se kut zakretanja tijekom prvih nekoliko sati značajnije ne mijenja.

Merenjem ovisnosti kuta zakretanja o vremenu pri sobnoj temperaturi za pet vodenih otopina u kojima je masena koncentracija saharoze 145 g L^{-1} , a množinska koncentracija klorovodične kiseline redom $0,75 \text{ mol L}^{-1}$, $1,50 \text{ mol L}^{-1}$, $2,00 \text{ mol L}^{-1}$, $2,40 \text{ mol L}^{-1}$ i $2,85 \text{ mol L}^{-1}$, izračunati su koeficijenti brzine hidrolize saharoze u svakoj od otopina. Na temelju ovisnosti tih koeficijenata o koncentraciji kiseline postavljena je jednadžba koja glasi:

$$k / \text{min}^{-1} = 0,0239 \cdot (c(\text{HCl}) / \text{mol L}^{-1})^2 - 0,0190 \cdot (c(\text{HCl}) / \text{mol L}^{-1}) + 0,0207$$

Eksperimentalni dio ovog rada u cijelosti je izrađen u školskom kemijskom kabinetu. Pritom su korištene jeftine, lako dostupne i relativno bezopasne kemikalije i pribor.

KAZALO AUTORA

AUTHOR INDEKS

KAZALO AUTORA / AUTHOR INDEX

A

A. Al-Jilil, Saad, 250
Alebić-Juretić, Ana, 55
Aleksić, Maja, 142
Anderluh, Gregor, 40
Andlar, Martina, 161
Andričić, Branka, 215
Androš, Lidija, 38
Ašperger, Danijela, 239

B

Babić, Ranko, 218
Babić, Hrvoje, 228
Babić, Sandra, 239
Babić-Ivančić, Vesna, 97
Bačić, Ivana, 51
Baglama, Ivanka, 254
Bajić, Danijela, 112
Bajić, Miroslav, 171
Bajić, Miroslav, 149
Balen, Biljana, 81
Balić, Tomislav, 115
Ban, Željka, 42
Banovac, Irena, 215
Barbir, Damir, 214, 238
Barić, Danijela, 171, 172
Barišić, Lidija, 169
Bárkányi, Ágnes, 191
Barun, Josip, 123
Basarić, Nikola, 24, 156, 157, 158
Batinic-Haberle, Ines, 22
Batur, Verica, 195
Baumann, Krešimir, 137
Bedić, Simona, 192
Beldon, Patrick, 36
Benković, Tomislav, 95
Benutić, Anica, 82
Bernat, Robert, 230
Bešić, Denis, 84
Biljan, Ivana, 154, 155
Bionda, Nina, 148
Biruš, Mladen, 106
Bjelčić, Monika, 121
Blatarić, A. M., 248
Boa, Andrew N., 139

Bohinc, Klemen, 104
Bojić, Mirza, 87, 175
Bosak, Ines, 58
Bosiljkov, Tomislav, 200, 201
Bošković, Perica, 127
Božić, Simona, 164
Branica, Gina, 248
Bratoš, Igor, 84, 171
Brdar, Biljana, 117
Brdarić, Jelena, 112
Brečević, Ljerka, 96
Breen, Lucas, 207
Bregović, Nikola, 103
Brekalo, Ivana, 114
Briš, Anamarija, 162, 163
Briški, Felicita, 189, 236, 237
Brlenić, Valentina, 240
Brnardić, Ivan, 223
Brnčić, Mladen, 200, 201
Brođanac, Ivan, 94
Budimir, Ana, 106, 107
Bugar, Aleksandra, 34
Buhić, Zrinka, 52
Bušić, Valentina, 132

C

Cao, Lulu, 207
Car, Željka, 134, 136
Cendron, Laura, 41
Cerić, Helena, 143
Chemat, Farid, 195
Chen, Peter, 6
Cinčić, Dominik, 113, 114
Cindro, Nikola, 158
Clifton, James, 207
Constant, Charles-Paul, 144
Crnčec, Dražen, 63
Crnić, Dijana, 161
Crnković, Ana, 40
Cuculić, V., 248
Cudic, Mare, 148
Cudic, Predrag, 148
Cukrov, N., 248
Cvijanović, Danijela, 108

Cvjetko Bubalo, Marina, 194
Cvrtila, Ivica, 109

Ć

Čalić, Sandra, 99
Čalogović, Marina, 222
Čaplar, Vesna, 150, 151
Čičić, Sandra, 119
Čurlin, Mirjana, 199

Ć

Ćaran, Kristijan, 103
Ćosić, Ivana, 236
Ćurić, Manda, 107
Ćurković, Lidija, 51, 239
Ćurković, Antonija, 197

D

D Alsewailem, Fares, 250
Dabić, Pero, 214, 238
Damjanović, Vladimir, 108
David-Cordonnier, Marie-Hélène, 144, 145
Debeljak, Željko, 175
Dejanović, Igor, 205
Dékány, Imre, 80
Del Guerzo, André, 151
Denegri, Bernard, 168, 166, 167
Depauw, Sabine , 144
Despotović, Ines, 176
Dijanošić, Adriana, 90
Dinnebier, Robert, 36
Divković, Bojana, 164
Djaković, Senka, 43, 140
Djerdj, Igor, 112
Dobrinić, Mateja, 183
Dobrović, Slaven, 89
Dokli, Irena, 133
Dolar, Davor, 245
Dolić, N., 226
Dolšak, Liljana, 255, 256, 257
Dragičević, Ivan, 172
Drevenkar, Vlasta, 244
Dujmić, Filip, 200, 201
Duplančić, Marina, 184
Dutour Sikirić, Maja, 147
Dužić, Katica, 252

Đ

Daković, Marijana, 110
Đilović, Ivica, 263
Durđević, Jelena, 264

ĐŽ

Džeba, Iva, 88

E

Eckert-Maksić, Mirjana, 163
Erceg, Matko, 215

F

Fabulić Ruszkowski, Maja, 186
Fajković, Hana, 243
Faletar, Petra, 192
Falini, Giuseppe , 96
Faraguna, Fabio, 204
Filipović, Helena, 246
Filipović, Nikolina, 112
Findrik Blažević, Zvjezdana, 190
Fingler, Sanja, 244
Folo, Ana, 192
Foretić, Blaženka, 108, 174, 261
Frani, Z., 248
Friganović, Emilija, 99
Friščić, Tomislav, 13, 36, 37
Frkanec, Leo, 33, 95, 105, 128, 147, 150, 151
Frkanec, Ruža, 146, 147
Furač, Ivana, 261

G

Gabrić, Beata, 194
Galić, Nives, 33, 94, 95
Galović, Olivera, 102, 126
Gani, Rafiqul, 7
Gašo-Sokač, Dajana, 132, 207
Giacometti, Jasminka, 207
Gilmore, Kerry, 202
Gjukić, Damjan, 59
Glaser, Robert, 129
Glasnović, Antun, 240
Glasovac, Zoran, 163

Glavaš-Obrovac, Lj., 149
Godinić-Mikulčić, Vlatka, 40
Gojmerac Ivšić, Astrid, 79, 135
Gomzi, Zoran, 186
Gössler, Walter, 89
Grabarić, Zorana, 125
Grčić, I., 188
Grubač, Zoran, 217, 218
Gugić, Mirko, 99
Gvozdić, Vlatka, 241, 247

H

Hajba, Tihomir, 46, 206
Hajdarpašić, Emina, 111
Halasz, Ivan, 36, 37, 154
Hameršak, Zdenko, 133, 165
Hann, Stephan, 85
Hasenay, Damir, 80
Hazler Pilepić, Kroata, 87, 100
Herceg, Zoran, 195
Herjavić, Glenda, 241
Hodnik, Vesna, 40
Hodžić, Aden, 92
Holjevac Grgurić, Tamara, 223
Honkimäki, Veijo, 36
Horvat, Gordan, 105, 128
Horvat, Marija, 102, 126
Horváth, Ottó, 160
Horvatinčić, Nada, 14
Hranjec, Marijana, 25, 145
Hrenar, Tomica, 93
Hrnjak-Murgić, Zlata, 219, 220, 224
Hudina, Tomislav, 82
Husanović, D., 47
Huskić, Igor, 37, 105, 154

I

Igrec, Ivona, 242
Islamović, S., 47
Ismaili, Hamit, 42
Issartier, Sandrine, 195
Ivanković, H., 188
Iveković, Damir, 119, 141
Ivšić, Trpimir, 133

J

Jadreško, Dijana, 33
Jakas, Andreja, 148
Jakić, Jelena, 197
Jakobek, Lidija, 124
Jakopec, Julija, 205
Jednačak, Tomislav, 92
Jelenčić, Jasenka, 224
Jergović, Matijana, 247
Jerković, Igor, 15, 98, 99, 100, 101
Ježek, Damir, 200, 201
Josic, Djuro, 207
Joskić, Robert, 183
Jović, Ozren, 93
Judaš, Nenad, 57, 59, 116, 263, 264
Jukić, Ante, 53, 204
Jukić, Marijana, 161
Jukić, Mirela, 249
Jurčev-Savičević, Anamarija, 247
Juribašić, Marina, 107
Jurić, Sandra, 166, 167
Jurinjak Tušek, Ana, 199
Jurišić, Zorica, 93
Jurkin, Tanja, 225

K

Kaitner, Branko, 39, 109, 113, 114, 118
Kallay, Nikola, 120, 121, 122, 123
Kamenski, Renato, 46, 206
Kapor, Frankica, 125
Karlović, Sven, 200, 201
Karminski-Zamola, Grace, 142, 144, 145
Karnaš, Maja, 228
Kaštelan-Macan, Marija, 64
Katančić, Zvonimir, 224
Kavkler, K., 221
Kazazić, Snježana, 107, 171
Kereković, Irena, 125
Khinast, Johannes, 92
Kikaš, Ilijana, 160
Kimber, Simon, 36
Klačić, Tin, 265
Klepac, Damir, 20
Knežević, Anamarija, 130, 131
Kodrin, Ivan, 43, 169
Kojić-Prodić, Biserka, 38
Koksch, Beate, 202

Kolar, Ana, 227
Kontrec, Darko, 94, 106
Kontrec, Jasminka, 97
Kopčić, Nina, 189, 236, 237
Koprivanac, N., 188
Kosanović, Cleo, 242
Kosar, Vanja, 183
Košutić, Krešimir, 245
Kovač, Spomenka, 132
Kovač, Veronika, 141
Kovač-Andrić, Elvira, 54, 241
Kovačević, Borislav, 172
Kovačević, Davor, 80, 104, 120
Kovačević, Monika, 169
Kovačević, Vera, 227
Kozina, Irena, 204
Kraguljac, Kornelije, 53
Kralj, Damir, 96
Kralj, Marijeta, 145
Kraljević Pavelić, Sandra, 144
Kratofil Krehula, Ljerka, 219, 220
Kravanja, Zdravko, 16
Krešimir Bučar, Dejan, 229
Krivohlavek, Adela, 249
Krolo, Petar, 214, 238
Kronja, Olga, 166, 167, 168
Krstulović, Luka, 149
Kučić, Dajana, 189, 236, 237
Kurajica, Stanislav, 213
Kurtanjek, Želimir, 45, 48
Kuš, Piotr M., 98
Kuveždić, Hrvoje, 97

L

Labor, Miroslav, 197
Laine, William, 145
Lajčić, Nushe, 218
Lajoš, Petar, 228
Lakatos, Béla G., 191
Lapić, Jasmina, 43, 140
Lazić, Vedrana, 249
Le Cunff, Jerome, 187
Lekšić, Edislav, 117, 229
Lerinc, Vesna, 262
Leskovac, Mirela, 52
Levačić, Lidija, 51
Litvić, Mladen, 153
Lovrak, Matija, 123
Lovrić, Dražen, 255, 256, 257

Lovrić, Jasna, 108
Lozić, Iva, 213
Lučić, Borka, 164
Lučić Blagojević, Sanja, 52

M

Maduna Valkaj, Karolina, 47
Maganjić, Ana, 154
Majerić Elenkov, Maja, 165
Makarević, Janja, 152
Makarić, Sandro, 137
Maksić, Zvonimir B., 176
Malatesti, Nela, 139
Maleš, Željan, 87
Maleš, Željan, 100
Malina, Jadranka, 226, 253
Maltar-Strmečki, Nadica, 38
Mamić, Marija, 169
Mandić, Vilko, 193, 213, 223
Manenica, Ivana, 135, 136
Maraković, Nikola, 131
Marasović, Maja, 100
Margeta, Dunja, 185
Margeta, Karmen, 240
Margetić, Davor, 162, 163
Marijan, Marijan, 92, 166
Marijanović, Zvonimir, 98, 99, 100, 101
Marinić, Željko, 159
Marković, Berislav, 54, 115
Marković, Marijana, 173
Martin Kleiner, Irena, 145
Martinac, Vanja, 197
Matić, Josipa, 42
Matić, Kristina, 60
Matić, Mirela, 166, 167, 168
Matijašević, Ljubica, 205
Matijašić, Gordana, 198
Matković-Čalogović, Dubravka, 41, 108, 111, 115
Mayr, Herbert, 4
McQuade, Tyler D., 202
Medić-Šarić, Marica, 175
Medvidović-Kosanović, Martina, 124
Mehinović, Almir, 223
Meić, Zlatko, 35
Mendaš, Gordana, 244
Merdić, Sanja, 262
Meštrović, Ernest, 17, 84, 117, 229, 235
Metikoš-Huković, Mirjana, 217, 218
Mihalić, Zlatko, 18, 43, 143, 155, 169, 170

- Mihaljević, Krešo, 164
Mihaljević, Branka, 88
Mihaljević, B., 221
Mijić, Ana, 53
Mikleušević, Ana, 165
Milardović, Stjepan, 125
Miloš, Mladen, 100
Milovac, Srđan, 154, 155
Miljanić, Snežana, 90, 91, 94
Mitić, Božena, 82
Mlinarić-Majerski, Kata, 129, 156, 157, 158
Moguš-Milanković, Andrea, 222
Molčanov, Krešimir, 38, 129, 141, 152
Morasi Piperčić, Sara, 137
Moslavac Forjan, Davorka, 50
Mrvoš-Sermek, Draginja, 58, 60 111
Mudrić, Dejan, 46
Muharemović, Hasan, 241
Muhić-Šarac, Tidža, 246
- N**
- Namjesnik, Danijel, 122
Nedeljko, Marilena, 90
Nemet, Ivan, 34, 80, 82
Németh, Sándor, 191
Nhili, Raja, 144, 145
Nikolić, Tatjana, 139
Novak, Ivana, 124
Novak, Predrag, 92
Novosel-Radović, Vjera, 252
- NJ**
- Njegić Džakula, Branka, 80, 96
- O**
- Ocelić Bulatović, Vesna, 216
Omanović, D., 248
Otmačić Ćuković, Helena, 51
Ožić, Sanja, 249
- P**
- Palčić, Marina, 125
Papadopoulos, Anastasios G., 142
Papić, S., 188
- Paušek Baždar, Snježana, 61
Pavelić, Krešimir, 144
Pavlović, Gordana, 142
Pavlović, Hrvoje, 207
Pedzinski, Tomasz, 88
Pehnec, Gordana, 251
Penović, Tomislav, 192
Perc, Milica, 148
Perin, Nataša, 145
Petković Didović, Mirna, 20
Petranović, Mihaela, 164
Petric, Ivana, 62
Petridis, Dimitris, 80
Petrinić, Irena, 199
Petrović, Mira, 19, 64
Petrović, Željka, 217
Petrović Peroković, Vesna, 134, 135, 136
Pezerović, Alma, 140
Piantanida, Ivo, 5
Picek, Igor, 174
Piližota, Vlasta, 49
Pitarević Svedružić, Lovorka, 34, 81, 243
Pižeta, I., 248
Plavac, B., 188
Polak, I., 47
Polanec, Dubravko, 185
Poljak, Jasmin, 116
Poljak, Matija, 106
Popović, Jasminka, 112
Popović, Zora, 110
Portada, Tomislav, 151, 152, 265
Pospišil, Tihomir, 150
Pozzo, Jean-Luc, 151
Požar, Josip, 104
Preočanin, Tajana, 121, 122, 123
Primožič, Ines, 137, 138
Prkić, Ante, 127
Prlić Kardum, Jasna, 193, 194, 196
Prohić, Esad, 243
Prosenica, Pero, 256
Prugovečki, Biserka, 136
Ptiček Siročić, Anita, 219, 220
Pucić, Irina, 221, 225
Pulić, Ivana, 41
Puntarić, Dinko, 247
Puntarić, Eda, 247
Puntarić, Ida, 247

R

Racané, Livio, 143, 144
Racar, Marko, 163
Radanović, Tatjana, 54
Radonić, Ani, 86
Radošević, Jagoda, 226
Radovančević, Jadranka, 56
Radović, Nikol, 252
Rađenović, Ankica, 253
Ramek, Michael, 173
Ramić, Alma, 138
Ramović, Muzafera, 246
Rapić, Vladimir, 43, 141, 169
Ratkaj, Ivana, 144
Ratkaj, Marina, 91
Reggi, Michela, 96
Rek, Vesna, 216
Rezić, Iva, 83, 85, 203
Rezić, Tonči, 85, 203
Režek Jambrek, Anet, 195
Ribić, Rosana, 134, 147
Rimac, Ana, 133
Rinkovec, Jasmina, 251
Rogić, Matea, 79
Roje, Marin, 101
Romić, Željka, 80
Rončević, Igor, 170
Rončević, Sanda, 34, 81, 82, 84, 243
Rožmarić, Martina, 79

S

Sabljić, Igor, 141
Sabolović, Jasmina, 173
Saftić, Dijana, 42
Sakač, Nikola, 228
Sak-Bosnar, Milan, 23, 102, 126, 228
Salopek, Jasmina, 120
Sambol, Matija, 156
Sander, Aleksandra, 194, 196, 223
Sapunar, Marin, 122
Scheibelhofer, Otto, 92
Seeberger, Peter H., 202
Selmani, Atida, 121
Semenčić, Mojca-Čakić, 141
Sertić Bionda, Katica, 185
Shechtman, Dan, 3
Simon, Maja, 249

Skok, Igor, 257
Smolić, Tomislav, 93
Sohora, Margareta, 157
Sokol, Vesna, 127
Soldin, Željka, 110
Soljačić, Ivo, 83
Sović, Irena, 142
Stilinović, Vladimir, 39, 109, 118
Stingeder, Gerhard, 85
Stipičević, Sanja, 244
Stolić, Ivana, 171
Strmecky, Tea, 245
Sudar, Martina, 190
Suknjov, Bernard, 53
Svetličić, Vesna, 147

Š

Šabić, Monika, 235
Šafar, Franjo, 252
Šagud, Ivana, 159
Šantek, Božidar, 203
Šarolić, Mladenka, 99
Šegota, Suzana, 147
Šekutor, Marina, 129
Šeruga, Marijan, 124
Šijak, Majda, 205
Šikić, Sandra, 249
Šindler-Kulyk, Marija, 159
Šinko, Goran, 131
Šipek, Kristijan, 193
Šišak, Dubravka, 142
Škalamera, Đani, 156
Škevin-Sović, Jadranka, 242
Škorić, Irena, 160
Šmic, Karolina, 153
Šola, Iva, 255
Šolić, Ivan, 154
Šoljić Jerbić, Ivana, 53
Šrajer Gajdošik, Martina, 207
Štetić, Monika, 265
Štimac, Adela, 146, 147
Šumanovac Ramljak, Tatjana, 157
Šupljika, Filip, 123
Šuste, Marko, 99

T

- Tašner, Marina, 58, 111
Tatoulian, Michael, 8
Tkalčec, Emilija, 213
Tkalcíč, Mirela, 40
Tomašić, Vesna, 184, 187
Tomić, Antonija, 177
Tomić, Marijana, 246
Tomić, Sanja, 177
Tomić, Srđanka, 134, 137, 138, 146, 147
Tomišić, Vladislav, 33, 95, 103, 105, 128, 155
Topalović, Iva, 54
Trako, Ejub, 246
Tralić-Kulenović, Vesna, 143, 144
Tripalo, Branko, 200, 201
Tranfić, Marina, 33, 161
Trošelj, Pavle, 162
Tuberoso, Carlo I. G., 101
Tuksar, Mihaela, 117

V

- Vadić, Vladimira, 251
Valić, Srećko, 20
Valinger, Davor, 48
Vančik, Hrvoj, 37, 154, 155
Varga, Ines, 239
Varga, Katarina, 155
Vasić-Rački, Đurđa, 48, 190
Vekić, Branko, 230
Veljković, Jelena, 156
Vianello, Robert, 44, 174
Vicković, Ivan, 60
Vidosavljević, Domagoj, 247
Vidosavljević, Marina, 247
Vikić-Topić, Dražen, 153
Vinković, Marijana, 153
Vinković, Vladimir, 130, 131, 153
Vinković Vrček, Ivana, 89
Vlahoviček-Kahlina, Kristina, 148
Vlahović, Ana, 193
Vojnić Kortmiš, Maja, 230
Vojnović, Branka, 83
Vranešić, Branka, 147
Vrbanc, Tamara, 110
Vrček, Valerije, 21
Vrsalović Presečki, Ana, 48
Vrsaljko, Dijana, 196

- Vrsaljko, Domagoj, 227
Vugrek, Oliver, 145
Vugrinčić, Amalija, 51
Vugrinec, Ines, 198
Vuk, Dragana, 160
Vukelic, Stella, 202
Vuković Domanovac, Marija, 235, 236, 237
Vuković, Marija, 189
Vulin, Berislav, 240
Vušak, Vitomir, 164

W

- Wan, Peter, 158
Weber, Igor, 96
Weygand Đurašević, Ivana, 40

Z

- Zadravec, Mateja, 58
Zagorec, Snježana, 79
Zanotti, Giuseppe, 41
Zebić Avdičević, Maja, 89
Zečević, Nenad, 46
Zeiner, Michaela, 85
Zekić, Marina, 86
Zovko Brodarac, Zdenka, 226
Zrnčević, S., 47

Ž

- Žegarac, Miroslav, 117
Žgela, Marijana, 265
Žinić, Biserka, 42, 149
Žinić, Mladen, 141, 150, 151, 152
Žižek, Krinoslav, 198, 240
Žužul, Silva, 251

SPONZORI

SPONSORS

Pod visokim pokroviteljstvom
Predsjednika Republike Hrvatske prof. dr. sc. Ivo Josipovića
Under the high patronage of the
President of the Republic of Croatia Prof. Ivo Josipović, Ph.D.



Pokrovitelji / Under the Auspices of the



Donatori / Donors



ljekarne joukhadar



Osječko-baranjska županija

Zlatni sponzor / Golden sponsor

Tradicija, kvaliteta, pouzdanost
Sudjelujemo u životu zajednice.

Ekonomski zdravo, socijalno uravnoteženo i ekološki održivo poslovanje tri su ključna principa na kojima PLIVA gradi svoju strategiju i kojih se maksimalno pridržava, neprekidno propitujući dosege i težeći još boljim i kvalitetnijim rješenjima.

Ponosni smo na naše aktivnosti kojima sudjelujemo u životu zajednice te zahvaljujemo svim našim zaposlenicima, partnerima i korisnicima koji nam u tome pomažu.



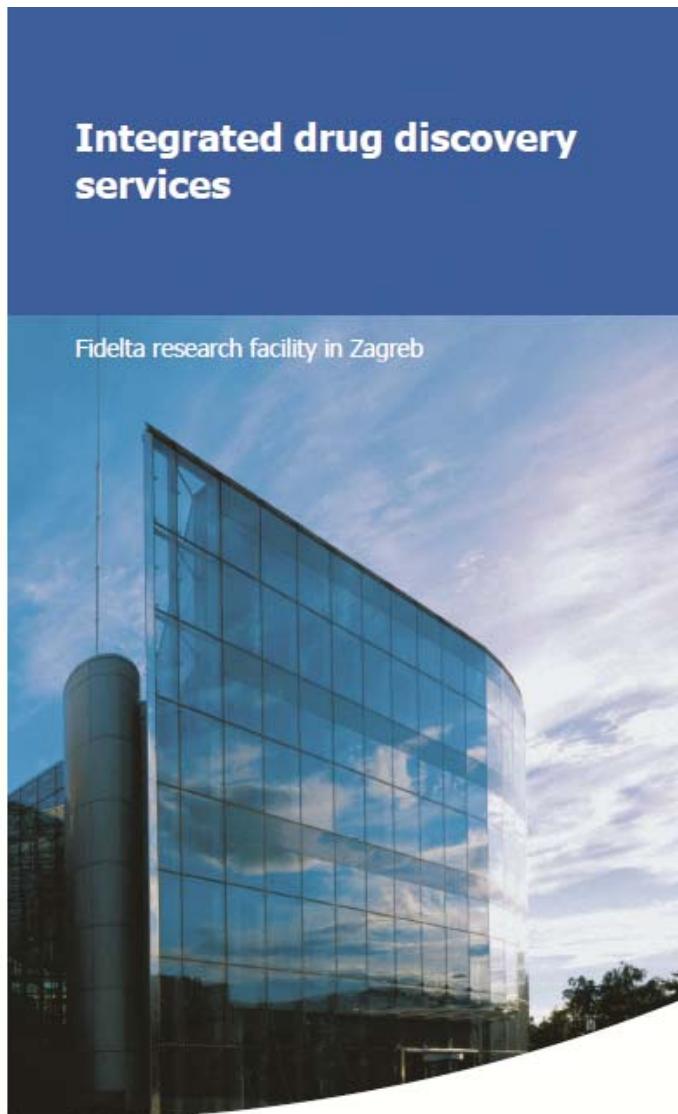
www.pliva.hr | www.plivazdravlje.hr

 **PLIVA**

Srebrni sponzori / Silver sponsors

Integrated drug discovery services

Fidelta research facility in Zagreb

A photograph of a modern, multi-story research facility. The building has a large, curved glass facade that reflects the surrounding environment, including a clear blue sky with some wispy clouds. A smaller, cylindrical structure is attached to the left side of the main building. The overall design is sleek and contemporary.

www.fidelta.eu

Srebrni sponzori / Silver sponsors



**PETROKEMIJA
KUTINA**

44320 KUTINA, ALEJA VUKOVAR 4, HRVATSKA

Tel.: 044/647 122; Fax: 044/680 882

e-mail: prod@petrokemija.hr; www.petrokemija.hr

Besplatni telefon za primjenu gnojiva: **0800 647 647**



Brončani sponzori / Bronze sponsors



INA

www.ina.hr

INA



SAPONIA OSIJEK

SAPONIA  **OSIJEK**

Sponsori / Sponsors



FARMACEUTSKO
BIOKEMIJSKI
FAKULTET



Izlagaci / Exhibitors



Bilješke / Notes

Bilješke / Notes

IZDAVAČ | Published by

Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa | Kemija u industriji | 2013.
ISBN: 978-953-6894-50-5